

УДК 541.182.022:532.135

РЕОЛОГИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Е.А. Кирсанов, Ю.Н. Тимошин, Н.В. Новоселова, В.Н. Матвеев

(кафедра коллоидной химии; e-mail: matveenko@colloid.chem.msu.ru)

Новая реологическая модель использована для описания течения концентрированных суспензий заряженных частиц в растворах электролита, а также в органических жидкостях.

В первом приближении можно разделить дисперсные системы по величине силы сцепления, т.е. силы, необходимой для разрыва связей между частицами внутри агрегата. Подробный анализ сил взаимодействия между частицами представлен в работе [1]. Характер течения суспензии должен определяться размерами и формой частиц, взаимодействием между частицами, вязкостью дисперсионной среды и концентрацией дисперсной фазы.

В соответствии с характером взаимодействия частиц дисперсные системы разделяют на агрегированные и неагрегированные [2]. Ранее мы показали [3], что течение агрегированных систем подчиняется обобщенному уравнению Кэссона. Суспензии, в которых сила сцепления пренебрежимо мала, обычно описываются с помощью модели “твердых” (или “мягких” в случае электрического отталкивания заряженных частиц) сфер [1, 2]. В теории твердых сфер частицы участвуют в броуновском движении и существует гидродинамическое взаимодействие частиц, основанное на суперпозиции полей течения соседних частиц [1]. Агрегаты частиц в этой модели отсутствуют.

В работах [4, 5] сделана попытка объяснить сдвиговое разжижение в синтетических латексах без привлечения концепции агрегатов. Они считали, что высокая вязкость при низкой скорости течения обусловлена хаотическим расположением частиц вследствие броуновского движения. При высоких скоростях сдвига возникает упорядоченное расположение частиц (*arrays*) в виде некоторых слоев. Поэтому вязкость системы уменьшается с ростом скорости сдвига. Однако такая концепция не приводит к количественному описанию течения.

В работах [6, 7] в модель “твердых” сфер введено представление о дублетах, возникающих в результате притяжения, связанного с гидродинамическим взаимодействием частиц. Разрушение дублетов приводит к сдвиговому разжижению. Таким образом, в модель введены своеобразные агрегаты частиц, хотя

эти агрегаты возникают с помощью сил, природа которых не слишком ясна. Уравнение Кригера–Догерти носит феноменологический характер, а его коэффициенты не связаны с какой-либо микрореологической моделью.

Полагают [1, 6, 7], что модели “твердых” (или “мягких”) сфер можно использовать в случае коллоидных дисперсий (синтетических латексов), где межчастичное взаимодействие “подавлено” за счет добавления электролита или в результате использования органической жидкости в качестве дисперсионной среды.

Известно [6–9], что присутствие электрических зарядов на твердых частицах приводит к увеличению вязкости дисперсной системы. Это явление можно интерпретировать по-разному. Первичный электровязкостный эффект связывают с увеличением диссипации энергии в двойном электрическом слое, окружающем частицу за счет искажения слоя. Вторичный электровязкостный эффект объясняют увеличением эффективного гидродинамического радиуса частицы за счет двойного слоя, а также за счет смещения соседних частиц в результате электростатического отталкивания. Сильное увеличение вязкости в деионизированном латексе приписывают также взаимодействию между двойными электрическими слоями соседних частиц.

Считают, что первичный электровязкостный эффект дает малый вклад в вязкость латексов, вторичный - изменяет вязкость на порядок величины и наиболее заметен в деионизированном латексе. Добавление электролита в суспензию приводит к экранированию кулоновских сил между частицами. Кулоновские силы также уменьшаются, если полимерный латекс диспергирован вторично в слабополярную органическую жидкость.

В настоящей статье показано, что обобщенное уравнение Кэссона вполне применимо для анализа течения систем, которые обычно описывают с помощью модели “твердых” (или “мягких”) сфер.

Уравнения обобщенной модели Кэссона

Обобщенное уравнение Кэссона имеет вид

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (1)$$

$$\text{где } \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi) - A^*, \quad (2)$$

$$\tau_c = F_A f(\Phi). \quad (3)$$

В этих уравнениях: τ – напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; τ_c – предельное напряжение сдвига (по Кэссону); η_c – коэффициент вязкости (по Кэссону); Φ – объемная концентрация дисперсной фазы; η_0 – вязкость дисперсионной среды; F_A – сила сцепления, нормированная на площадь сечения модельного цилиндра, которая препятствует разрыву модельного цилиндра; k и A^* – коэффициенты, связанные с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц (модельных цилиндров); χ – параметр, описывающий ограничение размера агрегата (осевого отношения модельного цилиндра) при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Если агрегаты полностью разрушены, то эффективная вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ равна $\eta_\infty = \eta_c$.

Первое слагаемое в уравнении (1) связано с диссипацией энергии при обтекании агрегатов (или модельных цилиндров с осевым отношением J_f). Второе слагаемое связано с диссипацией энергии при обтекании отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением j). При этом между агрегатами или отдельными частицами существует гидродинамическое взаимодействие.

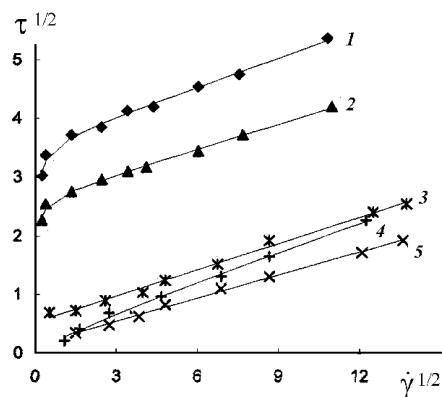


Рис. 1. Кривые течения полистиролового латекса при разной концентрации HCl: деионизированный латекс (1); величина молярной концентрации для кривых 2–5 указана в табл. 1

Заряженные частицы в растворе электролита

В работе [9] исследовали монодисперсный полистироловый латекс, который был первоначально деионизирован удалением всех свободных и адсорбированных ионных примесей так, что на поверхности полимерных сфер оставались только химически связанные поверхностные заряды и противоионы, необходимые для нейтрализации частиц. Электролиты разных типов добавляли в суспензию для подавления электровязкостного эффекта. Авторы [9] отметили, что кривые течения описываются уравнением Кэссона как для водной суспензии деионизированного латекса, так и при добавлении индифферентного электролита (HCl).

Т а б л и ц а 1

Реологические характеристики дисперсии синтетического латекса (величина F_A описывает силу сцепления, нормированную к площади сечения модельного цилиндра)

Система	Φ	η_0	τ_χ	η_χ	Φ_A	Условия
Полистироловый латекс в растворе электролита 0,11 мкм	0,4	0,0008	12,75	0,027	15,28	0 ***
	0,4	0,0008	6,99	0,019	10,91	$1,876 \cdot 10^{-4}$
	0,4	0,0008	0,275	0,022	0,383	$1,876 \cdot 10^{-3}$
	0,4	0,0008	0,0225	0,017	0,039	$1,876 \cdot 10^{-2}$
	0,4	0,0008	0,102	0,026	0,124	$9,378 \cdot 10^{-2}$
Латекс в бензиловом спирте [7]	0,5	0,00489	0,176	0,051	0,339	0,155 мкм **
	0,5	0,00489	0,059	0,051	0,113	0,22 мкм
	0,5	0,00489	0,0055	0,054	0,01	0,362 мкм
	0,5	0,00489	0,0015	0,055	0,0027	0,433 мкм

** Средний радиус частиц; *** молярная концентрация HCl.

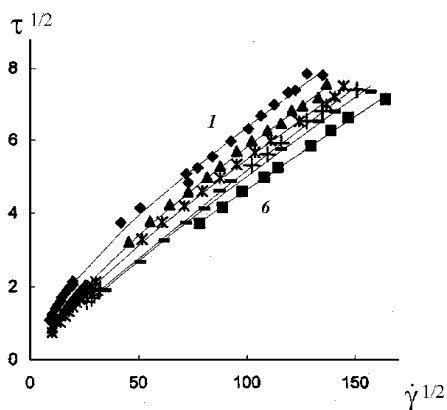


Рис. 2. Кривые течения водной суспензии монодисперсного латекса диаметром 0,088 мкм при разной концентрации электролита NaCl (характеристики кривых указаны в табл. 2)

Экспериментальные данные для полистиролового латекса при разных концентрациях HCl [9] интерпретированы нами с помощью обобщенной модели Кэссона. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1. Отметим, что τ_c резко уменьшается при увеличении молярной концентрации электролита, а величина η_c практически не изменяется (при объемной концентрации $\Phi = 0,4$).

Полистироловый латекс в растворе NaCl [10] демонстрирует неньютоновское течение для фракции с наименьшим радиусом частиц (0,044 мкм). Кривые течения в координатах Кэссона показаны на рис. 2. Характеристики для каждой кривой представлены в табл. 2.

Величина коэффициента Кэссона τ_c закономерно снижается с ростом концентрации электролита, коэффициент η_c практически не зависит от концентрации электролита при постоянной объемной концентрации $\Phi = 0,26$. Эти результаты можно объяснить следующим образом. Заряженные частицы

образуют агрегаты (например, дублеты). Расстояние между соседними частицами определяется соотношением между дисперсионными силами притяжения (силами Ван-дер-Ваальса) и силами электростатического отталкивания. Дублеты двигаются как единое целое, производя дополнительную диссипацию энергии. Добавка электролита уменьшает электростатическое отталкивание, расстояние между частицами в агрегате уменьшается, что приводит к уменьшению диссипации энергии на агрегате (величина τ_c уменьшается). В рамках обобщенной модели Кэссона это соответствует уменьшению осевого отношения J_f модельного цилиндра.

Коэффициент вязкости η_c относится к течению отдельных частиц в условиях полного разрушения агрегатов. Он связан с концентрацией Φ и коэффициентами k и A^* , которые характеризуют гидродинамическое взаимодействие между соседними частицами. Поскольку коэффициент η_c не зависит от концентрации электролита, то можно предположить, что добавление электролита в водную суспензию практически не влияет на гидродинамическое взаимодействие частиц.

Монодисперсные латексы в органической жидкости

Экспериментальные данные для полимерных монодисперсных латексов, диспергированных в органические жидкости, представлены в работах [6, 7]. В такой суспензии степень электролитической диссоциации поверхностных групп существенно уменьшается, подавляются кулоновские силы отталкивания. В [6, 7] были определены вязкости суспензий сферических частиц полистирола для различных монодисперсных систем в слабополярных органических жидкостях (бензиловый спирт и μ -крезол с вязкостью соответственно 0,00489 и 0,01738 Па·с при 30°C). Эти данные интерпретировались с по-

Т а б л и ц а 2

Зависимость коэффициентов уравнения течения от концентрации электролита

Система	Номер кривой течения	Ионная сила, моль Na ⁺ /литр	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
Монодисперсный латекс полистирола в растворе электролита NaCl $\Phi = 0,26$; $r_p = 0,044$ мкм.	1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,54	0,042	20
	2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,13	0,042	32
	3	$5 \cdot 10^{-3}$	1,96	0,041	40
	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,86	0,045	28
	5	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,14	0,042	45
	6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,040	12

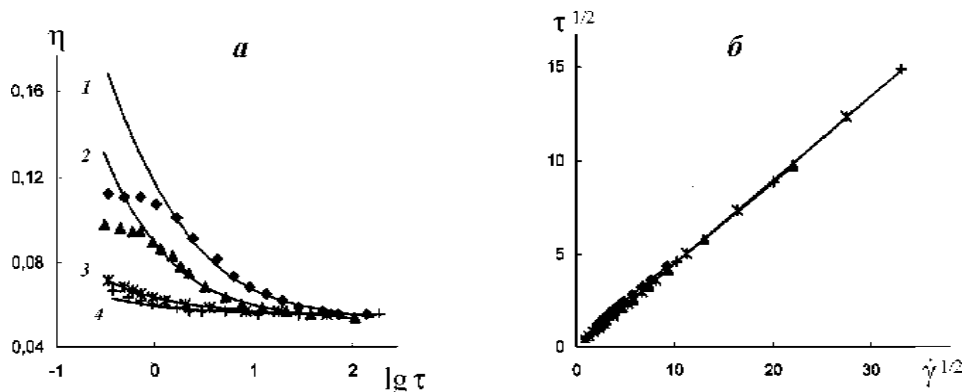


Рис. 3. Реологические характеристики монодисперсного латекса в бензиловом спирте: *a* – зависимость вязкости от напряжения сдвига (радиусы сферических частиц, мкм: 0,155 (1); 0,22 (2); 0,382 (3) и 0,433 (4) при $\Phi = 0,5$; *b* – кривая течения в координатах Кэссона

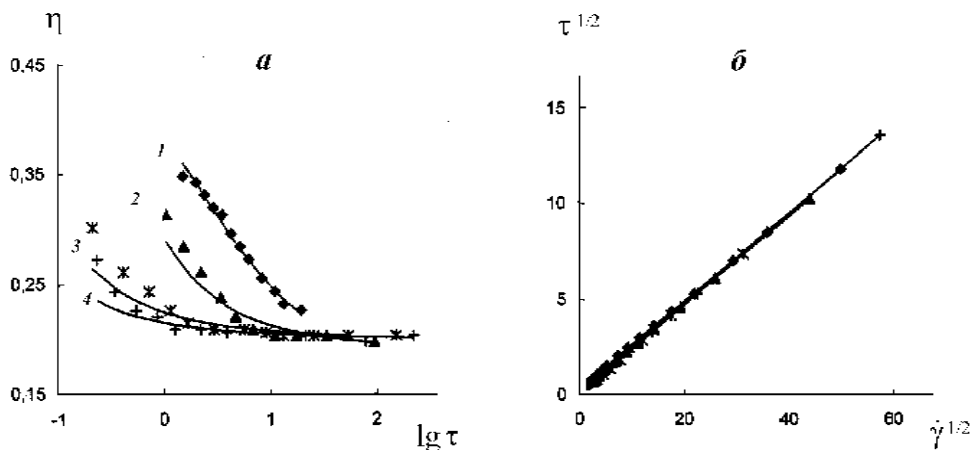


Рис. 4. Реологические характеристики монодисперсного латекса в *m*-крезоле (вязкость *m*-крезола составляет 0,01738 Па·с): *a* – зависимость вязкости от напряжения сдвига (радиусы сферических частиц, мкм: 0,155 (1); 0,22 (2); 0,382 (3) и 0,433 (4) при $\Phi = 0,5$; *b* – кривая течения в координатах Кэссона

мощью уравнения Кригера–Догерти в рамках модели твердых сфер.

В настоящей работе проанализированы экспериментальные данные [6, 7] в рамках обобщенной модели Кэссона. Для суспензии в бензиловом спирте в координатах Кэссона (рис. 3, *a*) хорошо видны “прямые” в области высоких скоростей сдвига (от 3500 с^{-1} до 100 с^{-1}). Ниже 100 с^{-1} течение переходит в ньютоновское для систем с малыми размерами частиц. Эти данные представлены также на рис. 3, *b* в координатах $(\eta - \lg \tau)$ для сравнения с оригинальным графиком в работе [7]. Интервал аппроксимации по уравнению Кэссона не затрагивает область низких скоростей сдвига.

Результаты аналогичного анализа течения суспензии в *m*-крезоле представлены на рис. 4 и в табл. 3. Величина вязкости η незначительно превышает теоретические значения при $\tau < 1 \text{ Па}$. Такое поведение

можно объяснить тем, что при низкой скорости сдвига суспензия еще не достигла равновесного состояния, в ней преобладают крупные агрегаты. При достаточно высокой скорости сдвига система успевает за время измерения подойти к состоянию равновесия, и уравнение Кэссона становится справедливым.

С уменьшением радиуса частиц коэффициент η_c незначительно уменьшается, а величина предельного напряжения τ_c резко увеличивается (табл. 1, 3). Первое можно объяснить слабым изменением гидродинамического взаимодействия между частицами при изменении их радиуса. Второе – увеличением числа частиц в агрегате при уменьшении радиуса, но при постоянной объемной концентрации ($\Phi = 0,5$). Увеличение размеров агрегата соответствует увеличению осевого отношения модельного цилиндра в обобщенной модели Кэссона, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Реологические параметры монодисперсного полистиролового латекса в μ -крезоле при $\Phi = 0,5$ для сфер разного радиуса при скоростях 25 и 900 с^{-1} (значения $J_f(25)$, $J_f(900)$ описывают средние осевые отношения модельных цилиндров)

$r, \text{мкм}$	$\eta_c^{1/2}$	$\tau_c^{1/2}$	χ	$J_f(25)$	$J_f(900)$
0,155	0,396	0,873	2,2	1,86	1,45
0,22	0,434	0,188	0	1,48	1,36
0,382	0,447	0,055	0	1,38	1,34
0,433	0,447	0,035	0	1,36	1,34

Модифицированная модель твердых сфер Баскела

В работе [11] описаны сферические частицы, взаимодействующие с помощью парного потенциала отталкивания. Они имеют эффективный диаметр столкновений, уменьшающийся с увеличением скорости сдвига. Вязкость такой системы равна вязкости эквивалентной системы твердых сфер с тем же эффективным диаметром и при той же численной концентрации. Уменьшение эффективного объема дисперсной фазы, по мнению Баскэла [11], приводит к уменьшению вязкости суспензии.

Развивая модель твердых сфер Кригера–Догерти, Баскэл [11] предложил четырехпараметрическое уравнение для течения стерически стабилизированного акрилового латекса в воде:

$$\eta_R = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + (\alpha_0 \tau)^m},$$

где $\eta_R = \eta/\eta_0$, $\eta_0 = 0,001$, $\eta_\infty = 78$, $\eta(0) = 1,35 \times 10^5$, $\alpha_0 = 28$, $m = 2,7$.

Экспериментальные результаты для частиц радиусом 58 нм и теоретические кривые представлены на рис. 5 в координатных осях, которые ранее использованы в работе [11]. Сплошная кривая построена нами по обобщенному уравнению Кэссона, штриховая – по уравнению Баскэла. На рис. 5, б экспериментальные результаты представлены в координатах Кэссона, кривая соответствует обобщенному уравнению Кэссона ($\tau_c^{1/2} = 1,6$; $\eta_c^{1/2} = 0,25$; $\chi = 0,11$). Хорошо видно, что при скорости

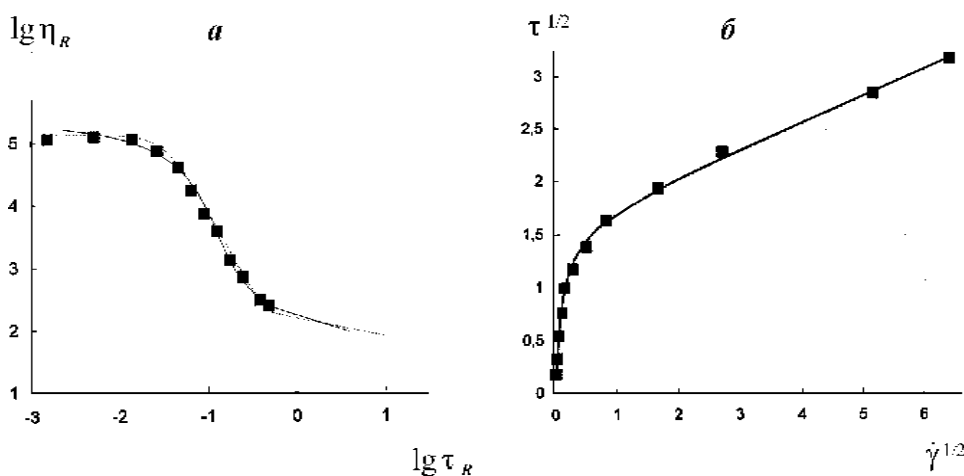


Рис. 5. Реологические характеристики водного раствора акрилового латекса, стабилизированного стерически с помощью полиэтиленгликоля, с радиусом 58 нм при температуре 293 К: а – зависимость относительной вязкости $\lg \eta_R$ от приведенного напряжения сдвига $\lg \tau_R$, где $\tau_R = \tau r^3 / kT$; сплошная линия построена по обобщенному уравнению Кэссона, штриховая – по уравнению Баскэла; б – кривая течения в координатах Кэссона, построенная по обобщенному уравнению Кэссона ($\tau^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$; $\dot{\gamma}^{1/2}$, $\text{с}^{-1/2}$)

сдвига меньше $0,5 \text{ с}^{-1}$ эффективная вязкость постоянна, а соответствующий участок кривой течения можно описать прямой, проходящей через начало координат. Этот участок ньютоновского течения

нельзя описать вышеприведенной формулой (а также обобщенным уравнением Кэссона), поскольку эти формулы демонстрируют переход к ньютоновскому течению только в предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tadros Th.F.* // *Colloids Surf. A.* 1986. **18**. P. 137.
2. *Potavin A.A., Uriev N.B.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. **142**. P. 385.
3. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 393.
4. *Hoffman R.L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. **46**. P. 491.
5. *Krieger I.M., Choi G.N.* Proc. 4th Int. Congress on Rheology. Mexico, 1984. **2**. P. 641.
6. *Krieger I.M.* *Rheology of Polymer Colloids* / Ed. R. Buscall, T. Corner, J. Stageman. N.-Y., 1985. Chap. 6. P. 219.
7. *Krieger I.M.* // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1972. **3**. P. 111.
8. *Goodwin J.W.* *Colloidal Dispersions*. L., 1982. P. 165.
9. *Krieger I.M., Eguiluz M.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1976. **20**. P. 29.
10. *Schaller E.J., Humphrey A.E.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. **22**. P. 573.
11. *Buscall R.* // *Colloids Surf., A.* 1994. **83**. P. 33.

Поступила в редакцию 05.09.05

RHEOLOGY OF DISPERSION SYSTEMS WITH CHARGED PARTICLES

Ye.A. Kirsanov, Yu.N. Timoshin, N.V. Novosyolova, V.N. Matveyenko

(*Division of Colloid Chemistry*)

The new rheological model was applied to description of the flow of concentration suspension of charged particles in electrolyte solutions and also in inorganic liquids.