

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.64:532.783

ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАМКАХ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ**Владимир Николаевич Матвеев**¹, **Евгений Александрович Кирсанов**²¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет² Государственный социально-гуманитарный университет**Автор, ответственный за переписку:** Владимир Николаевич Матвеев,
13121946VNM@gmail.com

Аннотация. В рамках структурной реологической модели рассмотрены кривые вязкости, полученные для четырех видов коллоидной дисперсии сферических частиц с разной степенью дисперсности и составом дисперсионной среды. Представлен анализ реологических кривых с использованием трех видов координатных осей. Проведена аппроксимация реологическими уравнениями структурной реологической модели на отдельных интервалах скоростей сдвига. Показано, что в области высоких скоростей сдвига экспериментальные данные успешно описываются обобщенным уравнением течения (агрегаты разрушаются под действием растягивающих гидродинамических сил). При низких скоростях сдвига следует использовать реологическое уравнение, учитывающее дополнительное формирование агрегатов частиц за счет сближающих гидродинамических сил. Величина коэффициентов (параметров) реологических уравнений для рассмотренных коллоидных дисперсий соответствует выводам структурной реологической модели, указывая на общий механизм течения этих дисперсий.

Ключевые слова: структурная реологическая модель, коллоидные системы, суспензии, неньютоновская система, вязкие свойства

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-2-138-152

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору В.В. Назарову за ценные замечания, в результате которых статья приняла более строгие формулировки, и профессору В.Г. Сергееву за обсуждение результатов исследования.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет
№ ЦИТИС: 121031300084-1.

Для цитирования: Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость концентрированных дисперсий сферических частиц в рамках структурной модели // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 2. С. 138–152.

ORIGINAL ARTICLE

VISCOSITY OF CONCENTRATED DISPERSIONS OF SPHERICAL PARTICLES IN THE FRAMEWORK OF A STRUCTURAL MODEL

Vladimir N. Matveenko¹, Eugene A. Kirsanov²

¹ Department of Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

² State Socio-Humanitarian University

Corresponding author: Vladimir N. Matveenko, 13121946VNM@gmail.com

Abstract. Viscosity curves obtained for four types of colloidal dispersion of spherical particles with different degrees of dispersion and composition of the dispersion medium are considered within the framework of a structural rheological model. The analysis of rheological curves using three types of coordinate axes is presented. The approximation of the structural rheological model by rheological equations is carried out at separate intervals of shear rates. It is shown that in the region of high shear rates, experimental data are successfully described by a generalized flow equation (aggregates are destroyed under the action of tensile hydrodynamic forces). At low shear rates, a rheological equation should be used that takes into account the additional formation of particle aggregates due to converging hydrodynamic forces. The magnitude of the coefficients (parameters) of the rheological equations for the considered colloidal dispersions corresponds to the conclusions of the structural rheological model, indicating the general mechanism of the flow of these dispersions.

Keywords: structural rheological model, colloidal systems, suspensions, non-Newtonian system, viscous properties

Acknowledgements. The authors express their gratitude to Professor V.V. Nazarov for valuable comments, as a result of which the article adopted stricter formulations, and Professor V.G. Sergeev for discussing the results of the study.

Financial Support. The study was carried out within the framework of budget financing of Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry № 121031300084-1.

For citation: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Viscosity of concentrated dispersions of spherical particles in the framework of a structural model // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2025. T. 66. № 2. S. 138–152.

Реологические характеристики дисперсных систем описываются десятками различных реологических уравнений, большинство из которых являются эмпирическими или полуэмпирическими [1, 2]. Некоторые, так называемые структурные модели [3–5], связывают характер кривых вязкости и кривых течения с изменением структуры дисперсной системы, т.е. с пространственным расположением частиц в дисперсионной среде. Однако эти модели описывают ограниченный круг дисперсных систем и не все коэффициенты (параметры) уравнений имеют ясный физический смысл.

Реологические уравнения описывают характеристики сдвигового течения при постоянной величине скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Величину $\eta = \tau / \dot{\gamma}$, если она зависит от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$, называют эффективной или кажущейся вязкостью, чтобы отличить от вязкости η , не зависящей от скорости сдвига. Поскольку эти реологические величины относятся к сдвиговому течению, то вязкость η текучей среды при стационарном течении принято называть сдвиговой вязкостью, чтобы отличать от динамической вязкости η' осциллирующего течения. Далее, для простоты будем говорить о вязкости

η , как величине, определяемой уравнением Ньютона.

Под стационарным течением понимают течение, когда скорость течения и градиент скорости $\dot{\gamma}$ достигают в процессе измерения постоянного значения, при этом можно говорить об устойчивом или равновесном состоянии стационарного сдвигового течения. Вязкость достигает постоянной величины и далее не изменяется с течением времени.

Дисперсные системы, частицы которых участвуют в броуновском движении, называют коллоидными дисперсиями. Наиболее простыми с теоретической точки зрения являются дисперсии со сферическими твердыми частицами, размеры которых существенно меньше 1 мкм. При очень низких объемных концентрациях Φ дисперсной фазы можно пренебречь взаимодействием соседних частиц в процессе течения и для расчета вязкости дисперсной системы использовать известное уравнение Эйнштейна: $\eta/\eta_0 = 1 + v\Phi$, где η_0 – вязкость дисперсионной среды, v – коэффициент, равный 2,5 для твердых сферических частиц. Вывод этого уравнения основан на анализе возмущений течения, которые вызывает единичная вращающаяся сфера. Первое слагаемое относится к диссипации энергии внутри вязкой жидкости (дисперсионной среды), второе слагаемое описывает дополнительные потери энергии, связанные со сферическими частицами, вращающимися в процессе сдвигового течения.

При более высоких концентрациях Φ происходит перекрывания полей течения соседних сфер в сдвиговом течении. Такое гидродинамическое взаимодействие соседних частиц приводит к дополнительной диссипации энергии вязкого (внутреннего) трения, что выражается в нелинейном увеличении вязкости η с ростом концентрации. Используя исходное уравнение Эйнштейна, в приближении среднего поля, можно получить уравнение Кригера – Догерти [6] для концентрированных суспензий в условиях ньютоновского течения:

$$\eta/\eta_0 = (1 - k\Phi)^{-1}.$$

Между твердыми частицами в непрерывной жидкой фазе существуют силы притяжения, обусловленные межмолекулярным взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Силы отталкивания связаны с силами упругости при столкновениях частиц. Кроме того, электростатическое отталкивание заряженных частиц возникает при взаимодействии и перекрывании двойных электрических слоев соседних частиц. Согласно теории ДЛФО су-

перпозиция потенциальной энергии притяжения и отталкивания приводит к различным эффектам межчастичного взаимодействия. Взаимное отталкивание частиц также наблюдается, если на поверхности закреплены молекулы поверхностно-активных веществ или полимеров (стерическое отталкивание).

Характер потенциальных кривых межчастичного взаимодействия определяет степень агрегативной устойчивости коллоидной дисперсии [7]. Преобладание сил притяжения приводит к образованию агрегатов частиц в первичном минимуме энергии.

Преобладание сил отталкивания приводит к высокому потенциальному барьеру, снижая вероятность агрегации частиц и увеличивая агрегативную устойчивость. Появление вторичного энергетического минимума приводит к коагуляции во вторичном минимуме с жидкой прослойкой между частицами.

Предельным случаем структурообразования является сетка контактирующих частиц, заполняющая весь объем образца. Это устойчивое состояние можно назвать коагуляционно-тиксотропной структурой.

Предполагают [8], что реологические свойства дисперсных систем обусловлены величиной объемной концентрации дисперсной фазы, интервалом и величиной сил взаимодействия между частицами и структурой формирующихся агрегатов. К основным факторам, влияющим на характер течения, относятся броуновское движение частиц, межчастичные силы притяжения и отталкивания, гидродинамическое взаимодействие между частицами.

Структурные реологические модели связывают реологические свойства с характером движения частиц в вязкой жидкости, силами притяжения и отталкивания, гидродинамическим взаимодействием между частицами, броуновским движением частиц и процессами формирования/разрушения агрегатов за счет сдвига.

В рамках структурной реологической модели [9, 10] рассмотрим четыре коллоидные дисперсии, описанные в экспериментальных работах [11, 12] и обзорных работах [13, 14]. Покажем, что различные по составу коллоидные дисперсии имеют одинаковый механизм течения в стационарном равновесном состоянии и описываются в рамках одной структурной модели. Рассчитанная величина коэффициентов (параметров) реологических уравнений соответствует выводам структурной модели.

Уравнения структурной реологической модели

Согласно структурной модели [9, 10] в процессе течения при постоянной скорости сдвига происходит непрерывное разрушение и восстановление агрегатов частиц, так что в суспензии одновременно присутствуют агрегаты и отдельные частицы как единицы течения. Среднее количество агрегированных частиц при этом остается постоянным. При увеличении скорости течения гидродинамические силы (сходные по происхождению с силами Стокса) приводят либо к разрушению агрегатов (количество агрегированных частиц уменьшается), либо способствуют формированию агрегатов (количество агрегированных частиц увеличивается). Первое обстоятельство приводит к снижению вязкости в системе, второе – к увеличению. Одновременно в суспензии происходит спонтанный процесс формирования агрегатов частиц при их столкновениях и противоположный спонтанный процесс разрушения агрегатов за счет теплового движения. Структурная реологическая модель [9, 10] получена в результате расширения и объединения моделей Кэссона [4] и Кросса [3].

Реологическая модель описывает стационарное течение с постоянным градиентом скорости в всех точках между движущейся и неподвижной пластиной. Агрегаты и индивидуальные частицы рассматриваются как движущиеся элементы структуры. Если в единице объема содержится N частиц, то количество агрегированных частиц обозначим как N_2 , а количество индивидуальных частиц как N_1 .

Уравнение для вязкости дисперсной системы предлагается в виде [10]

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2 \quad (1)$$

где коэффициент $\eta_{\infty}^{1/2}$ характеризует систему при отсутствии агрегатов частиц, B – положительная постоянная величина, не зависящая от скорости сдвига, но зависящая от концентрации дисперсной фазы.

Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - \tilde{k}_0 N_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} N_2 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} N_1. \quad (2)$$

Уравнение (2) содержит следующие коэффициенты: $\tilde{k}_2$ – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц; $\tilde{k}_0$ – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; $\tilde{k}_1$ – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил, $\tilde{k}_3$ – константа скорости формирования агре-

гатов частиц из одиночных частиц под действием сближающих гидродинамических сил. В условиях равновесия, когда $dN_2/dt = 0$, можно получить реологические уравнения для стационарного равновесного течения структурированных жидкостей.

При условии $\tilde{k}_3 = 0$ получено обобщенное уравнение течения [9] в виде:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (3, a)$$

Сдвиговую вязкость можно записать в следующем виде

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (3, б)$$

Коэффициенты обобщенного уравнения течения (3) можно выразить через константы скоростей кинетического уравнения (2):

$$\tau_c^{1/2} = BN\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1, \quad \chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad \eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}.$$

На интервале скоростей сдвига, где справедливо уравнение (3), сдвиговая вязкость закономерно уменьшается при увеличении скорости сдвига, причем величина корня предельной структурной вязкости $\tau_c^{1/2} / \chi$ или величина коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$ много больше величины коэффициента $\eta_c^{1/2}$.

Если за счет сжимающих гидродинамических сил возникают прочные контакты между частицами при условии ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 > 0$), то необходимо использовать реологическое уравнение вида [10]:

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + \tau_{cv}^{1/2}, \quad (4)$$

коэффициенты которого равны:

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN\tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1);$$

$$\tau_{cv}^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 - \tilde{k}_0) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1).$$

Это выражение справедливо при условии

$$\dot{\gamma} > \left(\frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1} \right)^2.$$

Коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ является отрицательным, если $\tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$, и положительным, если $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$. Представленная структурная модель не требует знания конкретной формы и размеров частиц, характера сил межчастичного взаимодействия (силы притяжения и отталкивания), вида агрегатов. Достаточно того, что существует возможность возникновения и разрушения агрегатов частиц в сдвиговом течении. Тогда сдвиговая вязкость

является результатом коллективного движения частиц, объединенных временно в некие агрегаты. Гидродинамическое взаимодействие за счет перекрывания полей течения соседних частиц проявляется сходным образом в ньютоновском и в неньютоновском состоянии течения и учитывается в модели.

Такого рода модель кажется пригодной для описания концентрированных суспензий. В пределах гидродинамического подхода (основанного на модифицированной модели Кэссона), где реальная система уподобляется системе модельных цилиндров, были получены уравнения для двух коэффициентов (параметров) обобщенного уравнения течения $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ [9]. Аналитические зависимости двух коэффициентов от объемной концентрации Φ имеют следующий вид:

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \times \left(\frac{1}{1 - k\Phi} \right)^A, \quad (5)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (6)$$

$$\text{где } \tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{F}_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1},$$

$$a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

Коэффициенты k и k_2 характеризуют гидродинамическое взаимодействие между частицами и не связаны непосредственно с концентрацией частиц при какой-либо упаковке. Эти уравнения достаточно хорошо описывают поведение суспензии сферических частиц и при высокой, и при средней объемной концентрации в состоянии как ньютоновского, так и неньютоновского течения. Коэффициенты k , A , k_2 , A_2 , а также нормированная сила сцепления F_A могут быть рассчитаны по реологическим данным. Принимая $F_A = F_s / \pi r^2$, где r – средний радиус частицы, можно оценить силу сцепления между частицами F_s , т.е. силу, необходимую для разрыва контакта между частицами.

Коэффициент $\eta_c^{1/2}$ не определяется через константы скоростей кинетического уравнения, поскольку относится к обтеканию системы отдельных частиц вязкой дисперсионной средой (имеется только гидродинамическое взаимодействие между частицами). Коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (например, под действием теплового движения частиц) и скоростью разрушения агрегата в

сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил. Если спонтанного разрушения агрегатов не происходит, то $\tilde{k}_0 = 0$, что приводит ОУТ к форме уравнения Кэссона.

Аппроксимация реологических данных коллоидных дисперсных систем

В обзоре [13] представлены экспериментальные кривые из работы [11] для относительной вязкости трех водных дисперсий полимерного латекса со сферическими частицами коллоидных размеров и с одинаковой объемной концентрацией $\Phi = 0,64$. Дисперсии различаются характером распределения частиц по размерам и по отсутствию или наличию добавки водорастворимого полимера полиэтиленоксида. Реологические уравнения для этих систем в работе [13] не приведены.

В работе [11] были предложены две возможности придать текучесть коллоидной дисперсии с объемной концентрацией $\Phi = 0,64$, превышающей предполагаемую концентрацию «коллоидного стеклования» $\Phi_g = 0,58$ [13].

Замена моодисперсий сферических частиц латекса P(S-BA) дисперсией латекса акрилата с широким распределением сферических частиц по размерам резко уменьшает сдвиговую вязкость при той же объемной концентрации, особенно при низкой скорости сдвига. Используемая коммерческая дисперсия Acronal V215 (BASF SE) содержала частицы размером от 70 до 350 нм. Этот эффект авторы [13] качественно объяснили изменением максимальной упаковочной концентрации при смешивании частиц разных размеров.

Другой способ увеличения текучести связали [13] с реентрантным переходом стеклования в коллоидной дисперсии, который был стимулирован эффектом истощения (depletion effect), возникающим при добавлении неадсорбирующегося полимера в дисперсионную среду (полиэтиленоксид; $M_w = 20000$ г/моль; 5 г/л). Водная дисперсия P(S-BA) состоит из сферических частиц стирол-бутилакрилата с радиусом 85 нм и коротким интервалом отталкивания. Полагают, что этот эффект способен сдвинуть концентрацию коллоидного стеклования до значений концентрации $\Phi \approx 0,7$. Смысл эффекта истощения состоит в уменьшении концентрации свободного полимера между частицами и увеличении осмотического давления в окружающем растворе, что стимулирует сближение частиц и образование агрегатов [14].

Покажем, что характер кривых вязкости и величина коэффициентов (параметров) реологического

уравнения могут получить объяснение в рамках структурной реологической модели [9, 10].

Начнем рассмотрение с промышленной дисперсии латекса на основе акрилата, где имеется широкое распределение частиц по размерам (рис. 1, а). Измерения проводили при температуре 20 °С на реометре ARES rheometer (TA Instruments) с геометрией конус-плоскость (радиус 25 мм, угол 0,1002 рад.) с контролируемым напряжением сдвига. Скорость сдвига варьировалась от 0,01 до 1000 с⁻¹.

В нашем случае надо иметь в виду, что в работе [13] приведены значения относительной вязкости η_R как функции скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Соответственно, величина полученных коэффициентов $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ окажется нормированной к вязкости дисперсионной среды, поскольку в расчетах вместо величины $\eta^{1/2}$ необходимо использовать значение $\eta_R^{1/2}$.

Для расчета будем использовать обобщенное уравнение течения (ОУТ) в виде

$$\tau_R^{1/2} = \frac{\tau_{cR}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_{cR}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (7, a)$$

$$\eta_R^{1/2} = \frac{\tau_{cR}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_{cR}^{1/2}, \quad (7, б)$$

где $\eta_R^{1/2} = \eta^{1/2} / \eta_0^{1/2}$, $\eta_{cR}^{1/2} = \eta_c^{1/2} / \eta_0^{1/2}$, $\tau_R^{1/2} = \tau^{1/2} / \eta_0^{1/2}$,

$$\tau_{cR}^{1/2} = \tau_c^{1/2} / \eta_0^{1/2}.$$

Возможность использования ОУТ легко увидеть, используя корневые координаты $\tau_R^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$; в корневых координатах по мере достижения высокой скорости сдвига асимптотически достигается прямолинейная зависимость (рис. 1, б).

Отдельно рассмотрим реологическую кривую в интервале низких значений скорости сдвига (рис. 2, а). На достаточно большом участке скоростей сдвига зависимость $\tau^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$ аппроксимируется прямой линией, которую можно описать уравнением

$$\tau_R^{1/2} = \tau_{cvR}^{1/2} + \eta_{cvR}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (8)$$

Это уравнение получено [10] при допущении, что одновременно под действием гидродинамических сил сосуществуют процессы разрушения агрегатов и формирования агрегатов частиц. Здесь имеем:

$$\tau_{cvR}^{1/2} = \tau_{cv}^{1/2} / \eta_0^{1/2} \quad \text{и} \quad \eta_{cvR}^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2} / \eta_0^{1/2}.$$

Графическое рассмотрение реологической кривой полезно завершить графиком в традиционных двойных логарифмических координатах $\log \tau_R(\log \dot{\gamma})$, где хорошо виден переход между двумя районами аппроксимации экспериментальных данных (рис. 2, б).

Таким образом, в интервале высоких скоростей сдвига возможна аппроксимация обобщенным уравнением течения в форме (7), в ин-

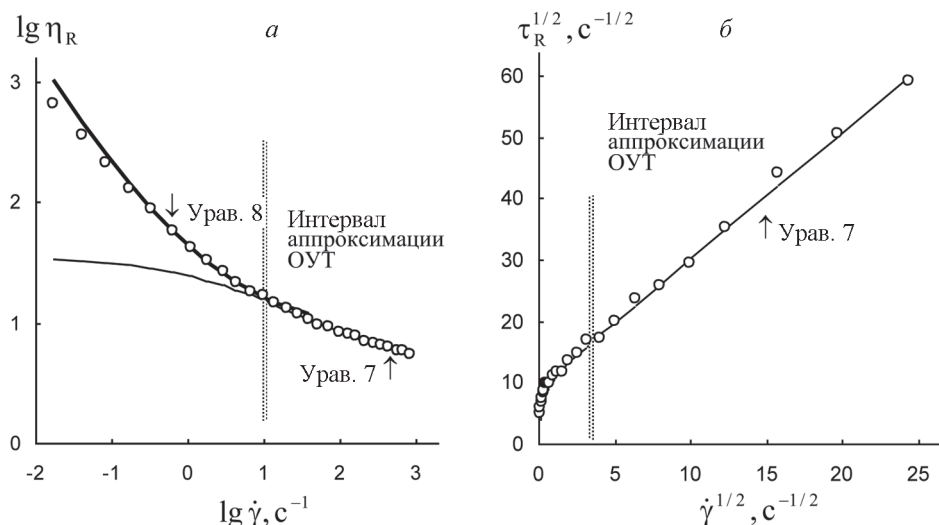


Рис. 1. Водная дисперсия латекса на основе акрилата с широким распределением частиц по размерам при объемной концентрации $\Phi = 0,64$: а – относительная вязкость как функция скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах в полном интервале скоростей сдвига. Вертикальной линией показана граница интервала аппроксимации

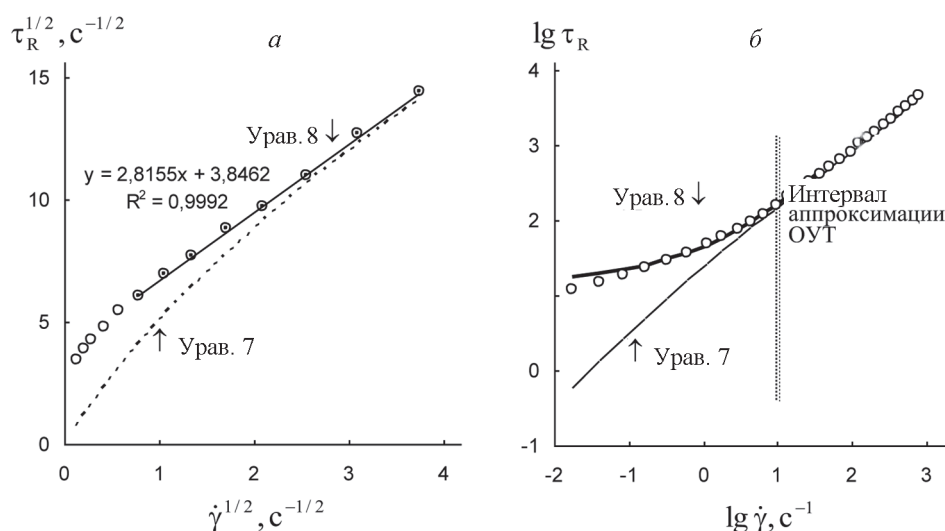


Рис. 2. Водная дисперсия латекса на основе акрилата с широким распределением частиц по размерам при объемной концентрации $\Phi = 0,64$: *а* – кривая течения в корневых координатах на интервале низких скоростей сдвига; *б* – кривая течения в двойных логарифмических координатах на полном интервале скоростей сдвига. Вертикальной линией показана граница интервала аппроксимации

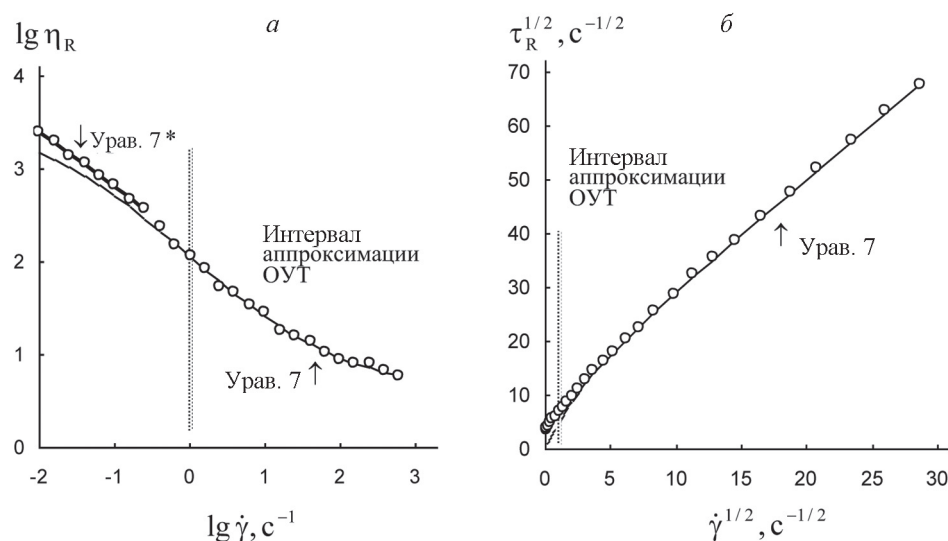


Рис. 3. Водная дисперсия латекса P(S-BA) при объемной концентрации $\Phi = 0,64$ с добавкой полиэтиленоксида (5 г/л): *а* – относительная вязкость как функция скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах на полном интервале скоростей сдвига. Вертикальной линией показана граница интервала аппроксимации

тервале низких скоростей можно использовать уравнение (8). Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 1.

Сходная по составу дисперсия полимерного латекса содержит твердые сферы полистирол-(бутилакрилата) в водном растворе, в который добавлен полиэтиленоксид (5 г/л). Кривая вязкости (рис. 3, *а*) находится в той же области

координат, где расположена кривая вязкости латекса с широким распределением частиц по размерам, практически совпадая с ней на интервале высоких скоростей сдвига (от 100 до 1000 с^{-1}).

Кривая течения $\tau_R^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$ аппроксимируется обобщенным уравнением течения (7) на интервале высоких скоростей сдвига (рис. 3, *б*).

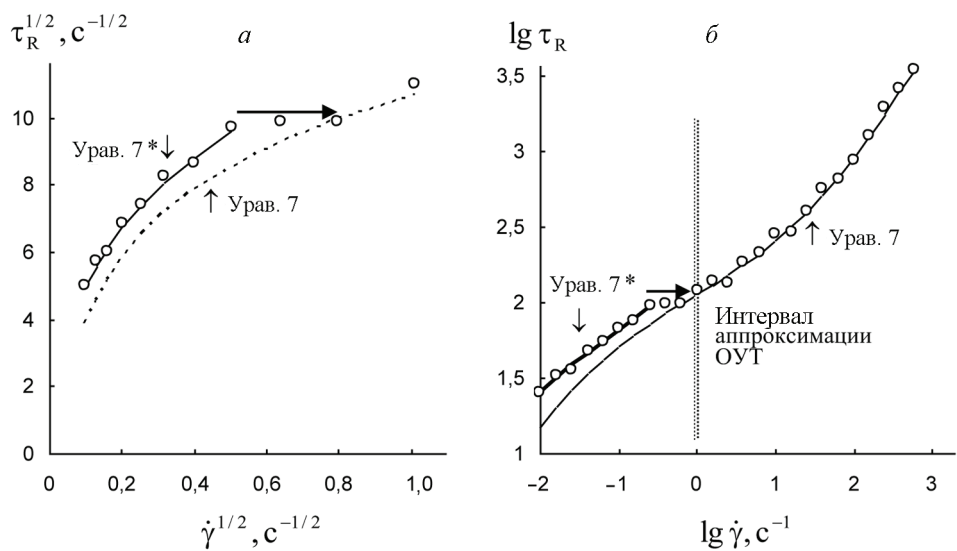


Рис. 4. Водная дисперсия латекса P(S-BA) при объемной концентрации $\Phi = 0,64$ с добавкой полиэтиленоксида (5 г/л): *а* – кривая течения в корневых координатах на интервале низких скоростей сдвига; *б* – кривая течения в двойных логарифмических координатах на полном интервале скоростей сдвига. Вертикальной линией показана граница интервала аппроксимации

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты реологических уравнений (7) и (8) для водной дисперсии сферических частиц полимерного латекса с объемной концентрацией $\Phi = 0,64$

Суспензия латекса	На основе акрилата	P(S–BA) + + полиэтиленоксид		P(S–BA)
$\tau_{cR}^{1/2}, c^{-1/2}$	11,90	10,08	7,46*	22,37
$\eta_{cR}^{1/2}$	1,99	2,04	6,12	2,02
$\chi, c^{-1/2}$	2,95	0,174	0,070	0
$\tau_{cR}^{1/2} / \chi$	4,03	58,00	105,9	–
$\eta_R^{1/2}(0)$	6,02	60,05	112,0	–
$\tau_{cVR}^{1/2}, c^{-1/2}$	3,85*	–	–	–
$\eta_{cVR}^{1/2}$	2,82	–	–	–

* Значения соответствуют интервалу низких скоростей сдвига.

В области низких скоростей сдвига (рис. 4, *а*) имеет место зависимость, которую также можно описать обобщенным уравнением течения, но с другими значениями коэффициентов

(табл. 1). Между режимом низких скоростей и режимом высоких скоростей существует переход, указанный стрелкой, где величина нормированного напряжения сдвига τ_R практически не за-

висит от скорости. Подобный переход от одного режима течения к другому ранее описывался как результат сдвигового расслоения, где с увеличением скорости сдвига толщина слоя с большой вязкостью уменьшается, а толщина слоя с малой вязкостью увеличивается [10]. Различие между режимами течения хорошо видно на графике (рис. 4, б) в традиционных двойных логарифмических координатах $\log \tau_R (\log \dot{\gamma})$.

Такая же дисперсия полимерного латекса со сферами полистирол-(бутилакрилата) была исследована в воде без добавления полимера. Кривая относительной вязкости (рис. 5, а) кажется близкой по форме к кривой вязкости той же дисперсии, но с добавкой полиэтиленоксида, однако величина относительной вязкости много больше при соответствующих скоростях, особенно в районе низких скоростей сдвига.

Сходство этих двух кривых вязкости является мнимым. Достаточно построить кривые течения в координатных осях $\log \tau_R (\log \dot{\gamma})$, чтобы увидеть аномальное снижение величины τ_R с ростом скорости сдвига на интервале низких скоростей (рис. 5, б). Такое поведение типично для тиксотропной системы, которая еще не достигла состояния равновесного течения при каждой заданной скорости сдвига. Поиск реологического уравнения для такого неравновесного состояния течения не имеет смысла.

Только при скоростях, превышающих 5 с^{-1} , состояние течения коллоидной дисперсии становится равновесным и возможна аппроксимация

обобщенным уравнением течения (7) с коэффициентом компактности $\chi = 0$. Прямолинейная зависимость на рис. 6 соответствует режиму пластичного течения с предельным напряжением сдвига τ_{cR} .

На этих трех примерах коллоидных дисперсий показана возможность аппроксимации кривых вязкости с помощью реологических уравнений структурной модели, которые имеют два или три подгоночных коэффициента (параметра уравнения). Однако необходимо удостовериться, что значения коэффициентов уравнения и их изменение при изменении характера дисперсии согласуются с выводами структурной модели. С этой целью рассмотрим данные в табл. 1.

Коэффициент предельной вязкости $\eta_{cR}^{1/2}$ практически одинаков для трех типов дисперсий на интервале высоких скоростей сдвига, где можно предполагать равновесное состояние течения. Перепишем уравнение (5) в виде

$$\eta_{cR}^{1/2} = (1 - k\Phi)^{-A}.$$

Отсюда следует, что для дисперсии сферических частиц сходного состава и одинаковой объемной концентрации Φ коэффициенты A и k , описывающие гидродинамическое взаимодействие частиц, будут практически одинаковы. И, соответственно, будут одинаковы величины коэффициента $\eta_{cR}^{1/2}$ для трех видов дисперсии.

Можно видеть, что коэффициенты агрегации $\tau_{cR}^{1/2} (= \tau_c^{1/2} / \eta_0^{1/2})$ примерно одинаковы для дисперсии с широким распределением частиц

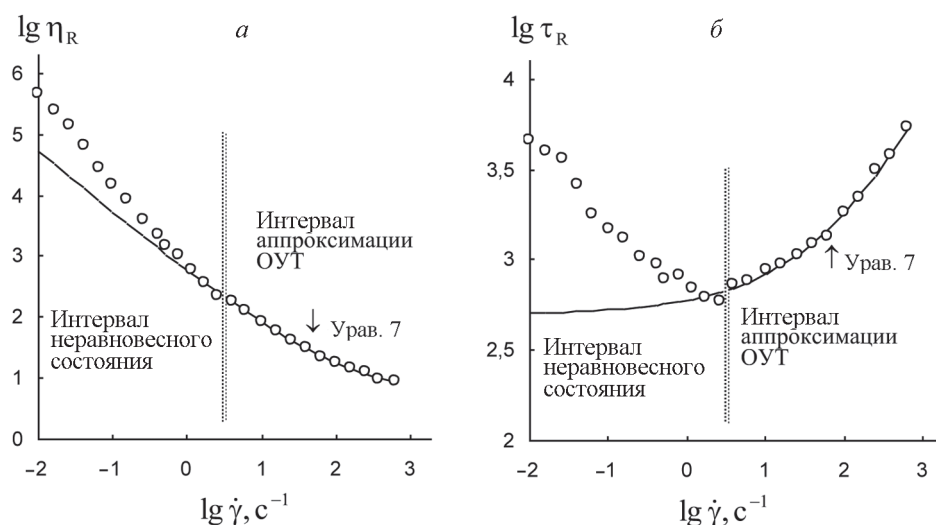


Рис. 5. Водная дисперсия латекса P(S-BA) при объемной концентрации $\Phi = 0,64$: а – относительная вязкость как функция скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в двойных логарифмических координатах на полном интервале скоростей сдвига. Вертикальной линией показана граница интервала аппроксимации

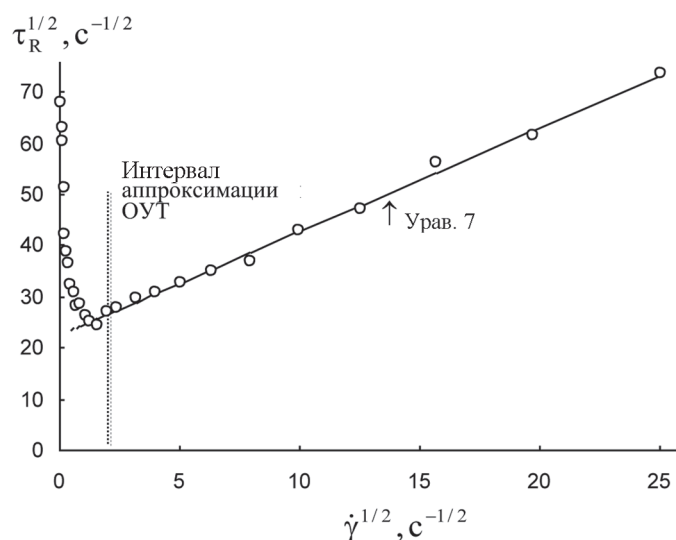


Рис. 6. Водная дисперсия латекса P(S-BA) при объемной концентрации $\Phi = 0,64$: кривая течения в корневых координатах на полном интервале скоростей сдвига

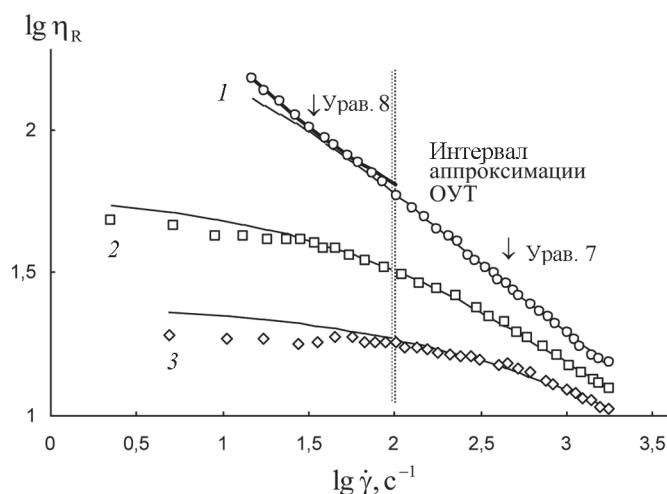


Рис. 7. Относительная вязкость как функция скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для дисперсии сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при температуре, К: 302,16 (1), 303,16 (2), 304,17 (3). Вертикальной линией показана граница интервала для первой аппроксимации по уравнению (7)

по размерам и дисперсии с добавлением полиэтиленоксида. Водная дисперсия P(S-BA) демонстрирует величину $\tau_{cr}^{1/2}$ в два раза выше. Рассмотрим уравнение (6), предполагая, что коэффициенты k_2 , A_2 , отвечающие за гидродинамическое взаимодействие, для этих дисперсий одинаковы. Тогда величина $\tau_{cr}^{1/2}$ будет зависеть от силы сцепления между частицами, нормированной на площадь сечения модельно-

го цилиндра, «заменяющего» реальный агрегат частиц, а именно, $\tau_{cr}^{1/2} \approx \bar{F}^{1/2}$. Можно сделать предварительный вывод, что сила сцепления между частицами P(S-BA) в «чистой» воде в четыре раза выше, чем в водном растворе полимера полиэтиленоксид. Коэффициент компактности χ прямо пропорционален вероятности спонтанного разрыва частиц в агрегатах под действием теплового движения. Он особенно

велик в уравнении для полидисперсного латекса, что соответствует высокой компактности частиц в агрегатах, вполне допустимой при объединении сфер различного размера. Коэффициент χ практически равен нулю для дисперсии P(S-BA) в «чистой» воде, что соответствует максимально рыхлой упаковке сфер в агрегатах и тенденции к сплошной сетке частиц в пределе нулевой скорости сдвига. Такое поведение типично для дисперсий с предельным напряжением сдвига.

Уравнения (4) и (8) получены при допущении, что одновременно существуют процессы разрушения агрегатов и формирования агрегатов под действием сдвига в результате действия растягивающих и сжимающих гидродинамических сил. Величина коэффициента $\eta_{cvR}^{1/2}$ может превышать величину $\eta_{cR}^{1/2}$, а величина $\tau_{cvR}^{1/2}$ зависит от соотношения констант скорости $\tilde{k}_2$ и $\tilde{k}_0$, и может быть сравнима с величиной $\eta_{cR}^{1/2}$.

В работе [13] представлены кривые относительной вязкости коллоидной дисперсии сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом для стерической стабилизации, диспергированных в бензоле (объемная концентрация $\Phi = 0,367$, радиус частиц 47 нм) при разной температуре. Измерения проводили с помощью ротационного вискозиметра с геометрией течения Куэтта (ламинарный поток). Уменьшение температуры буквально на один градус приводит к значительному увеличению относительной вязкости дисперсии (рис. 7). Предполагается, что при понижении температуры образуются небольшие агрегаты, что приводит к повышению вязкости дисперсии.

В монографии [15] эту дисперсию относят к флокулированной дисперсной системе с межчастичным притяжением, сила которого увеличи-

вается при уменьшении температуры. Наблюдаемое снижение вязкости объясняют тем, что флокки (агрегаты частиц) постепенно разрушаются при высоких скоростях сдвига. Было предположено, что благодаря сдвигу и броуновскому движению, агрегаты в виде дублетов или триплетов представляют собой временные переходные образования.

Описанная выше процедура аппроксимации данных позволяет рассчитать кривые относительной вязкости (сплошные линии на рис. 7). Коэффициенты реологических уравнений показаны в табл. 2.

Можно видеть, что коэффициенты предельной вязкости $\eta_{cR}^{1/2}$ весьма близки для трех близких значений температуры. Как было уже показано ранее, это свидетельствует о том, что для дисперсии сферических частиц одинакового состава и одинаковой объемной концентрации Φ коэффициенты A и k практически одинаковы.

Коэффициент компактности χ существенно увеличивается с ростом температуры, что прямо следует из положений структурной модели. Коэффициент χ пропорционален вероятности спонтанного разрыва частиц в агрегатах и зависит от температуры по закону Аррениуса [11].

Коэффициент агрегации $\tau_{cR}^{1/2} (= \tau_c^{1/2} / \eta_0^{1/2})$ существенно увеличивается с ростом температуры. Величина $\tau_c^{1/2}$ зависит от силы сцепления между частицами ($\tau_c^{1/2} \sim \bar{F}^{1/2}$), тогда нужно допустить, что сила сцепления между частицами увеличивается с ростом температуры. Причины такой зависимости не слишком понятны.

Надо иметь в виду, что аппроксимация трехпараметрическим уравнением массива данных, в котором присутствует неизбежный разброс экспериментальных значений, является обратной задачей. Это означает, что при выборе для аппроксимации интервалов разной ширины или

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты реологического уравнения (7) для дисперсии сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при различных температурах, полученные при первой аппроксимации

T, K	$\tau_{cR}^{1/2}, c^{-1/2}$	$\eta_{cR}^{1/2}$	$\chi, c^{-1/2}$	$\tau_{cR}^{1/2} / \chi$	$\eta_R^{1/2}(0)$
302,16	91,4	1,97	5,85	15,64	17,61
303,16	119,8	1,55	19,00	6,31	7,86
304,17	138,2	1,61	41,28	3,35	4,96

отдельно выбранных точек значения коэффициентов уравнения будут несколько изменяться. Существует определенная погрешность в значениях коэффициентов реологического уравнения [16]. Поэтому имеет смысл провести вторую аппроксимацию ОУТ, накладывая ограничение

на коэффициент предельной вязкости, а именно использовать постоянное значение $\eta_{cr}^{1/2} = 1,6$. Результаты второй аппроксимации показаны на рис. 8, 9 и в табл. 3.

Внешний вид рассчитанных кривых после второй аппроксимации изменился незначительно,

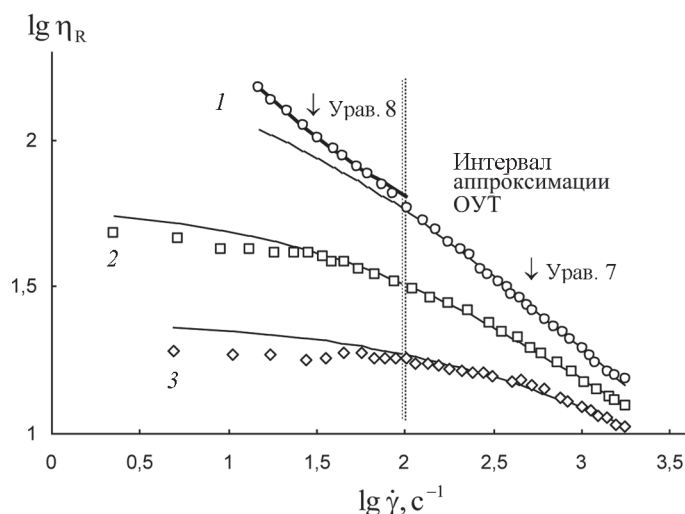


Рис. 8. Относительная вязкость как функция скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для дисперсии сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при температуре, К: 302,16 (1), 303,16 (2), 304,17 (3). Вертикальной линией обозначена граница интервала для второй аппроксимации с фиксированной величиной $\eta_{cr}^{1/2} = 1,6$

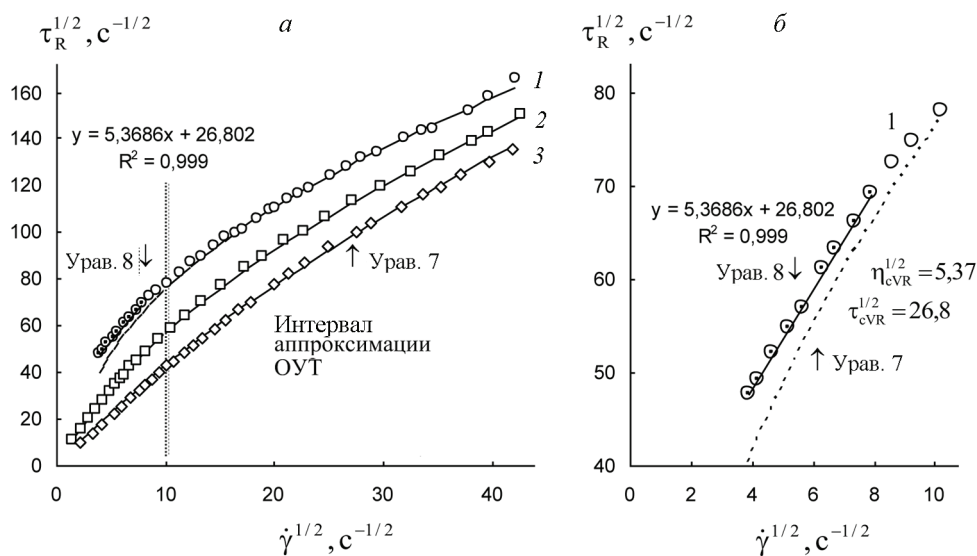


Рис. 9. Дисперсия сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при температуре, К: 302,16 (1), 303,16 (2), 304,17 (3); а – кривые течения в корневых координатах на полном интервале скоростей сдвига; б – кривая течения в корневых координатах на интервале низких скоростей сдвига для дисперсии при 302,16 К. Вертикальной линией показана граница интервала второй аппроксимации

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты реологического уравнения (7) для дисперсии сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при разных значениях температуры, полученные при второй аппроксимации с фиксированной величиной $\eta_{cr}^{1/2} = 1,6$

T, K	$\tau_{cr}^{1/2}, c^{-1/2}$	$\frac{1}{2}_{cr}$	$\chi, c^{-1/2}$	$\eta_0^{1/2}, (Pa \cdot c)^{1/2}$	$\tau_c^{1/2}, Pa^{1/2}$	$\tau_{cr}^{1/2} / \chi$	$\eta_R^{1/2}(0)$
302,16	114,9	1,6	9,17	0,755	86,77	12,54	14,14
303,16	115,9	1,6	18,36	0,748	86,79	6,32	7,92
304,17	138,1	1,6	40,86	0,742	102,4	3,38	4,98

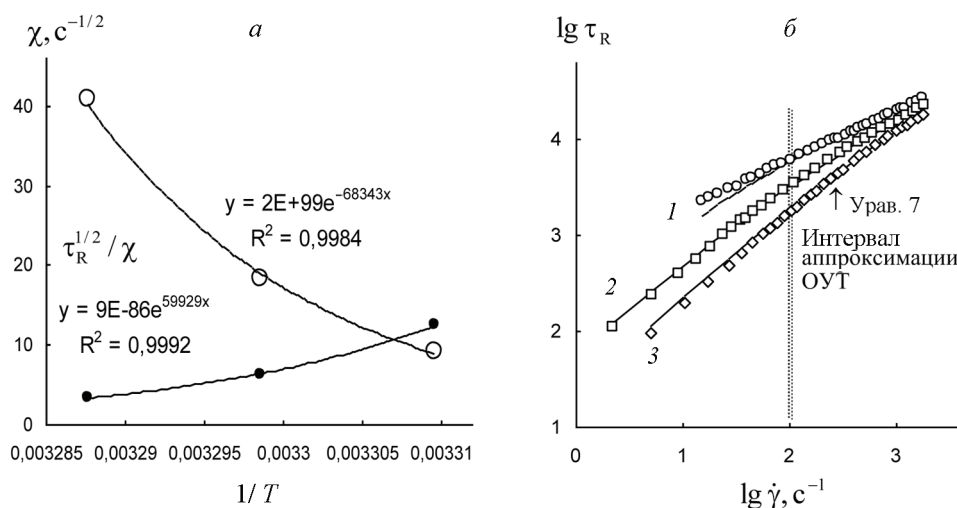


Рис. 10. Дисперсия сферических частиц оксида кремния, покрытых октадецилом, в бензоле ($\Phi = 0,367$) при температуре, К: 302,16 (1), 303,16 (2), 304,17 (3); а – зависимость коэффициента компактности χ и структурной части вязкости $\tau_{cr}^{1/2} / \chi$ от обратной абсолютной температуры; б – кривая течения в двойных логарифмических координатах. Вертикальной линией показана граница интервала второй аппроксимации

особенно для двух высоких значений температуры. Незначительно изменился коэффициент компактности χ . Существенно увеличился коэффициент $\tau_{cr}^{1/2}$ при температуре 302,16 К.

Используя табличные данные [17] можно определить $\eta_0^{1/2}$ для бензола при температуре измерения вязкости (табл. 3). Это позволяет определить коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ (табл. 3). Значения $\tau_c^{1/2}$ и, соответственно, F_s одинаковы при двух низких значениях температуры, хотя при более высокой температуре (304,17 К) величина $\tau_c^{1/2}$ несколько увеличивается.

Зависимость коэффициента компактности χ от обратной абсолютной температуры $1/T$ показана на рис. 10, а. Она аппроксимируется экспоненциальной зависимостью вида $\chi \approx A \exp(-E_a/kT)$, в соответствии с законом Аррениуса. Действительно, вероятность спонтанного разрыва зацеплений

между частицами должна возрастать при увеличении температуры, что соответствует увеличению константы скорости спонтанного разрушения агрегатов $\dot{k}_0$.

Структурную часть вязкости $\tau_{cr}^{1/2} / \chi$ также можно аппроксимировать экспоненциальной функцией $\tau_{cr}^{1/2} / \chi \approx A \exp(E_a^*/kT)$, как показано на рис. 10, а. В основном, характер изменения величины $\tau_{cr}^{1/2} / \chi$ определяется температурной зависимостью коэффициента χ . Согласно уравнению (7), увеличение относительной вязкости η_R с уменьшением температуры определяется преимущественно уменьшением коэффициента компактности χ , изменение силы сцепления F_s можно считать пренебрежимо малым.

Для полноты картины на рис. 10, б показаны кривые течения в традиционных логарифмических координатах.

Выводы

Рассмотрены кривые вязкости, полученные для четырех видов коллоидной дисперсии сферических частиц с разной степенью дисперсности и составом дисперсионной среды. Вязкое поведение этих концентрированных дисперсий объяснялось различными соображениями, без использования реологических уравнений [11–13].

Нами проведен анализ реологических кривых трех типов водной концентрированной дисперсии полимерного латекса с помощью уравнений структурной реологической модели [9, 10]. В интервале низких скоростей сдвига дисперсия с добавкой полиэтиленоксида демонстрирует течение, которое описывается уравнением, учитывающим дополнительное формирование агрегатов под действием гидродинамических сил.

Рассмотрена вязкость дисперсии оксида кремния, сферические частицы которой образуют агрегаты при достаточно низкой температуре. Изменение реологических кривых с изменением температуры объясняется в рамках структурной реологической модели.

Величина коэффициентов реологических уравнений для трех типов водной дисперсии латекса и для дисперсии оксида кремния в бензоле обсуждается в соответствии с положениями реологической модели. Значения коэффициентов уравнения и характер их изменения при изменении типа дисперсии или при изменении температуры достаточно хорошо согласуются с выводами представленной структурной модели.

Важно отметить, что уравнения предложенной структурной реологической модели аппроксимируют реологические кривые разнообразных дисперсных систем: суспензии с крупными частицами, не подверженными броуновскому движению; дисперсии с броуновскими частицами; дисперсные системы с частицами, между которыми существует стерическое или электростатическое отталкивание, а также межмолекулярное притяжение Ван-дер-Ваальса. Общий вид реологических уравнений не зависит от формы и размеров частиц, вязкости и температуры дисперсионной среды, характера сил межчастичного взаимодействия.

Реологические уравнения имеют минимально возможное число параметров (коэффициентов уравнения) – два или три. Эти коэффициенты имеют ясный физический смысл, Их величина прямо зависит от физико-химической природы и структуры дисперсной системы и температуры вещества.

То обстоятельство, что кривые вязкости описываются реологическими уравнениями структурной модели, указывает на существование агрегатов частиц в этих дисперсиях. Эти агрегаты являются временными образованиями, которые непрерывно распадаются на отдельные частицы и вновь объединяются в сдвиговом течении при постоянной скорости сдвига в условиях равновесного течения. Увеличение скорости сдвига приводит к разрушению агрегатов, что описывается обобщенным уравнением течения в интервале высоких значений скорости сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ., под ред. В. Г. Куличихина. М., 2003. 312 с. [Schramm G. A Practical approach of rheology and rheometry / transl. from English, ed. V.G. Kulichikhina. Moscow: Kolos, 2003. 312 p. (in Russ.)].
2. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб., 2007. 560 с. [Mal'kin A. Ya., Isaev A. I. Rheology: concepts, methods, applications. 3-rd ed. ChemTecPublishing, 2017. 500 p. ISBN 978-1927885215].
3. Cross M. // J. Colloid. Sci. 1965. Vol. 20. P. 417.
4. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type / Rheology of disperse systems / Ed. Mill C.C. L., 1959. P. 84.
5. Урьев Н.Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
6. Krieger I.M. // Advances in Colloid and Interface science. 1972. Vol. 3. P. 111.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 2004. 464 с.
8. Tadros Th.F. Introduction / Solid / Liquid dispersions / ed. Th. F. Tadros. Academic press, L., 1987. P. 1.
9. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход: монография. М., 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. M., 2016, 384 p. (in Russ.)].
10. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Вязкость и упругость структурированных жидкостей: монография М., 2022. 284 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Viscosity and elasticity of structured liquids. Moscow: Technosphere, 2022, 284 p. (in Russ.)].
11. Willenbacher N., Vesaratchanon J.S., Thorwarth O., Bartsch E. // Soft. Matter. 2011. Vol. 7. P. 5777.
12. Woutersen A.T.J.M., de Kruijff C.G. // J. Chem. Phys., 1991, Vol. 94. N 8. P. 5739 (DOI:10.1063/460734).
13. Willenbacher N., Georgieva K. Rheology of Disperse Systems / Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes, First Edition. / Ed. Ulrich Bröckel, Willi Meier, and Gerhard Wagner. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2013. P. 7.

14. Tadros Th.F. Rheology of Dispersions: Principles and Applications. 2010. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim, Germany.
15. Mewis J., Wagner N. Colloidal suspension rheology / Jan Mewis, Norman J. Wagner. p. cm. – (Cambridge series in chemical engineering). 2012. Cambridge University Press The Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 393 p.
16. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2019. Т. 19. № 1. С. 52 [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. // Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. Liq. Cryst and their Appl. 2019, 19 (1), 52–61 (in Russ.)].
17. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.Б. Пономаревой. Л., 1983. 232 с.

Информация об авторах

Владимир Николаевич Матвеев – профессор кафедры коллоидной химии МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (13121946VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>);

Евгений Александрович Кирсанов – доцент Государственного социально-гуманитарного университета, ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия, канд. физ.-матем. наук (kirsanov47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 11.02.2024;
одобрена после рецензирования 20.03.2024;
принята к публикации 06.06.2024.