

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

**ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ ВОДА В МАСЛЕ
В РАМКАХ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ****Владимир Николаевич Матвеев¹, Евгений Александрович Кирсанов²**¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет² Государственный социально-гуманитарный университет**Автор, ответственный за переписку:** Владимир Николаевич Матвеев,
13121946VNM@gmail.com

Аннотация. Структурная реологическая модель используется для интерпретации кривых вязкости и кривых течения концентрированных эмульсий, состоящих из капель воды в масле. Показано, что реологические кривые можно разделить на отдельные интервалы скоростей сдвига, внутри которых экспериментальные данные аппроксимируются реологическими уравнениями структурной модели. Обобщенное уравнение течения описывает разрушение структуры эмульсии под действием растягивающих гидродинамических сил. Второе реологическое уравнение включает в себя дополнительно константу скорости, относящуюся к процессу формирования агрегатов капель под действием сжимающих гидродинамических сил. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения $\eta_c^{1/2}$ и $\tau_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ описывается отдельными уравнениями, в которых использованы гидродинамические параметры. Коэффициент компактности χ , связанный со спонтанным разрывом капель, изменяется с ростом концентрации сложным образом, что возможно связано с образованием агрегатов и изменением формы капель за счет деформации при контакте капель.

Ключевые слова: реология эмульсий, кривые вязкости, кривые течения, структурная реологическая модель, зависимость коэффициентов реологического уравнения от объемной концентрации

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-2-100-110

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 эмульсий вода в масле в рамках структурной модели // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 2. С. 100–110.

ORIGINAL ARTICLE

VISCOSITY OF CONCENTRATED WATER IN OIL EMULSIONS WITHIN
THE STRUCTURAL MODEL

Vladimir N. Matveenko¹, Eugene A. Kirsanov²

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

² Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute

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

Abstract. A structural rheological model is used to interpret viscosity and flow curves of concentrated emulsions consisting of water droplets in oil. It is shown that rheological curves can be divided into separate shear rate intervals, within which the experimental data are approximated by the rheological equations of the structural model. The generalized flow equation describes the destruction of the emulsion structure under the action of tensile hydrodynamic forces. The second rheological equation additionally includes a rate constant related to the process of formation of droplet aggregates under the action of compressive hydrodynamic forces. The dependence of the coefficients of the generalized flow equation $\eta_c^{1/2}$ and $\tau_c^{1/2}$ on the volume concentration Φ is described by separate equations in which hydrodynamic parameters are used. The compactness coefficient χ associated with spontaneous droplet rupture changes in a complex manner with increasing concentration, possibly due to the formation of aggregates and changes in droplet shape due to deformation upon droplet contact.

Keywords: rheology of emulsions, viscosity curves, flow curves, structural rheological model, dependence of the coefficients of the rheological equation on volumetric concentration

Financial Support. The study was carried out as part of the budget funding of Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, CITIS number: 121031300084-1.

For citation: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Viscosity of Concentrated Water in Oil Emulsions within the Structural Model // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 1. S. 100–110.

Реологические свойства эмульсий зависят от размеров капель, их объемной концентрации Φ , вязкости жидкости в каплях η_d и в непрерывной жидкой фазе η_0 , а также от строения поверхностного стабилизирующего слоя, межфазного натяжения [1].

В зависимости от строения поверхностного слоя, который обеспечивает электростатическую и стерическую стабилизацию эмульсий, эмульсии можно разделить на эмульсии со взаимным отталкиванием капель и эмульсии с притяжением капель [2]. Введение в дисперсионную среду электролитов или макромолекул также меняет характер межчастичного взаимодействия [3]. Считается, что эмульсии со значительным отталкиванием капель не образуют агрегаты. Капли с достаточно большими силами притяжения формируют агрегаты (флоккулы), где состояние

соседних частиц определяется формой и глубиной потенциальной «ямы» на кривой потенциальной энергии взаимодействия.

В состоянии покоя строение эмульсии со слабым межчастичным взаимодействием изменяется с ростом объемной концентрации Φ [1]. В низкоконцентрированной эмульсии капли имеют сферическую форму и расположены случайным образом. При более высокой концентрации, например выше 0,58, возникает некоторая (неплотная) упаковка сфер с прослойками жидкости разной толщины (переход стеклования твердых сфер). При концентрации выше 0,64 образуется случайная плотная упаковка сферических капель. При концентрации $\Phi \approx 0,74$ можно говорить об упорядоченной плотной упаковке. Дальнейшее увеличение Φ приводит к деформации поверхности соседних капель,

которые приобретают форму многогранников с прослойками жидкой среды между гранями.

Реология эмульсий имеет много общего с реологией суспензий, состоящих из твердых сфер [4–6]. Предполагается, что различия возникают из-за деформации жидких капель, которая наиболее проявляется при высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ или при высокой объемной концентрации Φ дисперсной фазы. Необходимо учитывать наличие поверхностных слоев, предотвращающих коалесценцию. Нужно принимать во внимание циркуляцию жидкости внутри капель, что приводит к изменению линий течения вокруг жидких сфер. Поэтому возмущение течения вокруг капель уменьшается и, соответственно, уменьшается диссипация энергии вязкого течения. Поэтому на реологические свойства эмульсии влияет отношение значений вязкости жидкости внутри капель и в непрерывной фазе.

Известное уравнение Тейлора для вязкости разбавленной эмульсии имеет вид:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(\frac{1 + 2,5\eta_d / \eta_0}{1 + \eta_d / \eta_0} \right) \Phi \right],$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, η_d – вязкость дисперсной фазы (капель). Это уравнение переходит в известное уравнение Эйнштейна при $\eta_0/\eta_d \rightarrow 0$, т.е. при очень большой вязкости капель, позволяющей считать их похожими на твердые сферы. При ненулевом значении (η_0/η_d) вязкость эмульсии меньше вязкости суспензии твердых сфер той же концентрации.

Ньютоновское течение суспензий или эмульсий происходит при низких объемных концентрациях. Неньютоновское поведение наблюдается в эмульсиях с достаточно высокой концентрацией капель [5–8]. Вязкость η концентрированной эмульсии уменьшается с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$, т.е. имеется сдвиговое разжижение на определенном интервале скоростей.

Теоретические модели неньютоновского течения эмульсий заимствованы из реологии суспензий [4–6]. Например, применяется эмпирическое уравнение Гершеля–Балкли [7] для течения с предельным напряжением сдвига τ_y . Известно [5, 6], что вязкость возрастает с ростом концентрации дисперсной фазы (это часто описывается уравнением Кригера–Догерти) и с уменьшением размеров капель, что совпадает с поведением суспензии твердых сфер.

Таким образом, можно утверждать, что реология эмульсий сходна с реологией суспензий,

но более сложна из-за природы движущихся частиц.

Рассмотрим стационарное сдвиговое течение некоторых эмульсий с точки зрения структурной реологической модели [9, 10].

Аппроксимация реологических кривых косметической эмульсии (вода в масле)

В работе [11] исследованы кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ косметической эмульсии воды в масле; средний диаметр капель $d_{SV} = 0,9$ мкм, вязкость непрерывной фазы $\eta_0 = 22$ мПа·с при 20 °С. Исходная композиция имела объемную концентрацию $\Phi = 0,75$. Более низкие концентрации получены разбавлением парафиновым маслом той же вязкости, увеличение концентрации проводили добавлением дистиллированной воды. После длительного размешивания получены образцы эмульсии с концентрацией от 0,5 до 0,9. Узкое распределение капель по размерам мало изменялось при изменении концентрации от 0,64 до 0,83. Измерения проводили с помощью ротационного вискозиметра с контролируемым напряжением сдвига (CS) и геометрии конус-плоскость при температуре 20 °С. Результаты хорошо воспроизводились после новой загрузки, проскальзывания у стенки не обнаружено.

Экспериментальные данные из работы [11] показаны на рис. 1, 2, отдельно для низких и для высоких объемных концентраций. Авторы [11] провели аппроксимацию кривых течения с помощью известного эмпирического уравнения Гершеля–Балкли.

Рассмотрим реологические кривые этой эмульсии с помощью уравнений структурной реологической модели [9, 10].

При концентрациях от 0,53 до 0,71 кривые течения хорошо аппроксимируются обобщенным уравнением течения (ОУТ):

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

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

Коэффициенты (параметры) обобщенного уравнения течения (1) можно выразить через константы скоростей кинетического уравнения разрушения-формирования агрегатов частиц следующим образом: $\tau_c^{1/2} = BN\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$, $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, $\eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}$. Здесь N – число частиц в

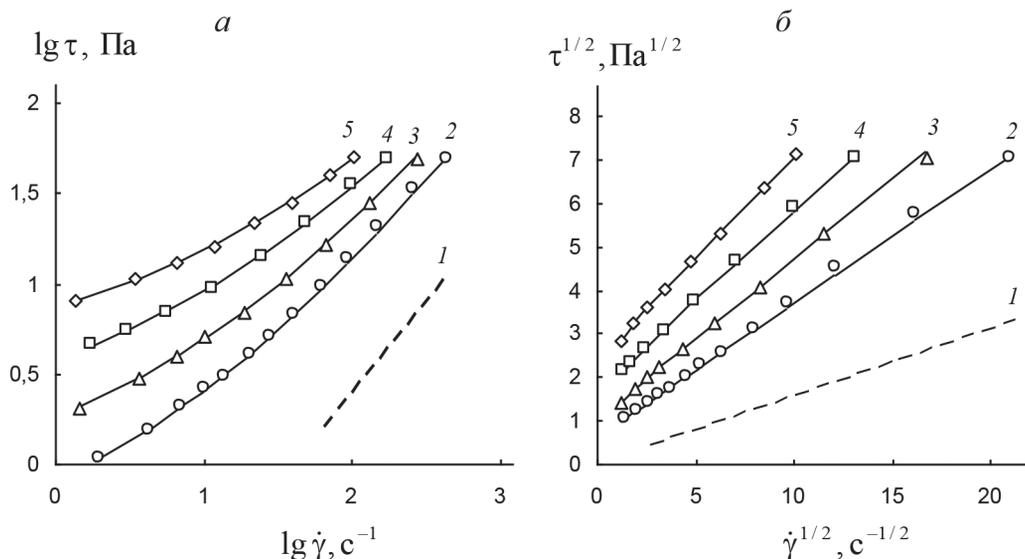


Рис. 1. Реологическое поведение косметической эмульсии (вода в масле) со средним диаметром капель 0,9 мкм при объемных концентрациях Φ , равных 0,0 (1); 0,53 (2); 0,60 (3); 0,68 (4); 0,71 (5): *a* – кривые течения в двойных логарифмических координатах; *б* – кривые течения в корневых координатах. Штриховая прямая относится к непрерывной дисперсионной среде

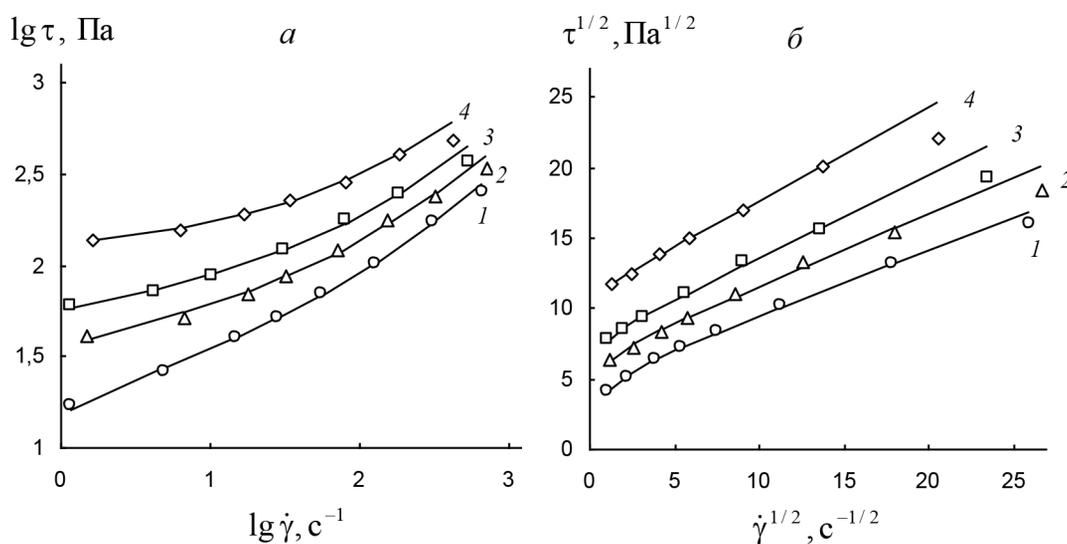


Рис. 2. Реологическое поведение косметической эмульсии (вода в масле) со средним диаметром капель 0,9 мкм при объемных концентрациях Φ , равных 0,75 (1); 0,80 (2); 0,83 (3); 0,88 (4): *a* – кривые течения в двойных логарифмических координатах; *б* – кривые течения в корневых координатах

единице объема, B – постоянная, не зависящая от скорости сдвига; \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 агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил; \tilde{k}_3 – константа скорости форми-

рования агрегатов частиц из одиночных частиц под действием сжимающих гидродинамических сил. Коэффициент $\eta_c^{1/2}$ соответствует предельной вязкости дисперсной системы, полученной при полном разрушении агрегатов, т.е. вязкости отдельных индивидуальных частиц в непрерывной фазе. Такая кинетическая интерпретация ОУТ основана на модифицированной модели Кросса.

Уравнение (1) описывает явление сдвигового разжижения (сплошные линии на рис. 1) при условии $\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 = 0$, т.е. в условиях разрушения агрегатов частиц под действием гидродинамических сил. В корневых координатах (рис. 1, б) расчетная кривая асимптотически стремится к прямолинейной зависимости при неограниченном увеличении скорости сдвига. Значения коэффициентов ОУТ приведены в табл. 1.

При более высоких концентрациях от 0,75 до 0,88 (рис. 2) на графике в корневых координатах заметно отклонение вниз одной экспериментальной точки при высокой скорости сдвига. Эта точка исключена из аппроксимации. Причиной снижения экспериментальных данных по отношению к рассчитанным данным может быть переход к «срыву течения». Экспериментальные точки с более низкими скоростями хорошо согласуются с рассчитанной кривой ОУТ.

Для оценки адекватности реологического уравнения недостаточно добиться высокой точности аппроксимации. Необходимо, чтобы уравнение содержало минимально возможное число коэффициентов и эти коэффициенты должны иметь ясный физический смысл. Таким образом, реологическое уравнение должно быть выведено из микрореологической модели, величина его коэффициентов (параметров) должна быть согласована с физико-химическими характеристиками системы.

Рассмотрим зависимость коэффициента предельной вязкости $\eta_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ , показанную на рис. 3, а. Квадратом обозначен корень вязкости непрерывной фазы $\eta_0^{1/2} = 0,1483$ (Па·с)^{1/2}. Значения $\eta_c^{1/2}$ монотон-

но увеличиваются, за исключением небольшого интервала, выделенного на графике вертикальными линиями.

Помимо кинетического подхода, в структурной модели используется гидродинамический подход (основанный на модифицированной модели Кэссона), где реальная система частиц уподобляется системе модельных цилиндров. В результате были получены уравнения для двух коэффициентов обобщенного уравнения течения $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ [9].

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):

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

Несомненным является сходство этого уравнения с известным выражением Кригера-Догерти, поскольку оно получено сходным способом перехода от «разбавленной» к «концентрированной» дисперсии:

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

Коэффициенты k и A (или $A^* = 2A$) характеризуют гидродинамическое взаимодействие между частицами и не связаны непосредственно с концентрацией частиц при какой-либо конкретной упаковке. Это уравнение достаточно

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для косметической эмульсии (вода в масле) со средним диаметром капель 0,9 мкм при разных значениях объемной концентрации

| Φ | $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | $\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | $\chi, c^{-1/2}$ | $\tau_c^{1/2} / \chi$, (Па·с) ^{1/2} | $\eta_c^{1/2}(0)$ (Па) ^{1/2} |
|--------|------------------------------------|--|------------------|---|---------------------------------------|
| 0,88 | 11,13 | 0,654 | 0,027 | 415,16 | 415,81 |
| 0,83 | 7,852 | 0,581 | 0,125 | 62,82 | 63,40 |
| 0,80 | 6,643 | 0,506 | 0,211 | 31,51 | 32,02 |
| 0,75 | 5,220 | 0,450 | 0,514 | 10,16 | 10,61 |
| 0,71 | 2,572 | 0,452 | 0,129 | 19,91 | 20,37 |
| 0,68 | 1,845 | 0,404 | 0,210 | 8,77 | 9,18 |
| 0,60 | 1,107 | 0,365 | 0,134 | 8,26 | 8,63 |
| 0,53 | 0,653 | 0,307 | 0,117 | 5,57 | 5,88 |

хорошо описывает поведение дисперсии твердых частиц, как при высоких, так и при средних объемных концентрациях, как в состоянии ньютоновского течения, так и в случае неньютоновского течения [9]. Кривая аппроксимации и значения коэффициентов уравнения (2) показаны на рис. 3, а.

Коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ также монотонно увеличивается с ростом концентрации, однако наблюдается небольшая аномалия на интервале, отмеченном вертикальными линиями (рис. 3, б).

Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ связан с силой сцепления частиц в агрегате и с характером гидродинамического взаимодействия агрегатов и частиц [9]:

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

где

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

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

Коэффициенты A_2 и k_2 , характеризующие гидродинамическое взаимодействие, а также коэффициент $\tau_{0c}^{1/2}$, связанный с нормированной силой 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. Кривая аппроксимации и значения коэффициентов уравнения (3) показаны на рис. 3, б.

Сравним рассчитанные значения коэффициентов с теми, что были ранее получены для других суспензий и эмульсий [9]. Для водной суспензии латекса GR-S-X-667 со сферическими частицами радиусом $r = 0,07$ мкм получены значения $A^* = 1,6$; $k = 1,5$; $[\eta] = 2,4$; $\tau_{0c}^{1/2} = 0,005$; $k_2 = 0,035$; $A_2 = 292,9$. Для эмульсии масла в воде (SET-2) с диаметром капель 9,12 мкм получены значения $A^* = 2,29$; $k = 1,24$; $[\eta] = 2,29$. Для рассмотренной здесь эмульсии воды в масле получены значения $A^* = 3,0$; $k = 0,701$; $[\eta] = 2,10$; $\tau_{0c}^{1/2} = 0,0162$; $k_2 = 0,0409$; $A_2 = 179,16$. По порядку величины значения коэффициентов достаточно близки.

Значение характеристической вязкости $[\eta]$, приведенное здесь, получено с помощью полуэмпирического выражения Кригера–Догерти, совпадающего по форме с уравнением (2):

$$\eta = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*}, \quad (4, а)$$

$$\eta_r = (1 - k\Phi)^{-A^*}. \quad (4, б)$$

Разложение η_r в ряд Маклорена имеет вид:

$$\eta_r = \eta_r(0) + \left(\frac{d\eta_r}{d\Phi} \right)_0 \Phi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\eta_r}{d^2\Phi} \right)_0 \Phi^2 + \dots \quad (5)$$

Подставляя в (5) величину η_r , выраженную

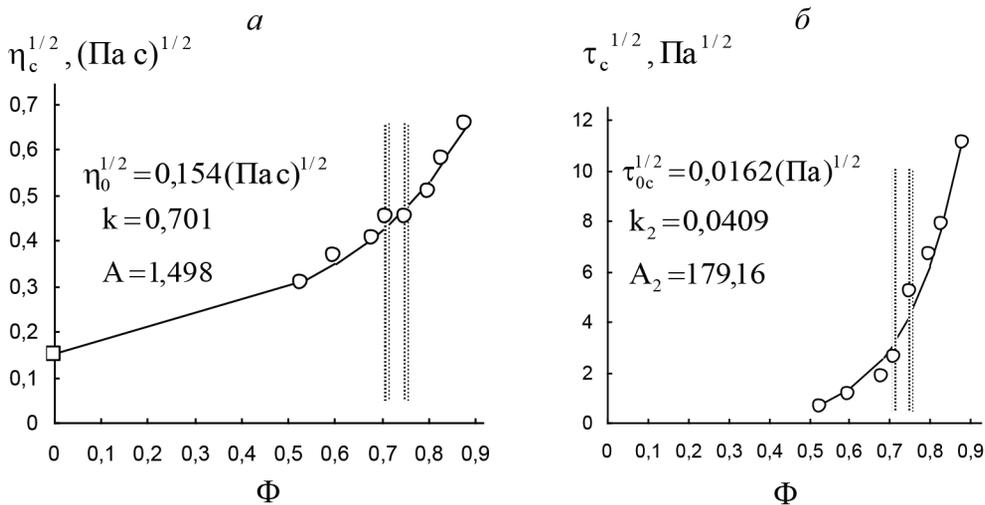


Рис. 3. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от концентрации дисперсной фазы Φ для косметической эмульсии (вода в масле): а – коэффициент предельной вязкости $\eta_c^{1/2}$; б – коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$

уравнением (4, б), получим выражение

$$\eta_r \approx 1 + kA^* \Phi + 1/2k^2 A^* (A^* + 1) \Phi^2. \quad (6)$$

Таким образом, можно определить характеристическую вязкость как производную относительной вязкости по объемной концентрации при $\Phi = 0$:

$$[\eta] = \left. \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{d\Phi} \right|_{\Phi=0} = \left. \frac{d\eta_r}{d\Phi} \right|_{\Phi=0}. \quad (7)$$

Тогда величина характеристической вязкости $[\eta]$ равна коэффициенту наклона касательной к кривой $\eta_r(\Phi)$ в точке $(0,1)$, т.е. $[\eta] = kA^*$. Разумеется, рассчитанная величина $[\eta]$ не совпадает в точности с параметром, рассчитанным Эйнштейном для бесконечно разбавленной дисперсии сферических частиц, т.е. с величиной 2,5. Однако сходство величины приведенных здесь параметров указывает на близость характера течения эмульсий и дисперсий твердых частиц.

Коэффициент компактности 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 $\dot{\kappa}_0 = 0$, что приводит ОУТ к форме

уравнения Кэссона. Зависимость $\chi(\Phi)$ показана на рис. 4, а. Можно утверждать, что величина χ возрастает с увеличением концентрации примерно до $\Phi = 0,7$ и снижается после достижения концентрации $\Phi = 0,75$. Однако такое поведение χ незначительно влияет на поведение других коэффициентов ОУТ.

Известно, что объемная концентрация $\Phi = 0,74$ соответствует плотнейшей упаковке твердых сфер. Поэтому существование аномального участка на интервале объемной концентрации капилей можно связать с процессом деформации поверхности капилей в возникающей плотной упаковке.

Концентрационная зависимость корня структурной части вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ и корня предельной нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$ показана на рис. 4, б. Очевидно, что значение нулевой вязкости $\eta(0)$ практически полностью определяется структурной составляющей вязкости.

Аппроксимация реологических кривых эмульсии воды в смазочном масле

В работе [2] измерены кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ монодисперсной эмульсии бидистиллированной воды в смазочном масле. Эмульсия стабилизирована неионным сурфактантом SPAN80; средний радиус капилей $r = 8$ мкм, вязкость непрерывной фазы $\eta(0) = 91$ мПа с при 25 °С. Отношение вязкостей вода/масло $\eta_d/\eta_0 = 0,01$. Измерения

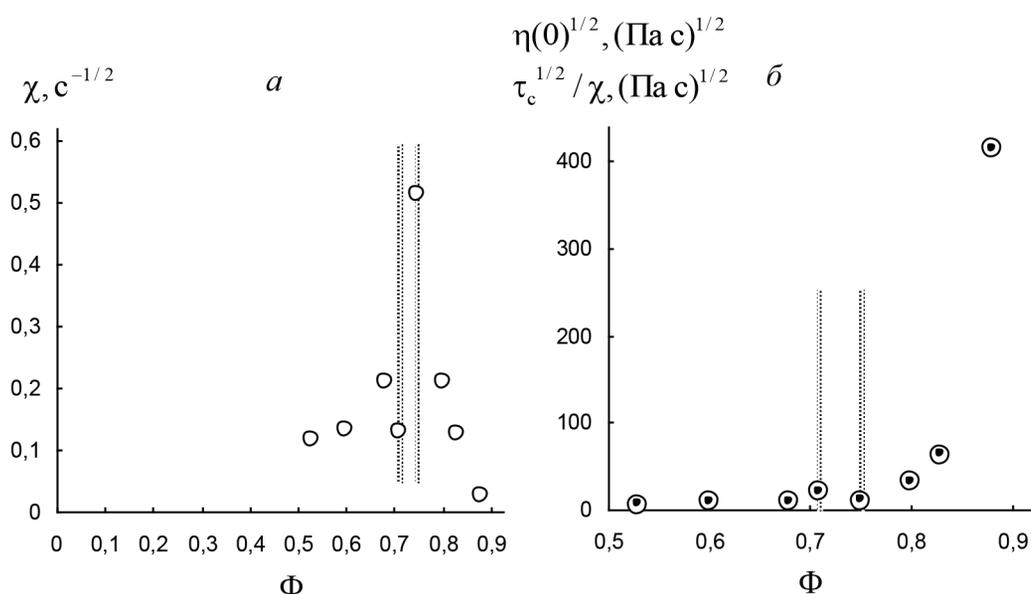


Рис. 4. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от концентрации дисперсной фазы Φ для косметической эмульсии (вода в масле): а – коэффициент компактности χ ; б – корень структурной части вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ (кружки) и корень предельной нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$ (точки)

проводили с помощью ротационного вискозиметра с контролируемой скоростью сдвига (CR) и геометрией больших коаксиальных цилиндров при температуре 25 °С. Поверхности ячейки обработаны для придания гидрофобных свойств.

Экспериментальные данные из работы [2] показаны на рис. 5 для объемных концентраций Φ

от 0,09 до 0,73. Авторы [2] предположили, что уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига связано с разрушением флоков (агрегатов капель). Флоки образуются благодаря притяжению капель в результате эффекта мицеллярного истощения (micellar depletion flocculation). Особая форма кривой 3 на рис. 5 (при $\Phi = 0,58$) была

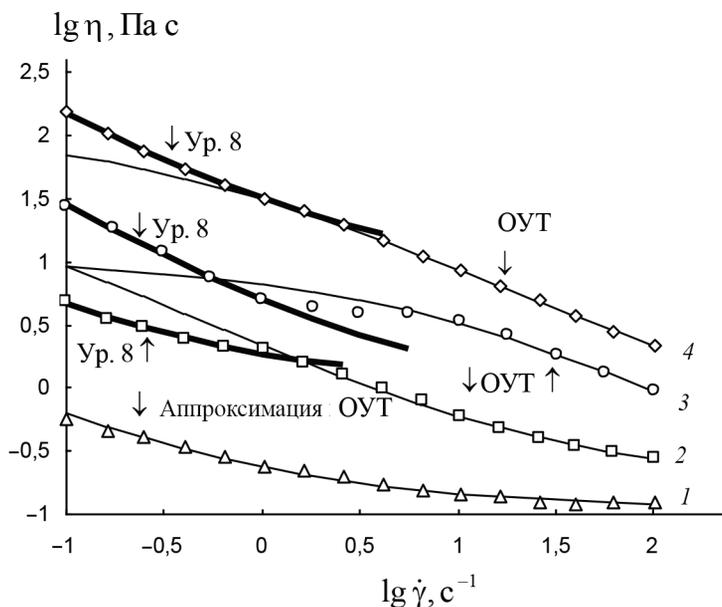


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для эмульсии воды в смазочном масле со средним радиусом капель 8 мкм при объемных концентрациях Φ : 0,09 (1); 0,32 (2); 0,58 (3); 0,73 (4)

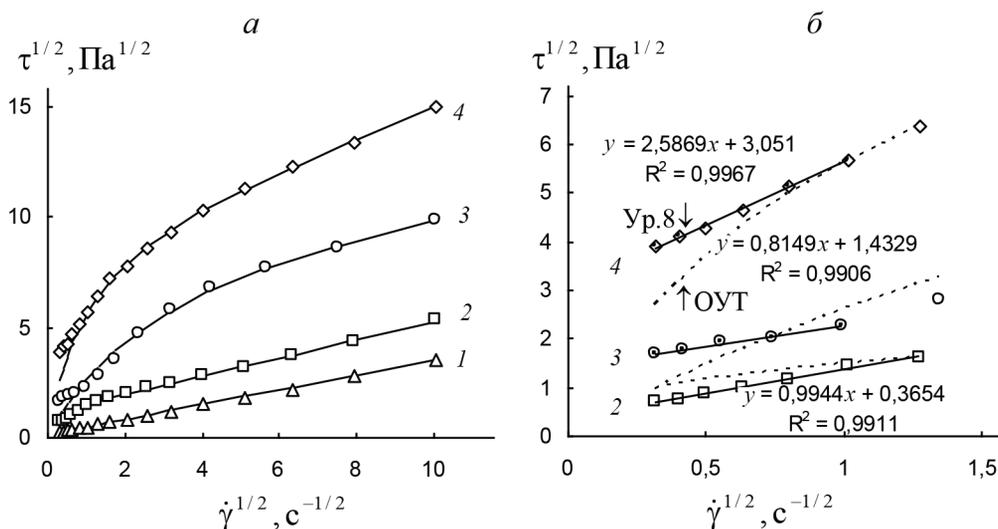


Рис. 6. Кривые течения в корневых координатах для эмульсии воды в смазочном масле со средним радиусом капель 8 мкм при объемных концентрациях Φ : 0,09 (1); 0,32 (2); 0,58 (3); 0,73 (4): а – кривые течения на полном интервале скоростей сдвига; б – кривые течения на интервале низких скоростей сдвига. Пунктирной линией показана экстраполяция ОУТ из области высоких скоростей сдвига

приписана переходу коллоидного стеклования. Рассмотрим реологические кривые этой эмульсии, используя структурную реологическую модель [9, 10]. Кривые течения в корневых координатах (рис. 6, а) аппроксимируются в области

высоких скоростей сдвига с помощью обобщенного уравнения течения (ОУТ).

В районе низких скоростей (рис. 6, б) используется реологическое уравнение, в котором учитывается формирование агрегатов капель за

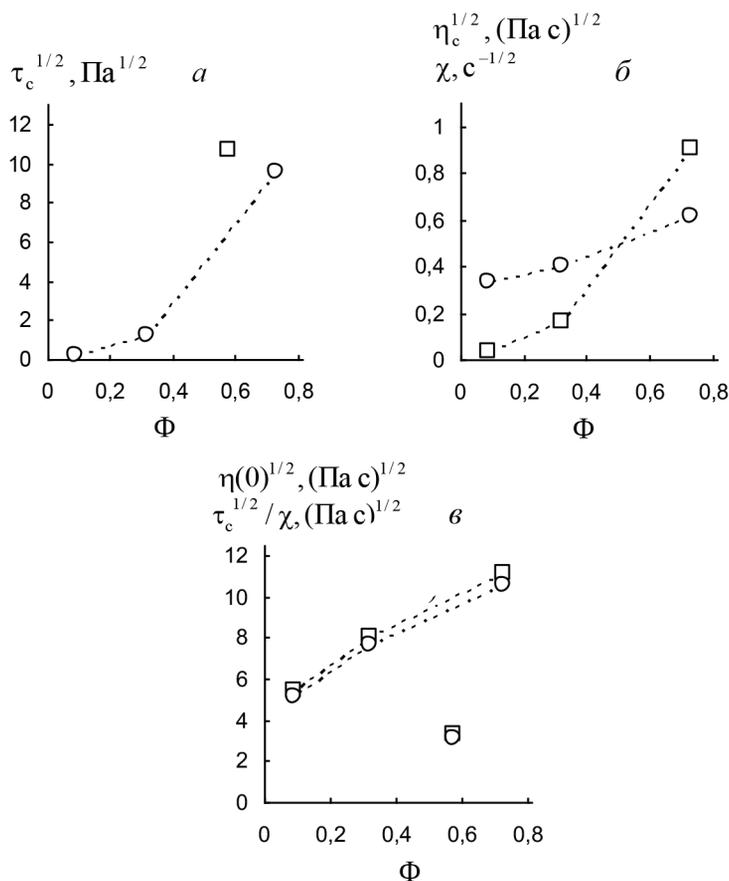


Рис. 7. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от объемной концентрации дисперсной фазы Φ для эмульсии воды в смазочном масле со средним радиусом капель 8 мкм: а – коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$; б – коэффициент предельной вязкости (кружки) и коэффициент компактности χ (квадраты); в – корень структурной части вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ (кружки) и корень предельной нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$ (квадраты)

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты реологических уравнений для эмульсии воды в смазочном масле со средним радиусом капель 8 мкм при разной объемной концентрации

| Φ | $\tau_c^{1/2}$ | $\eta_c^{1/2}$ | $\chi, c^{-1/2}$ | $\tau_c^{1/2}/\chi$ | $\eta^{1/2}(0)$ | $\tau_{cv}^{1/2}$ | $\eta_{cv}^{1/2}$ |
|--------|----------------|----------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 0,73 | 9,51 | 0,617 | 0,904 | 10,53 | 11,14 | 3,05 | 2,59 |
| 0,58 | 10,64 | 0,188 | 3,438 | 3,09 | 3,28 | 1,43 | 0,815 |
| 0,32 | 1,25 | 0,398 | 0,163 | 7,68 | 8,08 | 0,365 | 0,994 |
| 0,09 | 0,160 | 0,333 | 0,031 | 5,12 | 5,45 | – | – |

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

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + \tau_{cv}^{1/2}, \quad (8)$$

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 $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$. Значения коэффициентов ОУТ и уравнения (8) приведены в табл. 2.

Аппроксимация по уравнению (8) выделена жирной линией на рис. 5. Зависимость коэффициентов ОУТ от объемной концентрации Φ показана на рис. 7.

За исключением концентрации $\Phi = 0,58$ значения коэффициентов ОУТ увеличиваются с ростом концентрации, как и следует из структурной реологической модели. Постепенное увеличение коэффициента компактности χ означает увеличение вероятности спонтанного разрыва капель и, соответственно, увеличение ком-

пактности агрегатов капель. Резкое уменьшение нулевой вязкости и структурной части вязкости при $\Phi = 0,58$, вероятно связано с большой величиной $\chi = 3,09$, т.е. с малой рыхлостью (или большой компактностью) агрегатов капель при этой концентрации.

Выводы

Рассмотрено реологическое поведение двух видов концентрированных эмульсий (вода в масле). Кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ сходны по форме с реологическими кривыми суспензий. Реологические кривые аппроксимируются на отдельных участках скоростей сдвига реологическими уравнениями структурной реологической модели. Обобщенное уравнение течения описывает разрушение структуры эмульсии под действием растягивающих гидродинамических сил. Второе использованное реологическое уравнение включает в себя константу скорости, относящуюся к процессу формирования агрегатов капель под действием сжимающих гидродинамических сил.

Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения $\eta_c^{1/2}$ и $\tau_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ описывается уравнениями, полученными из гидродинамических соображений. Концентрационная зависимость коэффициента компактности χ имеет более сложный характер, что может быть связано с постепенным образованием агрегатов капель и последующим процессом изменения формы последних за счет их деформации при контакте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mason T.G. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1999. Vol. 4. 231.
- Montesi A., Peñ a A. A., Pasquali M. // Phys. Rev. Letters. 2004. Vol. 92. N 5 (058303-1 – 058303-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.058303).
- Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 2004. 464 с.
- Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана. Пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. Л., 1972, 448 с.
- Barnes H.A. // Colloids and Surf. A. 1994. Vol. 91. С. 89.
- Tadros Th.F. Rheology of Dispersions: Principles and Applications. 2010. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim, Germany.
- Масалова И.А., Малкин А.Я. // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 2. С. 206.
- Pal R. // J. Colloid Interface Sci. 2000. Vol. 225. P. 359.
- 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. 38.4 p. (in Russ.)].
- 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. M., 2022. 284 p. (in Russ.)].
- Niedzwi edz K., Buggisch H., Willenbacher N. // Rheol Acta (2010) Vol. 49. P. 1103 (DOI 10.1007/s00397-010-0477-2).

Информация об авторах

Владимир Николаевич Матвеевко – 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.