

Вплив частинок на реологічні властивості суспензії

Додавання частинок в рідину змінює її оптичні та фізичні властивості, наприклад, колір, густину або в'язко-пружну поведінку. Такі розчинники, як вода або ацетон, як правило, є ідеально в'язкими рідинами, а рідкі речовини, що містять частинки, демонструють більш складну реологічну поведінку. Якщо частинки повністю розчиняються у розчиннику, то такий продукт називають розчином. Частинки розпадаються на молекули або йони (<1 нм). У випадку, коли частинки не можуть повністю розчинитись у розчиннику, кінцевий продукт є двофазною (або мультифазною) сумішшю, яка називається суспензією, якщо частинки є більшими ніж 1 мкм, або називається колоїдом, якщо розмір частинок становить від 1 нм до 1 мкм.

У великій кількості різноманітних рідких продуктів, таких як фарби, чорнила, напої, ліки, бетон або гелі для душу, використовують різні типи частинок для досягнення бажаної поведінки речовини, або для регулювання технологічних властивостей. Низька концентрація частинок (надалі "дисперсної фази") зазвичай викликає псевдопластичну поведінку, тоді як висока концентрація частинок може спричинити дилатантну поведінку зразка. Проте в'язко-пружна поведінка речовин залежить не тільки від концентрації частинок, але і від їх форми та розмірів. У більшості суспензій частинки мають різні розміри, що можна гарно описати за допомогою кривої розподілу частинок за розмірами (РЧР). Крім того, поверхневий електричний заряд частинок (зета-потенціал) впливає на реологічну поведінку суспензії. Дана стаття має на меті розповісти про такі поняття як: концентрація частинок, форма частинок, розподіл частинок за розміром та поверхневий заряд частинок, а також про загальні методи вимірювання цих властивостей.

Частинки – диспергована (дисперсна) фаза в суспензії

Частинки, які містяться у рідині, зашкоджують їй текти, а отже, підвищують опір течії, тобто в'язкість. Проста модель описує підвищення в'язкості, коли потік рідини проходить навколо сфери, що репрезентує дуже низьку концентрацію частинок, й збільшена результуюча в'язкість просто підраховується, виходячи з в'язкості розчинника та об'ємної частки дисперсної фази (мал. 1, Рівняння 1, Einstein 1906, 1911). Формула була модифікована та адаптована Batchelor (1977) для декількох сфер одного і того ж розміру, ("монодисперсної" фази), коли максимальний вміст дисперсної фази варіюється від 0,15 до 0,2 (рівняння 2),

Де η – в'язкість суспензії,

η_0 – в'язкість розчинника, а

φ – дисперсна фаза в суспензії.

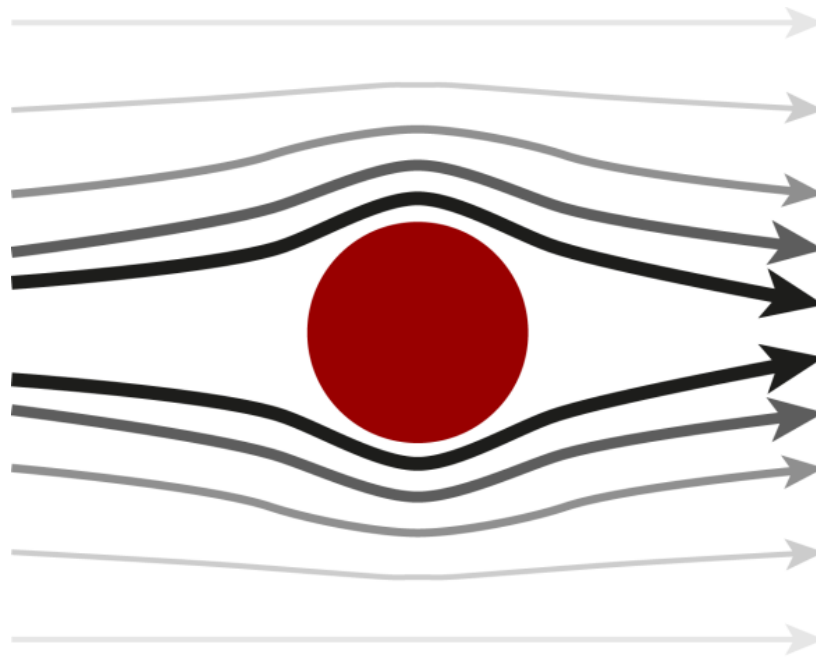


Рисунок 1. Потік навколо єдиної сфери в суспензії.

Рівняння 1: $\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi)$

Рівняння 2: $\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi + 6.2\varphi^2)$

Суспензії з великим вмістом дисперсної фази можна описати за допомогою моделі Крейга-Догерті (Krieger&Dougherty, 1959, рівняння 3), що працює за низьких та високих швидкостей зсуву. У цій моделі вводять два додаткових вхідних параметри: φ_{max} - це максимальне значення вмісту дисперсної фази, при якій суспензія ще може текти, й характеристична в'язкість $[\eta]$, яка характеризує форму частинок (2,5 для сфер).

Рівняння 3: $\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-[\eta] \cdot \varphi_{max}}$

Гратки:	кубічна $\Phi = 0.52$	об'ємноцентрована кубічна $\Phi = 0.68$	гексагональне щільне пакування $\Phi = 0.74$	гранецентрована кубічна $\Phi = 0.74$
вигляд збоку				
вигляд зверху				

Рисунок 2. Різні пакування сфер зумовлює різний максимальний об'єм, який займає дисперсна фаза.

Припускаючи, що частинки мають сферичну форму, теоретична максимальна щільність пакування може становити від 0,52 до 0,74, залежно від виду пакування сфер (рис. 2). Добре відомо, що для випадкового щільного пакування сфер значення щільності пакування становить близько 0,64 (Scott&Kilgour 1969).

При низькій концентрації дисперсної фази в'язкість суспензії збільшується. Проте, значної взаємодії частинок між собою не спостерігається, а поведінку потоку суспензії все ще можна описати як поведінку потоку Ньютонівської рідини. Зі зростанням вмісту дисперсної фази зростає ймовірність зіткнення частинок. Вони починають перешкоджати один одному, виникає потреба докласти більше зсувної сили, щоб компенсувати тертя, яке виникає між частинками при зіткненні (рис. 3). Коли вміст дисперсної фази досягає значення Φ_{\max} , взаємодія між частинками стає суттєвою, й значення сили, яку необхідно докласти для компенсації цих ефектів, стає більшим за значення напруги зсуву, необхідної для деформації розчинника.

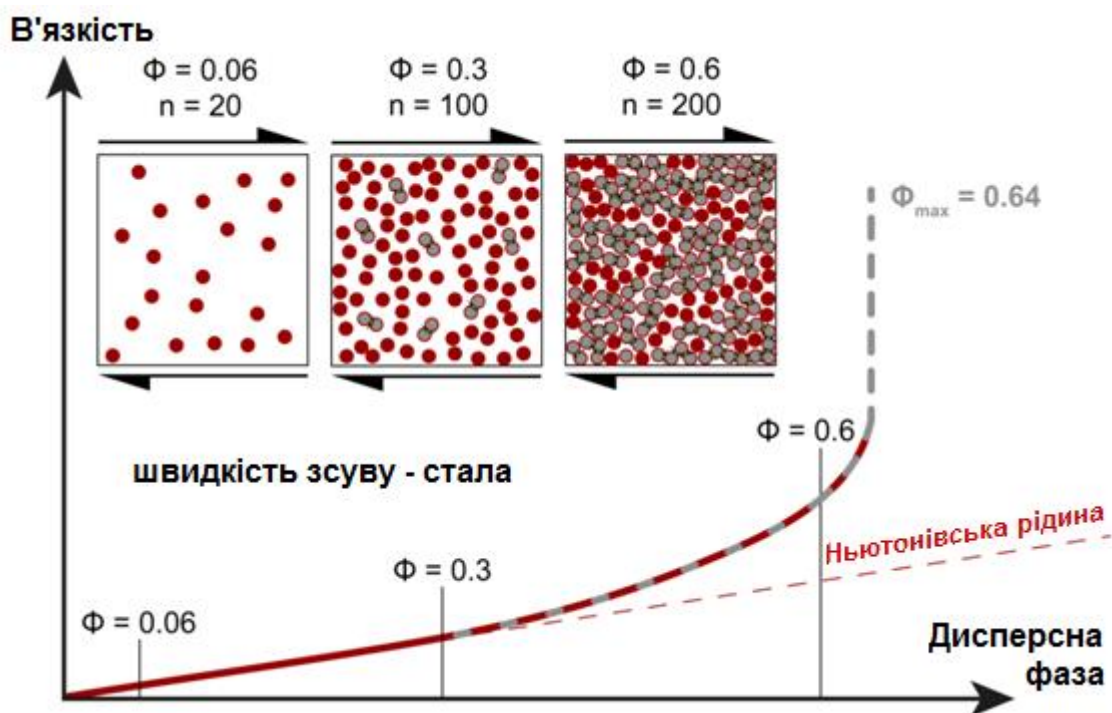


Рисунок 3. Залежність в'язкості суспензії, де частинками виступають сфери, від кількості дисперсної фази при сталій швидкості зсуву та розмірах сфер.

Реологічна поведінка суспензії залежить від швидкості зсуву, тобто суспензія веде себе як неньютонівська рідина. Наприклад, псевдопластична поведінка суспензії сильно залежить від конкретного зразка, але починається, коли вміст частинок складає від $\phi = 0,1$ до $\phi = 0,5$ (Sticel&Powell 2005). Крім того, при більших швидкостях зсуву частинки утворюють кластери, відбувається перешкоджання їх руху, що призводить додилатантної поведінки зразка (рис. 4). Перехід від псевдопластичної до дилатантної поведінки залежить від конкретного зразка, на нього впливають такі фактори, як розмір частинок (їх розподіл за розміром) і форма частинок.

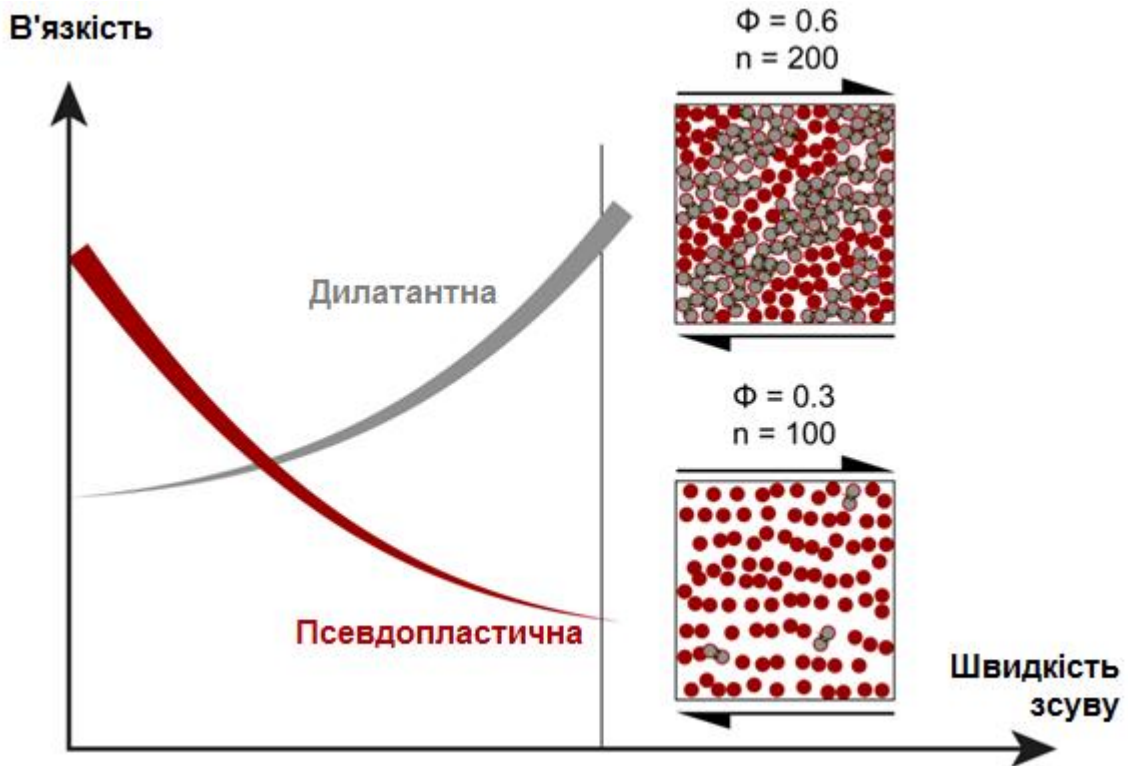


Рисунок 4. Псевдопластична та дилатантна поведінка зразка визначається кількістю дисперсної фази в суспензії, де частинками виступають сфери.

Розмір частинок та розподіл частинок за розміром

Для заданої кількості дисперсної фази менший розмір частинок призводить до більшої їх кількості в заданому об'ємі (рис. 5). Тому сумарна площа поверхні малих частинок може бути на декілька порядків більшою, ніж у великих. Дуже малі частинки рухаються подібно до броунівських, коли намагаються протидіяти докладеній силі зсуву (Perrin, 1910). Тому поверхневий заряд, адсорбція та гідратація можуть сильно вплинути на ефективний гідродинамічний розмір частинок, особливо, коли вони мають малі розміри.

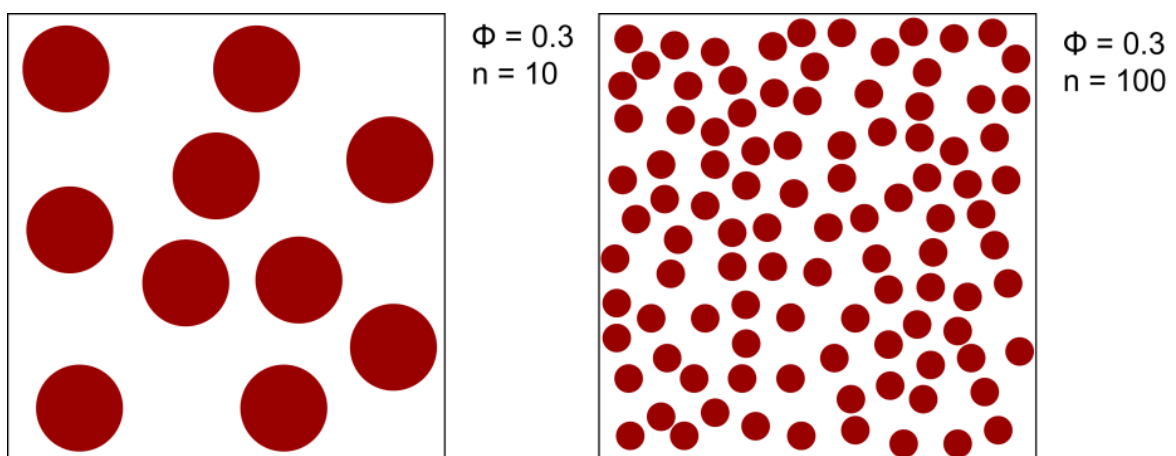


Рисунок 5. Різний розмір сфер призводить до різної сумарної площі поверхні частинок при однаковій кількості дисперсної фази.

Ми вже показали, що при певному значенні вмісту дисперсної фази, коли взаємодія частинок між собою стає суттєвою, спостерігається псевдопластична поведінка. Різниця у в'язкості між малими та великими частинками зменшується при збільшенні швидкості

зсуву, оскільки частинки переважно перерозподіляються у напрямку потоку (рис. 6). Проте, для більшості існуючих суспензій розмір частинок в них не є однаковим і його краще описувати за допомогою кривих розподілу частинок за розміром (РЧР, рис. 7). Максимальна щільність пакування, а отже, і максимальне значення вмісту дисперсної фази, досягається, коли частинки в дисперсії мають різний розмір (полідисперсність), оскільки вільний простір можна заповнити більш ефективно.

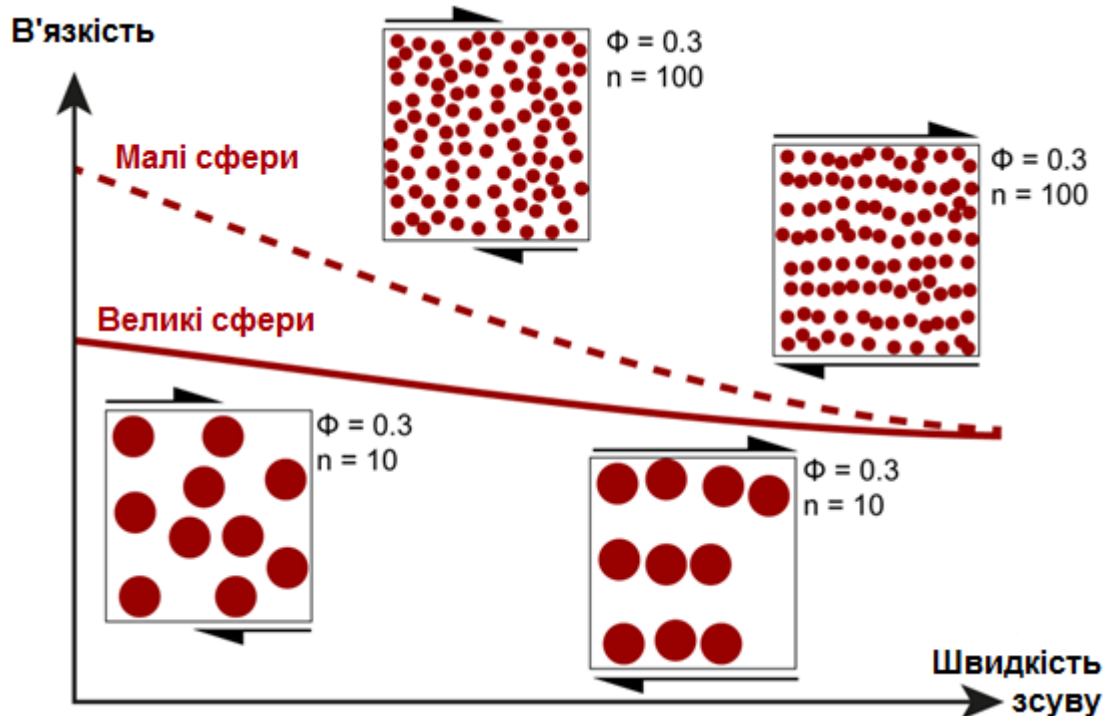


Рисунок 6. Залежність в'язкості від швидкості зсуву для зразків з малими та великими сферами, коли кількість дисперсної фази є однаковою. Обидва зразка показують псевдопластичну поведінку, але вона виражена краще у зразка з малими сферами.

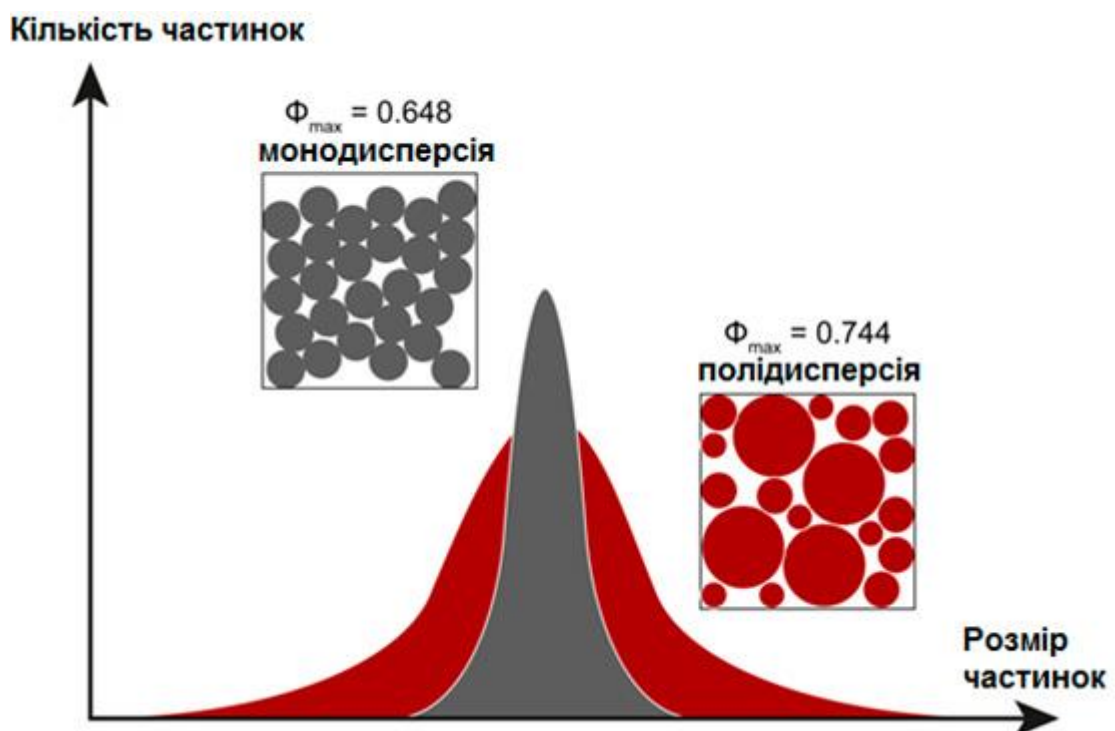
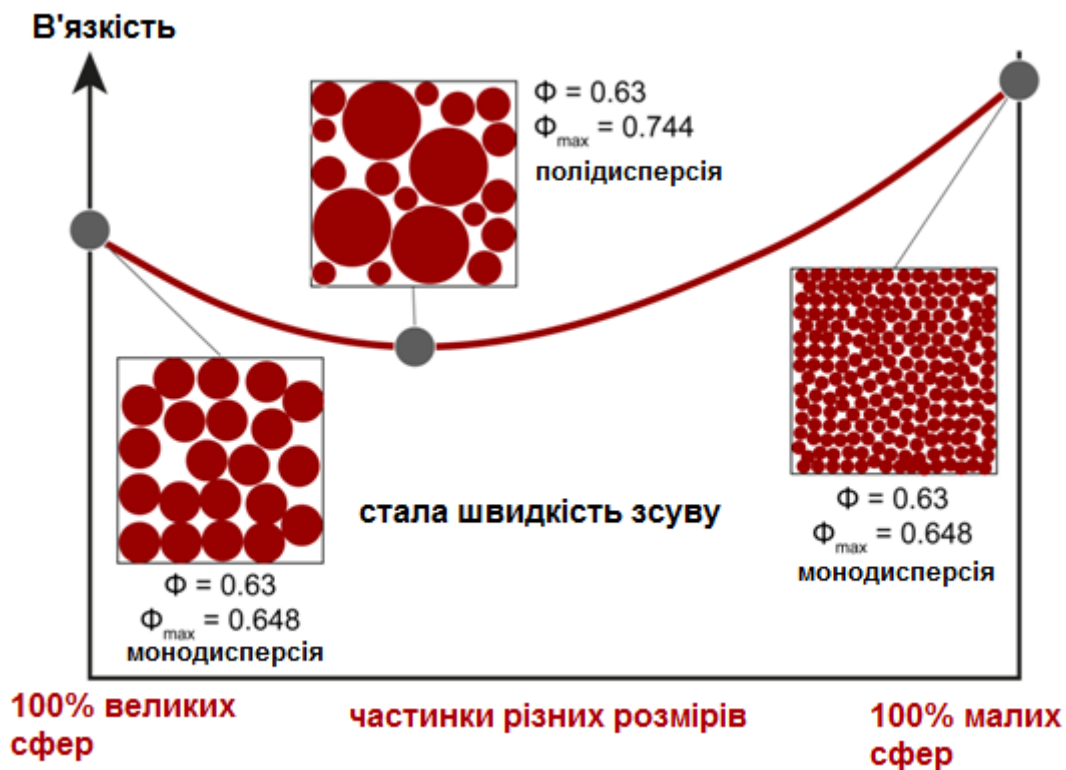


Рисунок 7. Вплив розподілу частинок за розміром на максимальну щільність пакування для сфер. Полідисперсні суспензії мають вищу максимальну щільність пакування Φ_{\max} у порівнянні з монодисперсними суспензіями.

З точки зору рівняння Крігера-Догерті (рівняння 3) при збільшенні ϕ_{\max} (яке може перевищувати 0,74), зменшується в'язкість для заданої концентрації частинок. Чим ширше крива розподілу частинок за розмірами (РЧР), тим більш позитивний вплив це справляє на щільність пакування (рис. 7). Ми вже дізналися, що суспензія з меншими частинками буде мати вищу в'язкість при тій самій дисперсній фазі та сталій швидкості зсуву. Якщо тепер ми порівняємо в'язкість двох монодисперсних та полідисперсної суспензій, то найменша в'язкість буде притаманна саме полідисперсній суміші (рис. 8). Проте, такі полідисперсні суспензії можуть мати високу границю плинності (Ancey&Jorrot, 2001), а для колоїдних суспензій з бімодальними розподілами частинок за розмірами, менші частинки можуть поводитися як мастила (Ancey, 2001).



Малюнок 8. При постійній дисперсній фазі та швидкості зсуву малі сфери мають більше значення в'язкості у порівнянні з великими сферами (порівняйте з рис. 6). Полідисперсні суспензії мають більшу Φ_{\max} . Коли вміст дисперсної фази є постійним (тут 0,63), ϕ/ϕ_{\max} зменшується і призводить до мінімуму в'язкості полідисперсних суспензій.

Властивості форми та поверхні частинок

До цього часу ми розглядали ідеалізовані сферичні частинки. Очевидно, частинки часто мають нерівномірну опуклість або не сферичну форму (видовження). Характеристична в'язкість $[\eta]$ описує форму частинок. Наприклад, сферичній формі частинок відповідає значення 2,5, еліпсоїдам з співвідношенням сторін 5:1, 10:1, 50:1 відповідає значення 2,94, 3,43, 7,00 (рис. 9а). Для співвідношення сторін (R) від 1:1 до 20:1 характеристична в'язкість може бути описана наступною формулою (Brenner, 1974, Pabstetal., 2006, рівняння 4):

Рівняння 4: $[\eta] = 2.5 + 0.123(R - 1)^{0.925}$

Неоднорідність поверхні частинок призводять до більшої в'язкості з двох причин: відхилення ліній потоку розчинника, що обтікає частинки, сильніше, ніж у сфер (рис. 9b); збільшення площі поверхні окремої частинки збільшує ймовірність взаємодії цієї частинки з іншими (рис. 9c). Ефект збільшення в'язкості є тим сильнішим, чим вища концентрація та швидкість зсуву частинок.

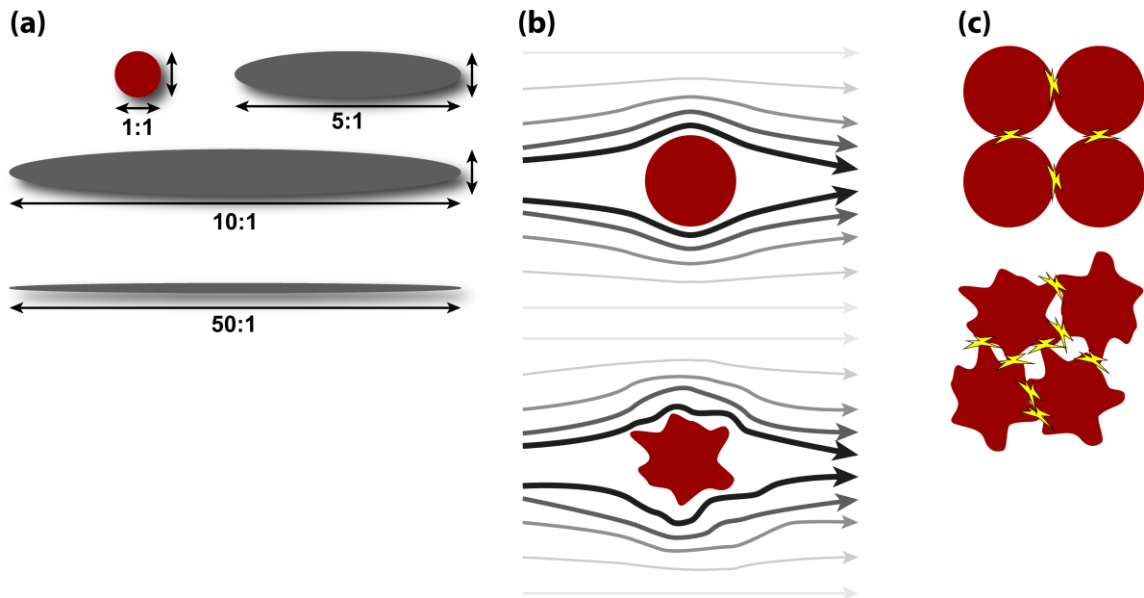


Рисунок 9. а) співвідношення сторін еліпсоїдів; б) лінії потоку навколо сфер та лінії потоку навколо частинок, які мають неправильну форму; (с) взаємодія частинок, які мають форму сфери та частинок, які мають неправильну форму. Частинки, які мають неправильну форму, мають більше контактних точок і, таким чином, досягається сильніше тертя між частинками.

Якщо ми тепер порівняємо залежність в'язкості від швидкості зсуву сфер і витягнутих частинок, то побачимо, що сфери демонструють псевдопластичну поведінку за рахунок того, що взаємодія між частинками стає менш вираженою при високих значеннях швидкості зсуву. Більша поверхня витягнутих частинок призводить до більшої в'язкості за низьких значень швидкості зсуву в порівнянні зі сферами. Проте несферичні частинки мають можливість змінювати свою орієнтацію у напрямку потоку. В стані спокою вони орієнтовані довільно, але орієнтуються у напрямку потоку при появі зсуву. При збільшенні швидкості зсуву це призводить до меншої в'язкості в порівнянні зі сферами, тому що характеристична в'язкість є нижчою внаслідок більшої максимальної щільності пакування ϕ_{\max} (рис. 10).

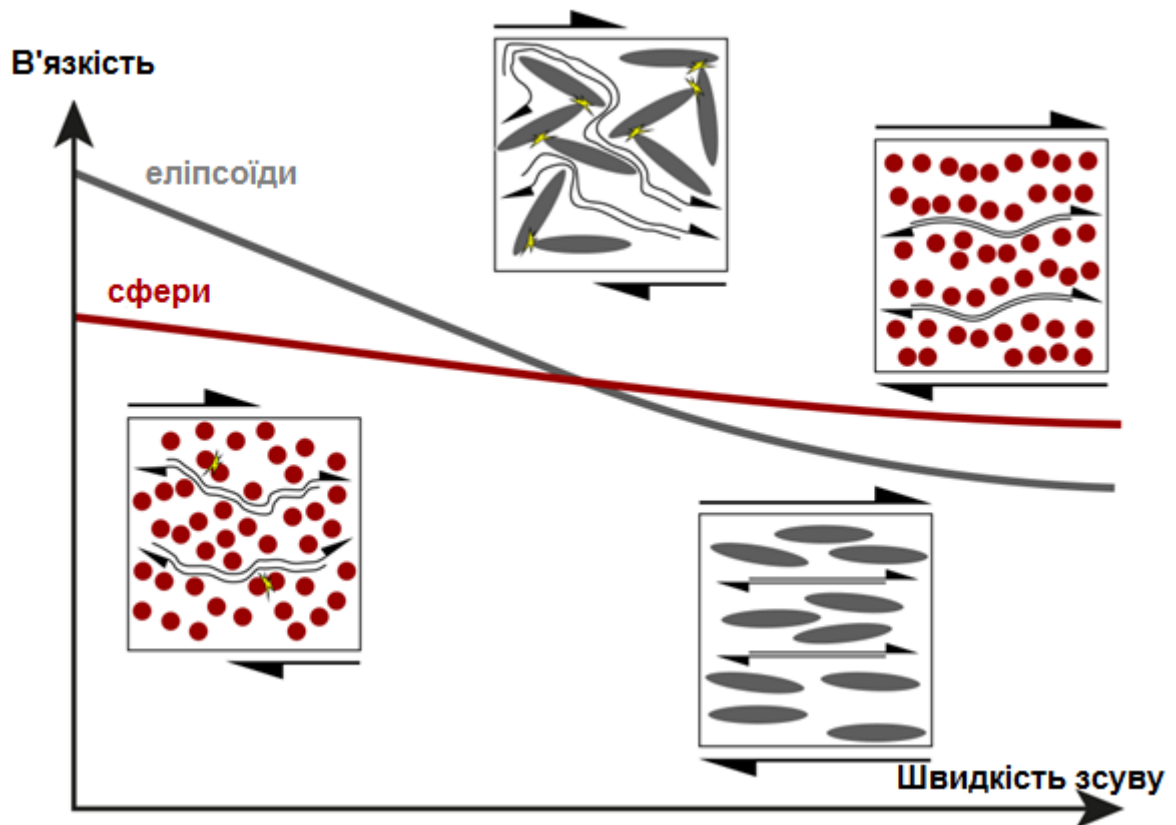


Рисунок 10. Порівняння графіків залежності в'язкості від швидкості зсуву суспензій, частинками в яких виступають сфери та еліпсоїди. Обидва зразки показують псевдопластичну поведінку, проте суспензія з еліпсоїдами має більшу в'язкість при низьких швидкостях зсуву, а суспензія зі сферами – при високих.

Електричний заряд частинок

В залежності від призначення суспензії, використовується велика кількість різноманітних речовин, як для розчинників, так і для частинок, в тому числі такі, які мають електричний заряд. Електростатичні сили, які спричиняють притягування або відштовхування між частинками в суспензії, описуються електрокінетичним потенціалом (зета-потенціалом). Частинки, які мають позитивний або негативний поверхневий заряд, притягують молекули або йони з негативним, або позитивним зарядом, відповідно, покривають поверхню (рис. 11) і в результаті, утворюють частинку з ненульовим поверхневим потенціалом.

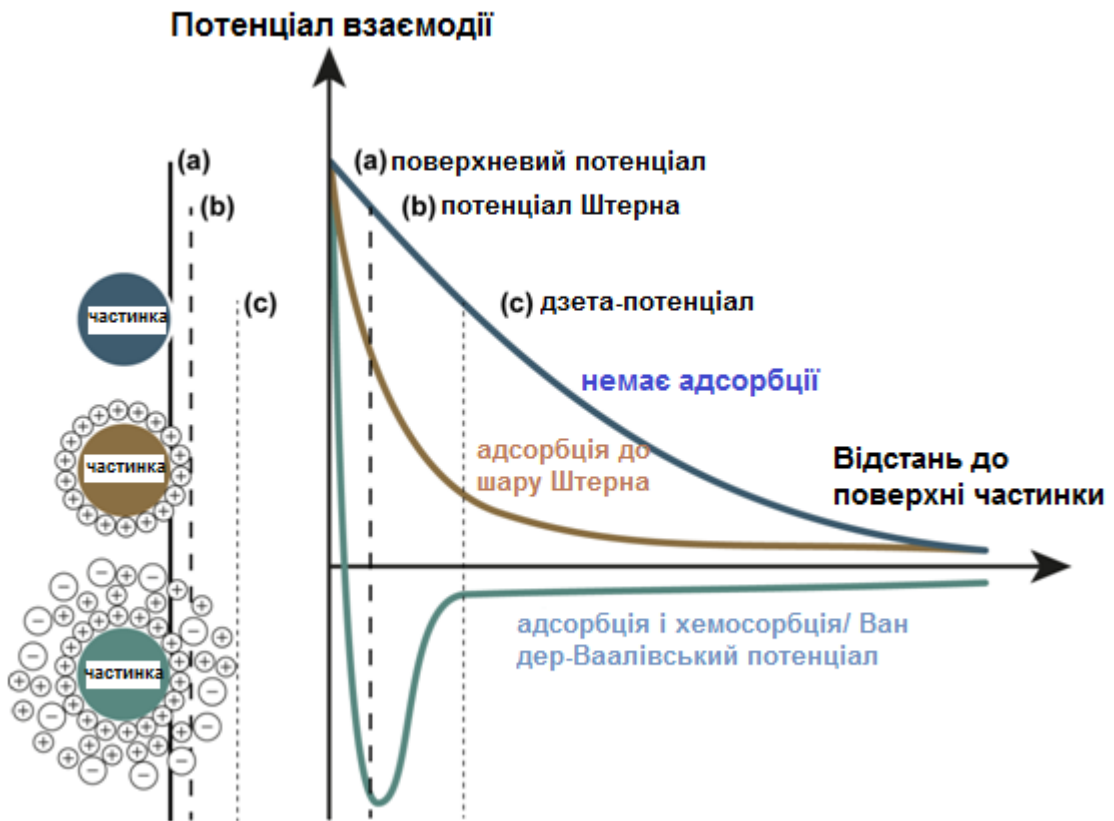


Рисунок 11. Різні типи взаємодій частинок з розчинником для частинок з негативним поверхневим зарядом: а) відсутня адсорбція (зета-потенціал є позитивним, має високе значення); б) наявна адсорбція та утворення шару Штерна (зета-потенціал є позитивним, має низьке значення); в) утворення шару Штерна та хемосорбції (низький негативний зета-потенціал)

Цей електричний потенціал впливає на взаємодію частинок з розчинником та між собою. Якщо поверхневий заряд високий, відштовхування між частинками домінує над ван-дер-ваальсівським притяганням (рис. 12а), а енергетичний бар'єр запобігає зближенню частинок. В той самий час, частинки з майже нульовим поверхневим зарядом відштовхуються слабкіше, а енергетичний мінімум, максимальне значення якого знаходиться на певній відстані між частинками, полегшує їх упорядковане розташування (рис. 12б).

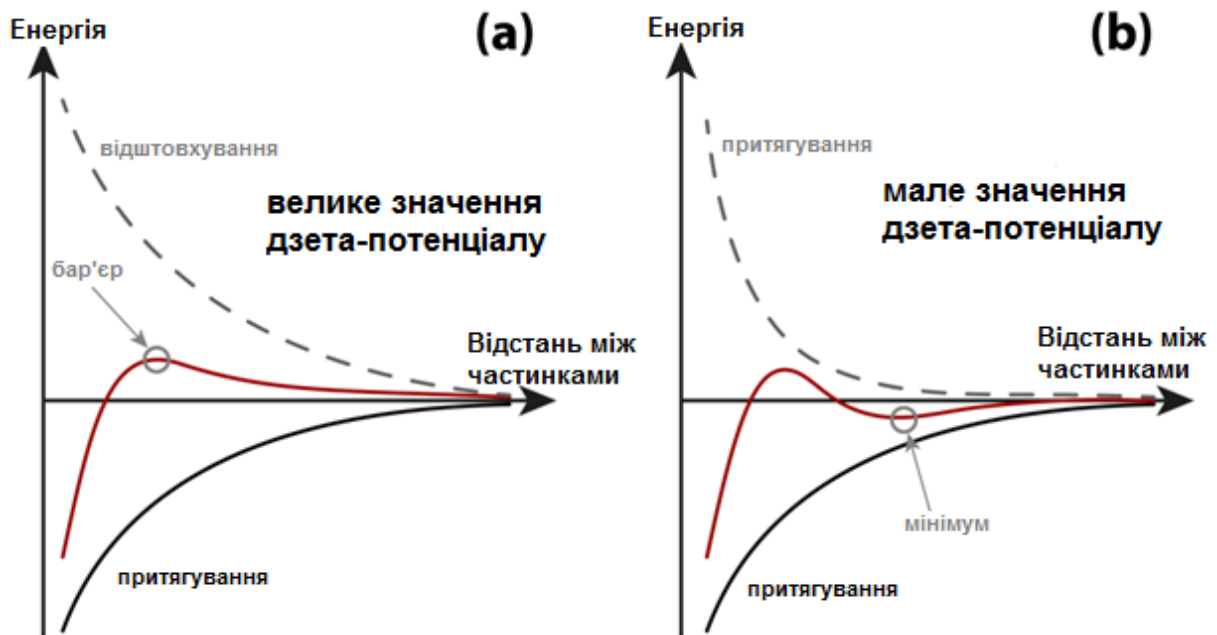
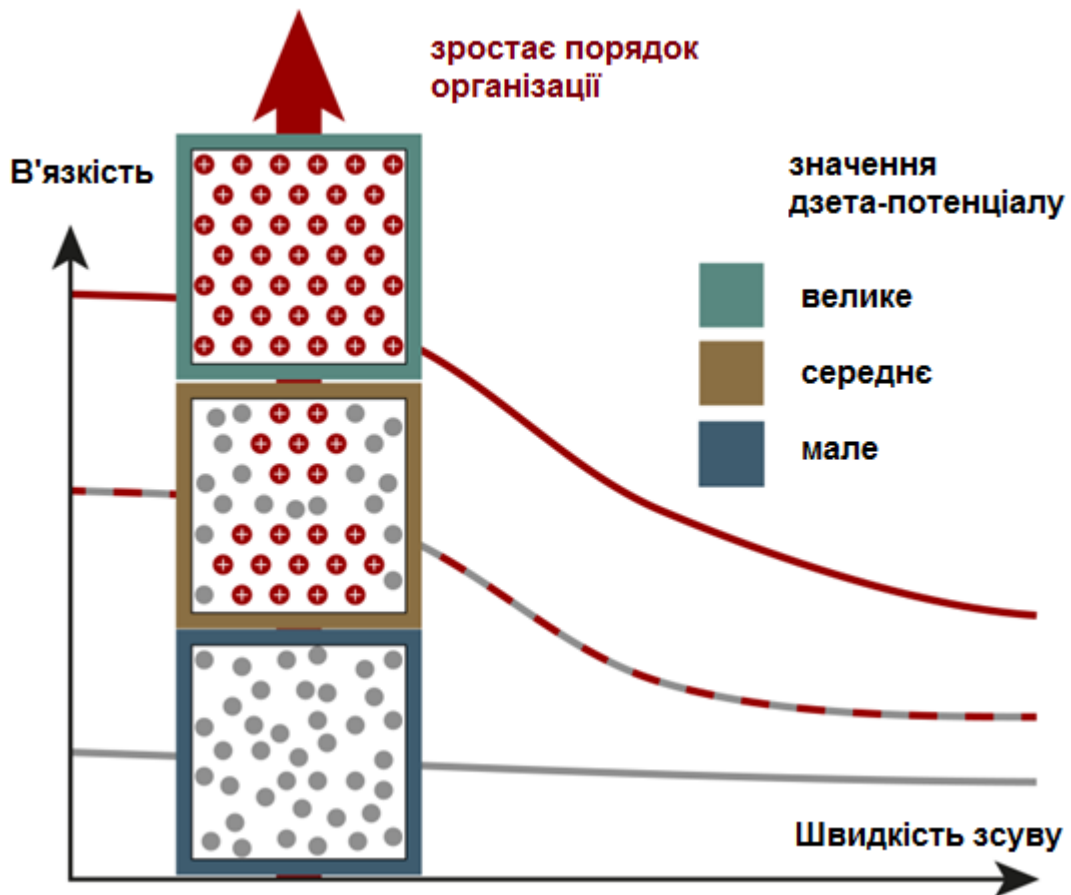


Рисунок 12. Графік зміни взаємодії між частинками в залежності від відстані між частинками: а) при високому значенні зета-потенціалу відштовхування зростає зі зменшенням відстані між частинками до максимуму, який є енергетичним бар'єром; б) при низькому значенні зета-потенціалу агломерації частинок сприяє енергетичний мінімум, що має своє максимальне значення на порівняно невеликій відстані між частинками.

Внаслідок цього у зразку з низьким зета-потенціалом переважають скупчення або ж флокуляція частинок, тоді як при високих значеннях зета-потенціалу частинки відштовхуються одна від одної та ефективно уникають агломерації. Однак, щоб зрозуміти реологічну поведінку суспензій, нам додатково потрібно враховувати розмір частинок та дисперсну фазу.

Дисперсії з малими частинками (<1 мкм) особливо чутливі до змін зета-потенціалу, оскільки індуковане відштовхування частинок і збільшення гідродинамічного об'єму (Maranzano&Wagner, 2001, рис.13) збільшує в'язкість, особливо при низьких швидкостях зсуву. Це можливо тільки тому, що сили тяжіння будуть слабо впливати на такі малі та легкі частинки, в той час, як саме броунівський рух буде домінувати. Суспензії з малим вмістом дисперсної фази будуть мати «плато» (горизонтальну лінію) на графіку залежності в'язкості від швидкості зсуву.



Риунок. 13. Графік залежності в'язкості від швидкості зсуву, при великому, середньому та малому зета-потенціалі суспензії зі сферами, при сталій дисперсній фазі. Плато в'язкості за нульової швидкості зсуву збільшується із зростанням зета-потенціалу.

В той самий час, для більших частинок ефект седиментації, як правило, є сильнішим і разом з зета-потенціалом контролюватиме поведінку агломерації. При низькому зета-потенціалі частинки злипаються, неухильно збільшуючи розмір агломерату, доки, нарешті, гравітація спричинить седиментацію. Така агломерація може сприяти появі границі плинності, якщо дисперсна фаза має достатньо великий вміст і частинки здатні утворити просторову сітку. Зверніть увагу на відміну поведінки при високих швидкостях зсуву, коли зразок може набувати дилатантної поведінки, оскільки міжчастинкове відштовхування спричиняє більшу в'язкість зразків з високим зета-потенціалом (рис. 14).

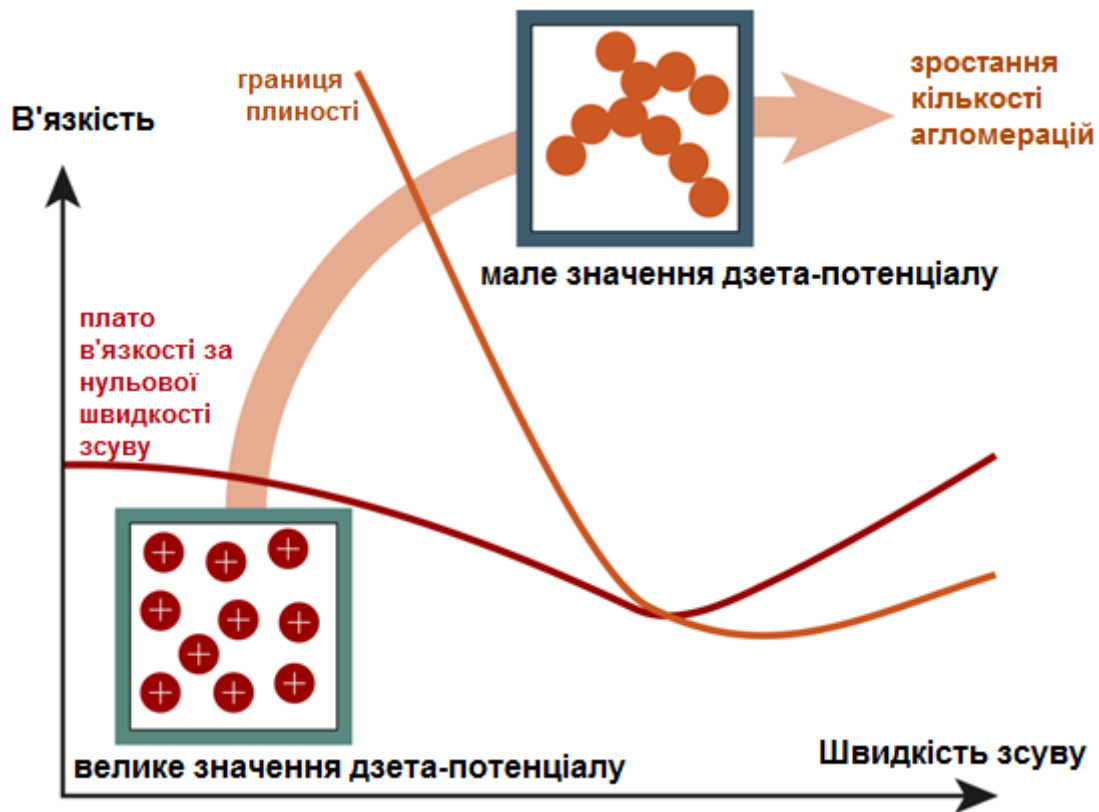


Рисунок 14. Коли частинки великі (або мають велику концентрацію дисперсної фази), малий зета-потенціал може призвести до злипання частинок та появи границі плинності (приклад з Maranzano & Wagner 2001).

Методи опису суспензій

Фізичні властивості суспензії та розчинника, такі як в'язкість та границя плинності, можуть бути виміряні віскозиметрами або реометрами в обертальних чи коливальних тестах. Характеристика дисперсної фази, вимагає інформації щодо розміру частинок, розподілу частинок за розміром (РЧР) та форми частинок. Для отримання інформації про ці властивості, необхідно скористатись додатковими методами дослідження, такими як динамічне розсіювання світла або лазерна дифракція (для визначення розміру частинок і РЧР) та фотографіями з високою роздільною здатністю (вивчення форми частинок). Крім того, електрофоретичне розсіювання світла використовується для визначення дзета-потенціалу.

Лазерна дифракція здатна працювати з частинками, які мають розміри в діапазоні від мкм до мм. Принцип вимірювання базується на випромінюванні лазера, спрямованого на зразок і декількох детекторів для реєстрації розсіювання цього випромінювання під різними кутами. Поведінка розсіяного світла залежить від розміру частинок, на яких воно розсіюється: менші частинки розсіюють світло сильніше, ніж великі. Проте, вимірювання ґрунтується на припущенні, що досліджувані частинки є сферичним, при цьому має бути інформація, як про оптичні властивості розчинника, так і про частинки.

Динамічне розсіювання світла дозволяє вимірювати розмір частинок до нм. Принцип вимірювання базується на короткочасних флуктуаціях інтенсивності, спричинених броунівським рухом, бо швидкість частинок корелює з їх розміром.

При електрофоретичному розсіюванні світла до зразка приєднується два електроди, таким чином, він знаходиться в електричному полі. Заряджені частинки рухатимуться до позитивного або негативного електроду в залежності від їх заряду, швидкість частинок вимірюється за допомогою лазерного доплерівського методу, тобто як зміщення частоти або, як фазовий зсув. З отриманих значень можна обрахувати розподіл зета-потенціалу або в усереднений зета-потенціал, відповідно.

Автоматичне фотографування дозволяє визначати форму і розмір частинок, якщо вони мають діаметр не менше 1 мкм. Виконується декілька тисяч фотографій для забезпечення статистично допустимих значень похибки. Цей метод є особливо корисним, якщо частинки демонструють сильне відхилення від сферичної форми. Ці методи можуть використовуватися, як для сухих, так і для вологих зразків за винятком динамічного розсіювання світла (який застосовується тільки для вологих зразків).

Підсумки

Багато рідких продуктів містять певну кількість частинок й інформація про в'язко-пружну поведінку цих суспензій має дуже важливе значення для широкого кола завдань різних галузей промисловості, вивчення природничих процесів та біології. Дисперсна фаза, форма, розмір (розподіл за розміром) та поверхневий заряд частинок впливають на реологічну поведінку суспензії, яка, як правило, є псевдопластичною, але може також поводитися як ньютонівська рідина при низькому вмісті дисперсної фази або як дилатантна речовина, коли вміст дисперсної фази є високим, та при високих швидкостях зсуву. Для всебічного опису фізичної поведінки суспензій необхідно застосовувати комбінацію методів для визначення реологічних властивостей та властивостей частинок.

Посилання

Ancey C (2001) Role of lubricated contacts in concentrated polydisperse suspensions. *Journal of Rheology* 45: 1421–1439. doi: 10.1122/1.1413504

Ancey C, Jorrot H (2001) Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion. *Journal of Rheology* 45: 297–319. doi: 10.1122/1.1343879

- Batchelor KG (1977) The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics* 83: 97–117. doi: 10.1017/S002211207700106
- Brenner H (1974) Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles. *International Journal of Multiphase Flow* 1: 195–341. doi: 10.1016/0301-9322(74)90018-4
- Einstein A (1906) Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 324: 230–247. doi: 10.1002/andp.19063240204
- Einstein A (1911) Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 339: 591–592. doi: 10.1002/andp.19113390313
- Krieger IM, Dougherty TJ (1959) A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology* 3: 137–152. doi: 10.1122/1.548848
- Maranzano BJ, Wagner NJ (2001) The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: Hard-sphere colloidal dispersions. *Journal of Rheology* 45: 1205–1222. doi: 10.1122/1.1392295
- Pabst W, Gregorova E, Berthold C (2006) Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems. *Journal of the European Ceramic Society* 26: 149–160. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.016
- Perrin J (1910) *Brownian movement and molecular reality*. Taylor & Francis, 93 p. ISBN: 9780486174723
- Scott GD, Kilgour DM (1969) The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2: 863. doi: 10.1088/0022-3727/2/6/311
- Stickel JJ, Powell RL (2005) Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annual Review of Fluid Mechanics* 37: 129–149. doi: 10.1146/annurev.fluid.36.050802.122132

Данна стаття є перекладом на українську мову оригінальної [статті](#):

<https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/>

Переклад виконаний Доною ЛАБ УКРАЇНА <http://dlu.com.ua> - ексклюзивного дистриб'ютора продукції Anton Paar GmbH в Україні та Молдові



03028 Україна, м. Київ, вул.

Стратегічне шосе, 16

<http://dlu.com.ua>

Тел: +38 (044) 229-15-31

Факс: +38 (044) 229-15-30 e-

mail: sale@dlu.com.ua