

Научная статья

УДК: 541.64:532.783

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXXVIII. ВЯЗКОСТЬ СУСПЕНЗИИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
С ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ**

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

*Государственный социально-гуманитарный университет,
Коломна, Московская область, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 23.10.2023

Одобрена 4.12.2023

Принята 9.01.2024

Ключевые слова:

суспензия,
двойной электрический
слой,
структурная реологическая
модель,
обобщенное уравнение
течения

АННОТАЦИЯ

Структурная реологическая модель используется для описания течения водной суспензии стирол/акрилат, полученной путём сополимеризации эфиров акриловой кислоты со стиролом, частицы которой имеют двойной электрический слой. Предполагается, что между частицами суспензии существуют большие силы отталкивания, что препятствует их агрегированию. Представлен теоретический анализ кривых вязкости и кривых течения для суспензии при различных концентрациях и различных радиусах заряженных полимерных частиц. Обобщенное уравнение течения использовано для аппроксимации кривых течения на отдельных участках высоких и низких скоростей сдвига. Показано, что поведение коэффициентов обобщенного уравнения течения согласуется с выводами структурной реологической модели.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.77

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение структурированных систем. XXXVIII. Вязкость суспензии сферических частиц с электростатической стабилизацией // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 1. С. 77–89.

*Адрес для переписки: mpv.71@mail.ru

© Вековищев М. П., Кирсанов Е. А., 2024

Research Article

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXVIII. VISCOSITY OF A SUSPENSION OF SPHERICAL PARTICLES
WITH ELECTROSTATIC STABILIZATION**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

State University of Humanities and Social Studies, Kolomna, Moscow Region, Russia.

ARTICLE INFO:**Article history:**

Received 23 October 2023
Approved 4 December 2023
Accepted 9 January 2024

Key words:

suspension,
electric double layer,
structural rheological model,
generalized flow equation

ABSTRACT

The structural rheological model is used to describe the flow of the aqueous styrene/acrylate suspension obtained by copolymerization of acrylic acid esters with styrene, whose particles have a double electric layer. It is assumed that there are large repulsive forces between the suspension particles, which prevent the particle aggregation. The theoretical analysis of viscosity curves and flow curves for the suspension of charged polymer particles at different concentrations and radii of the particles is presented. The generalized flow equation was used to approximate the flow curves at the separate areas of high and low shear rates. It is shown that the behavior of the generalized flow equation coefficients is consistent with the structural rheological model.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.77

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of structured systems. XXXVIII. Viscosity of a suspension of spherical particles with electrostatic stabilization. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (1), 77–89 (in Russ.).

*Corresponding author: mpv.71@mail.ru

© Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A., 2024

Введение

Течение суспензий, частицы которых имеют двойной электрический слой, описано в работах [1, 2]. Такие суспензии содержат заряженные частицы, окруженные слоем противоионов. Суперпозиция сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания определяет характер взаимодействия частиц как в покое, так и при сдвиговом течении суспензии [3]. Большие силы отталкивания препятствуют образованию агрегатов частиц и тем самым стабилизируют дисперсную систему.

Коллоидная суспензия твердых частиц (в частности, твердых сфер) подвержена броуновскому движению. Столкновение частиц приводит к образованию агрегатов, которые некоторое время двигаются как единое целое. При достаточно большой объемной концентрации Φ в дисперсии твердых сфер могут возникать агрегаты-домены с упаковкой сфер, сходной с упаковкой в твердых кристаллах [4].

Вязкость предельно разбавленной суспензии сферических частиц описывается известным уравнением Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi)$. Для более концентрированных суспензий, где существует гидродинамическое взаимодействие между частицами, получены различные уравнения, например, уравнение Кригера–Догерти $\eta = \eta_0(1 - k\Phi)^{-\mu}$. В моделях твердых сфер частицы сближаются до столкновения (расстояние между центрами частиц равно $2r$).

В суспензии заряженных частиц минимальное расстояние между частицами увеличивается за счет отталкивания (расстояние между центрами равно $2r_{ef}$). Таким образом, вводится эффективный радиус частицы $r_{ef} = r + a$, где a – толщина стабилизирующего слоя, которая зависит от структуры двойного электрического слоя. Также вводится эффективная объемная концентрация в виде $\Phi_{ef} = \Phi(1 + a/r)^3$, которую используют в реологических уравнениях вместо обычной объемной концентрации Φ .

В этой статье рассмотрим реологическое

поведение суспензий частиц с двойным электрическим слоем в рамках структурной реологической модели [5, 6].

Уравнения структурной модели для стационарного равновесного течения

Для интерпретации экспериментальных данных будем использовать обобщенное уравнение течения (ОУТ) в виде:

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

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

Первое слагаемое описывает диссипацию энергии, возникающую при обтекании агрегатов среднего размера (или модельных цилиндров со средним осевым отношением J); второе слагаемое соответствует диссипации энергии при обтекании отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением j). Значение предельной эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ равно $\eta_\infty = \eta_c$; в этом предельном случае агрегаты полностью разрушены. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) неограниченно возрастают при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения и имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц при нулевой скорости сдвига. Если χ больше нуля, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение. Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы, он уменьшается при уменьшении объемной концентрации Φ и равен нулю, если агрегаты отсутствуют. В последнем случае наблюдается ньютоновское течение дисперсной системы с полностью разрушенной структурой.

Будем пользоваться в дальнейшем обобщенным уравнением течения (1) и уравнением Кэссона (при $\chi = 0$) как его частным случаем. В пределах гидродинамического подхода (основанного на модели Кэссона [7]), где реальная система уподобляется системе модельных цилиндров, были получены уравнения для двух коэффициентов обобщенного уравнения течения $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$.

Аналитические зависимости двух коэффициентов от объемной концентрации Φ дисперсной фазы имеют следующий вид:

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

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (3)$$

где

$$\tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{F}_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1}, \quad (4)$$

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

Отсюда коэффициенты k , A , k_2 , A_2 , а также нормированная сила сцепления \bar{F}_A могут быть рассчитаны по реологическим данным; принимая $\bar{F}_A = F_s / \pi r^2$, где r – средний радиус частицы.

Величина η_0 равна вязкости окружающей дисперсионной среды. Можно допустить, что уравнение (2) одинаковым образом описывает зависимость сдвиговой вязкости η от концентрации как в условиях не-ньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ($\eta_\infty = \eta_c$), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ($\eta_N = \eta_c$), поскольку в обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда получим соотношение

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A*}. \quad (5)$$

В таком случае коэффициенты k и A^* (где $A^* = 2A$) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц и не связаны с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах. Выражение (5) совпадает по форме с известным уравнением Кригера–Догерти [1] для зависимости вязкости η суспензий от концентрации Φ .

В рамках кинетического подхода аналогом реальной дисперсной системы являются некие частицы, которые движутся в вязкой жидкости, образуя агрегаты при столкновениях и разделяясь на отдельные частицы за счет теплового движения и при воздействии растягивающих гидродинамических сил. Кинетические уравнения процессов разрушения и восстановления агрегатов получены методом, сходным с выводом уравнения Кросса [8], но с учетом ранее описанного гидродинамического подхода.

Можно определить значения коэффициентов обобщенного уравнения течения через константы скоростей в кинетическом уравнении состояния, а именно:

$$\eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}, \quad (6)$$

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad (7)$$

$$\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1). \quad (8)$$

Здесь B – коэффициент, не зависящий от скорости сдвига, N – полное число частиц в единице объема, \tilde{k}_2 – константа скорости формирования агрегатов, \tilde{k}_0 – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил.

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 или в результате соударений агрегатов) 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.

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) является трехпараметрическим, получено из микрореологической модели, справедливо на интервалах скоростей сдвига, где наблюдаются псевдопластичное или пластичное реологическое поведение.

Зависимость вязкости от объемной концентрации

Вязкость электростатически стабилизированной дисперсии полимерных частиц (стирол/акрилат) в воде зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (неньютоновское поведение), от величины объемной концентрации Φ (изменение величины вязкости и характера реологической кривой), от радиуса r частицы суспензии [4]. Кроме того, кривые течения, полученные при увеличении скорости сдвига (\uparrow) и при уменьшении скорости сдвига (\downarrow), не совпадают полностью между собой, что присуще

тиксотропным веществам. Предполагается [4], что взаимодействие между частицами определяется отталкиванием, что можно описать с помощью эффективного радиуса или эффективной объемной концентрации. Допускается, что при повышении концентрации возникают области-домены с некоторой упаковкой сферических частиц, напоминающей кристаллическую. Поскольку поведение при низких и высоких концентрациях существенно отличается, имеет смысл отдельно рассмотреть реологические кривые при этих концентрациях (рис. 1 и 2).

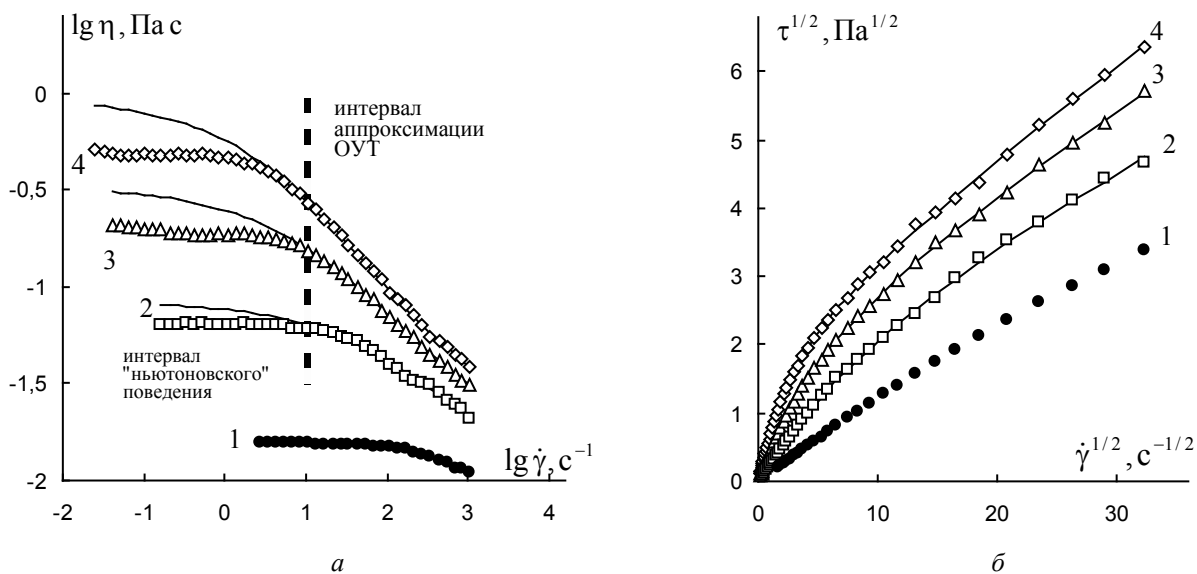


Рис. 1. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с радиусом частиц 35 нм при низких объемных концентрациях 0,35 (1); 0,40 (2); 0,42 (3); 0,43 (4):
 а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах

Fig. 1. Rheological behavior of the aqueous styrene/acrylate suspension with the particle radius of 35 nm at low volume concentrations of 0.35 (1); 0.40 (2); 0.42 (3); 0.43 (4):
 a – viscosity curves in double logarithmic coordinates; b – flow curves in root coordinates

При концентрации $\Phi < 0,44$ наблюдаются два режима течения: сдвиговое разжижение на интервале высоких скоростей сдвига (выше 10 c^{-1}); поведение, близкое к ньютоновскому, на интервале низких скоростей (рис. 1, а).

При концентрации $\Phi = 0,35$ участок сдвигового разжижения настолько мал, что проводить аппроксимацию ОУТ не имеет смысла. При более высоких концентрациях использована аппроксимация ОУТ (рис. 1, б). Постепенное «выпрямле-

ние» кривых течения в корневых координатах является типичным признаком пригодности обобщенного уравнения течения для аппроксимации реологических данных. Значения коэффициентов ОУТ приведены в табл. 1.

Важно отметить, что кривые, полученные при увеличении скорости сдвига (\uparrow), практически совпадают с кривыми, полученными при уменьшении скорости (\downarrow), что хорошо видно на графиках в работе [4].

Таким образом, тиксотропные эффекты малы при низких концентрациях; можно предположить, что экспериментальные величины получены при условиях течения, близких к равновесным. Для аппроксимации нами выбраны значения, полученные в опытах (↓).

В случае высоких концентраций ($\Phi > 0,44$) «ньютоновский» участок при низких скоростях отсутствует. Однако провести аппроксимацию ОУТ на полном интервале скоростей сдвига не удается.

Поэтому аппроксимация ОУТ проводится отдельно на участке высоких скоростей ($\dot{\gamma} \geq 10 \text{ c}^{-1}$) и на участке низких скоростей (рис. 2). При концентрациях 0,47 и 0,49 кривые (↑) и (↓) практически совпадают. Но при промежуточной концентрации $\Phi = 0,44$ на интервале низких скоростей кривые (1↑) и (1↓) не совпадают и описываются обобщенным уравнением течения с разными коэффициентами (табл. 1).

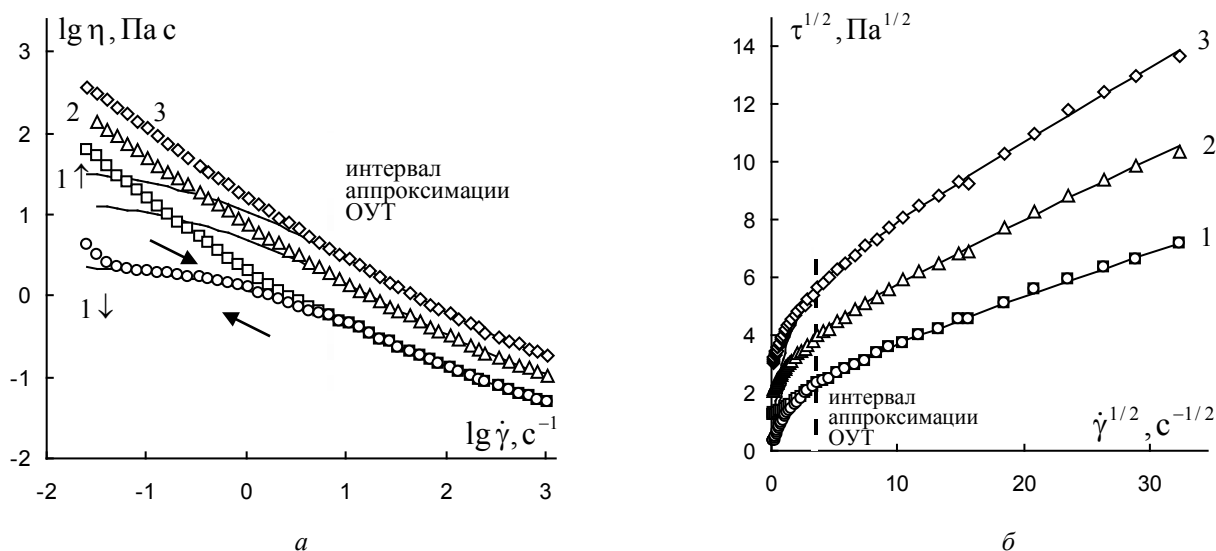


Рис. 2. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с радиусом частиц 35 нм на полном интервале скоростей сдвига при высоких объемных концентрациях 0,44 (1); 0,47 (2); 0,49 (3):

a – кривые вязкости в логарифмических координатах; b – кривые течения в корневых координатах.

Аппроксимация обобщенного уравнения течения (ОУТ) на участке высоких скоростей сдвига

Fig. 2. Rheological behavior of the aqueous styrene/acrylate suspension with the particle radius of 35 nm over the full range of shear rates at high volume concentrations of 0.44 (1); 0.47(2); 0.49(3):

a – viscosity curves in logarithmic coordinates; b – flow curves in root coordinates.

Approximation of the generalized flow equation in the region of high shear rates

Аппроксимация ОУТ на интервале низких скоростей показана отдельно на рис. 3. Отметим, что в опыте (1↓) можно использовать ОУТ с одинаковыми коэффициентами на полном интервале измерений. Из аппроксимации пришлось исключить те точки при самых низких скоростях, где величина напряжения сдвига τ практически не изменяется при изменении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (рис. 3, б).

Можно сделать предварительный вывод о возможности применения обобщенного уравнения течения и, соответственно, структурного подхода для описания коллоидной суспензии с электростатической стабилизацией частиц. Это означает, что, по крайней мере, при концентрациях ниже 0,5 можно говорить об образовании некоторых «временных» агрегатов частиц или о коллективном движении взаимодействующих частиц.

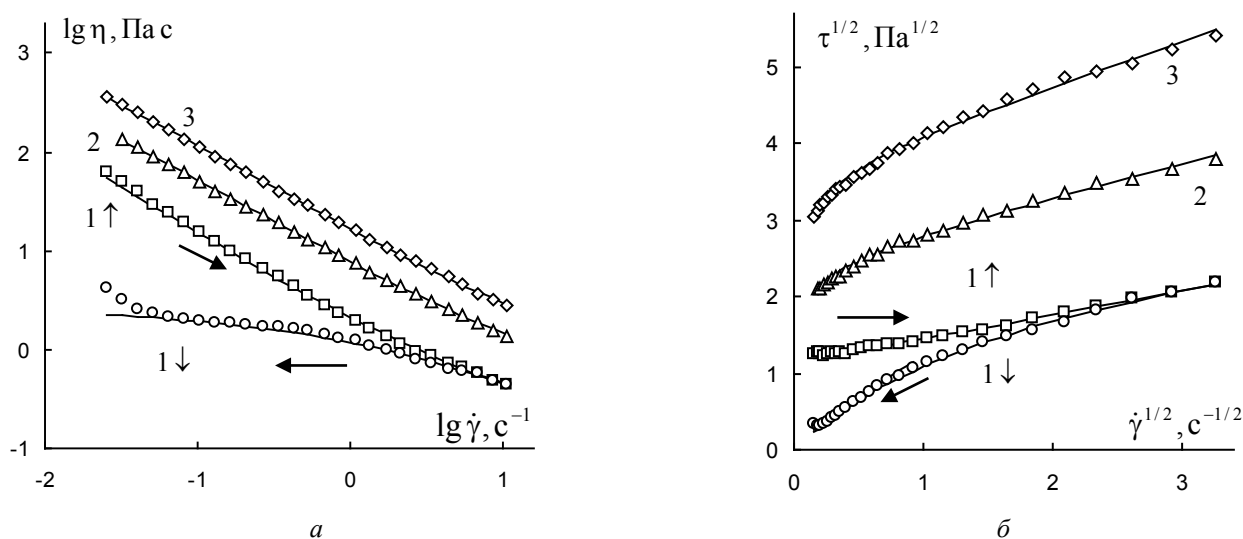


Рис. 3. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с радиусом частиц 35 нм на интервале низких скоростей сдвига при высоких объемных концентрациях 0,44 (1); 0,47 (2); 0,49 (3): а – кривые вязкости в логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах

Fig. 3. Rheological behavior of the aqueous styrene/acrylate suspension with the particle radius of 35 nm in the range of low shear rates at high volume concentrations of 0.44 (1); 0.47(2); 0.49(3): а – viscosity curves in logarithmic coordinates; б – flow curves in root coordinates

Рассмотрим зависимость коэффициентов ОУТ от концентрации на различных участках скоростей сдвига (табл. 1). Можно определить неко-

торые закономерности изменения коэффициентов ОУТ при изменении концентрации в районе высоких скоростей.

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водной суспензии стирол/акрилат с радиусом частиц 35 нм при различных объемных концентрациях

Table 1. Coefficients of the generalized flow equation for the aqueous styrene/acrylate suspension with the particle radius of 35 nm at various volume concentrations

	Высокие скорости сдвига						Низкие скорости сдвига			
	0,49	0,47	0,44	0,43	0,42	0,40	0,49	0,47	0,44↑	0,44↓
Φ	0,49	0,47	0,44	0,43	0,42	0,40	0,49	0,47	0,44↑	0,44↓
$\tau_c^{1/2}$	5,89	4,16	2,61	2,40	2,39	2,90	3,63	2,45	1,13	2,61
$\eta_c^{1/2}$	0,253	0,202	0,147	0,129	0,112	0,084	0,585	0,442	0,316	0,147
χ	0,931	1,06	1,78	2,84	5,19	14,07	0,039	0,046	0	1,78
$\tau_c^{1/2} / \chi$	6,32	3,92	1,47	0,845	0,461	0,206	92,38	53,53	–	1,47
$\eta^{1/2}(0)$	6,58	4,13	1,61	0,974	0,573	0,290	92,96	53,98	–	1,61

При увеличении концентрации Φ , в общем, увеличиваются коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ и коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ (последний соответствует предельному минимальному значению вязкости), снижается коэффициент компактности χ , т.е. уменьшается вероятность спонтанного разрыва частиц в агрегате; увеличиваются структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ и наибольшая предельная нулевая вязкость $\eta^{1/2}(0)$.

В области низких скоростей сдвига при низких концентрациях можно считать поведение суспензии приближенно ньютоновским. При высоких концентрациях нужно обратить внимание на крайне низкие величины коэффициента χ , что говорит о тенденции к образованию сплошной сетки связанных частиц. Соответственно, резко возрастают значения структурной части вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$.

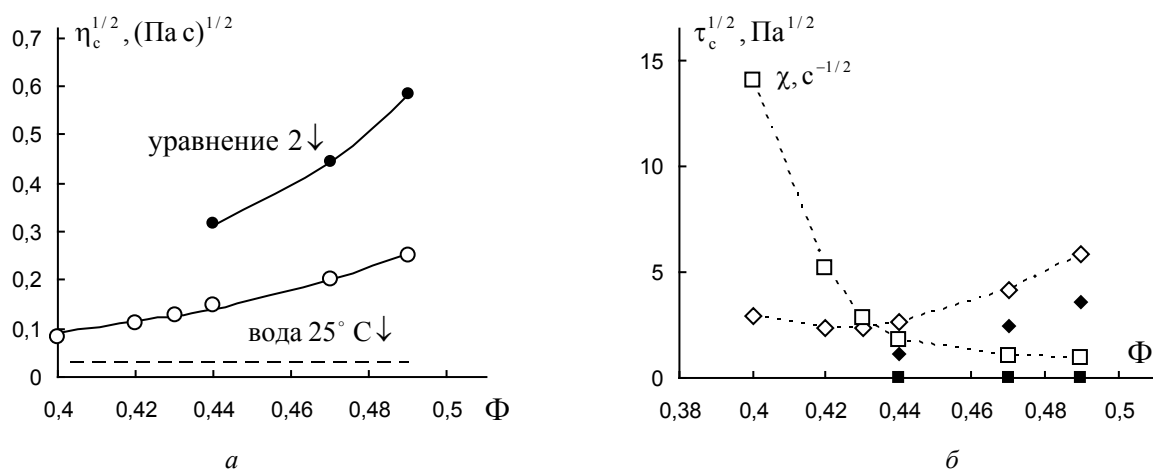


Рис. 4. Коэффициенты обобщенного уравнения течения, использованного для описания кривых течения водной суспензии стирол/акрилат с радиусом частиц 35 нм:

- a* – зависимость от концентрации коэффициента вязкости Кэссона (предельной минимальной вязкости) для участка низких скоростей (точки) и участка высоких скоростей сдвига (кружки);
б – зависимость от концентрации коэффициента агрегации (ромбы) и коэффициента компактности (квадраты). Открытые символы – для участка высоких скоростей сдвига, закрытые – для низких скоростей сдвига

Fig. 4. Coefficients of the generalized flow equation used to describe the flow curves of the aqueous styrene/acrylate suspension with the particle radius of 35 nm:

- a* – concentration dependence of the Casson viscosity coefficient (limiting minimum viscosity) for the interval of low speeds (points) and the interval of high shear rates (circles);
b – concentration dependence of the aggregation coefficient (diamonds) and compactness coefficient (squares). Open symbols – high shear rates, closed symbols – low shear rates

Эти закономерные изменения величины коэффициентов ОУТ вполне укладываются в рамки структурной реологической модели и соответствуют уравнениям модели. Для большей наглядности представим эти результаты в виде графиков (рис. 4).

Штриховая линия на рис. 4, *a* показывает корень вязкости дисперсионной среды, т.е. воды при 25 °С. Кривые получены аппроксимацией по

уравнению (2). Для участка низких скоростей было выбрано значение вязкости дисперсионной среды $\eta_0 = 0,000892$ Па с при 25 °С. Получены следующие коэффициенты: $k = 1,61$; $A = 1,94$. В случае высоких скоростей возможна только аппроксимация со значениями коэффициентов $\eta_0^{1/2} = 0,00244$; $k = 0,762$; $A = 9,95$.

Рассчитанная вязкость дисперсионной среды значительно меньше вязкости воды, что указывает на несовершенство структурной модели, по крайней мере, для электростатически стабилизированной суспензии при высоких скоростях сдвига.

Зависимость вязкости от радиуса частиц

Кривые вязкости и течения с экспериментальными данными из работы [4] показаны на рис. 5.

Аппроксимация проводилась отдельно на интервале высоких скоростей сдвига и на интервале низких скоростей. Стрелками указаны границы интервалов аппроксимации ОУТ. В случае прямолинейной зависимости в корневых координатах используется нахождение «тренда» в пакете *Excel*. Данные, полученные в опытах \uparrow и \downarrow , близки друг к другу. Для аппроксимации ОУТ нами использованы результаты опытов \downarrow .

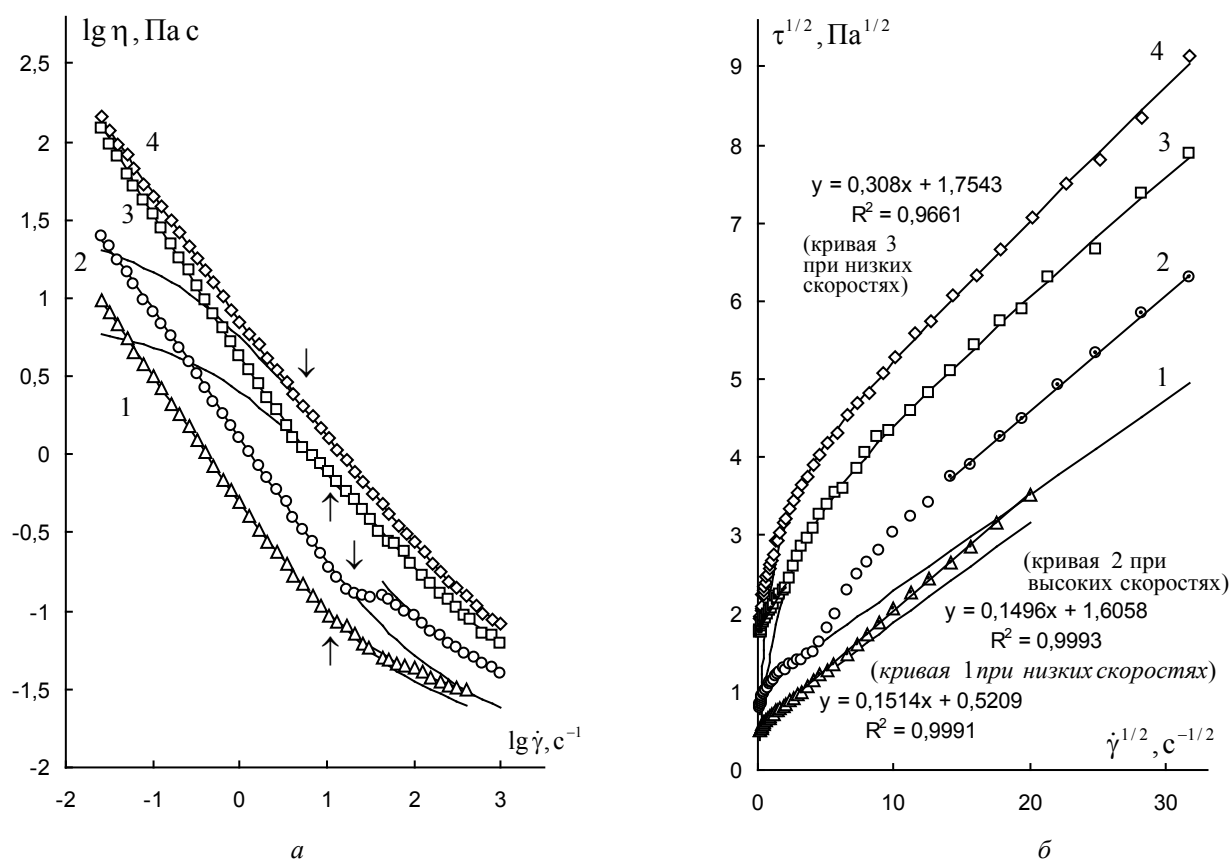


Рис. 5. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с объемной концентрацией 0,48 на полном интервале скоростей сдвига при радиусе частиц 95 нм (1); 65 нм (2); 45 нм (3); 35 нм (4):
 а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах;
 б – кривые течения в корневых координатах

Fig. 5. Rheological behavior of the aqueous styrene/acrylate suspension with the volume concentration of 0.48 over the full range of shear rates at the particle radius of 95 nm (1); 65 nm (2); 45 nm (3); 35 nm (4):
 a – viscosity curves in double logarithmic coordinates; b – flow curves in root coordinates

При радиусе 125 нм наблюдаются гистерезис кривых течения в области низких скоростей сдвига и близость реологических кривых в области высоких скоростей (рис. 6). Коэффициенты ОУТ

представлены в табл. 2. Аппроксимация ОУТ на интервале низких скоростей представлена отдельно на рис. 7.

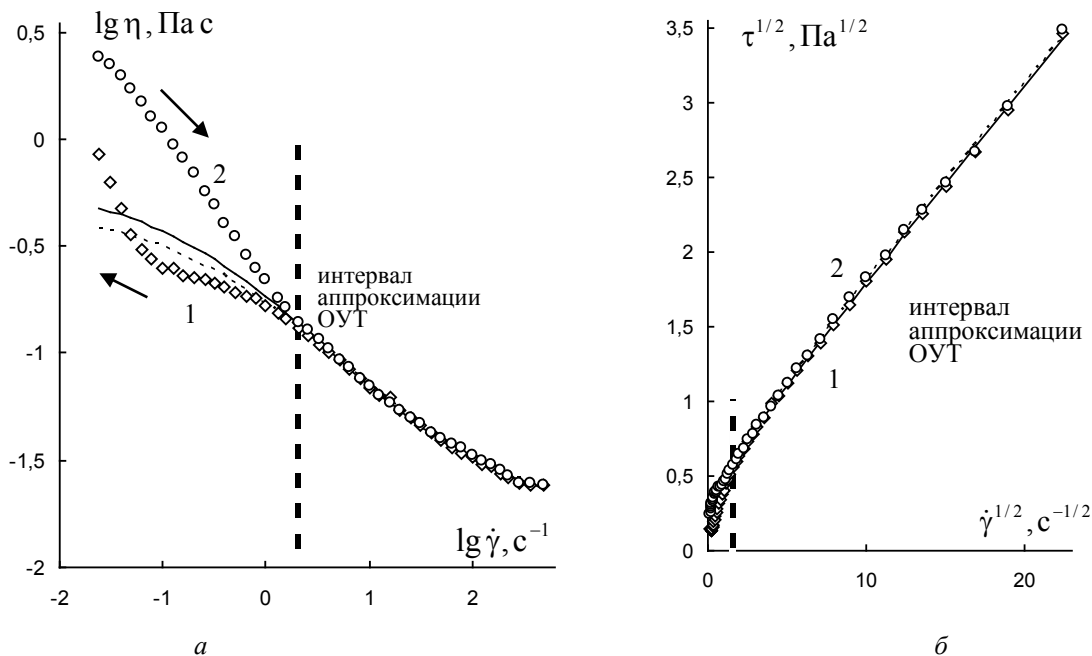


Рис. 6. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с объемной концентрацией 0,48 на полном интервале скоростей сдвига при радиусе частиц 125 нм при уменьшении скорости сдвига (1) и увеличении скорости сдвига (2). Аппроксимация ОУТ на участке высоких скоростей сдвига: *a* – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; *b* – кривые течения в корневых координатах

Fig. 6. Rheological behavior of the styrene/acrylate aqueous suspension with the volume concentration of 0.48 over the full range of shear rates at the particle radius of 125 nm with a decrease (1) and increase in shear rates (2). Approximation of the OUT in the region of high shear rates: *a* – viscosity curves in double logarithmic coordinates; *b* – flow curves in root coordinates

Таблица 2. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водной суспензии стирол/акрилат с объемной концентрацией 0,48 при различных радиусах частиц

Table 2. Coefficients of the generalized flow equation for the aqueous styrene/acrylate suspension with the volume concentration of 0.48 at different particle radii

<i>r</i> , нм	Высокие скорости сдвига						Низкие скорости сдвига					
	35	45	65	95	125	125↑	35	45	65	95	125	125↑
$\tau_c^{1/2}$	3,81	3,30	1,61	0,52	0,54	0,57	2,27	1,75	1,07	0,60	1,08	0,39
$\eta_c^{1/2}$	0,168	0,148	0,15	0,15	0,13	0,13	0,504	0,31	0,122	0,129	0,06	0,11
χ	0,720	1,291	0	0	0,81	1,01	0,042	0	0,067	0,044	2,10	0,11
$\tau_c^{1/2} / \chi$	5,29	2,56	–	–	0,67	0,56	54,3	–	16,0	13,71	0,51	3,62
$\eta^{1/2}(0)$	5,46	2,71	–	–	0,80	0,69	54,8	–	16,1	13,84	0,57	3,73

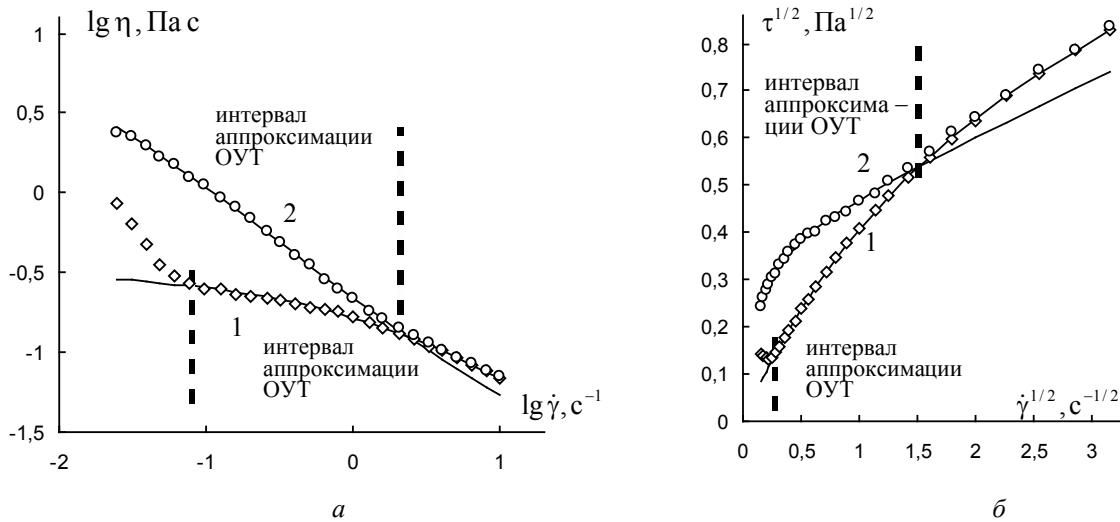


Рис. 7. Реологическое поведение водной суспензии стирол/акрилат с объемной концентрацией 0,48 на полном интервале скоростей сдвига при радиусе частиц 125 нм при уменьшении скорости сдвига (1) и увеличении скорости сдвига (2). Аппроксимация обобщенного уравнения течения (ОУТ) на участке низких скоростей сдвига:

a – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; b – кривые течения в корневых координатах

Fig. 7. Rheological behavior of the aqueous styrene/acrylate suspension with the volume concentration of 0.48 over the full range of shear rates at the particle radius of 125 nm with decreasing (1) and increasing (2) of shear rates.

Approximation of the generalized flow equation in the region of low shear rates:

a – viscosity curves in double logarithmic coordinates; b – flow curves in root coordinates

Рассмотрим поведение коэффициентов ОУТ с точки зрения структурной модели, учитывая возможное увеличение радиуса частицы за счет двойного электрического слоя. Согласно уравнению (2) коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ не зависит от радиуса частиц r , но зависит только от объемной концентрации Φ . Однако при очень малых значениях r наблюдается некоторое увеличение предельной вязкости η_c , особенно при низких скоростях (рис. 8, a).

Можно объяснить это явление следующим образом. Если в уравнении (2) объемную концентрацию Φ заменить на эффективную концентрацию Φ_{ef} , то получим

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{1 - k\Phi_{ef}} \right)^A. \quad (9)$$

Поскольку $\Phi_{ef} = \Phi(1 + a/r)^3$, то при постоянной толщине стабилизирующего слоя a величина Φ_{ef} будет возрастать при уменьшении радиуса r и, соответственно, будет увеличиваться величина $\eta_c^{1/2}$. При высоких скоростях можно допустить умень-

шение этого эффекта за счет резкого снижения толщины стабилизирующего слоя a .

Количество сферических частиц в единице объема равно $N = \Phi / (4/3)\pi r^3$. Подставив эту величину в уравнение (8), получим уравнение для коэффициента агрегации

$$\tau_c^{1/2} = B \left(\frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1} \right) \frac{\Phi}{4/3\pi r^3}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что величина $\tau_c^{1/2}$ увеличивается при уменьшении радиуса r , что видно на рис. 8, b .

Коэффициент компактности χ выражает способность агрегатов частиц к спонтанному разрушению, например в результате броуновского движения. Малая величина χ указывает на тенденцию к образованию больших рыхлых агрегатов и сплошной сетки при $\chi = 0$. В общем, при низких скоростях сдвига величина χ мала и структурная вязкость $\tau_c^{1/2} / \chi$ достаточно велика. При высоких скоростях структура разрушается, и агрегаты становятся более компактными. Исключением является суспензия с радиусом частиц 125 нм, где имеется большой гистерезис кривых течения.

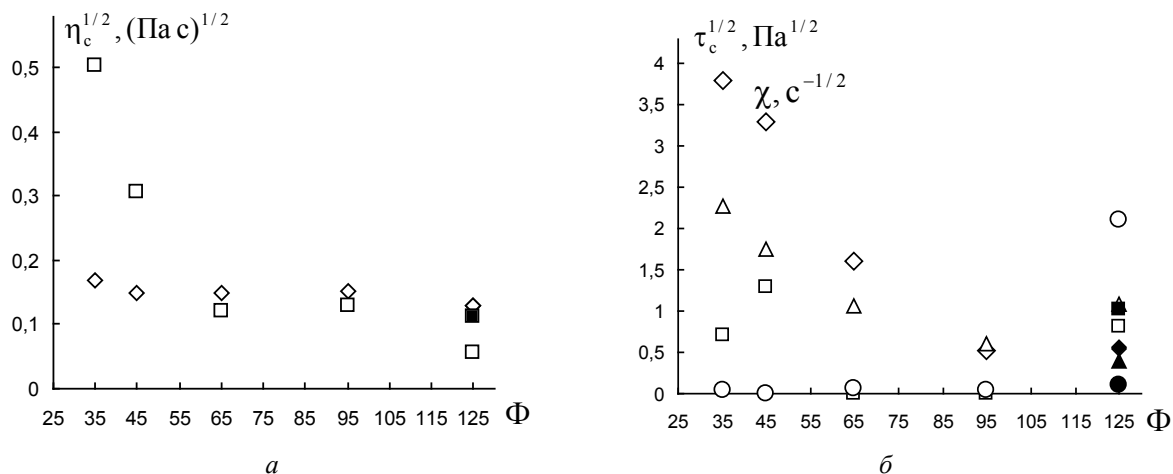


Рис. 8. Коэффициенты обобщенного уравнения течения, использованного для описания кривых течения водной суспензии стирол/акрилат при объемной концентрации 0,48:

a – зависимость коэффициента вязкости Кэссона (предельной минимальной вязкости) от радиуса частиц для участка низких скоростей (квадраты) и участка высоких скоростей сдвига (ромбы);

b – зависимость коэффициента агрегации (ромбы и треугольники) и коэффициента компактности (квадраты и круги) от радиуса частиц при высоких и при низких скоростях сдвига, соответственно. Открытые символы – для опыта с уменьшением скорости сдвига, закрытые – для опыта с увеличением скорости сдвига

Fig. 8. Coefficients of the generalized flow equation used to describe the flow curves of the aqueous styrene/acrylate suspension at the volume concentration of 0.48:

a – the dependence of Casson viscosity coefficient (limiting minimum viscosity) on the particle radius for the low (squares) and high (diamonds) shear rate regions; *b* – the dependence of the aggregation coefficient (diamonds and triangles) and the compactness coefficient (squares and circles) on the particle radius at high and low shear rates, respectively.

Open symbols – the experiment with a decrease in shear rate, closed symbols – the experiment with an increase in shear rate

Выводы

Стационарное течение суспензий, частицы которых имеют двойной электрический слой, описывается структурной реологической моделью. Необходимо разделять интервалы высоких и низких скоростей для отдельной аппроксимации обобщенным уравнением течения. Особенности изменения коэффициентов ОУТ при изменении концентрации и радиуса частиц согласуются с выводами структурной реологической модели при использовании концепции эффективной объемной концентрации.

Список источников / References

1. Krieger I.M. Rheology of polymer colloids. *Polymer colloids* / eds. R. Buscall, T. Corner, J. Stageman. Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1985, Ch. 6, 219–246.
2. Hunter R.J. Foundations of colloid science. Oxford : Clarendon Press, 1995, 2, Ch. 18, 922–1052.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М. : ООО ТИД Альянс, 2004. 464 с. [Frolov Yu.G. Course of colloid chemistry. M.: ООО TID Alliance, 2004. 464 p. (in Russ.)].
4. Willenbacher N., Georgieva K. Rheology of disperse systems. *Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes*, First edition / eds. Ulrich Bröckel, Willi Meier, and Gerhard Wagner. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, 7–49.
5. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход: монография М.: Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
6. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Вязкость и упругость структурированных жидкостей: монография. М. : Техносфера, 2022. 284 с. [Kirsanov E.A., Mat-

- veenko V.N. Viscosity and elasticity of structured liquids. Moscow : Technosphere, 2022, 284 p. (in Russ.)]
7. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. *Rheology of disperse systems* / ed. C.C. Mill. London: Pergamon Press, 1959, 84–104.
 8. Cross M. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.*, 1965, 20, 417–437.

Вклад авторов[^]

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Вековицев М. П. – ORCID: 0000-0001-9100-9526

Курсанов Е. А. – ORCID: 0000-0003-3030-7989

Поступила 23.10.2023, одобрена 4.12.2023, принята 9.01.2024

Received 23.10.2023, approved 4.12.2023, accepted 9.01.2024