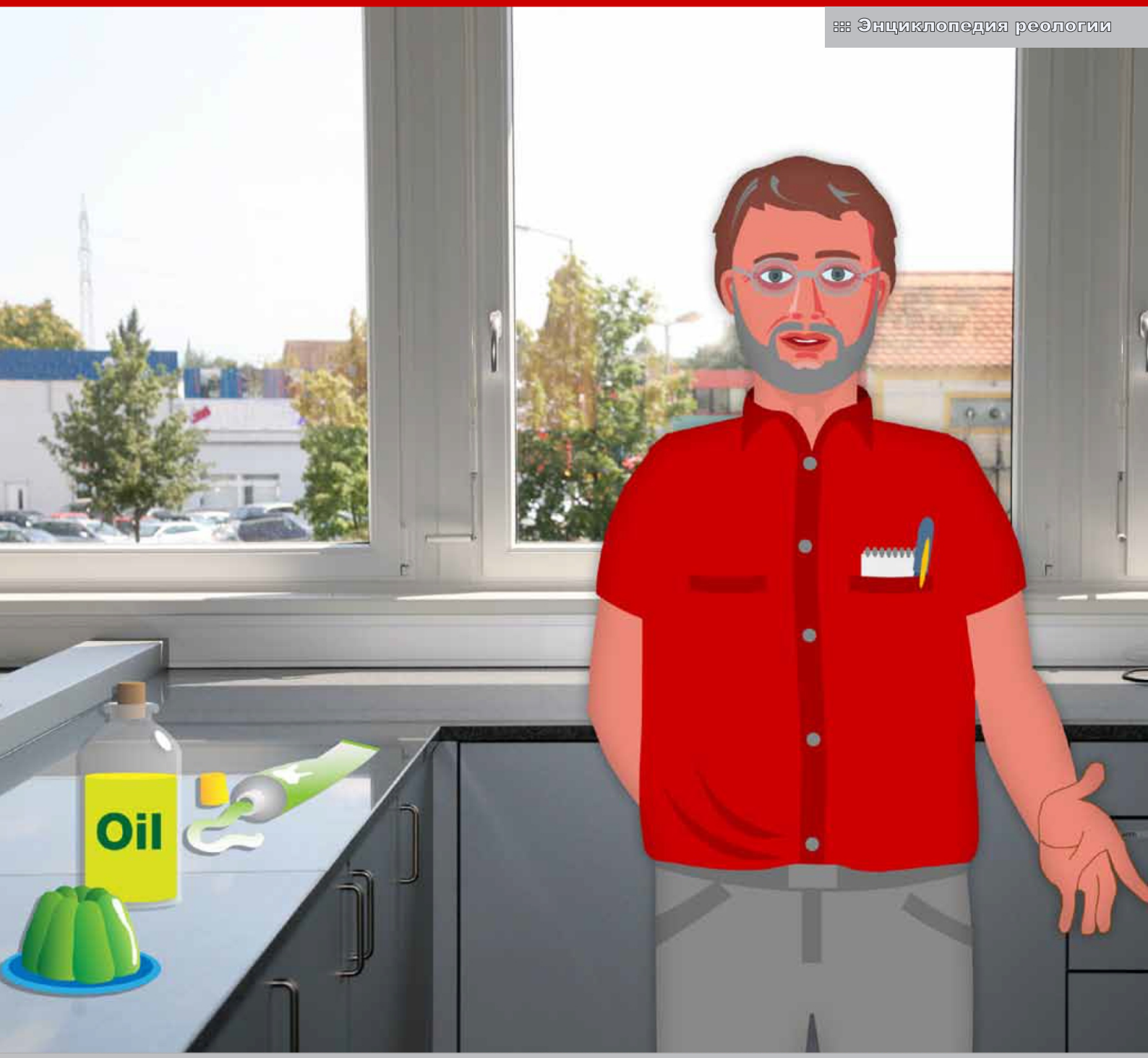
Время на восстановление

Anton Paar



Советы и рекомендации Джо Флоу

Под действием напряжения сдвига происходит полное или частичное разрушение структуры образца. Многие из этих образцов способны к восстановлению своей структуры в течение определенного периода времени.

Что является тиксотропией, а что нет?

Тиксотропия (от греческих слов «θίξις» — прикосновение и «τροπή» — изменение) — способность образца уменьшать вязкость с течением времени при постоянном напряжении сдвига, и восстанавливать ее после снятия нагрузки.

Это явление можно представить в виде воздействия внешней механической нагрузки, при которой вязкость образца уменьшается, за счет разрушения структуры, после чего следует фаза восстановления, в ходе которой вязкость образца увеличивается вследствие частичного или полного восстановления структуры. Эта процедура разрушений и восстановлений структуры является полностью обратимым процессом. Вещества, которые не регенерируются после разрушения, даже после бесконечно долгого времени восстановления относятся к нетиксотропными. Примером таких систем может быть французский йогурт: после перемешивания вязкость йогурта по истечению долгого времени остается значительно меньше начального значения.

Существует и обратный эффект: при приложении постоянной сдвиговой нагрузки вязкость образца увеличивается, а затем, в фазе восстановления уменьшаться. Это явление получило название реопексия. Реопексия, также как и тиксотропия, является обратимым процессом.

Часто термин тиксотропия используется неправильно при описании процессов течения. Например, при наблюдении структурного разрушения или исследования временной зависимости текучести образца без восстановления структуры (например, при тестировании покрытий и чернил при свободном течении по наклонной плоскости). В отличие от тиксотропии, сдвиговое утоньшение – это поведение, при котором вязкость падает при увеличении сдвиговой нагрузки без восстановления.

Применение тиксотропии на практике

Использование теста на тиксотропию особенно актуально при моделировании процессов производства продуктов, в которых происходит смещение слоев вещества друг относительно друга (сдвиговая нагрузка). Например, в лакокрасочной промышленности данный тест позволяет прогнозировать поведение краски во время и после ее нанесения/распыления и в процессе перекачки и заполнения.

Одним из ключевых параметров качества красок и покрытий является время частичного или полного восстановления структуры. Характеристиками хорошего лакокрасочного покрытия является выравнивание ЛКМ на поверхности. Если восстановление структуры происходит слишком быстро, то наблюдается плохое выравнивание, и пользователь будет наблюдать, например, следы от кисточки. Если восстановление происходит слишком медленно, то покрытие будет провисать, образуя подтеки.

Что касается пищевой отрасли, например, соусы для салатов, требуют высокой скорости восстановления, для предотвращения расслоения после наполнения тары. Для любителей соусов важно, чтобы при макании, например, чипсов в кетчуп, чтобы, с одной стороны, на чипсах оставалось достаточное количество кетчупа, а, с другой, чтобы он не стекал с них.

Так же при заполнении тары продуктом, быстрое структурное восстановление позволяет уменьшить разбрызгивание и скапывание через сопло происходит более аккуратно. Все это делает тиксотропное поведение вещества важным параметром для конечных пользователей, которые отдают предпочтение продукту с оптимальной консистенцией, что является одним из важнейших конкурентных преимуществ.

Когда используется тиксотропный тест?

При контроле качества тиксотропное поведение до сих пор определяется как площадь между верхней и нижней частью кривой течения. Однако при проведении такого анализа, образец все время находится под сдвиговым напряжением, и, как следствие, в ходе исследования не измеряется образец в состоянии покоя.

На рис. 1 приведена кривая течения лосьона, где можно наблюдать увеличение скорости сдвига (верхняя кривая) и ее снижение (нижняя кривая). Площадь между двумя кривыми по данным измерения составляет 1,7 Па/с. Чаще всего подобный тест применяют для качественного контроля разных партий товара.

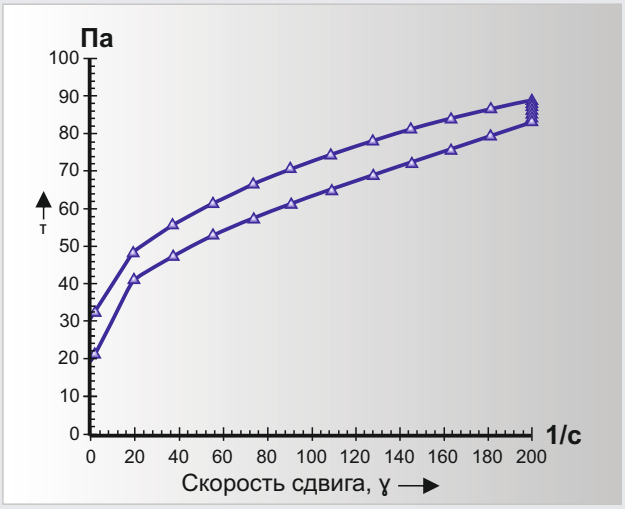


Рис. 1. Определение тиксотропии лосьона через площадь гистерезиса, ограниченного верхней (интервал I) и нижней (интервал III) кривой течения.

Трехинтервальный тест (3 ITT)

Гораздо большую информацию о тиксотропных свойствах можно получить при исследовании образца в режиме трехинтервального теста. Этот тип тестов хорошо подходит почти для всех образцов для моделирования условий производства и эксплуатации продукта.

Реометры, используемые в 80-х и 90-х годах не имели достаточной чувствительности для проведения подобных тестов, поэтому исследователи использовали в основном метод кривой гистерезиса.

Измерение можно разделить на три интервала:

Интервал I (вязкость при нулевом сдвиге). Определение вязкости образца при минимальной скорости сдвига.

Интервал II (разрушение структуры образца). Задание высокой скорости сдвига для разрушения структуры.

Интервал III (Восстановление структуры). Исследование механизма восстановления при скорости сдвига, используемой в интервале I.

Время на восстановление

Трехинтервальный тест на тиксотропию обычно проводится в ротационном или осцилляционном режимах, но также возможно комбинирование этих режимов. Для приложения сдвиговой нагрузки в ротационном режиме задается скорость сдвига, а осцилляционном – деформация или угловая частота. Значения задаваемых параметров в осцилляционном режиме в интервале I и интервале III должны находиться внутри линейного диапазона вязкоупругости. Для определения LVE-диапазона необходимо сначала провести тест в амплитудной развертке (см. выпуск 3). На рис. 2-4 представлены задаваемые параметры исследования для различных тестов.

	1 5 Pts. 6 s	2 5 Pts. 6 s	3 50 Pts. 1 s
Rotation $\dot{\gamma}$, n, φ, γ	$\dot{\gamma}$ 0.1 1/s	$\dot{\gamma}$ 1000 1/s	$\dot{\gamma}$ 0.1 1/s
Rotation τ, M			

Рис. 2. Пример задания параметров трехинтервального теста на тиксотропию в ротационном режиме

	1 10 Pts. 10 s	2 5 Pts. 4 s	3 300 Pts. 2 s
Rotation $\dot{\gamma}$, n, φ, γ			
Rotation τ, M			
Oscillation φ, γ	γ 0.02 % ω 10 1/s	γ 100 % ω 10 rad/s	γ 0.02 % ω 10 1/s
Oscillation τ, M			

Рис. 3. Пример задания параметров трехинтервального теста на тиксотропию в осцилляционном режиме

	1 10 Pts. 10 s	2 40 Pts. 0.5 s	3 60 Pts. 2 s
Rotation $\dot{\gamma}$, n, φ, γ		$\dot{\gamma}$ 500 1/s	
Rotation τ, M			
Oscillation φ, γ	γ 0.1 % ω 10 1/s		γ 0.1 % ω 10 1/s
Oscillation τ, M			

Рис. 4. Пример задания параметров трехинтервального теста на тиксотропию в комбинированном режиме (интервал I и III - осцилляциоонный, интервал II - ротационный режим).

Условия в интервалах I и III должны быть идентичны, при этом заданные значения не должны разрушать структуру или препятствовать ее восстановлению .

Для получения воспроизводимых результатов в интервале I измерения можно проводить столько, сколько потребуется. Внутренняя структура образцов может разрушается на этапе загрузки, поэтому требуется определенный период времени для ее восстановления. Этот процесс можно увидеть на графике в режиме реального времени, если наблюдается рост вязкости в ходе интервала I. Исходя из этого, желательно подождать какое-то время после загрузки образца перед началом измерения. При измерении образцов, подверженных испарению одного из компонентов, ожидание может привести к высыханию, а, следовательно, завышению значений вязкости образца. Особенно это критично при использовании измерительных геометрий плоскость-плоскость и конус-плоскость, где высыхание по краям наиболее существенно .

В этом случае, нет возможности получить хорошую сходимость в интервале I, даже за долгий период времени. Для предотвращения этого процесса вы можете использовать ловушки для растворителя (подробно в следующих выпусках).

В интервале II разрушение структуры моделирует условия эксплуатации, например, при нанесение ЛКМ кистью или распылением. В большинстве случаев используется значительная нагрузка, которая достигается при высоких скоростях сдвига вплоть до полного разрушения структуры, значительно снижая вязкость образца. Однако, слишком высокая нагрузка может нарушить ламинарное течение или может наблюдаться выход образца из зазора.

Наиболее интересную информацию дает интервал III (фаза восстановления структуры), где наблюдаются релаксационные процессы, в ходе которых исследуется увеличение вязкости во времени, вплоть до достижения первоначального значения вязкости образца.

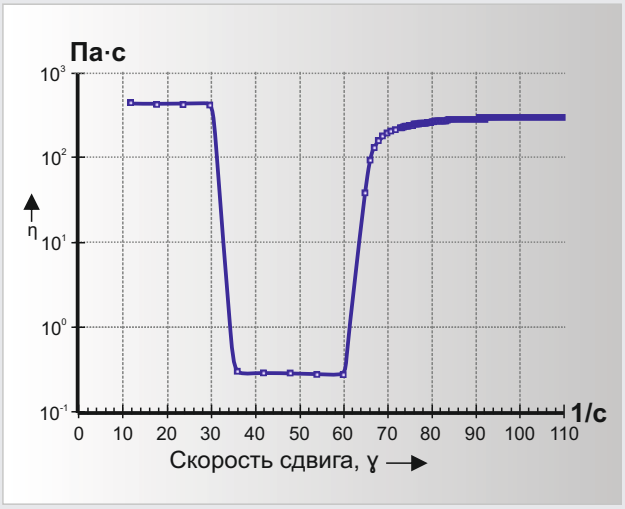


Рис. 5.График, полученный в ходе трехинтервального теста на тиксотропию в ротационном режиме

На рис. 5 приведены результаты трехинтервального теста лосьона в ротационном режиме, график которых представляет временную зависимость вязкости. Через 20 секунд бóльшая часть структуры восстановилась, но для полного восстановления лосьона необходимо больше времени.

По возможности предпочтительно проводить измерения в осцилляционном режиме, т.к. он дает возможность исследовать вязкоупругие тела, и получать информацию о его вязкой и упругой составляющих.

На рис. 6 приведен сравнительный анализ двух красок, исследованных трехинтервальным тестом в осцилляционном режиме. Для восстановления 90% структуры краске 2 (синий график) потребовалось 58 секунд, а краске 1 (красный график) – 304 секунды. Для достижения необходимого времени восстановления возможно использовать различные реологические добавки. При значении модуля потерь G" выше модуля хранения G' - образец является вязкоупругой жидкостью. При преобладании модуля хранения G' образец переходит в гелеобразное состояние, при этом процессы выравнивания и провисания почти полностью завершаются.

Время на восстановление

Существует три основных методики проведения трехинтервального теста для сравнения образцов:

1. определяется восстановление структуры образца за фиксированный период времени после интервала II.
2. определяется время, требуемое для достижения определенного значения восстановления структуры (рис. 6).
3. в осцилляционном режиме определяется время, требуемое для пересечения графиков модуля хранения G' и модуля потерь G'' (при условии, что изначально G'<G'').

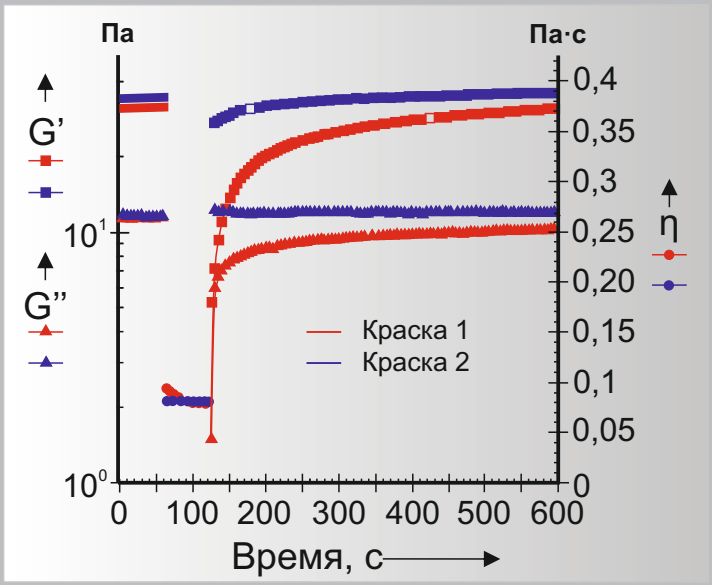


Рис. 6. Трехинтервальный тест двух красок на тиксотропное поведение в осцилляционном режиме

Для проведения трехинтервального теста требуется реометр, оснащенный динамическим приводом и быстрым адаптивным контроллером, чтобы он мог осуществлять быстрый переход между интервалами , так как это необходимо для получения корректных результатов.