

رئولوژی تعلیقی‌های پلیمری: آخرین دستاوردها

زهرا دانش‌فر*

یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

تعلیقی‌های کلوئیدی در بیشتر فراورده‌های طبیعی مانند ژل‌ها، امولسیون‌ها، غذاها، سامانه‌های بیولوژیکی و صنعتی مانند پوشش‌ها مشاهده می‌شوند. ویژگی کلیدی در این سامانه‌ها این است که سطح تماس بین ذرات و محیط تعلیقی زیاد است و از این رو پایداری و رئولوژی به طور قابل توجهی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین ذرات قرار می‌گیرد. درک و شناخت عوامل تأثیرگذار بر رئولوژی آن‌ها و کنترل رفتار جریان توسط این عوامل برای دستیابی به فرمول‌بندی موفقیت‌آمیز و تنظیم خواص فرایندی اهمیت زیادی دارد. با افزودن ذرات به مایع، گرانشی در نتیجه اختلال هیدرودینامیکی جریان افزایش می‌یابد؛ به طوری که با نزدیک شدن به مقدار بیشینه درصد حجمی، گرانشی واگرا می‌شود و برهم‌کنش‌های بین ذرات می‌تواند باعث انحراف از رفتار نیوتنی شامل گرانشی وابسته به شدت برشی شود. بنابراین رفتار رئولوژیکی در این گونه مواد بستگی به درصد حجمی، شکل، اندازه، توزیع اندازه و بار سطحی ذرات دارد. در این مطالعه، ابتدا کلوئیدها و انواع برهم‌کنش‌های کلوئیدی و پایداری آن‌ها مرور می‌شود. سپس اثر عوامل مختلف ناشی از حضور ذرات روی رفتار رئولوژی تعلیقی‌های کلوئیدی بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

تعلیقی‌های کلوئیدی،
پایداری،
برهم‌کنش‌های کلوئیدی،
گرانشی،
رئولوژی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

daneshfar@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

ذرات تحت تأثیر نیروی ثقل و جاذبه قرار می‌گیرند. در صورت غلبه نیروی جاذبه بر نیروی مشخصه براونی، ذرات در تعلیق رسوب می‌کنند. نیروی جاذبه برای ذرات با چگالی ρ_p در محیط معلق با چگالی ρ_m براساس قانون ارشمیدس به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F^g = (\rho_p - \rho_m) \frac{4}{3} \pi a^3 g \quad (3)$$

با افزایش اندازه ذرات (بزرگ‌تر از ۱ میکرون) ته‌نشینی در اثر نیروهای جاذبه رخ داده که در این حالت به دو صورت می‌توان ته‌نشینی ذرات را کاهش داد: (۱) تطبیق چگالی ذرات با چگالی محیط تعلیق (۲) استفاده از محیط تعلیق بسیار گرانبه [۲]. رابطه ۴ معیاری برای نسبت نیروهای جاذبه به براونی برای جلوگیری از رسوب ذرات، ارائه می‌دهد:

$$a^4 \Delta \rho g / K_B T < 1 \quad (4)$$

a شعاع ذره یا توده ذرات، $\Delta \rho$ اختلاف چگالی بین ذره و ماتریس، g ثابت جاذبه است. ذرات موجود در تعلیق کلوئیدی توسط نیروهای سطح، تهی‌سازی (Depletion) و هیدرودینامیک برهم‌کنش دارند. نیروهای تهی‌سازی در اثر افزودن پلیمر غیرجاذب یا نانوذره ثانویه در تعلیق و مستثی شدن آن‌ها از فضای بین ذرات به وجود می‌آید. در این حالت افزایش فشار اسمزی منجر به جاذبه بین ذرات می‌شود. این نیروها هنگامی که در محدوده برهم‌کنش ذرات کلوئیدی برسند، ممکن است باعث پایداری و بالعکس ناپایداری تعلیق بشوند. نیروهای سطح ناشی از نزدیکی سطوح ذرات در حالتی که سطح ذرات باردار باشند یا دارای یون‌های جاذب، نانوذرات، مولکول‌های سطح فعال و شامل پلیمرهای پیوندخورده بر سطح باشند، به وجود می‌آید [۳].

نیروی جاذبه و اندروالس در اثر برهم‌کنش بین میدان‌های الکترومغناطیسی در حال نوسان بین دو اتم ایجاد می‌شود. جاذبه و اندروالس بین دو ذره کروی با شعاع R و فاصله جدایش r به صورت رابطه ۵ تعریف می‌شود:

$$V_A(r) = \frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{2r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right] \quad (5)$$

A ثابت هاماکر (Hamaker Constant) توسط خواص مواد ذرات و محیط تعلیق، به ویژه قطبش پذیری آن‌ها تعیین می‌شود

شناخت و کنترل رفتار جریان و رئولوژی در تعلیق‌های کلوئیدی می‌تواند عملکرد بهینه آنها را در کاربردهای مختلف تضمین کند. در بیشتر تعلیق‌ها، اندازه ذرات متفاوت است که می‌تواند به عنوان توزیع اندازه ذرات بیان شود. علاوه بر این، بار الکتریکی سطح ذرات بر رفتار رئولوژیکی سامانه تعلیق تأثیر می‌گذارد. در این مطالعه به توجه به گستردگی موضوع، بحث خود را در بسیاری جهات محدود کرده، با حفظ هدف به تعریف کلوئیدها و برهم‌کنش‌های موجود در آن‌ها پرداخته، در نهایت اثر غلظت، شکل، اندازه و توزیع اندازه و بار سطحی ذرات بر گرانبه تعلیق‌های کلوئیدی بررسی شده است.

۲ کلوئیدها

کلوئید به فاز پراکنده در محیط پیوسته با متوسط اندازه ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر گفته می‌شود که در آن حرکت ذرات فاز پراکنده تحت تأثیر نیروهای براونی (Brownian) است. محدوده ۱ نانومتر به این دلیل مورد نیاز است که جرم کلوئید به طور قابل توجهی از جرم مولکول‌های مایع تعلیق بزرگ‌تر باشد. این امر حیاتی است تا محیط معلق را بتوان در مقیاس زمانی و طولی حرکت کلوئیدی پیوستار در نظر گرفت (خواص پیوستار توسط گرانبه، ثابت دی‌الکتریک، ضریب شکست و... شناسایی می‌شود). کلوئیدها می‌توانند به صورت ذرات مایع یا جامد پراکنده شده در محیط گازی، ذرات مایع، جامد و همچنین گازهای پراکنده در مایعات و جامدات ظاهر شوند.

۳ نیروهای برهم‌کنش بین ذرات کلوئیدی

مقیاس انرژی برای برهم‌کنش‌های کلوئیدی، واحد انرژی حرارتی $k_B T$ (ثابت بولتزمن و T دما) است. نیروهای براونی ناشی از برخوردهای حرارتی تصادفی از مولکول‌های محیط تعلیق با ذرات کلوئیدی است و به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$F^B = \frac{k_B T}{a} \quad (1)$$

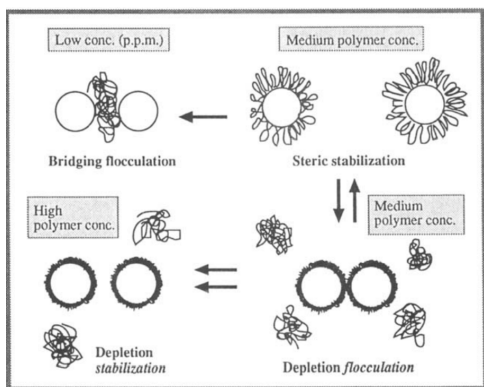
نیروهای هیدرودینامیک ناشی از اغتشاش القا شده در میدان جریان سیال در اثر حضور یک ذره است که باعث اعمال نیرو در محدوده میدان جریان بر روی ذرات دیگر می‌شود. بنابراین نیروی هیدرودینامیک عمل‌کننده بر روی ذره با سرعت V در سیال با گرانبه ثابت η_m به صورت زیر است:

$$F^h = 6\pi\eta_m a V \quad (2)$$

حلال (به‌عنوان مثال، pH و مقاومت یونی) تعدیل کرد. ذکر این نکته ضروری است که برخلاف پایداری فضایی ایجاد شده در پلیمرهای پیوند زده، پلیمرهای محلول منجر به جاذبه بین ذرات در اثر نیروهای تهی سازی می‌شود. مقدار این پتانسیل بستگی به فشاری اسمزی پلیمر در تعلیق و حجم ناحیه مستثنی شده بین دو ذره دارد. پلیمر جذب شده در محلول رفتار پیچیده تری ایجاد می‌کند که به درجه پوشش سطح بستگی دارد. در غلظت‌های بسیار کم، پلیمر می‌تواند به‌طور هم‌زمان روی چندین کلئوید جذب شود و پل‌هایی بین ذرات کلئویدی ایجاد کرده که منجر به لخته‌سازی (Bridging Flocculation) می‌شود (شکل ۱). با افزایش غلظت، لایه‌های برس مانند (Brush) روی ذرات تشکیل می‌شوند و این برس‌ها می‌توانند در فواصل بزرگ تری گسترش یابند و باعث پایداری تعلیق شوند که همان پایداری استریک است. در غلظت‌های متوسط تا زیاد پلیمر، زنجیره‌های پلیمری آزاد در محلول ممکن است نفوذ کرده، اثرات لخته شدن در اثر نیروهای تهی سازی را به وجود آورند. در غلظت‌های بالای پلیمر، ممکن است باعث پایداری در اثر نیروهای تهی سازی بشوند؛ به طوری که مناطق مستثنی شده از پلیمر بین ذرات تنها در اثر جدایش زنجیره‌های پلیمر و حلال ایجاد می‌شود. در حلال‌های خوب، فرایند جدایش از نظر ترمودینامیکی نامطلوب است و در چنین شرایطی می‌توان پایداری از نوع تهی سازی ایجاد کرد [۶].

۵ گرانروی تعلیقی‌های کلئویدی

در هر تعلیق، ذرات موجود به‌عنوان موانع عمل کرده، بنابراین مقاومت در برابر جریان (گرانروی) افزایش می‌یابد. مدل کلاسیک انیشتین برای توصیف رفتار جریان در کرات سخت، افزایش گرانروی را به صورت تابعی خطی از درصد حجمی ϕ



شکل ۱ طرح‌واره اثرات افزودن زنجیر پلیمری بر پایداری و ناپایداری تعلیق کلئویدی [۶].

[۴]. برای فواصل بین ذره‌ای بزرگ، رابطه ۵ به صورت زیر خلاصه می‌شود [۳]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_A(r) = -\frac{16}{9} A \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (6)$$

در نقطه تماس بین دو ذره ($r \rightarrow 2R$), پتانسیل جاذبه نامحدود شده و در این حالت ذرات تحت تأثیر این جاذبه‌های قوی، تجمعات (انبوهه) تشکیل می‌دهند:

$$\lim_{r \rightarrow 2R} V_A(r) = -\frac{A}{12} \frac{R}{r-2R} \quad (7)$$

۴ پایداری تعلیقی‌های کلئویدی

پایداری در تعلیق‌های کلئویدی، بستگی زیادی به برهم کنش‌های متقابل بین ذرات و یون‌ها دارند. برخلاف سامانه‌های مولکولی که دامنه برهم کنش آن با اندازه ذرات قابل مقایسه است، در تعلیق‌های کلئویدی دامنه برهم کنش کوچک‌تر از اندازه ذرات است. سه روش متداول پایداری الکترواستاتیک، پایداری فضایی (Steric) و پایداری در اثر نیروهای تهی سازی استفاده می‌شود. پایداری الکترواستاتیک، روش پایداری سینتیکی است و این نوع پایداری در سامانه‌های حساس به الکتروولت قابل استفاده نیست. پایداری فضایی با پوشاندن ذرات کلئویدی با لایه پلیمری حاصل می‌شود. برهم کنش بین لایه‌های پلیمری (به صورت فیزیکی روی ذره جذب شده یا به صورت شیمیایی به آن پیوند زده) زمانی ایجاد می‌شود که فاصله بین ذرات کلئویدی کم‌تر از دو برابر ضخامت لایه باشد ($h < 2\delta$). در این حالت زنجیره‌های پلیمری همپوشانی کرده یا فشرده می‌شوند [۶]. در هر صورت افزایش در تراکم موضعی باعث ایجاد دافعه القا شده در اثر دو عامل زیر می‌شود: (۱) افزایش فشار اسمزی / برهم کنش / اختلاط در ناحیه همپوشانی (۲) برهم کنش الاستیک / محدودیت حجم در نتیجه کاهش آنتروپی پیکربندی زنجیره پلیمری می‌شود.

گونه‌های پلی الکتروولت افزودنی‌های پرکاربرد هستند که می‌توانند همزمان پایداری الکترواستاتیک و فضایی را به یک تعلیق کلئویدی منتقل کنند که اصطلاحاً پایداری الکترواستریک (Electristeric) نامیده می‌شود. پلی الکتروولت‌ها حداقل دارای یک نوع گروه یونیزه شدن (به‌عنوان مثال، گروه‌های اسید کربوکسیلیک یا سولفونیک)، با ساختارهای مولکولی از هموپلیمرها مانند پلی (اسید اکریلیک) تا کوپلیمرهای بلوکی دارای یک یا چند بخش یونیزه هستند. جذب پلی الکتروولت به شدت تحت تأثیر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی سطح جامد و محیط حلال است. برای یک سامانه، می‌توان رفتار جذب و ترکیب گونه‌های پلی الکتروولت را با تنظیم شرایط

بیان می کند [۷-۸]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = (1 + 2.5\phi) \quad (۸)$$

η گرانروی تعلیق، η_s گرانروی محیط تعلیق و η_r گرانروی نسبی است. معادله انیشتین برای $\phi < 0.1$ به کار برده می شود تا اطمینان حاصل شود که جریان اطراف یک ذره بر روی میدان سرعت هیچ ذره دیگری تأثیر نمی گذارد. با افزایش درصد حجمی، ذرات، برهم کنش های هیدرودینامیک را احساس می کنند و اصطلاحات مرتبه بالاتر در ϕ باید در نظر گرفته شوند. اثر برهم کنش های هیدرودینامیکی دو کره بر گرانروی تعلیق توسط Batchelor محاسبه شده است [۹].

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (۹)$$

معادله بچلور برای $\phi < 0.1$ قابل قبول است. برای درصد های حجمی بالاتر ذرات، برهم کنش های چند ذره ای مهم شده و تجزیه و تحلیل نظری آن دشوار است. کرایگر و دوتری [۱۰] معادله ای نیمه تجربی را برای وابستگی گرانروی به درصد حجمی ارائه دادند:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2.5\phi_{max}} \quad (۱۰)$$

در این مدل دو پارامتر ورودی اضافی مورد نیاز است. ϕ_{max} حداکثر درصد حجمی است، در صورتی که تعلیق بتواند جریان داشته باشد. $[\eta]$ گرانروی ذاتی است که معیاری از شکل ذرات است و مقداری بدون بعد است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\phi \eta_s} \quad (۱۱)$$

ایلرز مدل دیگری را برای پیش بینی وابستگی $\eta_r(\phi)$ پیشنهاد کرد: [۱۱]

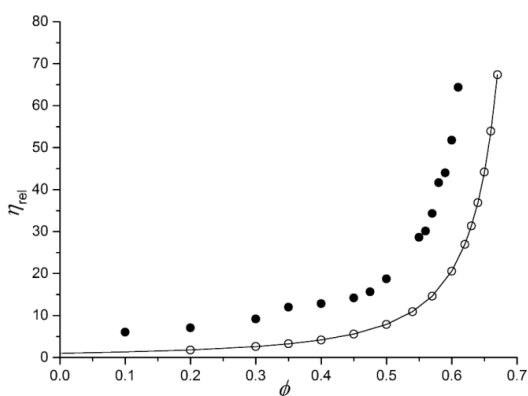
$$\eta_r = \left(1 + \frac{\frac{1}{2}[\eta]\phi}{1 - \phi/\phi_{max}}\right) \quad (۱۲)$$

فشردگی تعیین می شود که به شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات بستگی دارد اما به اندازه ذرات بستگی ندارد. با فرض ذرات کروی، بسته به طرح فشردگی، ϕ_{max} می تواند ۰/۵۲ تا ۰/۷۴ باشد که برای کرات سخت در حالت فشردگی تصادفی (Random Close Packing) $\phi_{max} = 0.6412$ است [۱۳]. وابستگی گرانروی نسبی به درصد حجمی برای لاتکس لاستیک طبیعی با اندازه ذرات ۲-۳ میکرومتر، در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۲]. همان طور که مشاهده می شود منحنی مربوط به داده های آزمایشگاهی از مدل کرایگر-دوتری انحراف نشان می دهد. این انحراف به دلیل وجود کرات نرم (Soft Sphere) در اثر حضور گروه های کربوکسیلیک بر روی سطح ذرات است. با افزایش درصد حجمی، برهم کنش بین ذرات در سطح افزایش یافته که منجر به افزایش در گرانروی می شود که به دلیل برهم کنش های هیدرودینامیک از ذرات لاتکس با محیط معلق است. نیروهای بین ذره باعث تشکیل ساختار و افزایش در گرانروی می شود. گرانروی نسبی افزایش زیادی در درصد های حجمی نزدیک به ۰/۵ نشان می دهد.

مقدار ϕ_{max} را می توان از رسم نمودارهای درصد حجمی برحسب $1/(\eta_{rel})$ واز برون یابی داده ها به دست آورد که برای این سامانه مقدار $\phi_{max} = 0.75$ به دست می آید [۱۲].

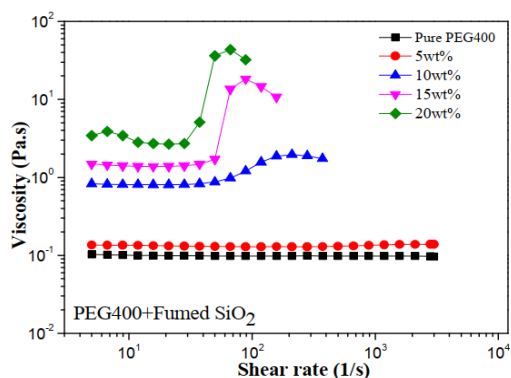
۵-۱ وابستگی گرانروی به تنش برش

همان طور که می دانیم رفتار جریان در تعلیق کلونیدی در اثر تعادل بین برهم کنش های هیدرودینامیک و ترمودینامیک همانند حرکت براونی ذرات کنترل می شود. برهم کنش های ترمودینامیک شامل برهم کنش های الکترواستاتیک، دافعه فضایی، جاذبه واندروالس و جاذبه تهی سازی است. در شکل ۳



شکل ۲ وابستگی گرانروی نسبی برحسب درصد برای ذرات لاتکس لاستیک طبیعی: ● داده های آزمایشگاهی، ○ مدل کرایگر-دوتری [۱۲].

مقدار مطلق برای حداکثر درصد فشردگی ϕ_{max} توسط هندسه



شکل ۳ گرانروی به‌عنوان تابعی از شدت برشی در درصدهای حجمی متفاوت برای پراکنش ذرات سیلیکا/پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ [۱۴].

ذرات کنترل می‌شود.

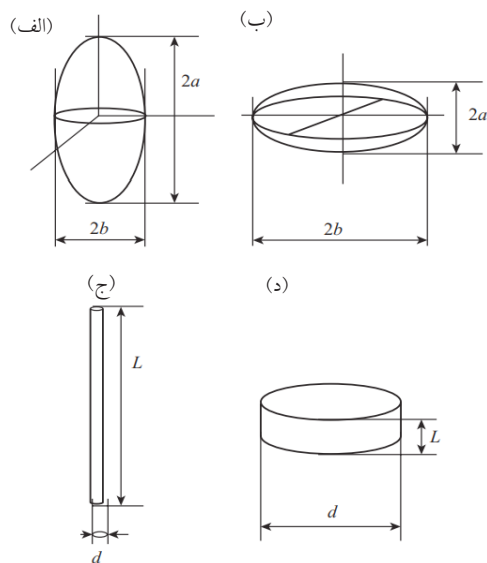
۵-۲ اثر اندازه و توزیع اندازه ذرات بر گرانروی

همانطور که می‌دانیم در درصد حجمی معین، اندازه ذرات کوچک‌تر حاوی تعداد بیش‌تری ذره است. بنابراین مساحت سطح ذرات می‌تواند چندین مرتبه بیشتر شود. همچنین با کاهش در اندازه، حرکت براونی که در برابر نیروی برشی اعمالی مقاومت می‌کند، افزایش می‌یابد. همان‌طور که در بخش قبلی ذکر شد، رفتار رقیق شدن برشی برای تعلیق حاوی درصد حجمی معینی از ذرات مشاهده می‌شود. اختلاف گرانروی بین ذرات کوچک و بزرگ با افزایش در شدت برشی کاهش می‌یابد؛ زیرا ذرات با توجه به جهت جریان بازآرایی می‌یابد. با این حال، برای اکثر تعلیق‌های کلئیدی، اندازه ذرات یکنواخت نیستند و توزیعی از اندازه ذرات وجود دارد. در این حالت گرانروی برای تعلیق‌های کلئیدی با توزیع اندازه پهن می‌تواند یک یا بیشتر از یک مرتبه ده‌تایی در مقایسه با سامانه‌های با توزیع اندازه باریک افت کند که به دلیل فشردگی موثر ذرات چندتوزیعی برای نسبت اندازه زیاد است. نسبت اندازه ذرات بزرگ به ذرات ریز که به صورت $\delta = DI/D$ تعریف می‌شود (DI و Ds به ترتیب قطر ذره بزرگ و ریز است). این فشردگی موثر در اثر قرار گرفتن ذرات کوچک در فضای خالی مابین ذرات بزرگتر است. بیان نظری این است که در تعلیق دوتایی (Bimodal) از ذرات کلئیدی با فرض این‌که بین ذرات کوچک و بزرگ برهم‌کنشی نباشد، هنگامی که نسبت اندازه دو ذره $(\delta > 10)$ ، ذرات کوچک همراه با مولکول‌های محیط تعلیق، مانند مایع رفتار کرده است. در این حالت گرانروی در تعلیق دوتایی از ذرات در درصد

نمودار گرانروی به‌عنوان تابعی از شدت برش برای تعلیق ذرات سیلیکای گداخته/پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ گرم بر مول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی اتیلن گلیکول خالص رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد. با افزودن ذرات سیلیکا، انحراف از رفتار نیوتنی مشاهده شده به طوری که با افزایش در شدت برش رفتار رقیق شدن برشی (کاهش گرانروی با شدت برش) مشاهده می‌شود. شدت برشی که در آن رفتار رقیق شدن برشی شروع می‌شود بستگی به تعادل نیروهای براونی و نیروهای هیدرودینامیک در سامانه دارد. از این رو از عدد پلکه (Pe) برای بدون بعد کردن کمیت شدت برش و بیان اهمیت نسبی این دو نیرو استفاده می‌شود:

$$Pe = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}\langle a \rangle^3}{k_B T} \quad (13)$$

این رفتار برای کاربردهای صنعتی حائز اهمیت است؛ زیرا می‌توان از ذرات کلئیدی برای ایجاد گرانروی برشی کم استفاده کرد. درحالی‌که به دلیل رفتار رقیق شدن برشی، می‌تواند با انرژی کمتری در تنش‌های برشی بالای جریان، افشانه یا پخش شوند. این رفتار را می‌توان با توجه به ریزساختار تعلیق در حالت استراحت و ریزساختار القا شده در اثر جریان درک کرد. در شدت‌های برش کم ($Pe \approx 1$)، جریان برشی، ذرات را به صورت ردیف‌های کمی منظم بازآرایی کرده، به طوری که در مقابل جریان، مقاومت کمی نشان داده است. شروع رفتار غیر نیوتنی (رقیق شدن برشی) برای تعلیق‌های مختلف بسیار متغیر است و ممکن است از $\phi = 0.1-0.5$ مشاهده شود [۱۲]. از طرف دیگر، اندازه ذرات بر گرانروی در ناحیه رقیق شدن برشی تأثیر می‌گذارد که به دلیل سهم افزایش یافته برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی در اتلاف گرانی است. به عبارت دیگر در درصد حجمی ثابت، با کاهش اندازه ذرات به دلیل مساحت سطح بزرگتر و فواصل جداسازی کوچکتر بین ذرات، سهم برهم‌کنش‌های هیدرودینامیک افزایش می‌یابد. در شدت‌های برشی زیاد، ذرات نزدیک به یکدیگر قرار گرفته و برهم‌کنش‌هایی از نوع نیروهای هیدرودینامیک، منجر به کوپل حرکت نسبی ذرات با یکدیگر شده و خوشه‌هایی از ذرات تشکیل می‌شوند. این خوشه‌ها باعث اتلاف بیشتری در انرژی شده و افزایش بیشتر از یک مرتبه ده‌تایی در گرانروی با تنش برشی مشاهده می‌شود که همان رفتار غلیظ شدن برشی است (شکل ۳). انتقال از رفتار رقیق شدن برشی به غلیظ شدن برش برای هر تعلیق خاص است و توسط عواملی مانند اندازه و توزیع اندازه و شکل



شکل ۵ هندسه های پایه برای ذرات نامتقارن: الف) کره های Pe_{rot} (ب) کره های Oblate، ج) الیاف یا میله ای، د) دیسک گونه [۳].

زیر بیان می شود [۱۹]:

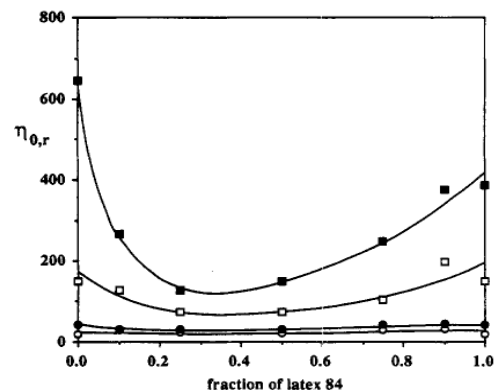
$$[\eta]_{\infty} = 2.5 + 0.123(r_p - 1)^{0.925} \quad (15)$$

بی نظمی سطح ذره به دو دلیل منجر به افزایش در گرانروی می شود: انحراف خطوط جریان حلالی که در اطراف ذرات، جریان دارد نسبت به کره های هم اندازه قوی تر است و افزایش حجم موثر ذرات باعث افزایش احتمال برهم کنش بین ذرات می شود. این اثر برای درصد های حجمی زیاد از ذرات و در تنش های برشی بالا، قوی تر است. رئولوژی تعلیق حاوی ذرات متقارن تا حد زیادی تحت تأثیر جهت گیری ذرات با توجه به جریان قرار می گیرد. جهت گیری ذرات توسط تعادل بین نیروهای هیدرودینامیک که تمایل به جهت گیری ذرات در جهت جریان دارند و نیروهای براونی که تمایل به جهت گیری تصادفی دارند تعیین می شود. اهمیت نسبی هر یک توسط عدد بدون بعد پکله چرخشی Pe_{rot} بیان می شود. برای ذرات دیسک مانند با شعاع a ، Pe_{rot} به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$Pe_{rot} = \frac{32\eta\dot{\gamma}a^3}{3kT} \quad (16)$$

برای ذرات میله ای مانند با طول $2b$ با $1 \ll r_p$

$$Pe_{rot} = \frac{8\pi\eta b^3\dot{\gamma}}{3kT(\ln r_p - 0.8)} \quad (17)$$



شکل ۴ گرانروی نسبی در شدت برش صفر در مخلوط دوتایی از لاتکس پلی متیل متاکریلات با متوسط اندازه ۸۴ و ۱۴۱ نانومتر به عنوان تابعی از درصد حجمی لاتکس ریز نانومتر در درصد حجمی کل: (○): ۰/۴۷۸، (●): ۰/۵۱۷، (□): ۰/۵۶۲ و (■): ۰/۵۸۲ [۱۷].

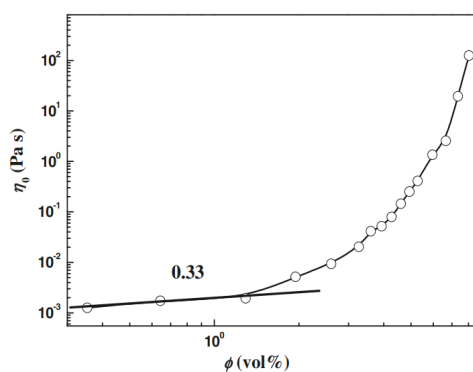
حجمی از ذرات کوچک $\phi_S = 0.27$ نسبت درصد حجمی ذره ریز به کل درصد حجمی ذرات تعریف می شود [۱۵]. مطالعات آزمایشگاهی بر روی تعلیق های ذرات غیر کلوئیدی [۱۶] همانند سامانه های کلوئیدی [۱۷-۱۸] مقدار بهینه از ذرات کوچک نزدیک به $\phi_S = 0.3$ را تأیید کردند که در آن گرانروی کمینه می شود. رودریگز و همکاران [۱۷] نشان دادند که برای تعلیق های کرات سخت کلوئیدی در درصد های حجمی بالاتر از ۰/۵۵ با نسبت اندازه $\delta = 1/7$ گرانروی در $\phi_S = 0.35$ کمینه می شود (شکل ۴). همچنین در این حالت حداکثر درصد حجمی افزایش می یابد و بنابراین براساس معادله کریگر و دوتری (معادله ۱۷)، با افزایش ϕ_{max} گرانروی کاهش می یابد. افزایش حداکثر درصد حجمی به دلیل فشردگی موثر کره های با توزیع پهن نسبت به توزیع باریک است.

۵-۳ اثر شکل ذرات بر گرانروی

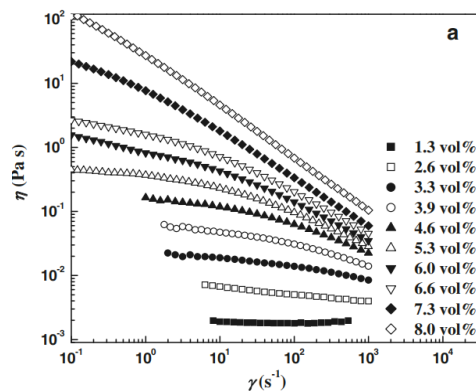
ذرات می توانند از طریق داشتن تقارن محوری یا شکل نامنظم از شکل کروی خارج شوند. به طور معمول برای ذرات نامتقارن نشان داده شده در شکل ۵، نسبت منظر r_p به صورت زیر تعریف می شود:

$$r_p = \frac{b}{a} \quad (14)$$

به طوری که b طول ذره در امتداد محور تقارن و a طول عمود بر این محور است. برخی از نمونه های کروی در شکل ۵ نشان داده شده است. گرانروی ذاتی برای این گونه ذرات توسط رابطه



(ب)



(الف)

شکل ۶ الف) وابستگی گرانیوی به عنوان تابعی از شدت برش برای تعلیقی‌های آبی رقیق از نانوبلورهای سلولز، ب) وابستگی گرانیوی در شدت برش صفر به درصد حجمی [۲۰].

دوتایی از تقارن کروی مرتبط است. تنش‌های ایجاد شده توسط میدان‌های الکتریکی نامتقارن در اطراف ذره تمایل به بازگرداندن تقارن لایه دوتایی دارند، در نتیجه با جریان مخالفت می‌کنند. رابطه گرانیوی در این حالت به صورت زیر بیان می‌شود [۲۲]:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi(1 + p) \quad (18)$$

P ضریب الکتروویسکوز است که باعث افزایش اتلاف و گرانیوی در سامانه می‌شود. همان‌طور که ذکر شد، جریان اطراف ذره تغییر مختصری در اثر حضور لایه الکتریک دوتایی نشان می‌دهد. این شرایط برای هنگامی که عدد بدون بعد Hartmann (Ha) (به آن عدد هارتمن الکتریک گویند) کوچک باشد، است. این عدد بیانگر نسبت نیروهای الکتریک به گرانیوی در مایعات است و رابطه کلی آن به صورت زیر است:

$$Ha = \varepsilon \varepsilon_0 \psi_s^2 / \omega_i k_B T \eta_m \quad (19)$$

ω_i تحرک یون است. با افزایش درصد حجمی ذرات، برهم‌کنش‌های ذرات الکترواستاتیک به اتلاف انرژی و الاستیسیته تعلیق کمک می‌کند. دافعه بین ذرات باردار، آن‌ها را از هم دورتر کرده، از طریق جریان‌های مایع تحت فشار قرار می‌دهد. افزایش مربوط به گرانیوی به دلیل اثر الکتروویسکوز ثانویه می‌تواند قابل توجه باشد. همچنین دافعه الکترواستاتیک در کشسانی تعلیق نقش دارد. اثر الکتروویسکوز سوم در محلول‌های پلی‌الکترولیت رخ می‌دهد که به پیکربندی مولکولی

نمودار گرانیوی برحسب شدت برش (شکل ۶ الف) برای تعلیق آبی نانوبلورهای سلولز در غلظت‌های بسیار کم، رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد [۲۰]. با افزایش درصد حجمی ذرات، گرانیوی افزایش می‌یابد که به دلیل برهم‌کنش‌های بین ذرات است. در شدت‌های برشی بالا، رفتار رقیق شدن برشی زیادی مشاهده می‌شود. عدم تقارن ذرات همچنین تأثیر زیادی روی حداکثر درصد فشردگی و در نتیجه وابستگی گرانیوی به درصد حجمی دارد. با افزایش نسبت منظر، حجم موثر ذرات نامتقارن شدیداً افزایش می‌یابد و انتظار می‌رود برهم‌کنش‌های ذره-ذره در درصد حجمی پایین‌تری نسبت به تعلیق ذرات کروی با حجم فاز یکسان باشد. با این وجود ذرات دارای تقارن محوری می‌توانند به صورت فشرده‌تری نسبت به کرات قرار بگیرند، واگرایی گرانیوی در نرخ برشی صفر در درصد حجمی کم‌تری اتفاق می‌افتد (شکل ۶ ب).

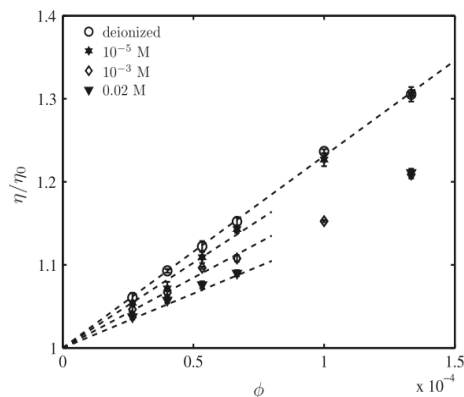
۴-۵ اثر بار سطح ذرات بر گرانیوی

وجود لایه دوتایی الکتریکی در اطراف ذرات باردار می‌تواند به روش‌های مختلف برگرانیوی تعلیق تأثیر بگذارد. در ناحیه رقیق، برهم‌کنش‌های بین ذرات مستقیماً اثری روی گرانیوی ندارند و می‌توان انتظار داشت که جریان اطراف ذره باردار مشابه جریان در کره سخت باشد. با این تفاوت، در حضور لایه الکتریک دوتایی در سطح ذره، گرانیوی ذاتی بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل انیشتین خواهد بود. این اثر الکتروویسکوز (Electroviscous) اولیه کم است [۲۱] که به علت میدان جریان با اعوجاج هیدرودینامیکی لایه الکتریکی

گرانروی به دلیل لخته شدن ذرات (Flocculation) و افزایش درصد حجمی موثر نانوالیاف، افزایش می‌یابد.

۶ نتیجه‌گیری

بررسی خصوصیات پایداری و رئولوژی در تعلیق‌های کلوئیدی برای فرمول‌بندی محصولات در صنایع مختلف جوهر، رنگ، پلیمر، صنایع غذایی و دارویی اهمیت ویژه‌ای دارد. اندازه و دامنه برهم‌کنش‌های بین ذرات کلوئیدی، پایداری و رفتار جریان را تحت تأثیر می‌گذارد. بنابراین رفتار رئولوژیکی در این گونه سامانه‌ها به ویژه در درصد‌های حجمی زیاد پیچیده است و بستگی به درصد حجمی، شکل، اندازه (توزیع) و بار سطحی ذرات دارد. در درصد‌های حجمی بسیار کم از ذرات، ممکن است رفتار نیوتنی مشاهده شود و با افزایش درصد حجمی، واگرایی در گرانروی و وابستگی گرانروی به شدت برش (رفتار غیرنیوتنی) مشاهده شود. اندازه، بار سطحی و شکل ذرات، برهم‌کنش‌های بین ذرات را تحت تأثیر قرار داده و وابستگی گرانروی به درصد حجمی و شروع رفتار غیرنیوتنی مانند رقیق شدن برشی و شدت آن را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال بار سطحی ذرات، اثرات الکتروویسکوز متفاوتی بسته به قدرت یونی و درصد حجمی ذرات ایجاد می‌کند.



شکل ۷ گرانروی نسبی برحسب درصد حجمی در تعلیق نانوالیاف سلولز/آب در غلظت‌های مختلف نمک کلرید سدیم. نماد داده‌های آزمایشگاهی [۲۳].

به قدرت یونی محلول بستگی دارد. پلی‌الکترولیت‌های پیوند شده یا جذب شده در سطح ذرات بسته به pH محیط و قدرت یونی متورم یا فرو می‌ریزند. در شکل ۷ وابستگی گرانروی نسبی برحسب درصد حجمی برای تعلیق آبی نانوالیاف سلولز در غلظت‌های مختلف نمک نشان داده شده است. با افزایش غلظت نمک، گرانروی کاهش می‌یابد که در نتیجه کاهش دامنه دافعه الکترواستاتیک (کاهش ضخامت لایه الکترونیک دوتایی) با افزایش در مقدار الکترولیت است. با افزایش درصد حجمی،

مراجع

1. Russel W.B Saville D.A., Schowalter W.R., Colloidal Dispersions, Cambridge: Cambridge University Press, New Jersey, **1989**.
2. Larson R.G., The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, New York, **1999**.
3. Mewis J., Wagner N.J., Colloidal Suspension Rheology: Cambridge University Press, Cambridge, **2012**
4. Hiemenz P.C., Rajagopalan H.R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed. Marcel Dekker, Inc, New York, **1997**.
5. Lim J. K., Majetich S. A., Tilton R. D., Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Core-gold Shell Nanoparticles in high ionic strength media, *Langmuir*, 25, 13384–13393, **2009**.
6. Everett D., Basic Principles of Colloid Science, Royal Soc. Chem, London, **1988**.
7. Einstein A., Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. Phys*, 289, **1906**.
8. Einstein A., Berichtigung zu Meiner Arbeit: Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik* 339, 591–592, **1911**.
9. Batchelor G.K., The effect of Brownian Motion on the Bulk Stress in a Suspension of Spherical Particles, *J. Fluid Mech.*, 8397, **1977**.
10. Krieger I.M., Dougherty T.J., A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Trans. Soc. Rheol*, 3, 137, **1959**.
11. Ferrini F., Ercolani D., Cindio B.D., Nicodemo L., Nicolais L., Ranaudo S., Shear Viscosity of Settling Suspensions, *Rheol. Acta* 18, 289–96, **1979**.
12. Lim H.M., Misini M., Colloidla and Rheological Properties of Natural Rubber Latex Concentrate, *Applied Rheology*, 26, 15659, **2016**.
13. Buscall R., D'Haene P., Mewis J., Maximum Density for Flow of Dispersions of Near Monodisperse Spherical-particles, *Langmuir*, 10, 1439, **1994**.
14. Liu X.Q.; Bao R.Y., Wu X.J., Yang W., Xie B.H., Yang M.B., Temperature Induced Gelation Transition of Fumed silica/PEG Shear Thickening Fluid, *RSC Adv*, 5, 18367-18374, **2015**.
15. Farris R.J., Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, *Trans. Soc. Rheol.*, 12, 281, **1968**.
16. Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D., Rheology of Concentrated Suspensions, *J. Appl. Polym. Sci*, 15, 2007, **1971**.
17. Rodriguez B.E., Kaler E.W., Wolfe M.S., Binary Mixtures of Monodisperse Latex Dispersions 2. Viscosity, *Langmuir*, 8, 2382, **1992**.
18. Jiang T., Zukoski C.F., The Effect of Polymer-induced Attraction on Dynamical Arrests of Polymer Composites with Bimodal Particle Size Distributions, *Soft Matter*, 9, 3117, **2013**.
19. Pabst W., Gregorova E., Berthold C., Particle Shape and Suspension Rheology of Short-fiber Systems, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 149–160, **2006**.
20. Lu A., Hemraz U., Khalili Z.; Boluk Y, Unique Viscoelastic Behaviors of Colloidal Nanocrystalline Cellulose Aqueous Suspensions, *Cellulose*, 21, 1239-1250, **2014**.
21. Conway B.E., Dobry-Duclaux A., Viscosity of Suspensions of Electrically Charged Particles and Solutions of Polymeric Electrolytes, In F. R. Eirich, ed., *Rheology: Theory and Applications*, New York: Academic Press, 83–120, **1960**.
22. Smoluchowski M., i Theoretische Bemerkungen Uber Die Viskosität at der Kolloide. *Kolloid-Zeitschrift*. 18, 190, **1916**.
23. Jowkarderis L., van de Ven T., Intrinsic Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanofibrils, *Cellulose*, 21, 2511-2517, **2014**.

