

Effect of Surface Roughness on the Rheology of Silica-Coated Styrene/Acrylic Acid Copolymer Suspensions

Majid Haghgoo*, Hajar Es-haghi

Institute of Mechanics, Postal Code 71555-414, Shiraz, Iran

Received: 13 May 2023, accepted: 7 October 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Today, due to the widespread use of coarse particle suspensions in chemical industry, the tendency to study the rheological behaviour of suspensions has increased significantly. One of the most important research fields is the study on friction of particles between them and the shear thickening behavior of their suspensions. In high-filled suspensions, the viscosity and the thickness of shear are proportional to the thickness of the suspended particles.

Methods: This research is based on the syntheses of smooth particles (styrene/acrylic acid copolymers) and rough particles (silica-coated styrene/acrylic acid copolymers), with a volume proportion of 20%, 34% and 49% in the ethanol/water solution. The initial critical shear rate of suspension thickening regions was obtained in different ratios of rough and smooth particles. In addition, experimental and semi-empiric models such as Herschel Barclay and Gopalakrishnan have been used to describe the relationship between suspension rheology and microstructure.

Findings: It was observed that with the increase in roughness of the composition of the same percentage of particles, a more severe shear thickening behavior occurs in smaller amounts of rough particles. It was also observed that hydro-clusters were formed in samples that contain the highest proportion of suspension composition and consist of 100% coarse particles with the lowest amount of Peclet. An increase in the amount of rough particles leads the system to an increase in viscosity at lower shear rates. Furthermore, the adaptation of the Gopalakrishnan model to experimental data clearly shows that an increase in roughness leads to a reduction in the critical value of Pe at the beginning of the shear thickening zone and a stronger shear thickness behavior in the system.

Keywords:

rough particles,
colloid suspension,
friction contacts,
rheology,
shear thickening behaviour

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.haghgoo@isrc.ac.ir

Please cite this article using:

Haghgoo M. and Es-haghi H., Effect of Surface Roughness on the Rheology of Silica-Coated Styrene/Acrylic Acid Copolymer Suspensions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 295-306, 2023.

اثر زبری سطح بر رئولوژی تعلیقه‌های کوپلیمر استیرن-آکرلیک اسید پوشش یافته با سیلیکا

مجید حقگو*، هاجر اسحاقی

شیراز، پژوهشکده مکانیک، کد پستی ۴۱۴-۷۱۵۵۵

دریافت: ۱۴۰۲/۲/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۱۵

چکیده

فرضیه: امروزه با به‌کارگیری گسترده تعلیقه‌های ذرات زبر در صنعت شیمیایی تمایل به مطالعه درباره رفتار رئولوژی تعلیقه‌ها افزایش چشمگیری داشته است. یکی از مهم‌ترین زمینه‌های مطالعاتی درباره تعلیقه ذرات زبر، ارتباط گران‌شوندگی برشی با اصطکاک بین‌ذره‌ای ذرات است. بر این اساس در تعلیقه‌های غلیظ، مقدار افزایش گران‌روی و رفتار گران‌شوندگی برشی، متناسب با زبری سطوح ذرات معلق در نظر گرفته می‌شود.

روش‌ها: در این پژوهش، ذرات صاف (کوپلیمر استیرن-آکرلیک اسید) و زبر (کوپلیمر استیرن-آکرلیک اسید با پوشش سیلیکا) سنتز شدند و تعلیقه آن‌ها در محلول اتانول-آب با درصد حجمی ۲۰، ۳۴ و ۴۹٪ تهیه شد. سرعت برشی بحرانی شروع ناحیه گران‌شوندگی تعلیقه در نسبت‌های متفاوت از ذرات زبر و صاف، به‌دست آمد. خواص رئولوژیکی به روش تجربی به‌دست آمد و سپس از مدل‌های تجربی و نیمه‌تجربی همچون Herschel Barclay و Gopalakrishnan، برای ارتباط بین رئولوژی و ریزساختار تعلیقه‌ها استفاده شد.

یافته‌ها: مشاهده شد، با افزایش درصد زبری در ترکیب درصد یکسان از ذرات، رفتار گران‌شوندگی برشی شدیدتری در مقادیر کمتری از ذرات زبر اتفاق می‌افتد. همچنین، در نمونه دارای بیشترین ترکیب درصد تعلیقه و تشکیل‌شده از ۱۰۰٪ ذرات زبر با کمترین مقدار Peclet، هیدروخوشه تشکیل می‌شود. دلیل ایجاد هیدروخوشه‌های بیشتر و حتی بزرگ‌تر وجود تماس‌های اصطکاکی در کنار نیروهای هیدرودینامیک عمل‌کننده بر ذرات است که در نهایت موجب افزایش اتلاف انرژی در سامانه و افزایش گران‌روی است. این موضوع نشان می‌دهد، وجود زبری و افزایش مقدار ذرات زبر، سامانه را به سمت افزایش گران‌روی در سرعت‌های برشی کمتری هدایت می‌کند. همچنین انطباق مدل Gopalakrishnan بر داده‌های تجربی به‌طور مشخصی نشان می‌دهد، افزایش زبری موجب کاهش مقدار Pe بحرانی شروع ناحیه گران‌شوندگی برشی و نیز قوی‌تر شدن رفتار گران‌شوندگی برشی در سامانه می‌شود.

واژه‌های کلیدی

ذرات زبر،
تعلیقه کلئوئیدی،
تماس‌های اصطکاکی،
رئولوژی،
رفتار گران‌شوندگی برشی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.haghoo@isrc.ac.ir

مقدمه

جریان تعلیقه‌های متراکم نقش بسیار مهمی در گستره‌ای از پدیده‌های فیزیکی ایفا می‌کند، همچنین در صنایع مختلفی نظیر صنایع غذایی، رنگ و پوشش، صنایع نظامی و نیز در تولید سیمان کاربرد دارد. برای سال‌های متمادی پژوهشگران، به‌منظور شبیه‌سازی در مطالعه رئولوژی و رفتار فازی تعلیقه‌ها از ذرات کروی با سطحی کاملاً صاف و یکنواخت به‌عنوان مدل ایده‌آل استفاده می‌کردند [۱، ۲]. در حالی که اختلاف شایان توجهی بین رفتار سامانه‌های پر شده صنعتی و نتایج سامانه‌های مدل وجود دارد. در دهه اخیر تمایل به مطالعه درباره رفتار رئولوژی ذرات زبر در تعلیقه‌ها به‌دلیل تأیید ارتباط بین رفتار گران‌شوندگی برشی و تماس‌های اصطکاکی میان ذرات ناشی از وجود ناهمواری‌های روی سطح آن‌ها، افزایش چشمگیری داشته است [۳-۹]. بنابراین سطح به‌عنوان پارامتر کلیدی در طراحی شدت رفتار گران‌شوندگی برشی در تعلیقه‌ها شناخته شده است. با تنظیم مقدار زبری سطح ذرات موجود در تعلیقه‌ها، می‌توان رفتار سامانه را تا حد زیادی کنترل کرد. از جمله با به‌کارگیری درصدی از ذرات با زبری سطح کمتر، می‌توان شروع رفتار گران‌شوندگی برشی را به تعویق انداخت. این موضوع به‌ویژه در فرایندهای دوغابی بسیار پرکاربرد است، یا بر عکس، می‌توان با افزایش زبری سطح، رفتار گران‌شوندگی برشی را به ترکیب‌درصدهای کمتر انتقال داد و در نتیجه گران‌روی کمتری در ناحیه پیش از گران‌شوندگی مشاهده می‌شود. این موضوع در صنایع مختلف برای جذب ضربه و شوک کاربردهای فراوانی دارد.

پیشرفت‌های اخیر در روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتز توده‌ای ذرات زبر، امکان بررسی اثر زبری را بر رئولوژی تعلیقه، فراهم کرده است. روش‌های فیزیکی، شامل فرایند خرد کردن، چسبندگی ذرات کوچک روی ذرات بزرگ از راه نیروهای بین‌ذره‌ای و روش قالب‌گیری درجاست [۷، ۸]. روش‌های شیمیایی شامل رشد بذری ذرات کوچک روی هسته‌های بزرگ‌تر، حکاکی با باز یا اسید و افزودن اتصال‌دهنده‌ها طی پلیمر شدن امولسیون است. افزون بر این، ظهور چاپگرهای سه‌بعدی، امکان ساخت ذرات غیر کلوئیدی با هندسه‌های بسیار پیچیده را فراهم آورده است [۱۰].

یکی از مهم‌ترین زمینه‌های مطالعاتی درباره تعلیقه ذرات زبر، ارتباط گران‌شوندگی برشی با اصطکاک بین‌ذره‌ای ذرات است. در تعلیقه‌های ذرات زبر، انرژی اتلافی در اثر اعمال تنش‌های برشی افزایش چشمگیری می‌یابد [۱۳-۱۱، ۴، ۳]. در تعلیقه‌های کلوئیدی و غیر کلوئیدی، زمانی که مقدار هر دو تنش برشی (σ) و ترکیب‌درصد (ϕ)، به‌اندازه کافی بزرگ باشند، انتقال تدریجی از جریان نیوتنی به گران‌شوندگی برشی پیوسته

(continuous shear thickening, CST) و در نهایت به گران‌شوندگی برشی ناپیوسته (discontinuous shear thickening, DST) رخ می‌دهد [۱۴، ۱۵].

Lootens و همکاران [۶] با استفاده از ذرات سیلیکایی با قطر $1 \mu\text{m}$ دارای زبری معین در سطح نشان دادند، ایجاد زبری در سطح ذرات به انتقال ناحیه گران‌شوندگی برشی و تراکم ذرات، به تنش‌ها و سرعت‌های برشی کمتر منجر می‌شود. در واقع زبری سطح، نیروهای هیدرودینامیک روان‌کننده بین ذرات را کاهش داده و بدین ترتیب ذرات با اعمال تنش‌های برشی کمتری، تشکیل هیدروخوشه داده و در نتیجه به اتلاف انرژی بیشتری در سامانه منجر می‌شوند. به عبارتی، مقدار سرعت برش یا تنش برشی در هر ترکیب درصد برای ایجاد انتقال تراکمی در سامانه در ذرات زبر به‌مراتب کمتر از ذرات صاف است.

Seto و همکاران [۷] نشان دادند، برای به‌وجود آمدن رفتار DST در تعلیقه‌ها تنها برهم‌کنش‌های هیدرودینامیک کافی نبوده و باید نیروهای اصطکاکی ناشی از تماس ذرات با یکدیگر نیز در نظر گرفته شود. DST معمولاً بیش از ترکیب‌درصد بحرانی رخ می‌دهد که مقدار این ترکیب درصد به ماهیت ذرات موجود در تعلیقه بستگی دارد. آن‌ها مدلی را برای گران‌روی ذرات زبر تعریف کردند که در آن افزون بر نیروهای هیدرودینامیک روان‌کننده میان ذرات، نیروهای اصطکاکی نیز در نظر گرفته می‌شود. این پژوهشگران بر اساس چنین شبیه‌سازی‌ها، توانستند به نمودارهای گران‌روی نسبی برحسب سرعت برش بی‌بعد یا تنش برشی بی‌بعد دست یابند.

Hsiao و همکاران [۱۶] با استفاده از ذرات پلی‌(متیل متاکریلات) (PMMA) بازبری‌های مختلف، اثر مقدار زبری سطح ذرات را بر رفتار گران‌شوندگی برشی تعلیقه آن‌ها بررسی کردند. بدین منظور، چهار نوع ذره متفاوت با سطح صاف، کمی زبر، زبری متوسط و زبری زیاد، از ذرات کلوئیدی PMMA پخش شده در حلالی آلی مطالعه شدند. بر اساس یافته‌ها، در تعلیقه ذرات صاف، تنش برشی بحرانی مستقل از ترکیب‌درصد است و در مقادیر بسیار زیاد از ترکیب درصد حجمی، سامانه، گران‌شوندگی برشی خیلی ضعیفی را نشان می‌دهد. اما، با ایجاد زبری روی سطح، رفتار گران‌شوندگی برشی شدت یافته و از طرفی مقدار تنش برشی بحرانی نیز در مقدار زبری معین با افزایش ترکیب‌درصد کاهش می‌یابد. با افزایش زبری سطح و در نتیجه آن افزایش تماس‌های اصطکاکی ذرات با یکدیگر، برهم‌کنش‌های اصطکاکی به‌مقدار شایان توجهی بیشتر از نیروهای هیدرودینامیک شده و از این‌رو تعلیقه دچار افزایش حجم می‌شود، زیرا ذرات دیگر نمی‌توانند مسیر مستقیمی را برای ادامه جریان پیدا کنند.

Hsu و همکاران [۵] با استفاده از ذرات زبر، افزایش اصطکاک بین

تجربی

مواد

استیرن به‌عنوان مونومر پایه، آکرلیک اسید به‌عنوان کومونومر، پتاسیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن، تترااتیل ارتوسیلیکا (TEOS)، که با فرایند آب‌کافت در مجاورت آب و اتانول به ذرات نانومتری سیلیکا تبدیل می‌شوند، همچنین اتانول و آمونیاک همگی از شرکت Merck تهیه شد. از پلی (اتیلن گلیکول) محصول شرکت Daejung کره به‌عنوان ماتریس تعلیقه استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای سنتز ذرات صاف یا همان لاتکس کوپلیمر استیرن-آکرلیک اسید (PS/PAA)، ابتدا ۱۰ g استیرن و ۹۰ g آب بدون یون درون بالن ۲۵۰ mL سدهانه مجهز به سامانه بازروانی (چگالنده)، همزن مغناطیسی و ورودی نیتروژن، به مدت ۳۰ min با دور ملایم مخلوط شدند. سپس، ۰/۶ g آکرلیک اسید به راکتور اضافه شد و به مدت ۱ h تحت نیتروژن و همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن به کمک حمام روغن، دمای راکتور به ۷۰°C افزایش یافت و محلول ۵٪ وزنی پتاسیم پرسولفات به آن اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ h ادامه یافت. برای ایجاد زبری سطح از روش پوشش‌دهی سیلیکا روی کره‌های کوپلیمر پلی‌استیرن-آکرلیک اسید با فرایند پلیمر شدن سل-ژل، استفاده شد. بدین منظور، ۱/۲ mL از TEOS، ۴۰ mL از اتانول خالص و ۵ g لاتکس پلی‌استیرن، با همزن پخش شده، سپس ۵ mL محلول آمونیاک برای شروع واکنش آب‌کافت TEOS به کمک بورت، قطره‌قطره به آن افزوده شد. واکنش به مدت ۲۴ h در دمای ۵۰°C انجام شده و در نهایت ذرات تمشکی شکل PS/PAA/SiO₂ با روش مرکزگریزی طی سرعت ۴۵۰۰ rpm، به‌طور مستقیم جداسازی شدند (شکل ۱). برای بررسی اثر زبری، تعلیقه‌های مختلف با ترکیب درصد ذرات صاف و زبر متفاوت تهیه شدند. بدین ترتیب که تعلیقه‌ها با ترکیب درصد‌های ۲۰/۸۰، ۵۰/۵۰ و ۸۰/۲۰ به ترتیب از ذرات صاف (smooth, Sm) و زبر (raspberry like, Rb) و نیز تعلیقه شامل ذرات صاف و زبر به‌تنهایی (۱۰۰/۰ و ۰/۱۰۰)، آماده شد. به‌طور هم‌زمان از هر یک از انواع تعلیقه‌های نام‌برده، ترکیب درصد‌های حجمی ۲۰، ۳۴ و ۴۹٪ در محلول اتانول-آب تهیه شد (جدول ۱).

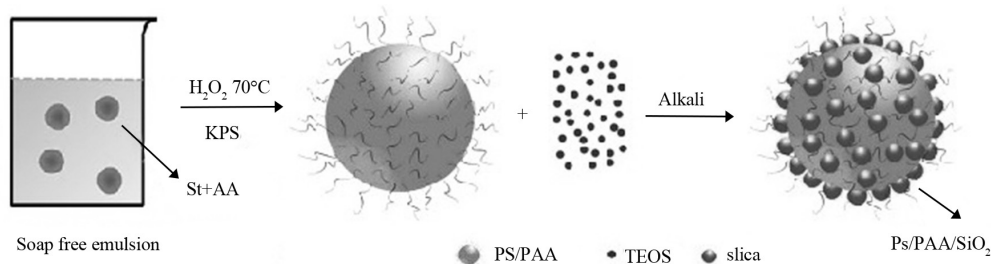
برای بررسی ترکیبات نانوکوره‌های کوپلیمر (استیرن-آکرلیک اسید) و نانوذرات کامپوزیتی PS/PAA/SiO₂ از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. به‌منظور بررسی شکل‌شناسی ذرات در تعلیقه تهیه‌شده دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM مدل

ذره‌ها و در نتیجه تغییر رفتار تعلیقه در ترکیب درصد‌های بیش از CST به DST را بررسی کردند. آن‌ها در این مطالعه از ذرات تمشکی شکل سیلیکا با تراکم زبری متفاوت روی سطح استفاده کردند و دریافتند، در سامانه‌های با ذرات زبر هیچ‌گونه رفتار CST دیده نشده است و فقط رفتار DST دیده می‌شود. همچنین، با افزایش زبری، شروع رفتار DST به مقادیر کمتری از سرعت برش انتقال می‌یابد. آن‌ها نتیجه گرفتند، با افزایش زبری، مقدار ضریب اصطکاک و در نتیجه نیروهای اصطکاک میانی ذرات افزایش و به دنبال آن مقدار نیروی لازم برای نزدیک کردن ذرات به یکدیگر کاهش یافته و در نهایت مقدار تنش بحرانی نیز کاهش می‌یابد. از طرفی، با افزایش زبری ذرات، شبکه‌های سه‌بعدی تشکیل شده از ذرات در اثر برخوردهای مؤثر با یکدیگر، قوی‌تر شده و در کل سامانه پخش می‌شود که در نتیجه آن می‌توان رفتار DST بسیار قوی‌تری مشاهده کرد.

Clavaud و همکاران [۱۷] اثر زبری سطح بر رفتار گران‌شوندگی برشی تعلیقه‌ها را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، افزایش مقدار برش در ذراتی با سطح زبر، اثر بیشتری بر گران‌شوندگی برشی تعلیقه حاصل نسبت به ذرات صاف دارد. هر چند در این مقاله به کسر حجمی ذرات تعلیقه اشاره‌ای نشده و نیز از اندازه‌گیری گران‌روی به‌طور مستقیم برای توصیف رفتار رئولوژیکی تعلیقه‌ها استفاده نشده است.

بر اساس بررسی‌های انجام‌شده، تاکنون مطالعه دقیقی درباره مقدار افزایش گران‌روی و رفتار گران‌شوندگی برشی متناسب با زبری سطوح در تعلیقه‌های غلیظ‌شده با ذرات زبر انجام نشده است. زبری سطح به‌عنوان پارامتر کلیدی در طراحی شدت رفتار گران‌شوندگی برشی در تعلیقه‌ها شناخته شده است که با تنظیم مقدار زبری سطح ذرات موجود در تعلیقه‌ها، می‌توان رفتار سامانه را تا حد زیادی کنترل کرده و از وقوع رفتارهای نامطلوب در صنعت جلوگیری کرد.

بنابراین در پژوهش حاضر، ابتدا نانوذرات کروی کوپلیمر استیرن-آکرلیک اسید با روش امولسیون، سنتز شده و سپس با پلیمر شدن سل-ژل پوششی از جنس سیلیکا روی سطح آن قرار گرفت تا ذرات از حالت صاف به حالت تمشکی تبدیل شود. پس از تهیه تعلیقه‌های دارای ترکیب درصد‌های معین و نسبت مشخصی از ذرات صاف و زبر، در این پژوهش برای اولین بار رفتار رئولوژیکی و خواص جریان مخلوط این ذرات بررسی شد. در این مطالعه، خواصی چون گران‌شوندگی برشی و روان‌وردی (thixotropy) به‌عنوان تابعی از غلظت و درصد ذرات زبر، بررسی شد. همچنین از مدل‌های تجربی و نیمه‌تجربی همچون Herschel Barclay و Gopalakrishnan، برای بررسی دقیق‌تر ارتباط بین رئولوژی و ریزساختار استفاده شد.

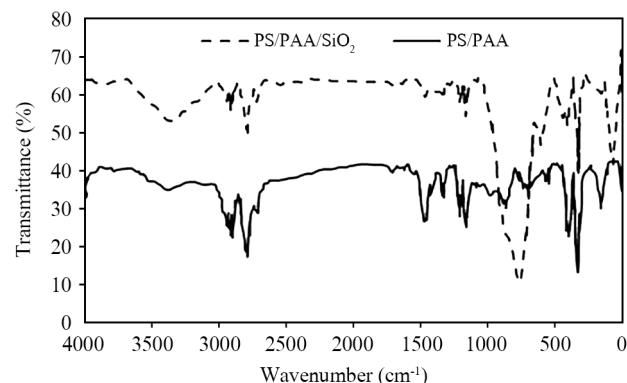


شکل ۱- طرح‌واره فرایند تشکیل نانوذرات تمشکی شکل سیلیکا.

Fig. 1. Schematic of the formation process of raspberry-shaped silica nanoparticles.

در نهایت دو پیک جذب 755 و 698 cm^{-1} به ارتعاش کشش C-H پیوندی به حلقه فنیل از ساختار پلی‌استیرن مربوط هستند. همچنین، پیک مشخصه با شدت نسبتاً زیاد در 1726 cm^{-1} به گروه کربونیل ساختار آکریلیک اسید مربوط است و نشان می‌دهد، پلی‌استیرن با آکریلیک اسید عامل‌دار شده و کوپلیمر پلی‌استیرن-آکریلیک اسید به‌دست آمده است.

به‌منظور تأیید فرایند سل-ژل و پوشانش سیلیکا روی کره‌های پلی‌استیرن، ذرات PS/PAA/SiO_2 نیز با آزمون FTIR بررسی شدند (شکل ۲ (b)). تمام پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک و آروماتیک حلقه فنیلی (3027 ، 1602 ، 1488 ، 1452 ، 752 و 695 cm^{-1}) ظاهر شدند. همچنین، ظهور پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های پیوند C=O در 1720 cm^{-1} و پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H اسیدی در 3421 cm^{-1} تأیید شد. در کنار آن‌ها با ظهور پیک جذبی با شدت نسبتاً زیاد در 1087 و 463 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و نیز پیک جذبی در 793 و 952 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-OH وجود سیلیکا در

شکل ۲- طیف FTIR: (a) کوپلیمر پلی‌استیرن-آکریلیک اسید و (b) نمونه PS/PAA/SiO_2 .Fig. 2. FTIR spectrum of (a) polystyrene-acrylic acid copolymer and (b) PS/PAA/SiO_2 sample.

AIS2100 ساخت شرکت Erons Technology کره جنوبی به‌کار گرفته شد. رفتار رئولوژیکی و خواص گران‌روکشسان نمونه‌ها با دستگاه رئومتر دینامیکی، RMS مدل 302MCR ساخت شرکت Anton Paar مطالعه شد. آزمون در دمای 25°C و با صفحه‌های موازی برای تعلیقه‌های غلیظ و مخروطی-صفحه برای تعلیقه‌های رقیق انجام شد.

نتایج و بحث

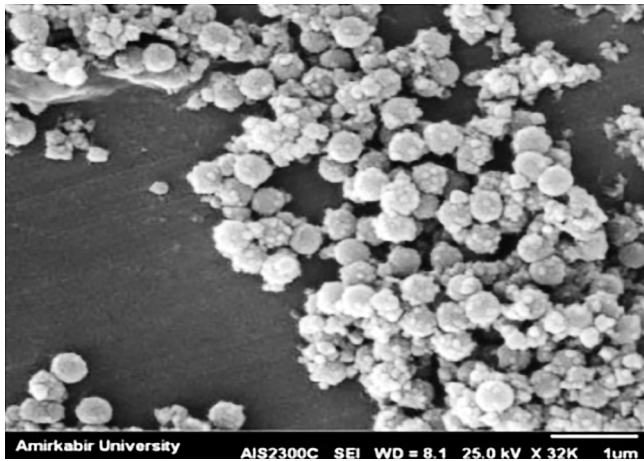
در مسیر سنتز نانوذرات سیلیکایی زیر تمشکی شکل، سنتز لاتکس کوپلیمر استیرن-آکریلیک اسید مرحله اولیه و پایه است. شکل ۲ (a) طیف FTIR گروه‌های عاملی پلی‌استیرن با آکریلیک اسید، از نمونه لاتکس PS/PAA را نشان می‌دهد. پیک مشخصه در عددهای موجی حدود 3026 و 3068 cm^{-1} ، به ارتعاشی کششی C-H آروماتیک گروه فنیلی پلی‌استیرن، پیک‌ها در 2921 و 2850 cm^{-1} ، به ترتیب به گروه‌های متیلن ($-\text{CH}_2-$) و متین ($-\text{CH}-$)، همچنین سه پیک مشخصه در حدود 1600 ، 1492 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=C آروماتیک و

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های مطالعه‌شده*.

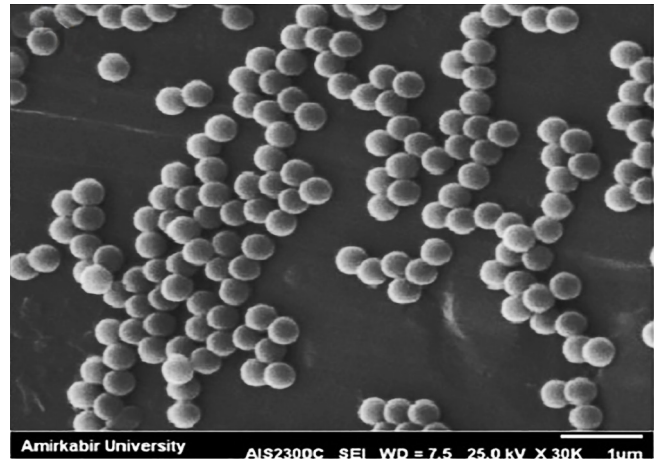
Table 1. Composition of the studied samples*.

Sample code	percentage of particles (%)	
	Smooth	Raspberry-shaped
0/100	100	0
20/80	80	20
50/50	50	50
80/20	20	80
100/0	0	100

* The suspensions were prepared about 20%, 34% and 49% in ethanol/water solution, for all samples.



(a)



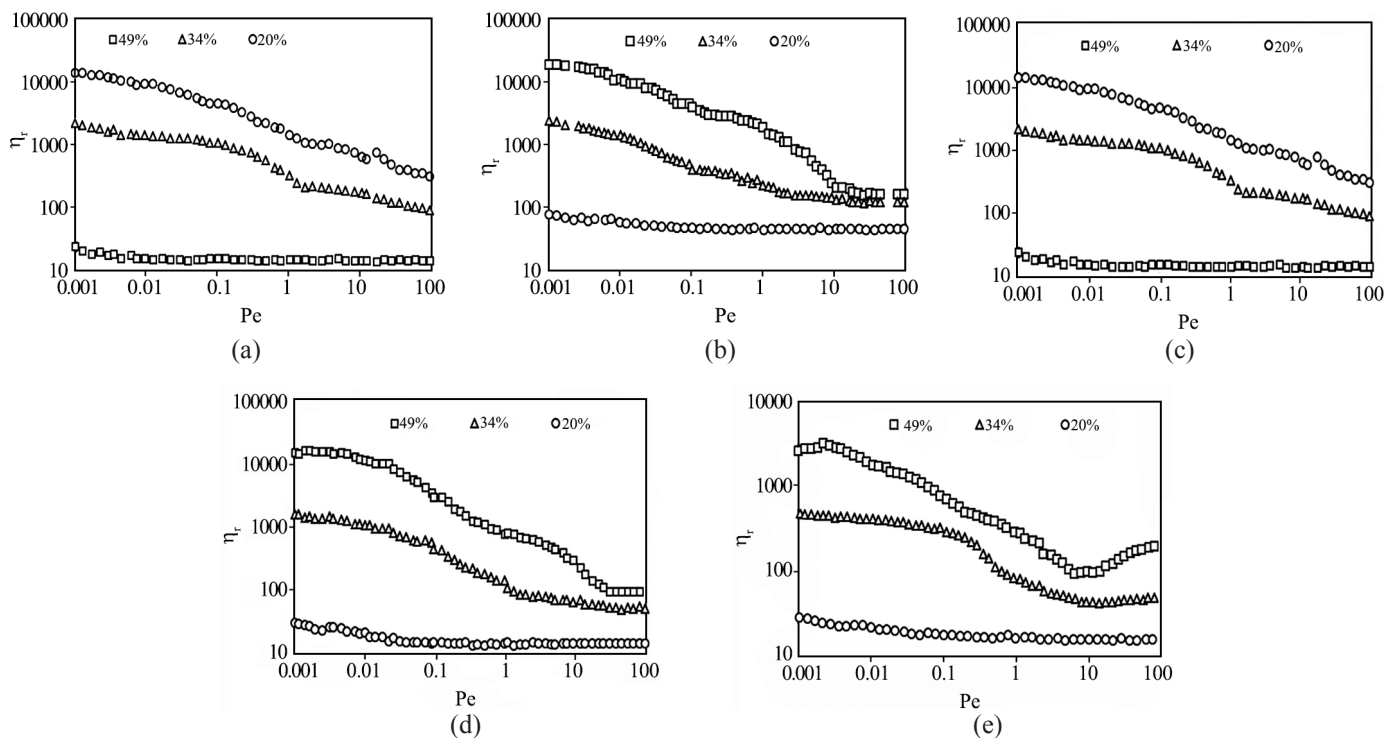
(b)

شکل ۳- تصاویر SEM: (a) کره‌ها با پوشش سیلیکایی زبر و (b) کره‌های صاف.

Fig. 3. SEM images: (a) spheres with rough silica coating and (b) smooth spheres.

سل-ژل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، کره‌های تمشکی شکل پلی‌استیرن-آکریلیک اسید/سیلیکا با قطر تقریبی ۵۰۰nm هستند که می‌توان مشاهده کرد، قطر ذرات پیش و پس از لایه‌گذاری، تغییر چندانی نکرده است. در شکل ۴ نمودار گرانروی نسبی به‌عنوان تابعی از عدد Peclet

ساختار کوپلیمر پلی‌استیرن-آکریلیک اسید تأیید شد. به‌منظور بررسی شکل‌شناسی نانوذرات صاف و زبر سیلیکایی، از تعلیقه رقیق ذرات در بستر آب مقطر استفاده شد که بر فویل آلومینیمی قرار گرفته و خشک شد. شکل ۳ تصاویر SEM از کره‌های صاف و کره‌های پلی‌استیرن-آکریلیک اسید پوشش یافته با سیلیکا پس از انجام واکنش

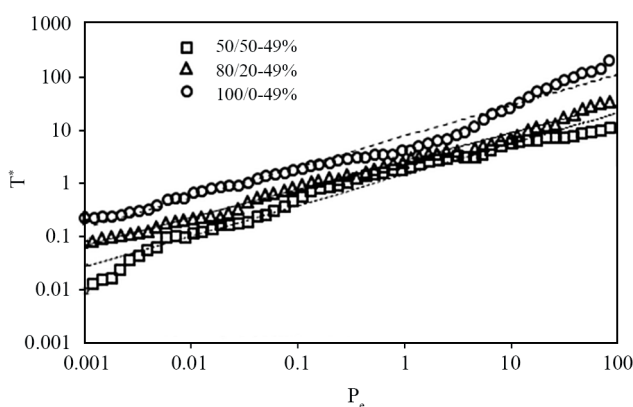


شکل ۴- منحنی گرانروی نسبی به‌عنوان تابعی از عدد Peclet برای نمونه‌های: (a) ۰/۱۰۰، (b) ۲۰/۸۰، (c) ۵۰/۵۰، (d) ۸۰/۲۰ و (e) ۱۰۰/۰.

Fig. 4. Relative viscosity curve as a function of Peclet number for samples: (a) 0/100, (b) 20/80, (c) 50/50, (d) 80/20 and (e) 100/0.

را صرف حرکت و جابه‌جایی خود کرده و بدین ترتیب گرانروی آن را بیشتر افزایش می‌دهد [۵]. اگرچه رفتار گران‌شوندگی برشی در نمونه‌های شامل درصد بیشتر ذرات صاف، مانند نمونه ۵۰/۵۰ نیز دیده می‌شود، اما این رفتار را می‌توان بیشتر به وجود نیروهای هیدرودینامیک در سامانه نسبت داد. در واقع، شکل‌شناسی تعلیقه‌های کره‌های سخت در این ناحیه به صورت هیدروخوشه‌هاست. بدین صورت که سیال بین دو ذره، به دلیل افزایش فشار هیدرودینامیک، فشرده شده است. در این حالت، نیروهای روان‌کننده بیشتری مقدار را دارند و باعث نزدیک شدن ذرات به یکدیگر شده‌اند. به عبارت دیگر، مسیرهای حرکت ذرات به نزدیک شدن به یکدیگر منتهی می‌شود و بدین ترتیب یکسری افت‌وخیز گذرا در چگالی ذرات ایجاد شده که همان هیدروخوشه نامیده می‌شود. هیدروخوشه‌ها موجب اتلاف انرژی یا همان افزایش گرانروی در سامانه می‌شوند. به عبارت دیگر، هیدروخوشه‌های تشکیل شده از کره‌های سخت، موجب رفتار گران‌شوندگی برشی بدون روان‌وردی و پسماند (hysteresis) شایان توجهی می‌شود [۲۰]. در پژوهش حاضر، مشاهده می‌شود، با افزایش درصد زبری، در ترکیب درصد یکسان از ذرات، رفتار گران‌شوندگی برشی شدیدتر در مقادیر کمتری از Pe اتفاق می‌افتد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، افزون بر اثر نیروهای هیدرودینامیک روان‌کننده، زبری سطح نیز در تشدید این رفتار مؤثر بوده است [۲۱].

در شکل ۵، مطابق معادله (۱) از مدل Herschel Barclay، برای بررسی رفتار روان‌شوندگی و نیز گران‌شوندگی برشی در نواحی مختلف از Peclet در نمودار تنش برشی بی‌بعد برحسب عدد برشی،



شکل ۵- نمودار تنش برشی بی‌بعد به‌عنوان تابعی از عدد Peclet برای سه نمونه ۵۰/۵۰-۰/۴۹، ۸۰/۲۰-۰/۴۹ و ۱۰۰/۰-۰/۴۹.

Fig. 5. Dimensionless shear stress diagram as a function of Peclet number for three samples 50/50-0.49, 80/20-0.49 and 100/0-0.49.

برای تمام تعلیقه‌ها (۰/۱۰۰، ۲۰/۸۰، ۵۰/۵۰ و ۸۰/۲۰ و ۱۰۰/۰) نشان داده شده است. بر اساس مطالعات در تمام نمونه‌ها در ترکیب درصد ۲۰٪، تقریباً رفتاری شبه‌نیوتنی دیده می‌شود و تنها در صورتی که عدد Peclet (نسبت مقدار جریان برشی به نفوذ براونی) در محدوده $10^{-1} < Pe < 10^{-3}$ قرار گیرد، به دلیل وجود برخی ساختارهای ضعیف در سامانه، مقداری افت‌وخیز در نمودارها دیده می‌شود. گفتنی است، این مقدار افت‌وخیز در نمونه کاملاً زبر بیشتر شده و نیز منحنی جریان در عدد Peclet بزرگ‌تر مسطح نشان می‌دهد. این اتفاق را می‌توان به وجود زبری در سطح و در نتیجه آن تماس‌های اصطکاکی بیشتر و درگیری بیشتر ذرات با یکدیگر نسبت داد. از طرفی، در ترکیب درصد ۳۴٪ در تمام نمونه‌ها رقیق شدن برشی تقریباً در تمام بازه عدد Peclet دیده می‌شود. در اینجا می‌توان گفت، افزایش درصد ذرات زبر تا حدودی گرانروی سامانه را افزایش داده است. در واقع، در این ترکیب درصد با افزایش درصد ذرات زبر در سامانه، ساختارهای تشکیل شده بیشتر و قوی‌تر شده و همین موضوع موجب می‌شود، با افزایش شدت برش وارد بر تعلیقه، ساختارها شکسته شده و روان‌شوندگی (thinning) برشی مشخصی در سامانه رخ دهد. به عبارتی در این حالت می‌توان گفت، نیروهای هیدرودینامیک بر نیروهای براونی و نیز ساختارهای موجود، غلبه کرده و به آرایش ذرات و در نتیجه کاهش گرانروی منجر شده است [۱۸]. این رفتار در تمام نمونه‌ها با شدت‌های مختلف دیده می‌شود، اما در نمونه کاملاً صاف در مقادیر Pe نسبتاً زیاد، ناحیه مسطح در نمودار دیده می‌شود، در حالی که وقوع ناحیه مسطح در سایر نمونه‌ها دیده نمی‌شود، یا بسیار کوچک است. از طرفی، رفتار گران‌شوندگی برشی بسیار ضعیفی در نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر ذرات زبر دیده می‌شود. می‌توان گفت، وجود درصد زبری زیاد در سامانه، موجب افزایش تماس‌های اصطکاکی و در نتیجه افزایش اتلاف انرژی در سامانه و در پی آن افزایش گرانروی می‌شود [۱۹]. همان‌طور که قابل مشاهده است، نمونه کاملاً زبر دارای شدت گران‌شوندگی برشی بیشتر بوده و افزایش گرانروی آن در مقادیر کمتری از Pe نسبت به نمونه ۸۰/۲۰ رخ می‌دهد.

در ترکیب درصد ۴۹٪ در تمام نمونه‌ها، در عددهای برشی کم، بدون مشاهده گرانروی ثابت در شدت‌های برشی کم، رفتار روان‌شوندگی برشی رخ می‌دهد. اما، با افزایش درصد زبری، از نمونه دارای بیش از ۴۹٪ جامد (۵۰/۵۰) رفتار گران‌شوندگی برشی دیده شده و این رفتار با افزایش درصد ذرات زبر، تشدید می‌شود. در واقع با افزایش درصد زبری، هیدروخوشه‌های به وجود آمده از ذرات، در نتیجه تماس‌های اصطکاکی جامد-جامد آن‌ها و درهم قفل شدن زبری سطح ذرات، مقدار بیشتری از تنش برشی وارد شده بر سامانه

استفاده شده است. این معادله بدین صورت است:

$$\tau^* = \tau_y^* + K^* Pe^n \quad (1)$$

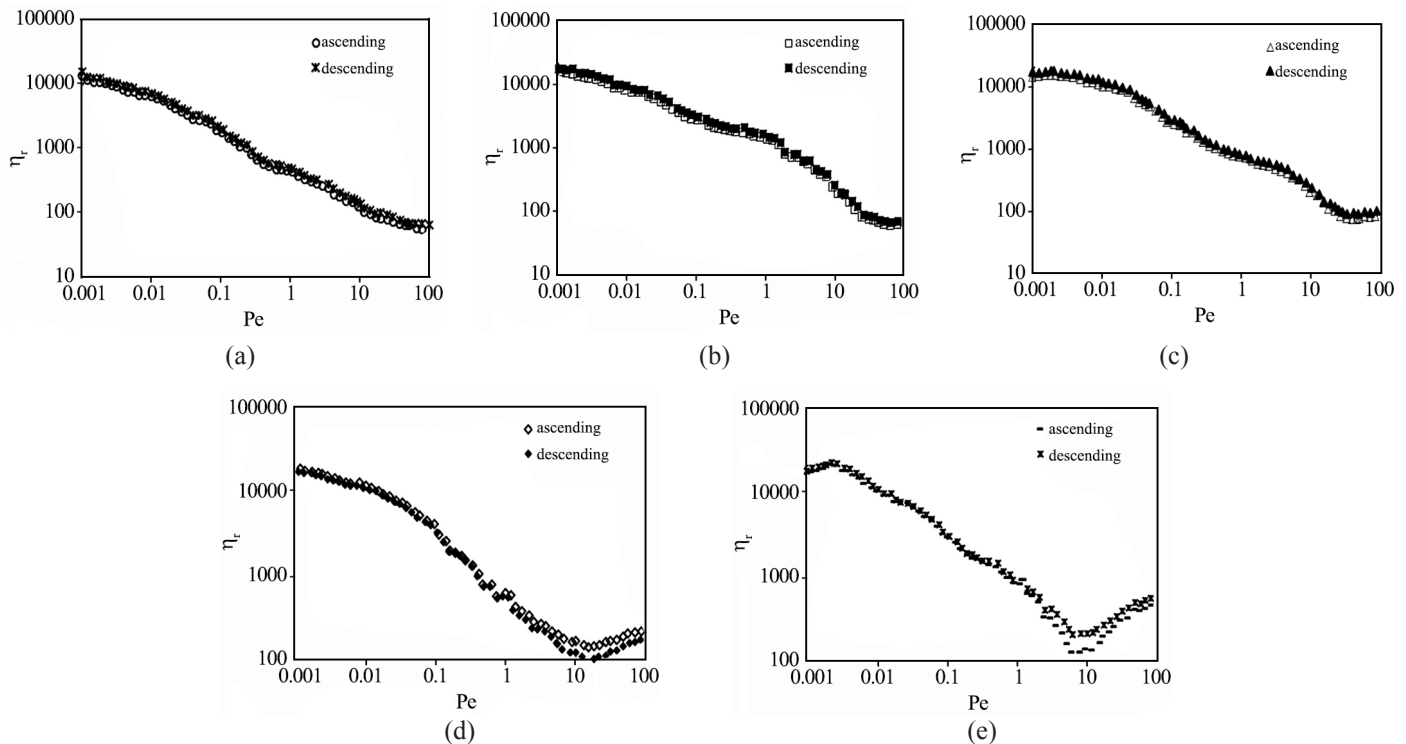
در این معادله، τ^* ، τ_y^* ، K^* و n به ترتیب تنش برشی بی‌بعد، تنش تسلیم بی‌بعد، نماد سازگاری (consistency) و توان جریان است. نتایج آزمون رئومتر چرخشی برای نمونه‌های ۵۰/۵۰-۰/۴۹، ۸۰/۲۰ و ۱۰۰/۰-۰/۴۹ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، در ناحیه‌ای که رفتار روان‌شوندگی برشی رخ می‌دهد، شیب خط حاصل از مدل Herschel Barclay کمتر از ۱ است و هر چقدر شدت روان‌شوندگی از نمونه ۵۰/۵۰ تا نمونه کاملاً زبر، افزایش می‌یابد، شیب نمودار کاهش می‌یابد. به عبارتی می‌توان گفت، افزایش زبری و به دنبال آن تشدید رفتار روان‌شوندگی برشی، شیب نمودار حاصل را به سمت صفر متمایل می‌کند. از طرفی، در نمونه‌های ۸۰/۲۰ و نیز کاملاً زبر که در آن‌ها رفتار گران‌شوندگی برشی شدیدتری دیده می‌شود، مشاهده می‌شود، در مقادیر بیش از

جدول ۲- پارامترهای حاصل از برازش مدل Herschel Barclay.
Table 2. Parameters resulting from model fitting. Herschel-Barclay.

Sample	N	τ_y	K^*	H-B fitting R- squared
50/50-0.49	0.5	0	2.48	0.97
80/20-0.49	0.5	0	3.19	0.98
100/0-0.49	0.5	0.17	5.45	0.99

Pe، داده‌های تجربی از مدل Herschel Barclay انطباق داده‌شده بر آن‌ها منحرف شده و نمودار از آن مقدار به بعد شیب بیشتر از عدد ۱ نشان می‌دهد که حاکی از ایجاد حالت گران‌شوندگی برشی است. گفتنی است، با افزایش شدت گران‌شوندگی برشی، شیب نمودار در این ناحیه نیز بیشتر می‌شود [۲۲]. مقادیر پارامترهای برازش شده در جدول ۲ آمده است.

به‌منظور بررسی مقدار برگشت‌پذیری تعلیقه‌ها در اثر اعمال برش، منحنی‌های جریان رفت‌وبرگشتی برای تمام نمونه‌ها در ترکیب‌درصد



شکل ۶- نمودار گران‌روی نسبی به‌عنوان تابعی از عدد Peclet، برای تمام تعلیقه‌ها با درصد حجمی ۴۹٪ در روند (مثلاً) افزایشی و (ستاره) کاهش‌ی: (a) ۰/۱۰۰، (b) ۲۰/۸۰، (c) ۵۰/۵۰، (d) ۸۰/۲۰ و (e) ۱۰۰/۰.

Fig. 6. Relative viscosity diagram as a function of Pelet number, for all suspensions with 49% volume percentage in increasing (triangle) and decreasing (star) trends: (a) 0/100, (b) 20/80, (c) 50/50, (d) 80/20, and (e) 100/0.

جدول ۴- گرانروی ظاهری در شدت برش زیاد، پارامترهای برازش از مدل تجربی پیشنهادی Gopalakrishnan m ، B ، Pe_{HC} و $Pe_{1,2}$.

Table 4: Apparent viscosity at high shear, fitting parameters from the experimental model proposed by Gopalakrishnan: m , B , Pe_{HC} , and $Pe_{1,2}$.

Sample	η_{∞}	$Pe_{1,2}$	m	B	Pe_{HC}
50/50-0.49	12.4	$2.87 \cdot 10^{-2}$	0.32	5.5	67
80/20-0.49	18.1	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.58	16	23
100/0-0.49	23.7	$1.02 \cdot 10^{-2}$	0.68	27.6	12

Gopalakrishnan استفاده شده است [۲۵]. در این مدل شدت برشی که در آن هیدروخوشه‌ها تشکیل می‌شوند (γ_{HC}) به دست آمده است. از این پارامتر برای توصیف رفتار گران شدن برشی به جای شدت برش شروع ناحیه گران شدن برشی (γ_c) استفاده می‌شود. بدین صورت که گرانروی سامانه ناشی از دو سهم ترمودینامیک و هیدروپدینامیک به صورت زیر است:

$$\eta_{total} = \eta_T + \eta_H \quad (2)$$

η_{total} گرانروی کل سامانه، η_T سهم ترمودینامیک ناشی از نیروهای براونی و بین ذره‌ایی و η_H سهم هیدروپدینامیک مرتبط با برهم کنش‌های گرانرو میان ذرات است. برای محاسبه سهم ترمودینامیک از رابطه پیشنهادی Cross و همکاران (معادله ۳) استفاده می‌شود [۲۶].

$$\eta_T = \frac{\sigma_y}{\gamma'} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\gamma'/\gamma'_{1/2})^\alpha} \quad (3)$$

در معادله (۳)، $(\eta_0 - \eta_{\infty})$ بیانگر سهم ترمودینامیک گرانروی در شدت برش صفر و $\gamma'_{1/2}$ شدت برش مشخصه‌ای است که در آن گرانروی به مقدار متوسط بین η_0 و η_{∞} می‌رسد. همچنین α از برازش گرانروی در شدت برش‌های کم و متوسط به دست می‌آید. محاسبه η_H یا سهم هیدروپدینامیک گرانروی به صورت زیر است [۲۷]:

$$\eta_H = \eta_{\infty} \gamma' < \gamma'_{CC} \quad (4)$$

$$\eta_H = \eta_{\infty} + B \log \left[\frac{\gamma'}{\gamma'_{HC}} \right] \gamma' > \gamma'_{HC} \quad (5)$$

۴۹٪، اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، در درصدهای کم زبری، سامانه کاملاً برگشت‌پذیر عمل می‌کند. به طوری که نمودارهای رفت و برگشت کاملاً برهم منطبق بوده و هیچ حلقه پسماندی به وجود نیامده است. اما، با افزایش درصد زبری تا ۸۰٪ در نمونه ۸۰/۲۰، مقداری انرژی پسماند در سامانه مشاهده می‌شود. براساس نتایج مقیمی و همکاران [۲۳، ۲۴] در نمونه‌های با حالت ژل که شامل شبکه‌ای از خوشه‌های ذرات است، در اثر اعمال و قطع برش در این نمونه‌ها، خوشه ذرات، تشکیل یا شکسته می‌شوند. این موضوع بیانگر آن است که اگر چه سامانه دوباره به همان گرانروی اولیه دست پیدا می‌کند، اما نوع ساختار متفاوت بوده و سامانه برگشت‌ناپذیر است. در حقیقت، ساختار اولیه با اعمال برش شکسته شده و ساختار دیگری با گرانروی مشابه تشکیل شده است. در این حالت نیز وجود زبری سطح در ذرات، رفتار اصطکاکی سامانه را افزایش داده و در نتیجه موجب ایجاد مجموعه‌ای از ساختار در سامانه شده که نسبت به حالت اولیه در سرعت برشی یکسان متفاوت خواهد بود.

برای تعیین شدت برش و تنش بحرانی شروع ناحیه گران شونندگی برشی، از روش پیشنهادی Maranzano و همکاران استفاده می‌شود. بدین صورت که تنش بحرانی شروع ناحیه گران شدن برشی (τ_c) مقدار تنش در نقطه کمینه نمودار لگاریتمی-لگاریتمی گرانروی-برشی در نظر گرفته می‌شود [۲۰]. در جدول ۳ مقادیر شدت برش بحرانی، تنش بحرانی بی‌بعد و مقدار گرانروی شروع ناحیه گران شدن برشی برای نمونه‌های ۵۰/۵۰-۰/۴۹، ۸۰/۲۰-۰/۴۹ و ۱۰۰/۰-۰/۴۹، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت برش و تنش بحرانی شروع ناحیه گران شدن برشی وابستگی زیادی به درصد ذرات زبر داشته و با افزایش درصد ذرات زیر در تعلیقه، این مقادیر کاهش می‌یابند.

برای بررسی دقیق‌تر رفتار گران شدن برشی در تعلیقه‌های مختلف و اثر درصد زبری بر درجه و شروع این ناحیه از مدل پیشنهادی

جدول ۳- تنش و پکله بحرانی، گرانروی شروع ناحیه گران شدن برشی در تعلیقه‌های ۵۰/۵۰-۰/۴۹، ۸۰/۲۰-۰/۴۹ و ۱۰۰/۰-۰/۴۹

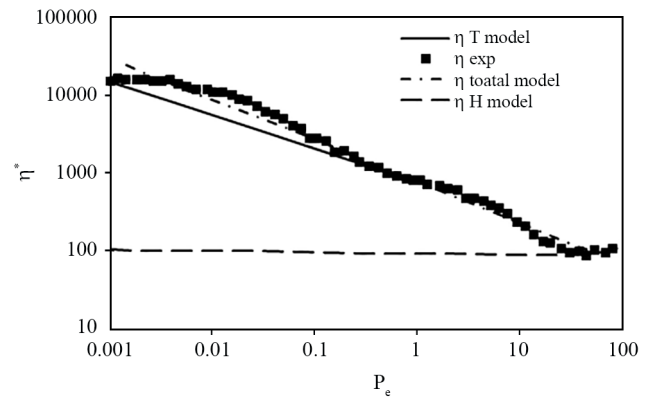
Table 3. Critical stress and strain, shear thickening zone onset viscosity in suspensions 50/50-0.49, 80/20-0.49 and 100/0-0.49.

Sample	$\gamma c' (\text{1/s})$	$\tau_c (\text{Pa})$	Pe_c	τ_c^*	$\eta_{r,c}$
50/50-0.49	612	678	42	28	100
80/20-0.49	534	547	18	21	150
100/0-0.49	426	390	9	16	210

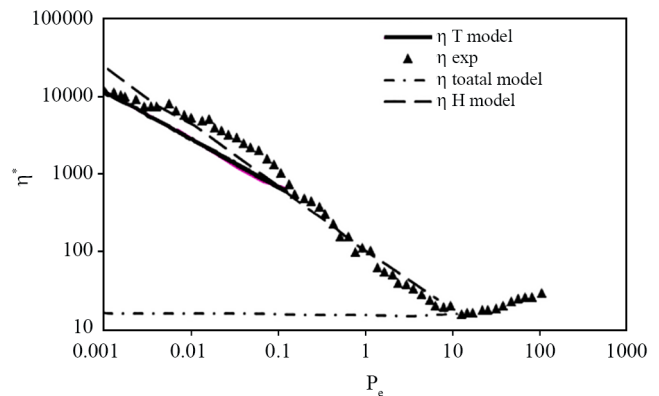
در این معادله، γ_{HC} شدت برش شروع تشکیل هیدروخوشه، B عدد ثابت و جمله لگاریتم برای محاسبه سهم تنش‌های روان‌کننده ناشی از وجود خوشه‌هاست. مقادیر B و γ_{HC} از برازش معادله (۵) در شدت‌های برش زیاد که در آن رفتار گران‌شدن برشی حاکم است، به دست می‌آید. در جدول ۴ مقادیر حاصل از این برازش نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده، تشکیل هیدروخوشه Pe_{HC} تابعی از درصد ذرات زبر موجود در سامانه بوده به طوری که $0.49/0.50-0.49/0.50$ بیشترین مقدار Pe_{HC} را دارد. در شکل ۷ نمودارهای برازش شده گران‌روی برحسب عدد Peclet با مدل برای تمام نمونه‌هایی که رفتار گران‌شدن برشی دارند، در $0.49/0.50$ نشان داده شده است. در این شکل سهم نیروهای ترمودینامیک و هیدرودینامیک در گران‌روی مشخص شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تطابق خوب مدل با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های هیدرودینامیک و تشکیل هیدروخوشه‌های ذرات به افزایش گران‌روی در ناحیه گران‌شدن برشی منجر می‌شود. همچنین در تمام نمونه‌ها بیشتر از مقدار Peclet در نقطه کمینه گران‌روی (Pe_c) است. بر اساس برازش با مدل، در مقادیر میانی Peclet، گران‌روی به ناحیه مسطح در شدت برش زیاد رسیده که به دلیل غلبه سهم هیدرودینامیک در تنش است. این سهم هیدرودینامیک تا مقادیر زیاد Peclet نزدیک به Pe_{HC} ثابت مانده و سپس افزایش زیادی نشان داده و موجب بروز رفتار گران‌شدن برشی در نمونه‌ها می‌شود. این روند با نتایج Kalman و همکاران سازگار است [۲۸]. آن‌ها با اندازه‌گیری پراش نوترون در زاویه کم بر تعلیقه کلئیدی نشان دادند، تشکیل هیدروخوشه در مقیاس طولی کمتر از چند برابر قطر ذره موجب رفتار گران‌شدن برشی می‌شود. برای تعلیقه‌های غلیظ نیز مشاهده شده است، تشکیل هیدروخوشه فقط در شدت‌های برش زیاد که افزایش زیادی در گران‌روی رخ می‌دهد، شروع می‌شود. در میان نمونه‌های مطالعه شده، نمونه $0.49/0.50-100/0.49$ کمترین مقدار Pe_{HC} و طرف دیگر قوی‌ترین رفتار گران‌شدن برشی (بیشترین مقدار B) را دارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت، در این نمونه هیدروخوشه بیشتر و بزرگ‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها تشکیل می‌شود. به عبارتی می‌توان گفت، وجود زبری و افزایش مقدار آن، سامانه را به سمت افزایش گران‌روی در سرعت‌های برشی کمتر می‌برد.

نتیجه‌گیری

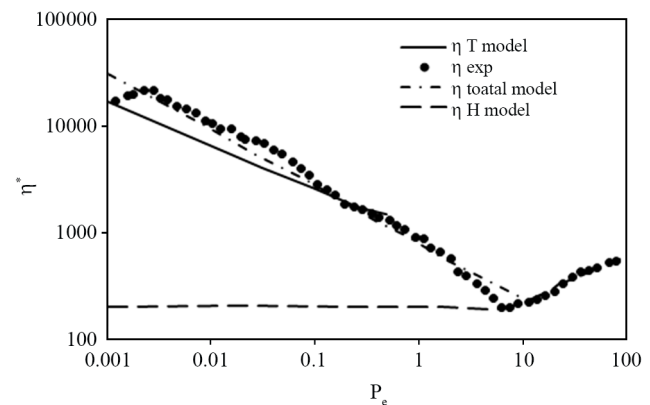
برای مطالعه مقدار اثر زبری ذرات بر رفتار رئولوژیکی تعلیقه آن‌ها،



(a)



(a)



(a)

شکل ۷- نمودار گران‌روی به‌عنوان تابعی از عدد Peclet، برای تعلیقه‌ها با درصد حجمی $0.49/0.50$ (a) $0.49/0.50-0.49/0.50$ ، $0.49/0.50-0.49/0.50$ (b) $0.49/0.50-100/0.49$ (c) خطوط مشخص شده در نمودار بیانگر نتایج برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل Gopalakrishnan است.

Fig. 7. Viscosity diagram as a function of Peclet number, for suspensions with a volume percentage of 0.49 a) 50.50-0.49, b) 80.20-0.49, c) 100/0-0.49. The graph shows the results of fitting the laboratory data with Gopalakrishnan's model

رفتار گران‌شوندگی برشی در مقادیر Pe بسیار زیاد می‌شود. دلیل این رفتار ایجاد هیدروخوشه‌های بیشتر و حتی بزرگ‌تر به دلیل وجود تماس‌های اصطکاکی در کنار نیروهای هیدرودینامیک عمل‌کننده روی ذرات است که در نهایت موجب افزایش اتلاف انرژی در سامانه و افزایش گران‌روی می‌شود. این موضوع با انطباق داده‌های تجربی به‌دست‌آمده با مدل‌های Maranzano و Gopalakrishnan نیز تأیید شد.

مخلوط‌هایی با مقدار زبری متفاوت ذرات در درصد‌های کم تا زیاد تهیه شدند. در ترکیب درصد‌های کم (۲۰٪)، زبری سطح چندان در رفتار رئولوژیکی تعلیق‌ها اثرگذار نیست. در ترکیب درصد‌های میانی (۳۴٪)، افزایش درصد زبری موجب تشدید رفتار روان‌شوندگی برشی به دلیل افزایش تماس‌های اصطکاکی میان ذرات می‌شود. در ترکیب درصد‌های زیاد (۴۹٪)، افزون بر رفتار روان‌شوندگی برشی قوی‌تر در Pe‌های میانی، افزایش درصد ذرات زیر موجب ایجاد

مراجع

- Mewis, J. and N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University, 102-108, 2012.
- Russel W.B., Saville D.A., and Schowalter W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University, 1991.
- Jamali S. and Brady J.F., Alternative Frictional Model for Discontinuous Shear Thickening of Dense Suspensions: Hydrodynamic, *Phys. Rev. Lett.*, **123**, 1380021-6, 2019.
- More R.V. and Ardekan A.M., A Constitutive Model for Sheared Dense Suspensions of Rough Particles, *J. Rheol.*, **64**, 1107-1120, 2020;
- Hsu Ch., Ramakrishna Sh.N., Zanini M., Spencer N.D., and Isa L., Roughness-Dependent Tribology Effects on Discontinuous Shear Thickening. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **115**, 5117-5122, 2018.
- Lootens D., Damme H.V., Hemar Y., and Hebraud P., Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 26831-26834, 2005.
- Seto R., Romain M., Morris J.F., and Denn M.M., Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hardsphere Suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 2183, 2013.
- Hoyle Ch., Dai Sh., Tanner R., and Jabbarzadeh A., Effect of Particle Roughness on the Rheology of Suspensions of Hollow Glass microsphere particles, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **276**, 1-8, 2020.
- Hsu Ch., Baysal H.E., Wirenborn G., Martensson G., Wittberg L.P. and Isa L., Roughness-Dependent Clogging of Particle Suspensions Flowing into a Constriction, *Soft Matter.*, **17**, 7252-7259, 2021,
- Dendukuri D. and Doyle P.S., The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics, *Adv. Mater.*, **21**, 4071-4086, 2009.
- Wagner N.J. and Brady J.F., Shear Thickening in Colloidal Dispersions, *Phys. Today*, **62**, 27-32, 2009.
- Stober W., Fink A., and Bohn E., A Novel Method for Synthesis of Silica nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-68. 1968.
- Golbang A., Navid Famili M.H., Mozaffar M., and Shirvan M., Dispersion of Zinc Oxide Nanoparticles in Polystyrene Matrix: Comparison of Rheological and Electrical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 99-109, 2018
- Thickett S.C. and Gilbert R.G., Emulsion Polymerization: State of the Art in Kinetics and Mechanisms, *Polymer*, **48**, 6965-6991, 2007.
- Kodger T.E., Guerra R.E., and Sprakel J., Precise Colloids with Tunable Interactions for Confocal Microscopy, *Scientific Reports*, **5**, 14635, 2015.
- Hsiao L.C., Jamali S., Emmanouil G., Green P.F., Larson R.G., and Solomon M.J., Rheological State Diagrams for Rough Colloids in Shear Flow, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 158001, 2017.
- Clavaud C., Berut A., Metzger B., and Forterre Y., Revealing the Frictional Transition in Shear-Thickening Suspensions, *PNAS*, **114**, 5147, 2017.
- Palangetic L., Feldman K., Schaller R., Kalt R., Caseri W.R., and Vermant J., From Near Hard Spheres to Colloidal Surfboards, *Faraday Discussions*, **191**, 325-349, 2016.
- Montgomery D. and Altintas Y., Mechanism of Cutting Force and Surface Generation in Dynamic Milling, *J. Ind. Eng. Int.*, **160**, 113, 1991.
- Maranzano B.J. and Wagner N.J., The Effects of Interparticle Interactions and Particle Size on Reversible Shear Thickening: Hard-Sphere Colloidal Dispersions, *J. Rheol.*, **45**, 1222-1205, 2001.

21. Xiaofeng Wu, Yajun Tian, Yanbin Cui, Lianqi Wei, Qi Wang, and Yunfa Chen, Raspberry-like Silica Hollow Spheres: Hierarchical Structures by Dual Latex Surfactant Templating Route, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9704-9708, 2007.
22. Qian Z., Zhang Z., Song L., and Liu H., A Novel Approach to Raspberry-Like Particles for Superhydrophobic Materials, *J. Mater. Chem.*, **19**, 1297-1304, 2009.
23. Hwang H.S., Lee S.B., and Park I., Fabrication of Raspberry-Like Superhydrophobic Hollow Silica Particles, *Mater. Lett.*, **64**, 2159-2162, 2010.
24. Zhou X., Shao H., and Liu H., Preparation and Characterization of Film-Forming Raspberry-Like Polymer/Silica Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization and the Sol-Gel Process, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 1181-1190, 2013.
25. Gopalakrishnan V. and Zukoski C., Effect of Attractions on Shear Thickening in Dense Suspensions, *J. Rheol.*, **48**, 1321-1344, 2004.
26. Cross, M.M., Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems, *J. Colloid Sci.*, **20**, 417-437, 1965.
27. Shang Q. and Zhou Y., Facile Fabrication of Hollow Mesoporous Silica Microspheres with Hierarchical Shell Structure via a Sol-Gel Process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **75**, 206-214, 2015.
28. Kalman D.P. and Wagner N.J., Microstructure of Shear-Thickening Concentrated Suspensions Determined by Flow-USANS, *Rheol. Acta*, **48**, 897-908, 2009.