

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 10, Number 4
Pages 16-30
ISSN: 2252-0449

Rheology of Highly Filled Polymers

Mohammad Barghamadi and Ismail Ghasemi*

Department of Plastic Processing and Engineering, Faculty of Polymer Processing,
Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran

Received: 7 January 2020, Accepted: 9 May 2020

Abstract

This paper reviews current knowledge about the rheology of highly filled polymers, focusing on hard fillers. Understanding the rheological properties would help for assist the formulation and processing of such polymeric materials. When solid particles are incorporated in a fluid, they affect the rheological behavior of the system via changes in the flow field. Nowadays rheology of suspensions, especially concentrated suspensions, is of great importance due to their wide uses in various fields such as composite, petrochemical, and food industries. The main factors affecting the rheological behavior of these composites such as maximum packing fraction, percolation threshold, and the size distribution of the fillers are discussed. The size distribution of the fillers facilitates higher filling levels and decreases the melt mixture viscosity for a specified content of fillers. The limitations and flow instabilities of highly filled polymers often lead to non-linear rheological behavior such as wall slip, polymer-filler separation, swelling and surface instabilities phenomena. Following, mathematical models predicting the maximum packing fraction, which is one of the most important rheological parameters of highly filled composites, is presented. The viscosity-containing also discussed as a function of the filler content for monomodal, bimodal, and multimodal highly filled suspensions.

Key Words

highly filled polymers,
rheology,
maximum packing fraction,
non-linear viscoelastic,
mathematical models

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: i.ghasemi@ippi.ac.ir

رئولوژی پلیمرهای بسیار پر شده

محمد برغم‌دی، اسماعیل قاسمی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۲۰

در این مقاله، دانش فعلی درباره رئولوژی پلیمرهای بسیار پر شده، با تأکید بر پرکننده‌های سخت بررسی می‌شود. دانستن رفتار رئولوژیکی این آمیزه‌ها به بهینه‌کردن فرآورش آن‌ها کمک می‌کند. زمانی که ذرات جامد در بستر یک سیال قرار می‌گیرند، بر رفتار رئولوژی سامانه اثر می‌گذارند که این اثرگذاری با تغییر در میدان جریان انجام می‌گیرد. امروزه رئولوژی تعلیق‌ها، به‌ویژه تعلیق‌های غلیظ، به دلیل استفاده فراوان از آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند صنعت کامپوزیت، پتروشیمی و صنایع غذایی اهمیت بسیاری دارد. عامل‌های اصلی مؤثر بر رفتار رئولوژیکی این کامپوزیت‌ها شامل کسر پرشدگی بیشینه، آستانه شبکه‌شدگی و توزیع اندازه پرکننده‌هاست. توزیع اندازه پرکننده‌ها امکان استفاده از مقدار پرکننده بیشتر را آسان می‌کند و گرانیوی مذاب را برای مقدار مشخصی از پرکننده کاهش می‌دهد. محدودیت‌ها و ناپایداری‌های جریان، به رفتار غیرخطی مانند لغزش دیواره، جدایش پرکننده پلیمر، تورم و ناپایداری سطح منجر می‌شوند. مدل‌های ریاضی و پیش‌بینی بیشینه کسر پرشدگی نیز ارائه شده‌اند که از مهم‌ترین عامل‌های رئولوژی کامپوزیت‌های بسیار پر شده هستند. معادلات دربرگیرنده گرانیوی نیز به‌عنوان تابعی از مقدار پرکننده برای تعلیق‌های بسیار پر شده تک، دو و چندشیوه‌ای ارائه شده است.

چکیده



محمد برغم‌دی



اسماعیل قاسمی

واژگان کلیدی

پلیمرهای بسیار پر شده،
رئولوژی،
بیشینه کسر پرشدگی،
گرانروی کشسان غیرخطی،
مدل‌های ریاضی

مقدمه

برای چند دهه، افزودن پرکننده‌ها به ماتریس پلیمری از اهمیت درخور توجهی در صنعت برخوردار بود، زیرا از مؤثرترین راه‌های تولید مواد جدید با خواص مطلوب و سازگار با کاربردهای ویژه است. ترکیبی از فاز جامد معلق در فاز پیوسته، راه را برای زمینه گسترده‌ای از کاربردهای مختلف گشوده است [۱]. با توجه به اندازه ذرات، دو نوع اصلی کامپوزیت‌ها شامل میکروکامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها هستند. میکروکامپوزیت از میکروپرکننده‌ای بین $1\ \mu\text{m}$ تا $100\ \mu\text{m}$ تشکیل شده که در یک ماتریس پلیمری قرار گرفته است. در حالی که نانوکامپوزیت‌ها، حاوی نانوذراتی هستند که حداقل یک بعد آن‌ها کمتر از $100\ \text{nm}$ است. در طول دو دهه گذشته، به طور کلی اعتقاد بر این بوده است که میکروکامپوزیت‌ها، محدودیت‌های بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت‌ها دارند. از جمله این که در نانوکامپوزیت‌ها به پرکننده‌های کمتری در ماتریس برای بهبود خواص نیاز است. در مقالات مختلف، مثال‌هایی از نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده که دارای استحکام اتصال بیشتری بین پرکننده و ماتریس و همچنین فضای کمتر میان پرکننده نسبت به میکروکامپوزیت‌ها هستند. با این حال نگرش مزبور در سال‌های اخیر، به دلیل نیاز به مقدار پرکننده بیشتر به منظور انتقال خواص پرکننده به مواد، در حال تغییر است. در نانوکامپوزیت‌ها دست‌یابی به مقدار پرکننده بسیار زیاد مشکل است. زیرا نانوکامپوزیت‌های حاوی پرکننده با ابعاد چندنانومتر، دارای مساحت سطح بسیار بزرگی نسبت به حجم هستند. این مسئله موجب تشکیل شبکه‌های پرکننده می‌شود و بنابراین کاهش چشمگیر بیشینه کسر پرشدگی را در پی دارد. از این رو، ذراتی که اندازه آن‌ها در حدود بیش از چندصد نانومتر است، برای دست‌یابی به فرمول‌بندی‌های کامپوزیت‌های بسیار پرشده (highly filled, HF) به کار می‌روند [۲].

امروزه پلیمرهای HF در بسیاری از صنایع از جمله زیست‌پزشکی (به عنوان مثال، مواد ترمیمی دندان)، باتری‌ها، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها، مواد مغناطیسی، بسته‌بندی‌ها در صنایع الکترونیک، پيشرانه‌های جامد و چسب‌ها به کار می‌روند. خواص این نوع کامپوزیت‌ها به عامل‌های مختلف از جمله اندازه، شکل و ماهیت ذرات، برهم‌کنش میان اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها، جهت‌گیری، پراکنش و توزیع ذرات در ماتریس و به‌ویژه مقدار پرشدگی بستگی دارد. به طور کلی مشخص شده است، سامانه‌های دوشیوه‌ای (bimodal) ذرات می‌توانند مقدار جامد بیشتری نسبت به سامانه‌های تک‌شیوه‌ای (monomodal) داشته باشند. غلظت مواد جامد در کاربردهای کامپوزیت‌های بسیار پرشده باید بیشترین

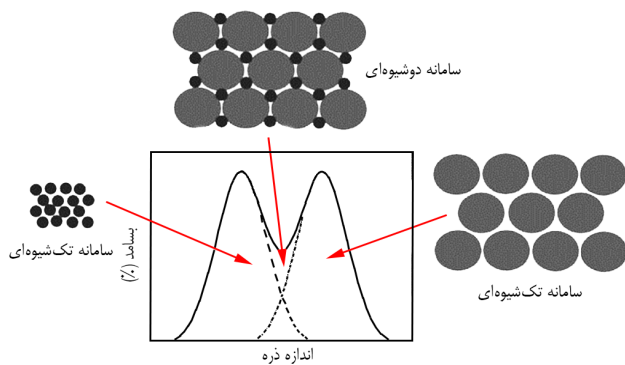
مقدار ممکن بوده تا به بیشینه کسر پرشدگی مواد جامد (ϕ_m) نزدیک باشد، به طوری که استفاده از مقدار جامد بیش از ۶۰٪ vol مناسب‌تر است [۳].

اضافه کردن ذرات جامد به پلیمر مذاب باعث تغییر رفتار گرانشی و کشسانی مخلوط می‌شود. در واقع، هنگامی که ذرات به ماتریس اضافه می‌شوند، به عنوان عامل‌های سدگر عمل می‌کنند و خطوط جریان فاز پیوسته را تغییر می‌دهند که به محدودیت تحرک زنجیرها منجر می‌شود. در مقدار پرشدگی زیاد، تراکم ذرات اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود که برهم‌کنش‌های ذره-ذره بر برهم‌کنش‌های ماتریس-ذره غالب باشد. اصطکاک مداوم بین ذرات، موجب اتلاف انرژی می‌شود، بنابراین گرانشی مخلوط افزایش می‌یابد. از این رو، مساحت سطح ویژه، اثر زیادی بر گرانشی مخلوط دارد. مساحت سطح ویژه با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد و ممکن است سبب افزایش انبوهش ذرات شود [۴]. جریان‌های خطی و غیرخطی پلیمرهای مذاب پرشده معمولاً با جریان‌های چرخشی (دینامیک و پایدار) و رئومتری لوله موین مشخص می‌شوند. درک خواص رئولوژیکی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، زیرا می‌تواند به تعیین ساختار داخلی مواد کمک کند و شرایط فراورش را برای اکسترودر و قالب‌گیری تزریقی فراهم آورد. بنابراین، مطالعه دقیق رئولوژی سامانه‌های HF برای درک رفتار آن‌ها اهمیت زیادی داشته و مدل‌هایی برای توصیف گرانشی پلیمرهای پرشده ارائه شده است [۵].

رفتار رئولوژیکی این کامپوزیت‌ها، تا اندازه زیادی به مقدار پرکننده‌های موجود بستگی دارد. سایر عامل‌های اثرگذار بر گرانشی پلیمرهای پرشده شامل اندازه و شکل ذرات، توزیع اندازه ذرات، ماهیت پرکننده و ماتریس پلیمری و همچنین استفاده از مواد اتصال‌دهنده یا سازگارکننده است. برای سامانه‌های بسیار رقیق، پرکننده‌ها به اندازه کافی از هم جدا هستند و برهم‌کنش بین آن‌ها ناچیز است. همچنین، رفتار رئولوژیکی آن‌ها با افزایش غلظت پس از ۱۵٪ vol به رفتار شبه‌جامد نزدیک می‌شود. با این حال، کسر حجمی بحرانی که در آن رفتار شبه‌جامد مشاهده می‌شود، تابعی از شکل و توزیع اندازه ذرات است. در مقالات، مدل‌های متعددی برای توصیف وابستگی گرانشی به غلظت حجمی پرکننده موجود است [۶]. انیشتین اولین کسی بود که به طور نظری به رفتار تعلیق در محدوده رقیق پرداخت. پس از آن مدل‌های دیگری نیز توسعه داده شد.

بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m) و آستانه شبکه‌شدگی (ϕ_c)

تعیین بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m , maximum packing fraction)



شکل ۱- طرحواره‌ای از ذره‌های با توزیع اندازه دوشیوه‌ای که در آن ذرات ریز میان ذرات درشت قرار گرفته‌اند [۷].

که در این معادله، $V_{particle}$ حجم ذره و V_{matrix} حجم مذاب ماتریس است. در بخش مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی گرانروی پلیمرهای پرشده ارتباط گرانروی و مقدار جامد با مدل‌های مختلف بررسی می‌شود. توجه به این نکته مهم است، هنگامی که مقدار پرکننده زیاد است، گرانروی نسبت به تغییرات کوچک در خواص ذرات حساس‌تر می‌شود. بنابراین، جدا از توزیع، گرانروی به شکل و زبری ذرات نیز بستگی دارد. از این نقطه نظر، دو پارامتر دارای اهمیت، آستانه شبکه‌شدگی (ϕ_c ، percolation threshold) و بیشینه کسر پرشدگی جامد (ϕ_m) هستند. از دیدگاه رئولوژی، ϕ_c به عنوان حدی تعریف می‌شود که گرانروی برشی صفر به بی‌نهایت میل می‌کند. آستانه شبکه‌شدگی به طور گسترده در پرکننده‌های رسانا مانند دوده (CB)، گرافیت، نانوالیاف کربن (CNF)، نانولوله‌های کربن (CNT) و پودرهای فلزی بررسی شده است. ϕ_c معمولاً به نقطه‌ای اطلاق می‌شود که ذرات پرکننده با نزدیک‌ترین ذرات کنار خود در تماس باشند، بنابراین گرانروی به شدت افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، ذرات شروع به تشکیل یک شبکه سه‌بعدی با پل‌ها یا مسیرهایی در سراسر مواد می‌کنند. در عمل ϕ_m و ϕ_c معنای فیزیکی یکسانی ندارند. در حقیقت، ϕ_m حدی است که نمی‌توان به ادامه پرشدگی پودر جامد در ماتریس پلیمر ادامه داد. در حالت ایده‌آل فرضی، هنگامی که پراکنش و توزیع ذرات در ماتریس کاملاً به دست می‌آیند، ϕ_c به مقادیر ϕ_m همگرا می‌شود [۹].

از نقطه نظر فرایند، پراکنش با اندازه ذرات ارتباط نزدیک دارد. با کاهش اندازه پرکننده، ظرفیت ذرات برای تشکیل یک شبکه افزایش می‌یابد و پراکنش دشوارتر می‌شود. بدین دلیل، پرکننده‌های نانوساختار مقادیر بسیار کمی از ϕ_c را ارائه می‌دهند. اکثر مطالعات گزارش کرده‌اند، برای دستیابی به آستانه شبکه‌شدگی، مقادیر

ذرات، موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده و از اهمیت اساسی، عملی و صنعتی زیادی برخوردار است. از نظر فیزیکی، ϕ_m بیشینه نظم پرشدگی ذرات است، در حالی که هنوز ماده پیوستگی خود را حفظ کرده است. این پارامتر یک ویژگی هندسه پرکننده بوده و مستقل از اندازه آن است. به عنوان مثال، ذرات کروی تک‌شیوه‌ای صرف نظر از اندازه، برای پرشدگی تصادفی، مقدار $\phi_m = 0.64$ را به دست می‌دهند. این مقدار برای انواع مختلف پرشدگی به طور نظری قابل محاسبه است و می‌تواند با استفاده از ذره‌هایی با توزیع اندازه دوشیوه‌ای یا چندشیوه‌ای (multimodal) افزایش یابد. می‌توان انتظار داشت، ذرات ریزتر میان ذرات درشت قرار گیرند و تراکم پرشدگی بیشتری را ایجاد کنند (شکل ۱) [۷].

بیشینه کسر پرشدگی به شکل زیر تعریف شده است:

$$\phi_m = \frac{\text{چگالی توده ذرات}}{\text{چگالی واقعی ذرات}} \quad (1)$$

از نظر تجربی، چگالی توده به عنوان وزن خشک پرکننده تقسیم بر حجم اشغالی بوده که شامل حجم پرکننده و فضای خالی است. با استفاده از روش‌های مختلف مانند رسوب دهی، از مقدار حجم اشغال شده با وزن معینی از پرکننده‌ها یا استفاده از روش‌های لرزش مکانیکی در ظروف مشخص، مقدار چگالی توده را می‌توان تخمین زد. بنابراین، چگالی توده معیاری از تراکم پرکننده است. چگالی واقعی ذرات را می‌توان با روش کلاسیک و استفاده از پیکنومتر و حلال‌های مختلف تخمین زد که بیانگر چگالی واقعی یک دانه جامد است [۸]. اهمیت بسیار زیاد تعیین ϕ_m در این است که عامل مزبور در اکثر مدل‌های ریاضی ظاهر می‌شود. این مدل‌ها که سعی در پیش‌بینی گرانروی تعلیق‌های بسیار پرشده شامل عبارت ϕ/ϕ_m را دارند. در این مرحله از بحث لازم است، گرانروی نسبی η_r تعریف شود. وجود ذرات به همراه یک سیال در حال جریان، بیانگر افزایش در اتلاف گرانروی است. گرانروی مخلوط همیشه بیش از ماتریس خالص η_m است. بنابراین، برای صرف نظر کردن از اثر فاز پرکننده، گرانروی نسبی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

که گرانروی تعلیق η عمدتاً به مقدار جامد ϕ بستگی دارد:

$$\phi = \frac{V_{particle}}{V_{particle} + V_{matrix}} \quad (3)$$

بسیار کمی از این پرکننده‌ها لازم است (کمتر از ۵٪ حجمی). به طور کلی، ذراتی با اندازه کمتر از $1 \mu m$ به تشکیل کلوخه‌ها و در نتیجه ایجاد شبکه منجر می‌شوند. با این حال، شبکه تشکیل شده بستگی به شرایط جریان دارد. به طوری که در سرعت برش بیشتر این شبکه گسسته می‌شود. بنابراین، ذرات بیشتری را می‌توان به مخلوط اضافه کرد [۱۰].

توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات به شدت بر گرانروی مخلوط اثر می‌گذارد، به ویژه هنگامی که مقدار جامد به بیشینه پرشدگی نزدیک شود. در حقیقت، مشاهده شده است که پرکننده‌های با توزیع اندازه دوشیوه‌ای یا چندشیوه‌ای می‌توانند گرانروی مخلوط را کاهش دهند و مقادیر بیشتری از ϕ_m را نسبت به توزیع پرکننده تک‌شیوه‌ای با همان مقدار جامد، به دست آورند. همچنین مشخص شده است، توزیع اندازه ذرات بر سامانه‌های رقیق ($\phi_m < 0.2$) اثر نمی‌گذارد [۱۱].

تعلیق‌های با توزیع دوشیوه‌ای از نظر نسبت اندازه (size ratio, λ) و نسبت حجمی (ξ) تعریف شده‌اند:

$$\lambda = D_L/D_F$$

$$\xi = \phi_L/\phi_F$$

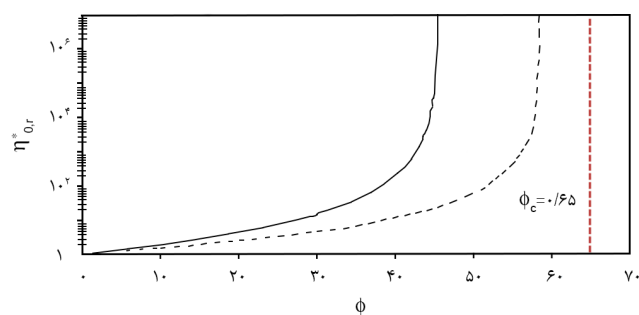
که در آن، D_L قطر ذرات بزرگ، D_F قطر ذرات ریز، ϕ_F کسر حجمی ذرات ریز و ϕ_L کسر حجمی ذرات درشت است. در برخی از مقالات نشان داده شده است، λ باید بیش از ۷ باشد [۱۲، ۱۳]. در سایر مطالعات نیز اظهار شده است که این مقدار برای بهینه کردن گرانروی مخلوط باید حدود ۱۰ باشد [۱۴، ۱۵]. بیشینه مقدار ذرات ریز پیشنهادی برای دستیابی به مخلوطی با گرانروی کمتر و مقدار پرکننده بیشتر، حدود ۳۰٪ حجمی است [۱۴].

Farris [۱۶] از اولین افرادی بود که این روندها را پیش‌بینی کرد. وی مدل‌هایی را برای تعلیق‌های حاوی پرکننده با توزیع دوشیوه‌ای، سه‌شیوه‌ای و چهارشیوه‌ای ایجاد کرد. به ادعای Farris بهترین حالت فراورش و کمترین مقدار سایش ذرات، با افزودن پرکننده در مراحل مختلف از ذرات ریزتر به سمت ذرات درشت‌تر حاصل شد. Chong [۱۴] برای تعلیق‌های بسیار پر شده روند مشابهی را گزارش کرد. همچنین، وی وابستگی خواص جریان تعلیق‌های HF (دانه‌های شیشه‌ای-پلی‌ایزوپرن تا ۷۴٪ حجمی) به مقدار پرکننده، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات با استفاده از گرانروی سنج روزنه‌ای (orifice viscometer) را بررسی و معادله

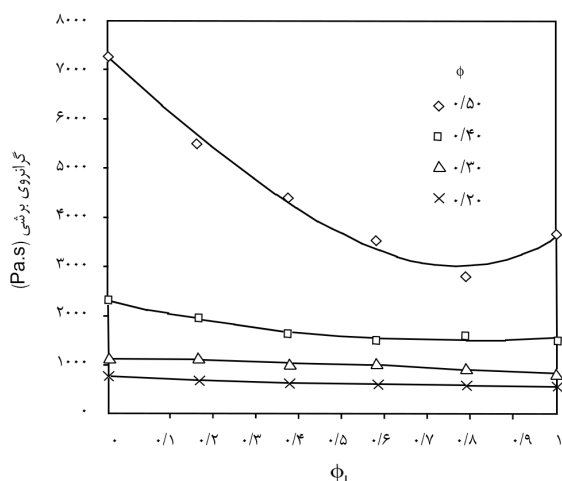
تجربی برای پیش‌بینی چنین اثرهایی پیشنهاد کرد. برای سامانه‌های رقیق و حاوی ذرات کروی، این معادله به معادله شناخته شده انیشتین ساده می‌شود. در ماتریس مشابهی، Poslinski و همکاران [۸] اثر توزیع اندازه دوشیوه‌ای را در چهار ویژگی رئولوژیکی گرانروی برشی، گرانروی پویا، مؤلفه اول تنش عمودی و مدول ذخیره بررسی کردند. سامانه توزیع دوشیوه‌ای شامل کره‌های شیشه‌ای ۱۵ و $78 \mu m$ بود که با هم مخلوط و به پلی‌بوتن (سیال نیوتنی در دمای محیط) افزوده شد. در نتیجه آن‌ها دریافتند، تمام خواص چهارگانه در مقایسه با تعلیق دارای توزیع تک‌شیوه‌ای کاهش یافت. کمترین مقادیر η با کسر حجمی ذرات ریز (ϕ_F) بین ۱۰٪ تا ۳۰٪ به دست آمد.

Ouchiyaama [۱۷] یک مدل ریاضی را برای تخمین تخلخل دانه پرکننده کروی با توزیع دوشیوه‌ای پیشنهاد کرد. چنین نظریه‌ای برای پیش‌بینی ϕ_m به طور گسترده استفاده شده است. افزون بر این، این مدل توسط Pishvaei و همکاران [۹] نیز تأیید شده است. این پژوهشگران اثر توزیع اندازه دوشیوه‌ای را بر گرانروی برشی صفر لاتکس پلی‌استیرن حاوی مقدار جامد زیاد مطالعه کرده‌اند. در این مطالعه، از اندازه ذرات ۴۵۲ nm برای توزیع تک‌شیوه‌ای و از ترکیبی از ذرات با اندازه‌های ۷۹ و ۴۵۲ nm برای اندازه دوشیوه‌ای استفاده شد. آن‌ها با استفاده از کسر حجمی کاهش یافته، منحنی اصلی گرانروی (η) در برابر غلظت پلیمر (ϕ/ϕ_m) را رسم کردند. همچنین آن‌ها نشان دادند، تا ۲۰٪ حجمی جامد، توزیع اندازه ذرات اثر چندانی بر گرانروی برشی صفر ندارد. منشأ این اثر را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که در یک سامانه رقیق، برهم‌کنش‌های ذره-ذره در مقایسه با برهم‌کنش‌های ماتریس-ذره ناچیز است.

شکل ۲ نتایج تجربی این مطالعه را نشان می‌دهد که توزیع دوشیوه‌ای، کسرپرشدگی بیشتری را نسبت به توزیع تک‌شیوه‌ای



شکل ۲- تغییر گرانروی برشی صفر و نسبی در برابر کسر حجمی. خطوط توپر و خط چین به ترتیب نمایانگر توزیع تک‌شیوه‌ای و دوشیوه‌ای با استفاده از معادله Krieger-Dougherty هستند [۹].



شکل ۳- گرانیوی نسبی کامپوزیت دوشیوه‌ای ذرات لاستیک تایر معلق در LDPE برای نسبت‌ها و غلظت‌های مختلف مخلوط [۲۲].

به عنوان مثال، می‌توان به جهت‌گیری اجزا، تشکیل شبکه پرکننده، درهم‌گیری (interlocking) ذرات و غیره اشاره کرد. در نتیجه، مواد پرشده تغییرات درخورد توجهی نسبت به مذاب ماتریس در رفتار رئولوژیکی و گرانیوی ارائه می‌دهند. پلیمرهای مذاب HF معمولاً رفتار روان‌شوندگی برشی (shear thinning) و گران‌شوندگی برشی (shear thickening) یا ترکیبی از هر دو را در اثر برش نشان می‌دهند. بررسی رفتار تعلیق غلیظ درکی اساسی را برای مطالعه رفتار رئولوژیکی پلیمرهای HF به دلیل ویژگی‌های معمول رئولوژی به دست می‌دهد.

سه الگوی مختلف برای تعلیق‌های بسیار غلیظ در مقادیر مختلف سرعت برش مشاهده شده است [۵]. هر الگو به نوع پرکننده و ماهیت فاز معلق بستگی دارد. شکل ۴ وابستگی گرانیوی برشی را به عنوان تابعی از سرعت برش برای مقادیر مختلف ذرات لاتکس پلیمر با اندازه $0.25 \mu m$ در غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود، هیچ تغییر رفتار رئولوژیکی برای ذرات با غلظت کم ($\phi < 0.18$) مشاهده نمی‌شود. بنابراین، تعلیق لاتکس رفتار کاملاً نیوتنی نشان می‌دهد و تا مقدار پرکننده $\phi = 0.43$ در مقادیر سرعت برش کم، نمودار کاملاً مسطح است. با این حال به نظر می‌رسد، گرانیوی برای مقادیر بیشتر جامد ($\phi > \phi_c$) در تنش برشی کم، به بی‌نهایت منتقل می‌شود. این مسئله نشان می‌دهد، ذرات به آستانه شبکه‌شدگی رسیده‌اند که در آن شبکه پرکننده برای سرعت برش کم مشاهده شده است. این نقطه اغلب به عنوان تنش تسلیم (σ_y) شناخته می‌شود.

پدیده تنش تسلیم به طور گسترده برای تعلیق‌های غلیظ در سیالات با گرانیوی کم مطالعه شده، در حالی که برای پلیمرهای

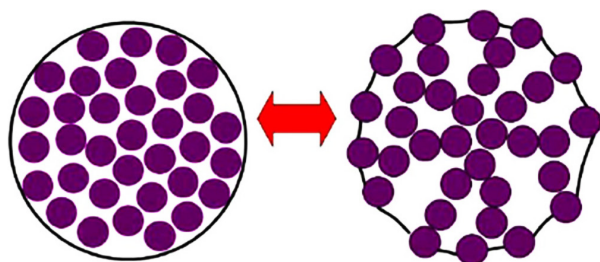
به دست می‌دهد. از معادله Krieger-Dougherty به منظور برازش داده‌های تجربی برای دو اندازه ذره مختلف ۷۹ و ۴۵۲ nm استفاده شد. در این معادله از فرض ساده معادله انیشتین (ضریب ۲/۵ در ابتدای معادله) اجتناب و سعی شده است تا به منظور افزایش دقت، پارامتر مهم ϕ_m در محاسبات منظور شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات ریزتر به افزایش درخورد توجه گرانیوی منجر می‌شوند که دلیل آن برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای قوی‌تر است. Pishvaei و همکاران نشان دادند، رفتار رئولوژیکی پیچیده شبکه‌های چندتوزیعی را می‌توان به آسانی با استفاده از شبکه‌های تک‌توزیعی پیش‌بینی کرد [۹].

Kauly و همکاران [۱۸] ذرات $CaCO_3$ با توزیع اندازه ذرات مختلف را در پلی (دی‌متیل سیلوکسان) با وزن مولکولی $45000 g/mol$ مطالعه کردند. گرانیوی کمتر، با استفاده از توزیع اندازه دوشیوه‌ای به دست آمد که به مقدار بیشتر ذرات درشت ارتباط داده شد. این نتیجه با داده‌های تجربی به دست آمده از پژوهش‌های قبلی سازگار است. گرانیوی تعلیق‌های دارای ذرات درشت با توزیع تک‌شیوه‌ای کمتر از تعلیق‌های با ذرات ریز برای مقادیر جامد بیش از ۴۰٪ vol جامد مشاهده شد. مطالعات دیگری درباره پرکننده‌های دوشیوه‌ای در رزین اپوکسی به منظور به دست آوردن چگالی پرشدگی بیشتر و در نتیجه افزایش خواصی از قبیل رسانندگی گرمایی انجام شده است [۱۹،۲۰].

Honek و همکاران [۲۱] پودر کربید سخت فلزی با توزیع ذرات تک‌شیوه‌ای و دوشیوه‌ای بسیار پرشده تا ۶۰٪ حجمی در ماتریس متشکل از موم پارافین، اتیلن وینیل استات و پلی‌اتیلن سبک را بررسی کردند. بیشینه کسر مواد جامد با توزیع دوشیوه‌ای برابر با ۶۹٪ به دست آمد. Mayadunne و همکاران [۲۲] اثر توزیع اندازه ذرات لاستیک موجود در پلی‌اتیلن کم‌چگالی را مطالعه کردند. شکل ۳ گرانیوی نسبی را برای سامانه توزیع دوشیوه‌ای با نسبت اندازه $\lambda = 4/6$ در غلظت‌های بیشینه تا ۵۰٪ حجمی نشان می‌دهد. در غلظت‌های کم، رفتار به نظر مستقل از نسبت مخلوط ذرات می‌آید. با این حال، هنگامی که مقدار جامد افزایش می‌یابد، می‌توان با انتخاب نسبت ترکیبی مناسب، افزایش چشمگیری در گرانیوی ایجاد کرد. برای سامانه‌های HF در ۵۰٪ وزنی، حداقل گرانیوی با ۸۰٪ ذرات درشت مشاهده شد.

رفتار رئولوژیکی

به طور کلی، طی یک آزمون جریان، تغییر در گرانیوی به معنای سازمان‌دهی مجدد ساختار ذرات و زنجیرهای پلیمری است.



شکل ۵- طرحواره خوشه‌های هیدرودینامیکی تشکیل شده در اثر برش [۲۵].

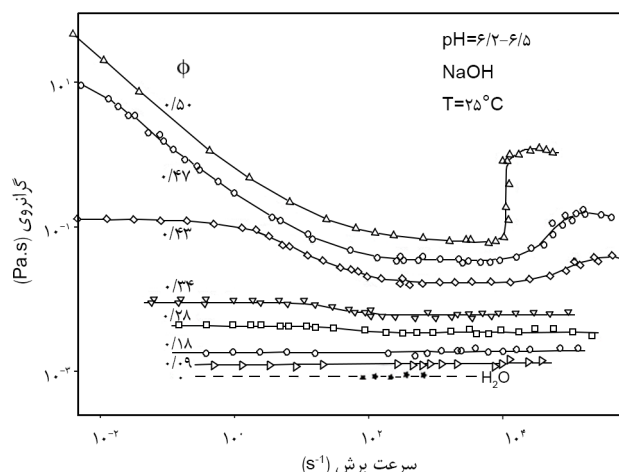
نقطه بحرانی (γ_c)، رفتار رئولوژیکی غیرخطی نشان می‌دهند. در واقع، شرایط نامطلوب بر تعلیق اثر می‌گذارد و به تغییر ساختار مانند روان‌شوندگی برشی، گران‌شوندگی برشی یا گران‌وکشسانی بینگهام (نیاز به اعمال تنش بیش از تنش تسلیم به منظور ایجاد سیالیت) منجر می‌شود و ممکن است گرادیان غلظت را به همراه داشته باشد. در کاربردهای صنعتی این تغییرات، مورد توجه ویژه است، زیرا در اکثر روش‌های قالب‌گیری مانند اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی، سرعت‌های برش زیاد اعمال می‌شود. مشکلات مختلف مانند مهاجرت و جهت‌گیری ذرات، لغزش دیواره، تغییر شکل‌های نامطلوب ماده خروجی و تورم ایجاد می‌شود. این اثرها معمولاً در تعلیق‌های غلیظ مشاهده می‌شوند. رئولوژی خطی و غیرخطی سامانه‌های HF در جدول ۱ خلاصه شده است.

مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی گرانروی پلیمرهای پرشده

رابطه بین گرانروی نسبی (η_r) و کسر حجمی جامد (ϕ)، طی سالیان طولانی مورد توجه پژوهشگران بوده است. مدل انیشتین از اولین مدل‌های ریاضی است که چنین وابستگی را توصیف می‌کند و با معادله (۴) نشان داده شده است. در این مدل، مقدار پرکننده بسیار کم ($\phi \leq 0.03$) و به صورت کره‌های سخت با شعاع یکسان در نظر گرفته شده است. برخی از مدل‌ها که دارای شرایط تعلیق رقیق و حاوی ذرات کروی هستند، به رابطه انیشتین ساده می‌شوند:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad (4)$$

این مدل‌ها، وابستگی η_r را به کسر حجمی جامد با یا بدون پیش‌بینی ϕ_m مرتبط می‌کند. برخی از مدل‌های تحلیلی که برای تخمین ϕ_m ارائه شده‌اند، کاملاً براساس هندسه ذرات با اندازه یکسان و برخی دیگر برای تعلیق‌هایی با توزیع دوشیوه‌ای به‌عنوان



شکل ۴- گرانروی در مقابل سرعت برش برای ذرات لاتکس کوپلیمر استایرن-اتیل آکریلات با قطر $0.25 \mu m$ در غلظت‌های مختلف ذرات در محدوده ۰٪ تا ۵۰٪ حجمی [۲۵].

مذاب HF کمتر مطالعه شده است. برخی مطالعات وجود واقعی چنین رفتاری را در پلیمرهای HF نشان داده‌اند [۲۳، ۲۴]. این رفتار به یک ساختار سه‌بعدی نسبت داده شده و بیانگر رفتار بسیار غیرخطی سامانه‌های HF است. گزارش شده است، تعلیق در فازهای با گرانروی کم و مقدار زیاد مواد جامد σ_y را نشان می‌دهد که به تنش بیشتری برای جریان نیاز دارد. مطابق شکل ۴، در کسر حجمی بیش از ۴۳٪ vol، گرانروی هنگامی افزایش می‌یابد که سرعت برش اعمال‌شده از یک مقدار بحرانی بیشتر شود. این افزایش گرانروی به توقف جریان منجر می‌شود و رفتار گران‌شوندگی برشی را نشان می‌دهد. به‌طور کلی، این رفتار نوعی پدیده وابسته به تاریخچه است که مربوط به درهم‌گیری فیزیکی ذرات است. در واقع برش ممکن است، خوشه‌های هیدرودینامیکی را مجبور به ایجاد یک شبکه متراکم کند (شکل ۵) [۲۵].

برای مطالعه رفتار جریان خطی و غیرخطی پلیمرهای HF به ترتیب از رئومتر چرخشی (جریان‌های پویا و ایستا) و رئومتر موین استفاده می‌شود. مهم‌ترین مشکل در استفاده از رئومترهای چرخشی، دامنه کوتاه گران‌وکشسانی خطی و عدم امکان تغییر شکل سامانه‌های HF است. در نتیجه، از رئومترهای صفحه‌ای مستطیل‌شکل و جریان فشاری برای بررسی رفتار رئولوژیکی استفاده شده است [۲۶].

رئومتر موین نیز ابزار قدرتمندی برای تولید شرایط برش زیاد است که معمولاً در فرایندهای اختلاط، اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی اتفاق می‌افتد [۲۷]. تعلیق‌های غلیظ ذرات در مایع رقیق یا پلیمر مذاب در معرض کرنش برشی قوی در بیش از

جدول ۱- خلاصه‌ای از مطالعات انجام شده درباره رئولوژی خطی و غیرخطی پلیمرهای بسیار پرشده [۳].

روندهای کلی	روش‌های تجزیه و تحلیل	زمینه مطالعه	رئولوژی
$\phi \nearrow \Rightarrow$ ناحیه گرانروکشسانی خطی $\phi \nearrow \Rightarrow G', G'', \eta^*$ $\phi \rightarrow \phi_m \Rightarrow \omega$ مستقل از $\omega \nearrow \Rightarrow$ برهم‌کنش‌های ماتریس-ذره $\omega \nearrow \Rightarrow$ برهم‌کنش‌های ذره-ذره	رئومتر چرخشی با صفحات موازی	خواص گرانروکشسانی پویا	رئولوژی خطی
تخلیه ذرات نزدیک دیواره $\nearrow \Rightarrow$ مهاجرت ذره L/D دای $\phi \nearrow, D \searrow, \eta \nearrow \Rightarrow$ مهاجرت ذره افزودن سطح فعال $\Leftarrow$ مهاجرت ذره	رئومتر مووین رئومتر صفحه‌ای	مهاجرت ذره	رئولوژی غیرخطی
$\nearrow \Rightarrow$ جهت‌گیری ذره γ خواص نهایی به جهت‌گیری ذرات وابسته است.	شکل‌دهی پلیمر (قالب‌گیری تزریقی، پرس) به همراه SEM	جهت‌گیری ذره	
$\phi \nearrow \Rightarrow U_s \nearrow$ یا $U_s \searrow$ $D \nearrow \Rightarrow U_s \nearrow$ $\sigma < \sigma_y \Rightarrow$ جریان تخت $\nearrow U_s \Leftarrow$ هوای محبوس $\searrow U_s \Leftarrow$ تنش عمودی و فشار عامل‌های اتصال‌دهنده به شدت رفتار لغزش را اصلاح می‌کنند.	رئومتر مووین رئومتر چرخشی رئومتر جریان فشاری رئومتر صفحه‌ای به همراه سرعت‌سنجی تصویری ذره SEM-EDX تصویربرداری سرعت رزونانس مغناطیسی	لغزش دیواره	
$\phi \nearrow \Rightarrow$ پیچش $\searrow$	رئومتر مووین	پیچش	
$\phi \nearrow \Rightarrow$ تورم دای و $\searrow$ بازگشت کشسان	رئومتر مووین به همراه لیزر	تورم	

اندازه ذرات مخلوط‌های چندجزئی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_r = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m D_i^3 f_i}{\sum_{i=1}^m (D_i \sim \bar{D})^3 f_i + \frac{1}{\bar{n}} \sum_{i=1}^m \{(D_i + \bar{D})^3 - (D_i \sim \bar{D})^3\} f_i} \quad (5)$$

$$\bar{n} = 1 + \frac{4}{13} (7 - 8\eta_m) \bar{D} \frac{\sum_{i=1}^m (D_i + \bar{D})^2 (1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{D}}{D_i + \bar{D}}) f_i}{\sum_{i=1}^m \{D_i^3 - (D_i \sim \bar{D})^3\} f_i} \quad (6)$$

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^m D_i f_i \quad (7)$$

تابعی از پارامترهای مختلف، یعنی نسبت اندازه (λ) و غلظت ذرات ریز و درشت هستند.

مدل‌های پیش‌بینی بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m)

در این بخش، مدل‌های بر مبنای پیش‌بینی بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m) پرکننده‌ها در ماتریس پلیمری مرور می‌شوند که در کامپوزیت‌های مختلف نتایج قابل قبولی ارائه داده‌اند. Tanaka و Ouchiya و [۱۷] یک مدل پرشدگی ساده را مطابق شکل ۶ با تخمین تخلخل مخلوط‌های حاوی کره جامد فرض کردند. این مدل برای توزیع

مربوط به این مدل در زیر آمده است:

$$\phi_m = \phi_n + \xi_k \xi_\lambda \phi_n (1 - \phi_n) \quad (11)$$

$$\xi_\lambda = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\lambda - 1}{6} \right)^{1/3} \right] \quad (12)$$

$$\xi_k = \begin{cases} 1 - \frac{1}{0.0729} (k - 0.27)^2, & k \leq 0.27 \\ 1 - \frac{1}{0.284} (k - 0.27)^4, & k > 0.27 \end{cases} \quad (13)$$

$$k_{ij} = \frac{\phi_j}{\phi_i + \phi_j} \quad (14)$$

که ξ_k تابعی از کسر ذرات کوچک و ξ_λ تابعی از نسبت اندازه ذرات (λ) است. پارامتر ξ_k در معادله (۱۳) هنگامی که اندازه ذرات کوچک به بی نهایت کوچک میل می کند، برابر با یک است. همچنین که در این معادله $\lambda=1$ باشد، پارامتر ξ_k برابر صفر است. همچنین در معادله (۱۴)، زمانی که از سامانه به حالت تک شیوه ای استفاده شود، پارامتر k برابر با صفر یا یک است.

مدل های پیش بینی گرانروی نسبی

به طور کلی، مدل هایی که برای پیش بینی گرانروی نسبی استفاده می شوند، دارای فرض های زیر هستند [۳۰]:

- گرانروی نسبی برای ماتریس خالص برابر ۱/۰ است
 $(\lim_{\phi \rightarrow 0} [\eta_r] = 1.0)$

- اولین مشتق گرانروی نسبی باید برابر ۲/۵ باشد
 $(\lim_{\phi \rightarrow 0} [d\eta_r/d\phi] = 2.5)$

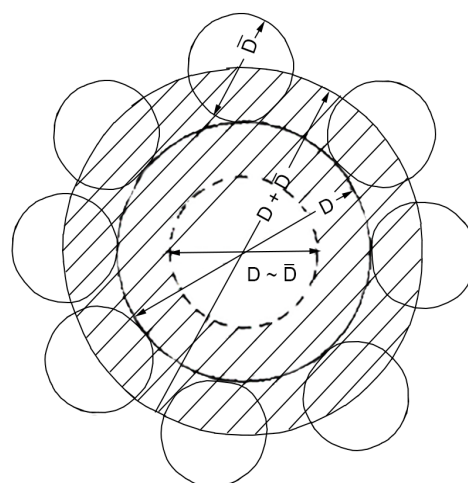
- گرانروی نسبی با بیشینه پرشدگی به سمت بی نهایت میل می کند
 $(\lim_{\phi \rightarrow \phi_m} [\eta_r] = \infty)$

- گرانروی ذاتی که در معادله انیشتین برابر ۲/۵ بوده، از معادله قابل دست یابی است.

مدل های ریاضی بدون ϕ_m

Guth [۳۱] مدل خطی زیر را برای تعلیق های غلیظ پرشده با ذرات کروی ارائه داد. این مدل برای کامپوزیت های پلی پروپیلن پرشده با دانه های شیشه ای و پلی استیرن پرشده با دانه های شیشه ای نتایج قابل قبولی را نشان داد:

$$\eta_r = 1 + 1.25\phi + 14.1\phi^2 \quad (15)$$



$$(D - \bar{D}) = 0 \text{ برای } D \leq \bar{D}$$

$$= D - \bar{D} \text{ برای } D > \bar{D}$$

شکل ۶- نمایی از مدل به کار گرفته شده توسط Ouchiyama و Tanaka به منظور پیش بینی بیشینه مقدار پرشدگی [۱۷].

که در آن، η_m گرانروی ماتریس، D_i اندازه ذره جزء i ام و f_i کسر عددی جزء i ام است.

Sudduth [۲۸] یک معادله نیمه تجربی را برای ذرات با توزیع دوشیوه ای ارائه کرد و سعی داشت تا روش های تحلیلی را برای محاسبه نتایج توصیف کند. این مدل به صورت زیر تعریف شده است:

$$\phi_m = \phi_n - (\phi_n - \phi_{max}^{mono}) \exp \left[0.27 \left(1 - \frac{D_5}{D_1} \right) \right] \quad (8)$$

$$\phi_n = 1 - (1 - \phi_{max}^{mono})^n \quad (9)$$

$$D_x = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^x}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^{x-1}} \quad (10)$$

که R نسبت اندازه ذرات بزرگ تر به ذرات ریزتر است. در این معادلات، زمانی که $R=1$ باشد، $\phi_m=0.625$ است. در حالی که با $R=78$ بیشینه کسری پرشدگی $\phi_m=0.838$ به دست می آید.

Q_i و Tanner [۲۹] مدلی ارائه کردند که برای تعلیق های با توزیع چندشیوه ای غیرکلوئیدی پرشده با ذرات کروی پراکنش یافته در ماتریس نیوتنی، معتبر است. در این مدل، از نیروهای براونی صرف نظر شده است. نکته درخور توجه این است که در سامانه های تعلیق با توزیع چندشیوه ای، توزیع و نسبت اندازه ذرات باید مورد توجه ویژه قرار گیرد. معادلات

$$\eta_r = \left[1 + 0.75 \left(\frac{\phi / \phi_m}{1 - \phi / \phi_m} \right) \right]^2 \quad (20)$$

در معادله بالا، هنگامی که ϕ_m به مقدار 0.605 میل می کند، این معادله به رابطه انیشتین کاهش می یابد.

Frankel و Acrivos [35] مدل نظری را برای تعلیق های حاوی ذرات کروی سخت و تک شیوه ای در مایعات نیوتنی ارائه دادند. در این مدل، اتلاف گرانی در فواصل بین کره های جامد نیز در نظر گرفته شد:

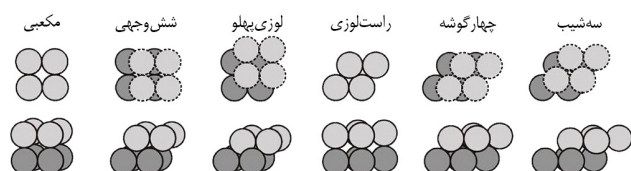
$$\eta_r = C' \left(\frac{(\phi / \phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi / \phi_m)^{1/3}} \right) \quad (21)$$

که در آن، C' با استفاده از مدل سلولی محاسبه شده و به هندسه پرشدگی مرتبط است. به عنوان مثال، $C' = 9/8$ برای پرشدگی کروی و $C' = 3\pi/16$ برای پرشدگی مکعبی است.

مدل ریاضی دیگری که Quemada [36] ارائه کرد، یک معادله پدیده شناختی بوده و برای ماتریس های نیوتنی معتبر است. این مدل براساس بهینه کردن اتلاف انرژی گرانیو تعریف شده و فرض بر این است که برش اعمال شده به اندازه کافی زیاد بوده و همه کلوخه ها پراکنش یافته اند:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2} \quad (22)$$

Mooney [37] یک معادله نیمه تجربی را ارائه کرد که برای تعلیق های حاوی ذرات کروی سخت در مایعات نیوتنی معتبر است. این مدل به دامنه غلظتی $0 < \phi < 0.5$ محدود است. از این مدل برای تعلیق های بی فنیل کلردار شده و پرشده با ذرات شیشه ای و مذاب های پلی اتیلن و پلی استیرن پرشده با ذرات کروی شیشه، بالون های شیشه ای و بالون های سیلان استفاده شده و نتایج قابل قبولی را در مقایسه با نتایج تجربی ارائه داده است. در معادله (23) مقدار k برای ذرات کروی برابر $2/5$ است:



شکل ۷- ساختارهای مختلف فشردگی ذرات کروی در سامانه های تعلیق [۶].

Vand [32] مدل خطی دیگری برای پیش بینی گرانیو کامپوزیت های پلیمری ارائه کرد. این مدل، یک معادله نظری است که تا مقادیر پرکننده 0.59 معتبر بوده و به صورت زیر است:

$$\frac{1}{\eta_r} = (1 - 1.10\phi - 0.97\phi^2)^{2.5} \quad (16)$$

Ford [33] معادله نیمه تجربی زیر را ارائه داد:

$$\frac{1}{\eta_r} = 1 - 2.5\phi + 11.0\phi^5 - 11.5\phi^7 \quad (17)$$

عبارت های سوم و چهارم را می توان به عنوان اثرهای ناشی از نزدیکی ذرات تعبیر کرد. در حالی که عبارت سوم برای مقادیر پرکننده در حدود 0.25 قابل توجه بوده، عبارت چهارم برای مقادیر حدود 0.45 در نظر گرفته شده است. نکته درخور توجه اینکه به دلیل منفی بودن آخرین عبارت، این مدل به غلظت 0.52 محدود می شود.

Thomas و همکاران [34] معادله ای را برای تعلیق های پرشده با ذرات کروی در مایعات نیوتنی ارائه کردند. این مدل نیمه تجربی است و تنها در محدوده غلظت $0 \leq \phi \leq 0.6$ معتبر بوده که به صورت زیر تعریف شده است:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.0273 \exp(16.6\phi) \quad (18)$$

مدل های ریاضی به همراه ϕ_m

در مطالعات انجام شده برای پیش بینی گرانیو کامپوزیت های پلیمری، مدل های مختلف برپایه گرانیو ذاتی به همراه پیش بینی بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m) ارائه شده است. Eiler [6] معادله کاملاً تجربی را ارائه داد که نتایج قابل قبولی برای کامپوزیت های حاوی ذرات کروی فشرده با شکل هندسی لوزی پهلوی نشان داد. این مدل با معادله (19) بیان می شود. همچنین، نمایی از ساختارهای مختلف جمع شدن ذرات با زوایای مختلف در سامانه های تعلیق در شکل ۷ نشان داده شده است:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1.25\phi}{1 - \phi / \phi_m} \right)^2 \quad (19)$$

مدل کاملاً تجربی دیگری توسط Chong [14] برای ذرات تک شیوه ای و همگن ارائه شده است:

برشی و اعمال آن بر سامانه تعلیق، معادله معروف زیر را ارائه دادند:

$$\eta_r = (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-[\eta]\phi_m} \quad (26)$$

که در آن $[\eta]$ گرانیوی ذاتی ($1/5$ برای ذرات کروی) است. شایان ذکر است، این معادله برای غلظت بیش از 0.2 ارائه شده است.

Simha [40] مدل نیمه تجربی را با در نظر گرفتن برهم کنش های هیدرودینامیکی ارائه داد. این مدل برای تعلیق های غلیظ با توزیع تک شیوه ای و دوشیوه ای معتبر است:

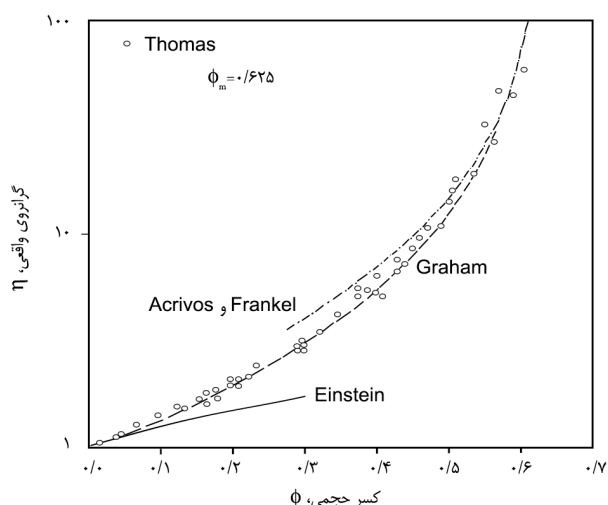
$$\eta_r = 1 + \frac{5}{2} \phi S(\phi) \quad (27)$$

$$S(\phi) = \frac{4(1 - \phi^{7/3})}{4(1 - \phi^{5/3})^2 - 25\phi(1 - \phi^{2/3})^2} \quad (28)$$

که $S(\phi)$ تابع Simha است و زمانی که غلظت (ϕ) به سمت صفر میل کند، $S(\phi) \rightarrow 1$ ، معادله به رابطه انیشتین کاهش می یابد.

Probstein و Sengun [41] مدل نیمه تجربی دیگری برای پیش بینی گرانیوی ارائه کردند. در این مدل، فرض بر استفاده از پرکننده های تک شیوه ای بود. همچنین در این مدل، اتلاف انرژی با استفاده از مفهوم هیدرودینامیکی بیان شد:

$$\eta_r = 1 + C \left(\frac{3\pi}{8} \right) \left(\frac{\beta}{\beta + 1} \right) \cdot \left[\frac{3 + 4.5\beta + \beta^2}{\beta + 1} - 3 \left(\frac{\beta + 1}{\beta} \right) \ln(\beta + 1) \right] \quad (29)$$



شکل ۹- مقایسه از پیش بینی های مدل های Einstein، Frankel و Graham [38].

$$\ln(\eta_r) = \frac{k\phi}{1 - \phi/\phi_m} \quad (23)$$

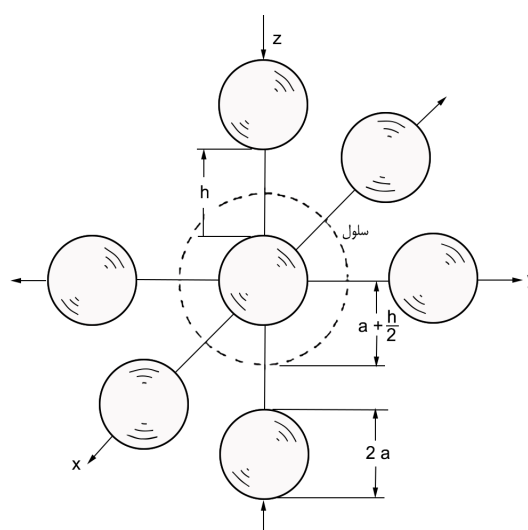
Graham [38] مدل نظری دیگری نیز ارائه کرد. نمایی از مدل پرشدگی ذرات در شکل ۸ نشان داده شده است. از این مدل برای سامانه های تعلیق دی اکتیل فتالات و دی دودسیل فتالات پایدار شده با PMMA استفاده شده است:

$$\eta_r = \frac{9}{4} (1 + \frac{H_0}{2a})^{-1} \cdot \left[\frac{1}{(\frac{H_0}{a})} - \frac{1}{(1 + \frac{H_0}{a})} - \frac{1}{(1 + (\frac{H_0}{a})^2)} \right] + (1 + 2.5\phi) \quad (24)$$

$$\frac{H_0}{a} = 2 \left[\left(\frac{\phi_m}{\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (25)$$

که a شعاع ذرات کروی و $H_0/2$ نیمی از حداقل فاصله جداکننده سطح ذرات است. در شکل ۹، پیش بینی مدل های Einstein، Acivos، Frankel و Graham با توجه به مقادیر مختلف ذرات کروی و نتایج تجربی که توسط Thomas [34] ارائه شده، مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود، مدل Graham تطابق بهتری با نتایج تجربی نشان داده است.

Krieger و Dougherty [39] رابطه ای نیمه تجربی را برای ذرات کروی سفت در سیالات نیوتنی ارائه دادند. آن ها سازوکاری را برای حرکت کره های سخت در میدان جریان در نظر گرفتند که چرخش مستقل تک ذرات کروی را با چرخش دمبل های ذرات دوشیوه ای با هم ترکیب می کند. آن ها پس از یافتن رابطه ای بین گرانیوی



شکل ۸- نمایی از مدل پرشدگی ذرات استفاده شده در مدل Graham [38].

یک پلیمر پیوندی باشد. شعاع کل ذرات $b=a+d$ است.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{1 - c\phi}\right)^{[\eta]} \quad (32)$$

$$c = (1 - \phi_m)/\phi_m \quad (33)$$

$$\phi_{eff} = \frac{\phi}{1 - c\phi} \quad (34)$$

که c به عنوان ضریب ازدحام (crowding factor)، حاوی برهم کنش های هیدرودینامیکی است. گفتنی است، نتایج دقیق در این مدل برای مقادیر پرکننده $\phi_c > 0.58$ به دست آمد.

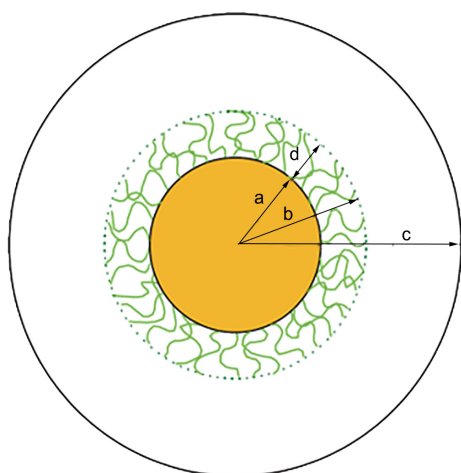
مدل های ریاضی برای کامپوزیت های با توزیع چندشیوه ای

Farris [۱۶] یک روش هندسی تحلیلی را برای تخمین گرانروی سامانه های چندشیوه ای براساس گرانروی اجزای یک جزئی وابسته بدون نیاز به محاسبه ϕ_m ارائه داد. در این مدل فرض بر این است که نسبت اندازه ذرات بسیار زیاد است. این مدل به صورت روابط زیر بیان می شود:

$$H(\phi_f) = \frac{\eta_f}{\eta_0} = \eta_r \quad (35)$$

$$\phi_f = V_f / (V_t + V_f) \quad (36)$$

$$H(\phi_c) = \frac{\eta_c}{\eta_f} = \left(\frac{\eta_c}{\eta_0}\right) \cdot \left(\frac{\eta_0}{\eta_f}\right) = \left(\frac{\eta_c}{\eta_0}\right) \cdot [1/H(\phi_f)] = [\eta_r/H(\phi_f)] \quad (37)$$



شکل ۱۱- مدل سلولی استفاده شده توسط Mendoza [۴۳].

$$\beta = \frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \quad (30)$$

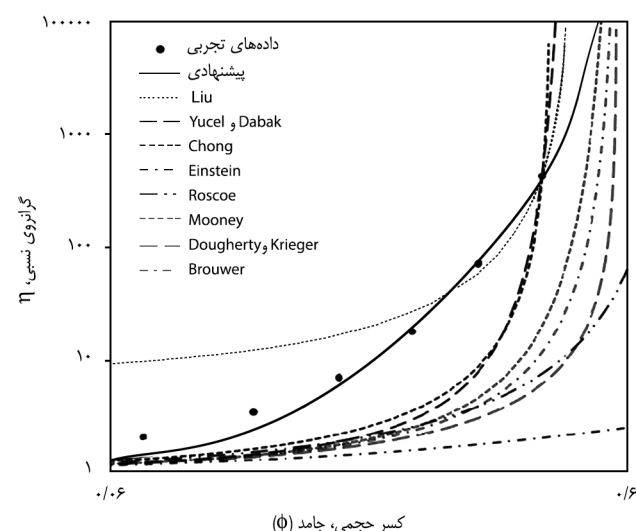
که β پارامتر مربوط به بیشینه کسر پرشدگی است. جدایش بین سطوح ذرات زمانی که $\phi \rightarrow \phi_m$ میل کند، به صفر نزدیک می شود. این مدل، برای تعلیق های کره های شیشه ای در گلیسرین نتایج قابل قبولی نشان داد. بهترین تناسب با داده های تجربی در $C=1/5$ و $\phi_m=0.524$ به دست آمد.

Horri [۴۲] یک مدل تجربی را برای ذرات سرامیکی معلق در سیالی با جرم مولی کم (فورفوریل الکل) ارائه داد که به شکل معادله زیر است:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + k\phi \left(\frac{\phi}{\phi_m - \phi}\right)^2 \quad (31)$$

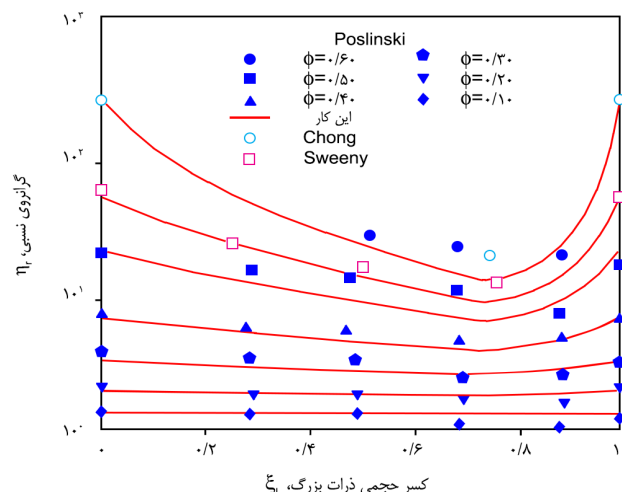
در شکل ۱۰، مدل های مختلف برای پیش بینی گرانروی تجربی تعلیق های غلیظ مقایسه شده اند. مقیاس لگاریتمی برای نشان دادن تضاد بین مدل های مختلف استفاده شده است. نکته شایان توجه اینکه مدل مزبور در پیش بینی مقادیر گرانروی، به ویژه در غلظت های بسیار کم، دقیق تر است.

مدل تحلیلی دیگری که توسط Mendoza [۴۳] ارائه شد، برای ذرات کروی نرم معتبر است که برهم کنش های هیدرودینامیکی با کسر حجمی مؤثر (ϕ_{eff}) در نظر گرفته می شود. نمایی از مدل سلولی استفاده شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. هسته سخت از یک لایه متخلخل با ضخامت d پوشیده بوده که ممکن است، نمایانگر



کسر حجمی، جامد (ϕ)

شکل ۱۰- مقایسه مدل های مختلف برای پیش بینی گرانروی تجربی تعلیق های غلیظ [۴۲].



شکل ۱۳- مقایسه نتایج تجربی Poslinski با مدل Dörr در کسرهای حجمی مختلف پرکننده [۴۵].

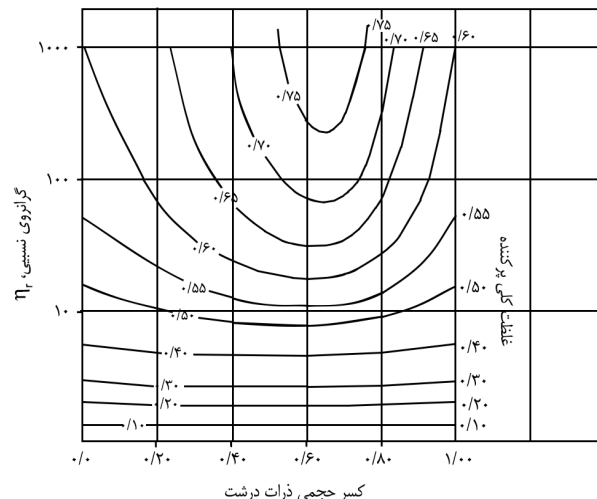
[۴۵] ارائه شد. فرایند ساخت، متشکل از اضافه کردن مرحله به مرحله ذرات به سیال خالص است. تعلیق‌های چندتوزیعی از ذرات کروی، غیرکلوئیدی و با نسبت اندازه بزرگ در این مدل فرض شده است:

$$\eta_r = \prod_{m=1}^n [1 + [\eta]_1 \phi_m^* + [\eta]_2 (\phi_m^*)^2 + \dots] \quad (41)$$

فرض بر این بود که ϕ_m در هر مرحله از روند ساخت بر گرانروی مؤثر است. در شکل ۱۳، مقایسه از نتایج تجربی Poslinski با مدل Dörr در کسرهای حجمی مختلف پرکننده انجام شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تطابق بسیار خوبی از این مدل با نتایج تجربی حاصل شده است.

نتیجه‌گیری

در مطالعات مختلف، سامانه‌های تعلیق غلیظ به طور گسترده بررسی شده‌اند که نشان از اهمیت این موضوع دارد. در این مقاله، رئولوژی سامانه‌های پلیمری بسیار پرشده مرور شد. مطالعات رئولوژی کلید درک اساسی رفتار جریان و کمک به تعیین شرایط بهینه فرایندهای مهم در صنعت پلیمر است. از پارامترهای مهم و اساسی در بررسی رفتار رئولوژیکی این سامانه‌ها، توزیع اندازه ذرات پرکننده است. نشان داده شد، در تعلیق‌های غلیظ پلیمری زمانی که از توزیع دوشیوه‌ای یا چندشیوه‌ای اندازه ذرات استفاده می‌شود، گرانروی نسبت به حالت توزیع تک‌شیوه‌ای کاهش پیدا می‌کند. این کاهش



شکل ۱۲- مقایسه گرانروی‌های محاسبه‌شده برای تعلیق‌های دوجزئی [۱۶].

$$\eta_r = H(\phi_f)H(\phi_c) \dots H(\phi_N) = \prod_{i=1}^N H(\phi_i) \quad (38)$$

که در معادله‌های بالا، V_f کسر حجمی ذرات ریز، V_l کسر حجمی ذرات درشت، η_0 گرانروی ماتریس، η_f گرانروی ذرات ریز، $H(\phi_f)$ تابعی از گرانروی نسبی ذرات ریز و $H(\phi_c)$ تابعی از گرانروی نسبی ذرات درشت است. در شکل ۱۲ مقایسه گرانروی‌های محاسبه‌شده برای تعلیق‌های دوجزئی با نسبت اندازه مختلف ذرات نشان داده شده است.

Storms [۴۴] رابطه‌ای را برای پیش‌بینی گرانروی ذرات غیرکلوئیدی دوشیوه‌ای در سرعت‌های برشی کم ارائه داد. این مدل برای سامانه تعلیق حاوی ذرات PMMA کروی پراکنده شده در روغن سیلیکون نتایج قابل قبولی را نشان داد:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{R\phi}{1 - \phi/\phi_m}\right)^{3.3\phi_m} \quad (39)$$

که R به اندازه و نسبت حجم ذرات بزرگ به کوچک بستگی دارد. در مدلی که توسط Qi و Tanner [۲۹] ارائه شد، فرض بر این بود که ذرات کروی غیرکلوئیدی در یک ماتریس نیوتنی معلق شده‌اند و از نیروهای براونی صرف نظر می‌شود:

$$\eta_r = \prod_{i=1}^n \left(1 - \frac{\phi_i}{1 - c_i \phi_i}\right)^{-2.5} \quad (40)$$

که c_i ثابت مربوط به بیشینه کسر پرشدگی توزیع‌های تک‌شیوه‌ای است. یک مدل گسسته براساس مفهوم فرایند ساخت نیز توسط Dörr

رئولوژیکی غیرخطی است که تا حد امکان باید با اعمال شرایط بهینه به حداقل مقدار ممکن برسد. از آنجا که از مدل‌های ریاضی مختلف به منظور پیش‌بینی وابستگی گرانروی به مقدار پرکننده استفاده می‌شود، در قسمت پایانی مقاله به بررسی برخی از آن‌ها پرداخته شد و برتری استفاده هر یک از مدل‌ها به همراه پارامترهای اثرگذار مانند بیشینه کسر پرشدگی (ϕ_m) شرح داده شد.

مراجع

1. Pal R., *Rheology of Particulate Dispersions and Composites*, CRC, USA, 73-96, 2006.
2. Iyer G., Gorur R.S., and Krivda A., Understanding Electrical Discharge Endurance of Epoxy Micro- and Nano-composites Through Thermal Analysis, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **21**, 225-229, 2014.
3. Rueda M.M., Auscher M.C., Fulchiron R., Perie T., Martin G., Sonntag P., and Cassagnau P., Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding, *Prog. Polym. Sci.*, **66**, 22-53, 2017.
4. Fu J., Shi L., Zhong Q., Chen Y., and Chen L., Thermally Conductive and Electrically Insulative Nanocomposites Based on Hyperbranched Epoxy and Nano Al_2O_3 Particles Modified Epoxy Resin, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 1032-1041, 2011.
5. Larson R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University, New York, Chapter 1, 1999.
6. Eilers H., The Viscosity of Emulsions as a Function of Concentration of Highly Viscous Materials, *Kolloid-Zeitschrift*, **97**, 313-321, 1941.
7. Hong J.P., Yoon S.W., Hwang T., Oh J.S., Hong S.C., Lee Y., and Nam J.D., High Thermal Conductivity Epoxy Composites with Bimodal Distribution of Aluminum Nitride and Boron Nitride Fillers, *Thermochim. Acta*, **537**, 70-75, 2012.
8. Poslinski A.J., Ryan M.E., Gupta R.K., Seshadri S.G., and Frechette F.J., Rheological Behavior of Filled Polymeric Systems II. The Effect of a Bimodal Size Distribution of Particulates, *J. Rheol.*, **32**, 751-771, 1988.
9. Pishvaei M., Graillat C., McKenna T.F., and Cassagnau P., Rheological Behaviour of Polystyrene Latex Near the Maximum Packing Fraction of Particles, *Polym. J.*, **46**, 1235-1244, 2005.
10. Bauhofer W. and Kovacs J.Z., A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1486-1498, 2009.
11. Yang M. and Shaqfeh E.S.G., Mechanism of Shear Thickening in Suspensions of Rigid Spheres in Boger Fluids. Part I: Dilute Suspensions, *J. Rheol.*, **62**, 1363-1377, 2018.
12. Brouwers H.J.H., Viscosity of a Concentrated Suspension of Rigid Monosized Particles, *Phys. Rev. E*, **81**, 51402, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevE.81.051402
13. Koutny O., Kratochvil J., Drdova M., and Bystrianska E., Packing Density Modelling of Non-spherical Aggregates for Particle Composite Design, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP, Bristol, United Kingdom, 12013, 2019.
14. Chong J.S., Christiansen E.B., and Baer A.D., Rheology of Concentrated Suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2007-2021, 1971.
15. Lennart B., Rheology of Concentrated Suspensions, in: *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Routledge, Taylor and Francis, United Kingdom, 194-244, 2017.
16. Farris R.J., Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 281-301, 1968.
17. Ouchiya N. and Tanaka T., Porosity of a Mass of Solid Particles Having a Range of Sizes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 66-71, 1981.
18. Kaully T., Siegmann A., and Shacham D., Rheology of Highly Filled Natural $CaCO_3$ Composites. I. Effects of Solid Loading and Particle Size Distribution on Capillary Rheometry, *Polym. Compos.*, **28**, 512-523, 2007.
19. Chaloupka A., Pflöck T., Horny R., Rudolph N., and Horn S.R., Dielectric and Rheological Study of the Molecular

- Dynamics During the Cure of An Epoxy Resin, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **56**, 907-913, 2018.
20. Liu Y. and Wilkinson A., Rheological Percolation Behaviour and Fracture Properties of Nanocomposites of MWCNTs and a Highly Crosslinked Aerospace-grade Epoxy Resin System, *Compos. Part A*, **105**, 97-107, 2018.
 21. Honek T., Hausnerova B., and Saha P., Relative Viscosity Models and Their Application to Capillary Flow Data of Highly Filled Hard Metal Carbide Powder Compounds, *Polym. Compos.*, **26**, 29-36, 2005.
 22. Mayadunne A., Bhattacharya S.N., and Kosior E., Modelling of Packing Behavior of Irregularly Shaped Particles Dispersed in a Polymer Matrix, *Powder Technol.*, **89**, 115-127, 1996.
 23. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., and Holzer C., Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-filled Polymers: A Review and Future Perspectives, *Materials*, **11**, 840, 2018. DOI: 10.3390/ma11050840
 24. Gan S., Wu Z.L., Xu H., Song Y., and Zheng Q., Viscoelastic Behaviors of Carbon Black Gel Extracted from Highly Filled Natural Rubber Compounds: Insights into the Payne Effect, *Macromolecules*, **49**, 1454-1463, 2016.
 25. Fall A., Bertrand F., Ovarlez G., and Bonn D., Shear Thickening of Cornstarch Suspensions, *J. Rheol.*, **56**, 575-591, 2012.
 26. Kalyon D.M., Apparent Slip and Viscoplasticity of Concentrated Suspensions, *J. Rheol.*, **49**, 621-640, 2005.
 27. Lewandowski K., Piszczek K., Zajchowski S., and Mirowski J., Rheological Properties of Wood Polymer Composites at High Shear Rates, *Polym. Test.*, **51**, 58-62, 2016.
 28. Sudduth R.D., A New Method to Predict the Maximum Packing Fraction and the Viscosity of Solutions with a Size Distribution of Suspended Particles. II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 37-55, 1993.
 29. Qi F. and Tanner R.I., Random Close Packing and Relative Viscosity of Multimodal Suspensions, *Rheol. Acta*, **51**, 289-302, 2012.
 30. Palmer T.L., Baardsen G., and Skartlien R., Reduction of the Effective Shear Viscosity in Polymer Solutions Due to Crossflow Migration in Microchannels: Effective Viscosity Models Based on DPD Simulations, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **39**, 190-206, 2018.
 31. Xu B., Xu H., Song Y., and Zheng Q., Segmental Dynamics and Linear Rheology of Nearly Athermal All-polystyrene Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **177**, 111-117, 2019.
 32. Wetzel M.D. and Campbell G.A., A Study of Concentrated Suspensions in Polyethylene Melts and the Impact on Viscosity and Polymer Processing Operations, *Int. Polym. Proc.*, **33**, 574-587, 2018.
 33. Ford T.F., Viscosity-Concentration and Fluidity-Concentration Relationships for Suspensions of Spherical Particles in Newtonian Liquids, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1168-1174, 1960.
 34. Thomas D.G., Transport Characteristics of Suspension: VIII. A Note on the Viscosity of Newtonian Suspensions of Uniform Spherical Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **20**, 267-277, 1965.
 35. Frankel N.A. and Acrivos A., On the Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847-853, 1967.
 36. Quemada D., Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum Energy Dissipation Principle, *Rheol. Acta*, **16**, 82-94, 1977.
 37. Mooney M., The Viscosity of A Concentrated Suspension of Spherical Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **6**, 162-170, 1951.
 38. Holroyd G.A.J. and Martin S.J., Analytic Solutions of the Rolie Polymodel in Time-Dependent Shear, *J. Rheol.*, **61**, 859-870, 2017.
 39. Krieger I.M. and Dougherty T.J., A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137-152, 1959.
 40. Simha R., A Treatment of the Viscosity of Concentrated Suspensions, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1020-1024, 1952.
 41. Sengun M.Z. and Probst R.F., High-Shear-Limit Viscosity and the Maximum Packing Fraction in Concentrated Monomodal Suspensions, *PCH Physicochem. Hydrodyn.*, **11**, 229-241, 1989.
 42. Horri B.A., Ranganathan P., Selomulya C., and Wang H., A New Empirical Viscosity Model for Ceramic Suspensions, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 2798-2806, 2011.
 43. Mendoza C.I., Effective Static and High-frequency Viscosities of Concentrated Suspensions of Soft Particles, *J. Chem. Phys.*, **135**, 54904, 2011. DOI: 10.1063/1.3623472
 44. Storms R.F., Ramarao B.V., and Weiland R.H., Low Shear Rate Viscosity of Bimodally Dispersed Suspensions, *Powder Technol.*, **63**, 247-259, 1990.
 45. Dörr A., Sadiki A., and Mehdizadeh A., A Discrete Model for the Apparent Viscosity of Polydisperse Suspensions Including Maximum Packing Fraction, *J. Rheol.*, **57**, 743-765, 2013.