

STABILITA SUZPENZÍ A DISPERZÍ – PROČ JSOU PARAMETRY JAKO VELIKOST ČÁSTIC, ZETA POTENCIÁL A REOLOGICKÉ VLASTNOSTI TAK DŮLEŽITÉ?

Malvern Instruments Ltd.

Se suspenzemi nebo disperzemi částic nebo kapiček v kapalném prostředí se setkáváme v různých průmyslových odvětvích, a nacházejí použití v rozmanitých aplikacích. Zahrnují kapalně brusné materiály, keramiku, léky, potraviny a inkousty, abychom jmenovali alespoň některé. Jedním klíčovým kritériem, které je důležité pro všechny tyto aplikace, je stabilita suspenze. Aby suspenze byla funkční, musí být schopná suspendovat disperzní fázi po dobu existence výrobku a/nebo ji snadno dispergovat, pokud by došlo k sedimentaci. Ke stabilitě dispergované fáze přispívá řada faktorů a ty mohou být termodynamického nebo kinetického původu. Příklady termodynamického účinku zahrnují prostorovou a elektrostatickou stabilizaci, která navodí stabilitu prostřednictvím odpuzování částic, kdežto kinetická stabilita se může přivodit zvýšením viskozity suspenzního prostředí a tím zpomalit shlukování a sedimentaci částic.

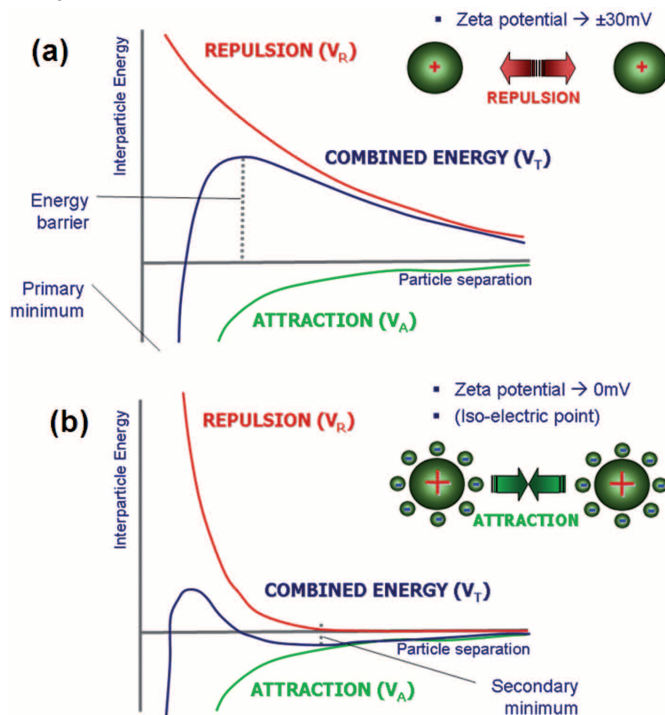
Pro suspenze s velikostí částic menší než 1 mikrometr je obvykle pro udržení částic v disperzní fázi podstatný Brownův pohyb, nicméně, pro větší částice se stane významný účinek gravitace, je-li značný rozdíl hustoty v disperzní a spojitě fázi. V tom případě se může pravděpodobnost sedimentace předpovědět z poměru gravitační a Brownovy síly s použitím rovnice 1 [1].

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

kde a je poloměr částice, $\Delta\rho$ je rozdíl hustoty mezi disperzní a spojitou fází, g je gravitační zrychlení, k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota.

Je-li tento poměr větší než jedna, může se očekávat určitý stupeň sedimentace, zatímco poměr menší než jedna bude pravděpodobně naznačovat stabilní systém. Tato rovnice však nebere v úvahu potenciální interakce mezi částicemi. Kvůli Brownovu pohybu se budou částice nepřetržitě mezi sebou srážet a následkem toho se částice mohou shlukovat kvůli Van der Waalsovým přitažlivým silám. To může vést k vytváření sekundárních částic (vloček) o mnohem větší velikosti a proto s větším příspěvkem gravitace do rovnice 1, s následným usazováním.

Obr. 1 – Blokové schéma ukazující změny volné energie s oddělením částic pro suspenzi s (a) vysokým zeta potenciálem (b) nízkým zeta potenciálem



Aby se zabránilo shlukování částic, je nezbytné poskytnout určitou zábranu. Toho se může dosáhnout pomocí prostorových nebo

elektrostatických prostředků adsorbujícími polymery nebo zavedením náboje na povrch částice, například upravením pH. Jestliže odpuzivá síla převyšuje přitažlivou sílu, pak by výsledkem měl být stabilní systém. Pro elektricky nabitou suspenzi se takový princip rovnováhy síly může popsat teorií DLVO, kde je kombinovaná / celková energie (V_T) součtem příspěvku přitažlivé (V_A) a odpuzivé síly (V_R), jak je ukázáno na Obr. 1a. Tato teorie navrhuje, že energetická bariéra vyplývající z odpuzivé síly zabrání, aby se dvě částice navzájem k sobě přiblížily a držely pohromadě, pokud tyto částice nemají dostatečnou tepelnou energii pro překonání této bariéry.

Velikost této potenciálové bariéry může být vyjádřena velikostí zeta potenciálu, což je potenciál na rovině skluzu mezi částicí a sdruženou dvojvrstvou s obklopujícím rozpouštědlem [4, 5]. Jestliže všechny částice v suspenzi mají vysoký negativní nebo pozitivní potenciál zeta, pak budou inklinovat k odpuzování se navzájem a částice nebudou mít žádnou tendenci se shlukovat. Nicméně, jestliže částice mají nízké hodnoty zeta potenciálu, pak odpuzování nebude dostatečné k tomu, aby se zabránilo shlukování částic a jejich vysrážení jako vločky. Obecná dělicí čára mezi stabilní a nestabilní suspenzí se většinou bere jako +30 nebo -30 mV a částice, které mají zeta potenciál mimo tyto meze, se normálně považují za stabilní [6, 7]. Takový předpoklad však je velmi závislý na vlastnostech částic [1, 4]. V tomto článku zvážeme význam velikosti částic, zeta potenciálu a reologie na sedimentační chování a ukážeme, jak se může s těmito vlastnostmi manipulovat pro navození stability.

Experimentální část

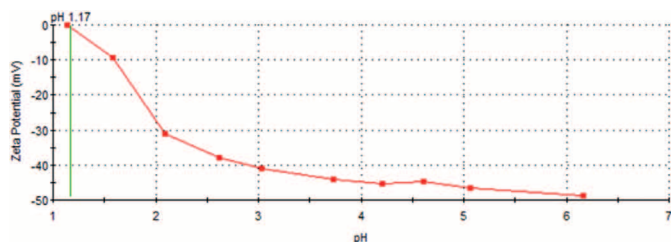
Vzorek použitý v této studii byl mikrokryalický oxid křemičitý o hustotě 2,6 g/cm³ a $D_v(50)$ 3,7 μm , jak bylo změřeno na přístroji Malvern Mastersizer 2000 s disperzní jednotkou Hydro S. Tyto vzorky byly vyhodnocené s použitím měření zeta potenciálu a reologických měření stacionárního smyku (steady shear) pro hodnocení stability jako funkce pH. Pro měření zeta potenciálu s použitím přístroje Zetasizer Nano ZS firmy Malvern ve spojení s autotitrátorem MPT2 byla pro analýzu připravená zředěná disperze materiálu v deionizované vodě. Titrator byl naplněn 0,25M a 0,025 M HCl pro titrování od počátečního pH vzorku do koncového pH 1,0 a byla zaznamenána 3 opakovaná měření zeta potenciálu v 10 stejných intervalech pH v celém rozsahu. Všechny testy byly provedené při 25 °C.

Reologická měření byla provedená s koncentrovanými disperzemi (75% váh.) vzorku oxidu křemičitého v deionizované vodě.

Hodnota pH vzorků bylo upravená pomocí HCl tak, aby dávala hodnoty ekvivalentní hodnotám použitým ve studii zeta potenciálu. Reologické testy byly provedené na reometru Kinexus Pro a Gemini 2 s použitím rýhovaných paralelních desek a pracovní šterbiny 0,5 mm. Se vzorky byly provedené dva druhy testů, včetně rovnovážného krokového testu smykové rychlosti a testu rampy smykové rychlosti. První test zahrnoval postupně zvyšování smykové rychlosti

mezi 0,1 a 100 s⁻¹ pro generování křivky toku (smyková viskozita proti smykové rychlosti). Druhý test zahrnoval použití zvyšující se rampy smykového napětí lineárně od 0 do 100 Pa v době 60 s pro určení meze toku (yield stress). Všechny testy byly provedené při 25 °C.

Obr. 2 – Potenciál zeta a izoelektrická titrační data pro standardní vzorek oxidu křemičitého



Výsledek a diskuze

Obrázek 2 ukazuje účinek pH na suspenzi částic oxidu křemičitého dispergovaných v deionizované vodě s průměrnou velikostí částic 3,7 μm, jak bylo stanoveno pomocí přístroje Mastersizer 2000. I přesto, že má negativní potenciál zeta více než 30 mV, bylo ukázáno, že tato suspenze je nestabilní a vytváří po stání kompaktní vrstvu sedimentu. Jestliže se přidružené parametry částic/kapaliny vloží do rovnice 1, poměr gravitační k Brownově síle vychází na více než 45. To naznačuje, že gravitační síly jsou vysoce dominantní a proto se neočekává, že by zeta potenciál významně ovlivňoval sedimentační stabilitu. Stejná rovnice naznačuje, že Brownovy síly jsou dominantní pouze pro částice menší než přibližně 1,5 μm v průměru. Když gravitační síly řízené velikostí částic a hustotou ovládají systém, elektrostatické interakce nebudou již dostatečné pro zajištění stability a proto se požadují jiné způsoby stabilizace.

Jeden způsob, jak toto udělat, je zvýšení kinetické stability suspenze zpomalením rychlosti sedimentace. Toho se může dosáhnout zvýšením viskozity spojité fáze. Rychlost sedimentace se pak může předběžně vypočítat podle Stokesova zákona (rovnice 2) za předpokladu zředěné suspenze kulovitých částic [2].

$$V = \frac{2\Delta\rho g a^2}{9\eta} \quad (2)$$

kde V představuje rychlost sedimentace a η smykovou viskozitu spojité fáze. Proto tedy zdvojnásobení viskozity sníží rychlost sedimentace stejným faktorem, zatímco zmenšení velikosti částice na polovinu sníží rychlost sedimentace faktorem 4. Tyto výrazy jsou však použitelné pouze pro zředěné suspenze, kde jsou interakce částic minimální. Usazování koncentrovaných suspenzí je komplikovanější kvůli interakcím mezi sousedními částicemi a skutečnosti, že vysoký obsah částic vede ke zvýšení celkové hustoty a viskozity.

Existují řada rovnic pro předpověď rychlosti sedimentace v koncentrovaných disperzích, z nichž jedna (rovnice 3) je modifikace Stokesovy rovnice, kde ϕ představuje objemovou frakci a exponent se mění v závislosti na velikosti částic, s hodnotou přibližně 5,25 pro částice větší než 1 μm a 4,75 pro částice menší než 1 μm [2].

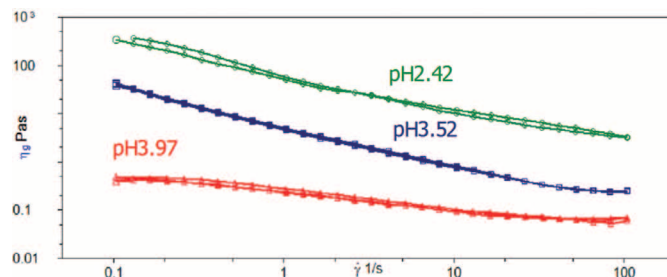
$$V = \frac{2\Delta\rho g a^2}{9\eta} (1 - \phi)^{5 \pm 0,25} \quad (3)$$

Náboj na částici může také hrát významnou roli ve zpomalování sedimentace, protože přidružená elektrostatická vrstva bude mít konečnou tloušťku, která bude zvyšovat efektivní fázový objem disperzní fáze. Tento efekt bude zřetelnější u menších částic [1, 2].

Jiný způsob, jak navodit stabilitu v suspenzích, kde převládají gravitační síly, je zavedení síťové struktury a tím i meze toku do systému. Jeden způsob, jak toho dosáhnout, je gelatinizace spojité fáze použitím vhodných aditiv. Jiný přístup, který se může zdát opačně působící, je snížení odpuzování mezi částicemi a tím ve skutečnosti podpoření vločkování v systému, jak je ukázáno na Obr. 1b. Tento druhý přístup bude probraný podrobněji.

Z obrázku 2 je možné vidět, že snižování pH snižuje zeta potenciál, s izoelektrickým bodem při pH 1,17. Dopad takové změny na reologii se může demonstrovat na obrázku 3, který ukazuje smykovou viskozitu jako funkci smykové rychlosti pro různé vzorky. Při pH 3,9 je viskozita poměrně nízká a dochází k mírnému poklesu viskozity se stoupající smykovou rychlostí, svědčící o nenewtonovském chování nebo chování shear thinning. Mírně vyšší ustálená hladina viskozity při nižších smykových rychlostech se nazývá nulová hladina smykové viskozity a vzniká jak kvůli náhodné orientaci částic při nízké smykové rychlosti, tak i zvýšení objemu efektivní fáze kvůli náboji částic. Při vyšších smykových rychlostech se hydrodynamické faktory stanou dominantními s následným uspořádáním disperzní fáze a výsledným snížením viskozity [1].

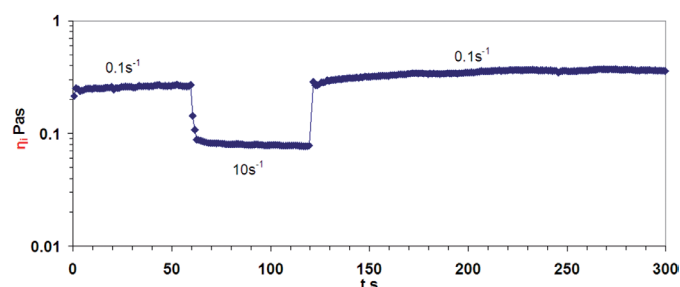
Obr. 3 – Rovnovážné křivky toku pro vzorky oxidu křemičitého připravené při různých hodnotách pH



Jak se pH dále snižuje, zvyšuje se viskozita a tato stabilní hladina nízké smykové viskozity již není viditelná. To naznačuje, že materiál vykazuje chování jako pevné látky odvozené z nepřítomnosti této stabilní hladiny nízkého smyku; ačkoli aby se toto potvrdilo, byla by potřeba měření nižší smykové rychlosti.

Opakování stejného testu s již předem smýkanými vzorky dávají ve všech případech téměř identické křivky toku, což naznačuje, že tyto vzorky nejsou permanentně vyvločkovány, ale vytvářejí dočasnou síťovou strukturu, která rychle napraví následující poruchu. Toto bylo potvrzeno ze tříkrokového testu smykové rychlosti, který stanoví viskozitu při nízké smykové rychlosti a potom se měří čas, jak dlouho trvá, než se obnoví tato viskozita po namáhání smykem po určitou dobu při vysoké smykové rychlosti. Takový test je ukázaný na Obrázku 4 pro vzorek při pH 4 s použitím počáteční/koncové smykové rychlosti 0,1 s⁻¹ a střední smykové rychlosti 10 s⁻¹. Z toho plyne, že vzorek obnoví svoji viskozitu téměř okamžitě, ačkoli má trochu vyšší viskozitu, než bylo pozorováno zpočátku, která je pravděpodobně způsobená reorganizací mikrostruktury.

Obr. 4 – Výsledky krokového testu smykové rychlosti vzorku připraveného při pH 4



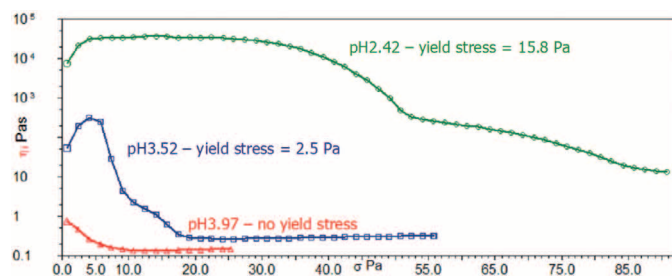
Tato reverzibilní flokulace se může vysvětlit pomocí teorie DLVO. Zmenšením povrchového náboje částice se sníží příspěvek odpuzování k celkovému potenciálu interakce. To vede ke vzniku sekundárního minima na křivce potenciální energie, jak je ukázáno na Obrázku 1b, které připouští mnohem slabší a reverzibilní adhezi mezi částicemi. Tyto interakce jsou dostatečně silné, aby odolávaly účinkům Brownova pohybu, ale přitom dost slabé na to, aby se rozrušily při aplikování smyku. Hloubka tohoto sekundárního minima hraje kritickou úlohu ve stanovení struktury vloček a následkem toho potenciálu pro vytváření sítě. Když je toto sekundární minimum relativně hluboké, tj. 10 až 20 kT, srážející se částice budou silně lnout k sobě a vytvářet otevřenou strukturu

s větším objemem fáze, což je příznivé pro vytváření sítě. Naproti tomu slabě vyvločkové systémy jsou schopné samy sebe znovu uspořádat na lokálním měřítku a vytvářet hustší vločky, které budou s větší pravděpodobností sedimentovat [1, 2].

Pevnost této síťové struktury se může odrážet v mezi toku, což je síla požadovaná pro překonání těchto přitažlivých sil a začátek tečení.

S použitím reometru existuje řada experimentálních testů pro stanovení meze toku. Jedna z nejrychlejších a nejsnadnějších metod je provést tzv. shear stress sweep a stanovit sílu, při které se pozoruje maximální viskozita. Pozorované zvýšení viskozity před tímto maximem je výsledek elastické deformace (deformační zpevnění – strain hardening); proto maximální hodnota představuje bod, ve kterém tato elastická struktura ustupuje.

Obr. 5 – Měření meze toku pro vzorky připravené při různých hodnotách pH



Na obrázku 5 je možné vidět, že dva vzorky s nízkým pH vykazují maximální viskozitu, svědčící o mezi toku. Také síla, při které toto maximum nastane, je mnohem vyšší pro vzorek s nízkým pH, což ukazuje, že se zvyšuje strukturální síla, jak se snižuje zeta potenciál. Pro vzorek s vysokým pH není žádné maximum viskozity, což naznačuje, že tento materiál nemá mez toku a tudíž žádnou síťovou strukturu. V tomto druhém případě se rychlost sedimentace může odhadnout z rovnice 3, kdežto v případě částicového gelu je následkem termodynamická stabilita pouze tehdy, je-li síla aplikovaná na strukturu pod touto mezí toku. Odhad síly vyvolané částicí na své okolí se může získat z rovnice 4, kde ρ_D je hustota disperzní fáze a ρ_C je hustota spojité fáze.

$$\sigma = \frac{(\rho_D - \rho_C)r_g}{9\eta} \quad (4)$$

Pro suspenzi oxidu křemičitého použitou v této studii je vypočítaná hodnota přibližně 0,01 Pa pro největší částici, která má průměr přibližně 10 μm . Následkem by tyto systémy s nízkým pH měly být stabilní vůči sedimentaci za klidových podmínek, ačkoli je také potřeba uvážit síly vyplývající z vnějších poruch, jako například těch, se kterými se setkáváme během dopravy.

Literatura

- [1] Larson, R.G (1999), The Structure and Rheology of Complex Fluids, *Oxford University Press*, New York.
- [2] Barnes, H.A (2000), A Handbook of Elementary Rheology, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- [3] Hunter, R.J (1988), Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, *Academic Press*, UK.
- [4] B. Derjaguin, L. Landau (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physico Chemica URSS* 14, 633.
- [5] E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids, *Elsevier*, Amsterdam.
- [6] Zeta Potential in 30 Minutes, Technical Note available from www.malvern.com
- [7] Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, ASTM Standard D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985