

УДК:532.546:541.182.45

СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ ПЕН

В.А. Боронос^{*}, С.А. Чеботарёв^{**}, К.Б. Канн^{***}

Белгородский государственный университет,
308007, г. Белгород, ул. Студенческая, 14

На простых физических моделях проведен анализ сдвиговой упругости сферических и полиэдрических пен. Получены оценки предела упругости, а также предельные значения сдвиговой деформации для пенных пузырьков различной формы. Показано, что предел упругости для полиэдрических пен существенно выше, чем для пен сферических, и зависит от формы пузырька.

Введение

В настоящее время газожидкостные пены находят всё более разнообразные и порой неожиданные применения в различных сферах деятельности человека. Их используют в пожаротушении, при обогащении полезных ископаемых, при обработке сельскохозяйственных культур, для аварийной посадки самолётов и судоподъёме и даже для подавления ударных (взрывных) волн. В связи с ростом различных технологических применений пен стала ощущаться недостаточность существующих знаний об их физических свойствах. Например, для транспортировки пен на большие расстояния, повышения эффективности механических пеногасящих устройств, расчета пенопроводов и оптимизации условий транспортировки пен по трубам и шлангам необходимы знания о реологических свойствах газожидкостных пен. Реологические особенности газожидкостных пен – одна из наиболее сложных и наименее разработанных проблем в физике пен.

К реологическим свойствам текучей среды относятся упругость, вязкость и прочность. Существует классификация текучих сред, основанная на их реологических свойствах. Текучие среды принято делить на «жидкообразные», которые текут при любых (как угодно малых) сдвиговых усилиях, и «твёрдообразные», которые обладают некоторой сдвиговой упругостью при малых нагрузках. В свою очередь, жидкообразные тела делятся на ньютоновские и неньютоновские жидкости.

Пена – неньютоновская среда, не подчиняющаяся линейному закону вязкости Ньютона: коэффициент вязкости пены зависит от скорости сдвига.

Исследования по реологии дисперсных систем проводятся уже более полувека (см., например, [1]). Первые измерения выявили «аномалии вязкости» таких систем. В связи с этим академик Ребиндер отмечал, что «исследования упруго-пластических характеристик в дисперсных системах значительно целесообразнее, чем обычно принятые в коллоидной химии вискозиметрические измерения» [2]. Еще в 1943 году было показано, что при концентрации дисперсной фазы, превышающей 74%, дисперсия становится «твёрдообразной» – приобретает «упругость формы» [3]. Исследовались и структурно-механические свойства пен [4]. Было установлено, что пена – неньютоновская среда, обладающая «пределом текучести». Все эти реологические «аномалии» объяснялись возникновением и разрушением пространственных структур в пенном объеме. Специалистов по физической химии дисперсных (коллоидных) систем инте-

^{*}Boronos@inbox.ru

^{**}Schebotarev@bsu.edu.ru

^{***}Kkann@yandex.ru

ресовала, прежде всего, зависимость «структурно-механических свойств» пен от их химического состава (типа и концентрации ПАВ, кислотности раствора и т.п.).

С 80-х годов прошлого века за рубежом (во Франции, Ирландии, Германии и др. странах) проводятся интенсивные и регулярные исследования физических (в том числе реологических) свойств газожидкостных пен. Упругие и прочностные свойства пен исследуются с помощью ЭВМ на уровне отдельных элементов пенной структуры.

В работе [5] анализируется процесс локальной структурной перестройки в пене под воздействием сдвиговой нагрузки. На рис. 1 схематически показана такая перестройка для «двухмерной» пены. Под действием сдвиговой нагрузки исходный образец (рис.1а) деформируется, а локальная структура получает вид, как на рис.1б. При этом возрастает площадь межфазной поверхности (рис.1с) и, следовательно, поверхностная (потенциальная) энергия. В процессе релаксации капиллярные силы восстанавливают прежнюю (равновесную) структуру, но со сдвигом на одну ячейку (рис. 1d).

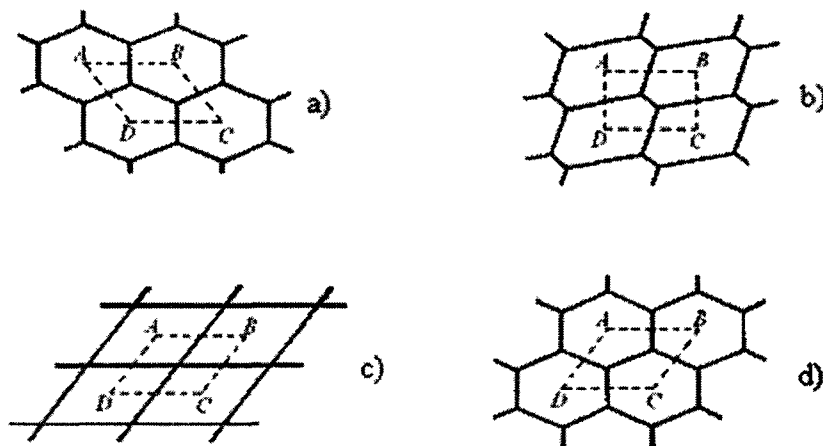


Рис. 1 Локальная деформация сдвига гипотетической «двухмерной полиэдрической пены»

Для строгого математического анализа такой модели была разработана специальная машинная программа, позволившая оценить изменения формы пленок при разных скоростях сдвига, а также предельную упругую деформацию структуры [6].

Эта модель пригодна для оценки квазистатической деформации гипотетической «плоской полиэдрической» пены. Она не пригодна для расчета реологических параметров сферических и ячеистых пен. Главным недостатком этой модели является то, что она не позволяет перейти от «твердообразной» деформации системы к течению пузырьковой среды.

В данной работе приводятся результаты, полученные на достаточно простых физических моделях оценки упругих свойств как сферических, так и полиэдрических газожидкостных пен,.

1. Сферическая монодисперсная пена

Сферической пеной называется дисперсия плотно упакованных сферических газовых пузырьков в жидкости [7]. Для монодисперсной сферической пены геометрия предлагает два варианта наиболее плотной упаковки газовых пузырьков – гранецентрированная кубическая и гексагональная упаковки, в которых каждый сферический пузырек имеет 12 соседей. Газосодержание такой системы около 74%, что соответствует кратности $K=3,86^1$. Любая газожидкостная смесь с газосодержанием ниже 74% будет представлять собой эмульсию свободных газовых пузырьков в жид-

¹Кратностью называют отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости.

кости и пеной не является. Поэтому кратность $\hat{E}_{\min} \approx 4$ считается нижней границей существования пены. С ростом полидисперсности пены ее минимальная кратность K_{\min} растет.

Для оценки начального напряжения сдвига монодисперсной сферической пены рассмотрим фрагмент гексагональной упаковки равновеликих сферических пузырьков в жидкости (рис. 2а).

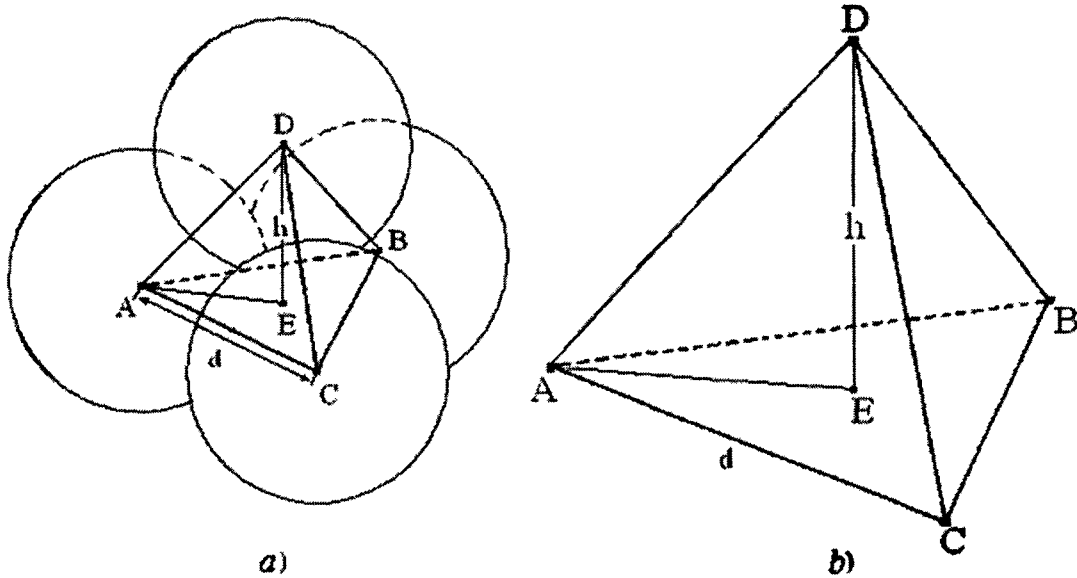


Рис.2. а) Фрагмент плотной упаковки сферических пузырьков монодисперсной пены; б) Тетраэдр центров четырехсмежных пузырьков фрагмента

Пузырьки верхнего слоя находятся «в зацеплении» с пузырьками нижнего слоя, что препятствует их взаимному перемещению. Расстояние между плоскостями, проходящими через центры сферических пузырьков верхнего и нижнего слоя, составляет $h = d\sqrt{2/3}$. Очевидно, что верхний слой пузырьков получит возможность двигаться относительно нижнего, когда пузырьки выйдут из «зацепления». Для этого смежные слои пузырьков должны дополнительно раздвинуться на величину

$$d - h = d(1 - \sqrt{2/3}) \approx 0.184d \tag{1.1}$$

При этом объём пены возрастет, но объём жидкости в пене останется прежним. Из этого следует, что при такой перестройке кратность пены увеличится и станет равной

$$K = K_{\min} \cdot \frac{d}{h} = 4 \cdot \sqrt{3/2} \approx 4.9 \tag{1.2}$$

Давление в жидкости, которое до того равнялось атмосферному, снизится на величину ΔP_c (капиллярное разрежение). Работа, необходимая для такого «растяжения» двух соседних слоев пузырьков единичной площади, с учетом (1.1) равна (в первом приближении)

$$W = \frac{\Delta P_c}{2} \cdot (d - h) = 0,092d\Delta P_c \tag{1.3}$$

При сдвиге соседних слоев эффективное сдвиговое усилие F_τ совершает эту работу при взаимном перемещении слоев на расстояние (см. рис. 2)

$$AE = \frac{d}{\sqrt{3}} = 0,577d, \text{ то есть } W = F_{\tau} \cdot 0,577d \quad (1.3a)$$

Сравнивая (1.3) и (1.3a), находим, что *удельное* сдвиговое усилие (на единицу площади), необходимое для того, чтобы вывести из «зацепления» два соседних слоя сферических пузырьков, составляет

$$F_{\tau} = 0,159\Delta P_c = \tau_0 \quad (1.4)$$

и численно равно начальному напряжению сдвига τ_0 . При $F_{\tau} > \tau_0$ пена течет, поэтому параметр τ_0 правильнее называть «пределом упругости пены».

Максимальная (относительная) деформация определится соотношением

$$\varepsilon_{\tau} = \frac{AE}{d} = 0,577. \quad (1.5)$$

Тогда модуль сдвига сферической пены на начальной стадии деформации

$$G_0 = \frac{\tau_0}{\varepsilon_{\tau}} = \frac{0,159 \cdot \Delta P_c}{0,577} = 0,276 \cdot \Delta P_c \quad (1.6)$$

Капиллярное разрежение ΔP_c зависит от кратности и дисперсности пены (диаметра пузырька d) и определяется зависимостью [8]

$$\Delta P_c = \frac{4\sigma A}{d}, \quad (1.7)$$

где σ – поверхностное натяжение пенной жидкости, а параметр A определяется полидисперсностью и зависит от кратности пены. Этот параметр можно найти из графика, приведенного в работе [8]. Для монодисперсной пены с кратностью $K = 4,9$ (см. (1.2)) этот параметр равен $A = 0,36$. Подставляя это значение в (1.7) и далее в (1.4) и полагая $\sigma = 0,03 \text{ Н/м}$ для монодисперсной сферической пены с диаметром пузырька $d = 0,001 \text{ м}$, получаем значение начального напряжения сдвига $\tau_0 = 6,87 \text{ Н/м}^2$, что по порядку величины совпадает с другими оценками этого параметра (см. [9]).

С ростом полидисперсности пены растет ее минимальная кратность, что (согласно (1.2)) повышает кратность деформированной («слоистой») пены. Это дает основание предположить, что с ростом полидисперсности начальное напряжение сдвига сферической пены будет расти.

2. Полиэдрическая пена

Полиэдрическая пена состоит из полиэдрических газовых пузырьков всевозможной формы и размеров и разделяющих их плоскопараллельных пленок. Если пленки жидкие, они могут испытывать только растягивающие усилия. Это накладывает на полиэдрическую пленочную структуру ограничение – все полиэдры должны быть выпуклыми. Дальнейшие ограничения на такую структуру рассмотрел Плато [10].

Закон Плато – один из наиболее изящных физических законов природы. Он формулирует два правила, которым должна удовлетворять любая жидкопленочная структура:

I. В одном ребре всегда сходятся три и только три грани (пленки), образующие равные двугранные углы (по 120°).

II. Ребра полиэдрических ячеек («границы Плато») соединяются в узлах решетки, образуя группу по четыре ребра в каждой вершине. Углы между ребрами («углы Маралди») составляют $109^{\circ}28'16''$.

Правила Плато отражают один из фундаментальных законов природы – минимум потенциальной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия [11].

Полиэдрическую пенную структуру представим (условно) многогранными ячейками (полиэдрами). Пена сможет течь лишь в том случае, если она получит слоистую структуру. Структурная перестройка, подобная переходу $a) - c)$ на рис. 1 (в трехмерном варианте), требует некоторого усилия, которое и определяет начальное напряжение сдвига.

Спонтанные структурные перестройки в пенах происходят под действием капиллярных сил (сил поверхностного натяжения) в соответствии с требованием минимизации свободной (потенциальной) энергии на межфазных границах. Именно эту задачу и решают авторы [5]. Но модель, использованная в этой работе, не позволяет перейти от квазистатической деформации к течению трехмерной пены.

В данной работе мы получим зависимость упругой деформации полиэдрической пены от сдвигового усилия, которую дает достаточно простая модель полиэдрической пенной структуры.

2.1. Деформация сдвига одиночной пленки

Сначала определим сдвиговое усилие, необходимое для сдвига одиночной односторонней пленки, ориентированной, как показано на рис. 3. Сдвиг пленки из первоначального положения (пунктир) в положение, указанное контурными линиями, происходит под действием сдвигового усилия F_{τ} , представляющего собой горизонтальную составляющую усилия F_0 , растягивающего пленку. Это усилие можно определить соотношением

$$F_0 = \sigma a \sin \theta, \quad (2.1)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, a – длина основания пленки, а θ – угол, определяемый сдвиговой деформацией пленки. Тогда сдвиговое усилие

$$F_{\tau} = F_0 \sin \psi = \sigma a \cdot \sin \theta \cdot \sin \psi, \quad (2.2)$$

где ψ – угол сдвига пленки (см. рис. 3).

Несложные вычисления дают следующую зависимость угла θ от углов γ и ψ , ориентирующих пленку относительно направления сдвига:

$$\sin \theta = \sqrt{\cos^2 \psi + \sin^2 \gamma \cdot \sin^2 \psi} \quad (2.3)$$

Подставляя выражение (2.3) в (2.1), получаем выражение для оценки сдвигового усилия, оказываемого на пленку:

$$F_{\tau} = \sigma a \cdot \sin \psi \cdot \sqrt{\cos^2 \psi + \sin^2 \gamma \cdot \sin^2 \psi}. \quad (2.4)$$

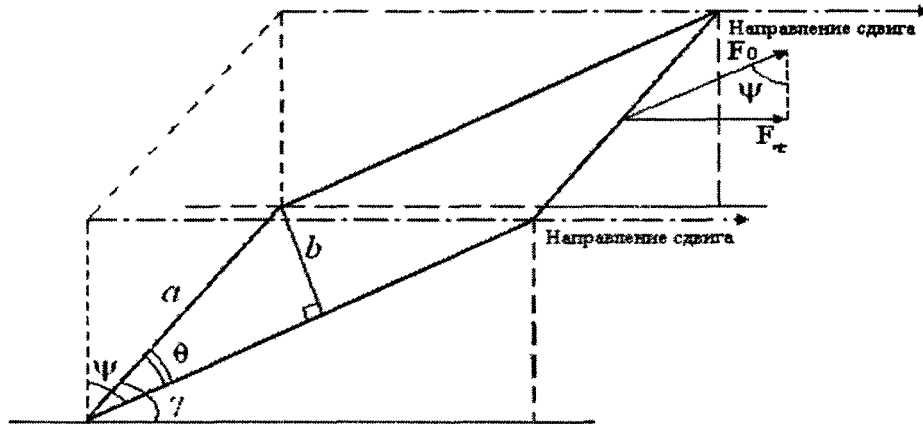


Рис. 3. К расчету сдвигового усилия для деформации сдвига одиночной пленки

2.2. Пузырьки в форме правильной треугольной призмы

Зависимость (2.4) позволяет оценить сдвиговое усилие для произвольной полиэдрической (слоистой) жидкопленочной структуры. Для этого пузырьки рассматриваемого слоя представим в виде прямых (для простоты – правильных) n -гранных призм. Нижнюю поверхность слоя пузырьков будем считать неподвижной.

Рассмотрим «пузырёк», представляющий собой призму, в основании которой лежит правильный треугольник ($n = 3$), ориентированную, как показано на рис. 4. При данной ориентации пузырька имеем:

$$\gamma_1 = \frac{\pi}{2}; \gamma_2 = \gamma_3 = \frac{\pi}{6}. \text{ Подставляя } \gamma_1 \text{ в (2.3), получаем } \sin \theta = 1, \text{ что после}$$

подстановки в (2.2) дает зависимость сдвигового усилия для первой пленки:

$$F_{\tau 1} = a\sigma \cdot \sin \psi. \quad (2.5)$$

Аналогичный расчет дает значения сдвиговых усилий для двух других граней:

$$F_{\tau 2} = F_{\tau 3} = a\sigma \cdot \sin \psi \cdot \sqrt{\cos^2 \psi + 0.25 \sin^2 \psi} \quad (2.6)$$

Результирующее усилие равно, очевидно, сумме сдвиговых усилий: $F_{\tau} = F_{\tau 1} + F_{\tau 2} + F_{\tau 3}$, после чего можно определить сдвиговое напряжение, приложенное к пузырьку:

$$\tau = \frac{F_{\tau}}{S} = \frac{4F_{\tau}}{a^2 \sqrt{3}}, \quad (2.7)$$

где $S = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$ – площадь горизонтального сечения призмы.

Расчеты показывают, что изменение ориентации призматического пузырька относительно направления сдвига лишь незначительно (не более чем на 2,4%) изменяет общее сдвиговое усилие.

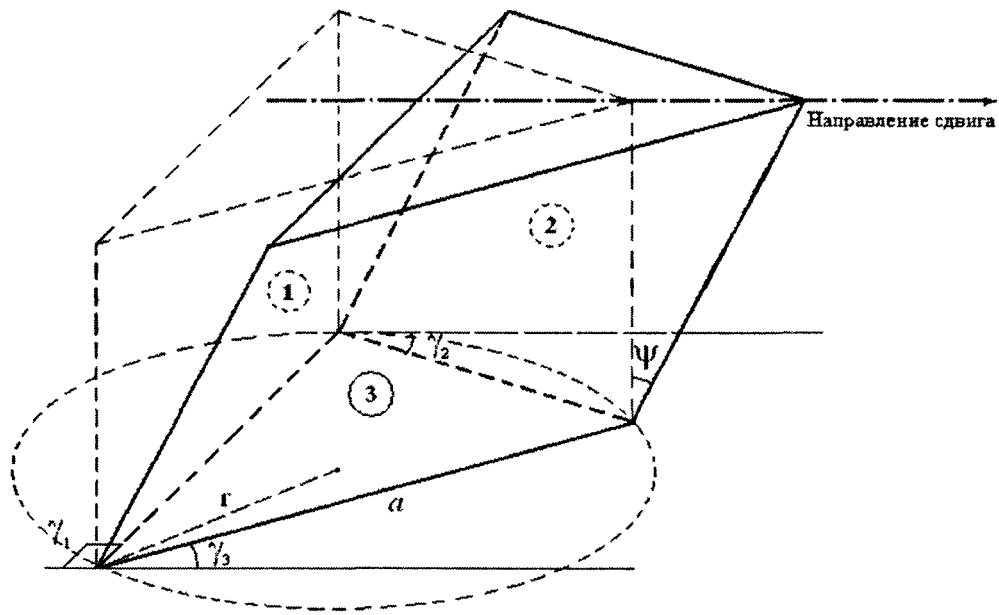


Рис. 4. Деформация сдвига «треугольного» пузырька

В пределе (при $n \rightarrow \infty$) пузырек получает форму кругового цилиндра (рис. 5).

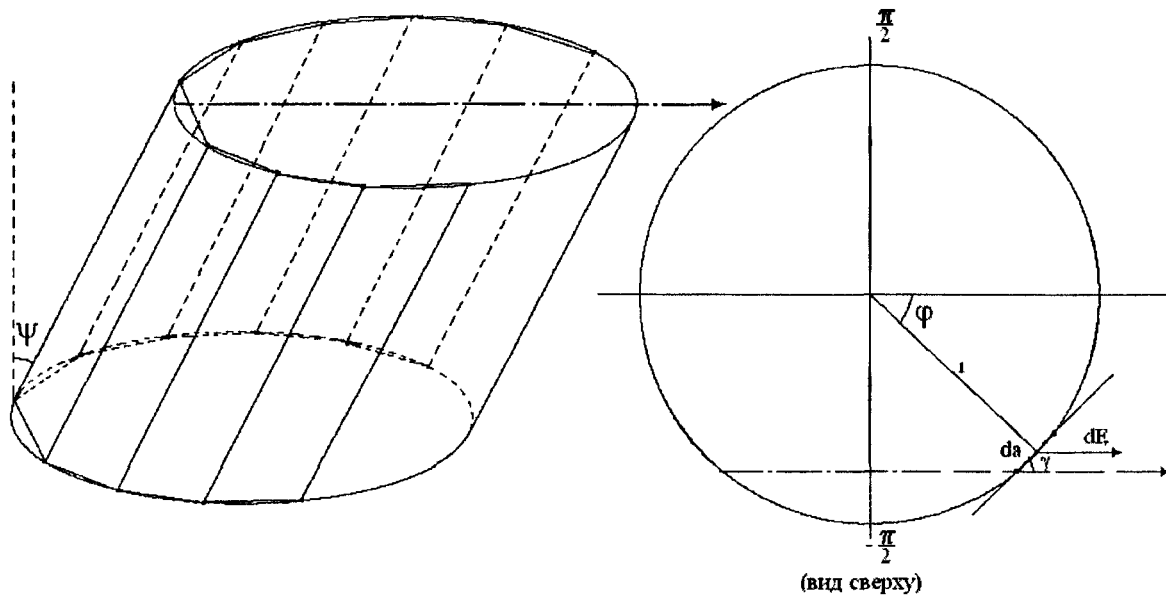


Рис. 5. К расчету сдвигового усилия для «цилиндрического» пузырька

Для расчета сдвигового усилия для «сферических» пузырьков перейдем к полярной системе координат. Произведём замену:

$$da = r d\varphi, \quad \gamma = \frac{\pi}{2} + \varphi. \tag{2.8}$$

Для элементарной пленки, ориентация которой задается углами ψ и γ (см. рис. 5), зависимость (2.4) с учётом соотношений (2.8) даёт дифференциал

$$dF_\tau = \sigma r \cdot \sin \psi \left(\sqrt{\cos^2 \psi + \sin^2(\pi/2 + \varphi) \sin^2 \psi} \right) d\varphi, \tag{2.9}$$

а интеграл:
$$F_{\tau} = 2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dF_{\tau} \quad (2.10)$$

дает выражение для полного сдвигового усилия.

2.3. Оценка предельной упругой деформации пены

Для оценки *максимального* значения сдвигового напряжения необходимо оценить максимальную упругую деформацию, которую в состоянии выдержать модельный пузырек. На рис. 6а приведена трехмерная зависимость горизонтальной составляющей F_{τ} сдвигового напряжения от угла сдвига ψ во всем диапазоне изменения угла ориентации γ .

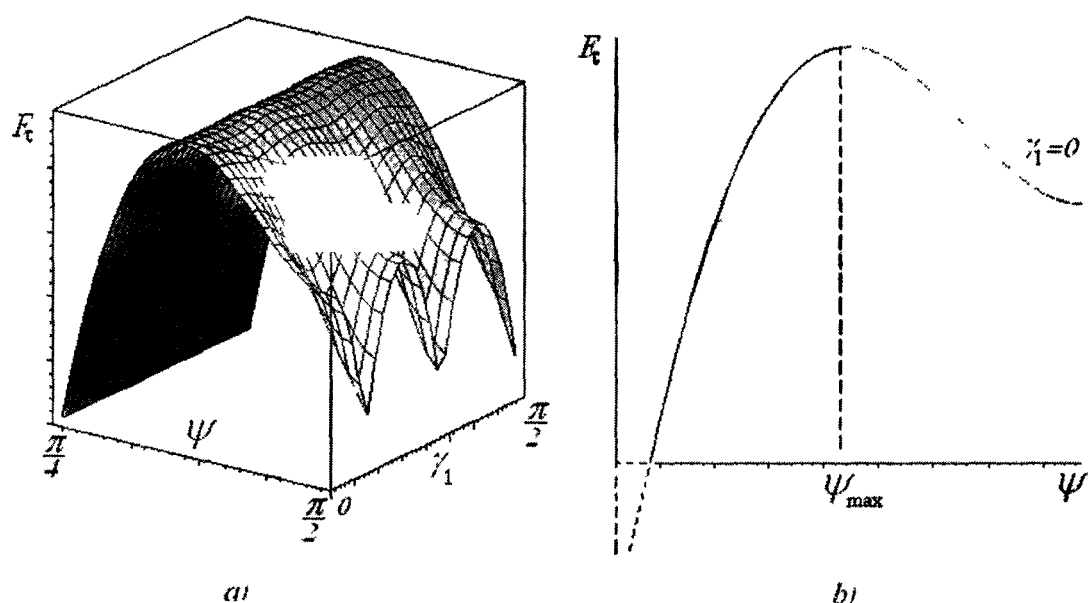


Рис. 6 а) график зависимости горизонтальной составляющей сдвигового напряжения от деформации ψ и угла ориентации грани γ ,
 б) сечение фигуры рисунка а) плоскостью $\gamma_1 = 0$

На рис. 6б приведено сечение этой поверхности плоскостью $\gamma_1 = 0$. Видно, что зависимость деформации пузырька от сдвигового напряжения *нелинейна*. При некотором (критическом) сдвиге ψ_m горизонтальная составляющая сдвигового напряжения достигает максимума, после чего форма пузырька становится неустойчивой. Это и есть предел упругости пенного пузырька.

На рис. 6 приведены зависимости для пузырьков с основанием в форме правильного пятиугольника. В данном случае максимум достигается при $\psi = 64.5^\circ$. Расчёты показывают, что критический угол деформации для разных n лежит вблизи значения $\psi_{\max} \approx 65^\circ$ с небольшим разбросом (не более $\pm 3\%$). Эту деформацию будем считать максимально возможной упругой деформацией сдвига для полиэдрических пен с любой структурой.

2.4. Оценка предельного напряжения сдвига

Подставляя в (2.4) полученное значение предельной упругой деформации ($\psi_{\max} \approx 65^\circ$), мы получили значения максимального сдвигового усилия для отдельных пленок (граней различных n -гранных призм), полные критические сдвиговые усилия и значения предельного упругого напряжения (зависимость 2.7). Результаты вычислений приведены в табл. 1 и на рис.7. Видно, что с ростом n предельное напряжение упругой деформации полиэдрического пузырька убывает.

Таблица 1

Значения пределов упругости для пузырьков разной формы

n	3	4	5	6	7	8	12		$n \rightarrow \infty$
$\tau_0, \text{Н/м}^2$	80	56	50	46	45	44	42		40

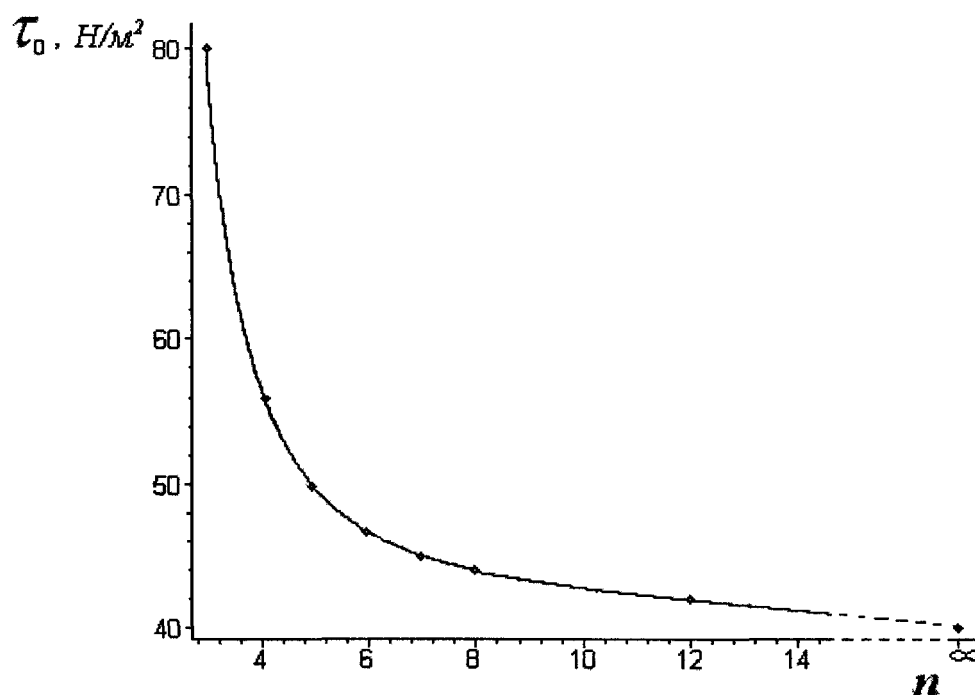


Рис.7. Зависимость предела упругости от числа сторон правильного n -угольника в основании пузырька

Заключение

На достаточно простых физических моделях изучены упругие характеристики для двух предельных пенных структур – сферических и полиэдрических пен. Упругость сферических (низкократных) пен невелика: максимальное упругое напряжение не превышает нескольких Па . Упругость полиэдрических пен существенно выше и зависит от формы пенных пузырьков. Экспериментально показано [12], что число граней в пузырьках реальных пен составляет (в среднем) 13,7. Поэтому для реальных полиэдрических (высокократных) пен следует ожидать (см. рис.7), что предел упругости будет лежать в области значений $\tau_0 \approx 40 - 45 \text{ Па}$. Как для сферических, так и для полиэдрических пен с ростом дисперсности (уменьшением размеров пузырьков) предел упругости растет.

Анализ упругих деформаций для пен промежуточной структуры (ячеистых пен) затруднён из-за сложной геометрии ячеистой структуры. Оценить эти свойства ячеистых пен в данный момент возможно лишь экспериментально.

Важно, что на пределе упругости пены она получает слоистую структуру и возможность течь. Это позволяет перейти к рассмотрению реологических характеристик текущей пены.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутривузовского гранта.

Литература

1. Вейлер, С.Я. Измерение упруго-вязких свойств дисперсных систем методом тангенциального смещения пластинки / С.Я. Вейлер // Заводская лаборатория. – 1948. – №4.
2. Вейлер, С.Я. Исследования упруго-пластических свойств и тиксотропии дисперсных систем (суспензий, эмульсий и коллоидных растворов) / С.Я. Вейлер, П.А. Ребиндер // Доклады АН СССР. – 1945. – Т.49, №5. С. 354.
3. Ребиндер, П.А. К теории эмульсий / П.А. Ребиндер // Коллоидный журн. – 1946. – №3. – С.157-174.
4. Розенфельд, Л.М. Исследование структурно-механических свойств пен / Л.М. Розенфельд, Е.М. Савицкая // Коллоидный журн. – 1951. – Т.13, №6. – С. 454-460.
5. «Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: Elastic Properties and Yield Stress of a Cylindrical Model System»/ H.M.Princen in Journal of Colloid and Interface Science, Vol.91, №1, p. 160-175; January, 1983.
6. S.J.Сох «A viscous froth model for dry foams in the Surface Evolver» Colloids and Surface A: Phisicochem. Eng. Aspects 263 (2005) 81-89.
7. Тихомиров, В.К. Пены: теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М. : «Химия», 1983.
8. Канн, К.Б. Зависимость кратности и дисперсности пен от капиллярного разряжения / К.Б. Канн // Коллоидный журн. – 1985. – Т. XLVII, №5. – С. 865.
9. Мюллер, Х. Реологическое поведение газожидкостных пен / Х Мюллер, А.Г. Ветошкин, Д.А. Казенин и др. // ЖПХ. – 1989. – №3.
10. Plateau J.A.P. Statique Experimental et Theoretique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires. – Gauthier-Viliard, Paris, 1873
11. Taylor J.E. Ann. Math. – 1976. – V.103, – P.489.
12. Matzke E.- Am. J. Botany. – 1946. – V.33, № 1 – P.58-80.

SHEAR ELASTICITY OF GAS-LIQUID FOAMS

V.A.Boronos *, S.A.Chebotaryov **, K.B.Kann ***

Belgorod State University, Studencheskaja St., 14, Belgorod, 308007, Russia

On simple physical analogs the analysis of shear elasticity spherical and polyhedral foams is lead. Estimations of a limit of elasticity, and also limiting values of a shearing for foamy bubbles of the various shape are gained. It is shown, that a limit of elasticity for polyhedral foams essentially above, than for foams spherical and depends on the shape of a bubbles.