

ДИНАМИЧЕСКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СВЕРХВЫСОКАЯ ТЕКУЧЕСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2019 г. Н. Б. Урьев*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия*

*e-mail: uriev@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 30.04.2019 г.

Рассматривается агрегативная и структурная устойчивость дисперсий в динамических условиях, т.е. при действии внешних сил (сдвиговых или вибрационных) в сочетании с ПАВ. Анализируются условия, препятствующие и способствующие достижению предельного дезагрегирования частиц, при котором реализуется максимальная (сверхвысокая) текучесть таких систем.

DOI: 10.1134/S0023291219050197

Существенным фактором агрегативной устойчивости и текучести дисперсных систем является наличие ПАВ на поверхности частиц. Естественно, что максимальная текучесть низкоконцентрированных коллоидов легко реализуется в условиях их агрегативной устойчивости в процессе деформации дисперсий. Соответственно вязкость такой системы выражается известными (ньютоновскими) соотношениями Эйнштейна (1) и Батчелора (2) [1, 2]

$$\eta_1 = \eta_2(1 + 2.5\varphi), \quad (1)$$

$$\eta_1 = \eta_2(1 + 2.5\varphi + 6.25\varphi^2), \quad (2)$$

где η_1 – вязкость дисперсии, η_2 – вязкость дисперсионной среды, φ – объемная доля частиц дисперсной фазы (не превышающая 0.03). В обоих уравнениях межчастичные (межмолекулярные) взаимодействия не учитываются.

Возникновение пространственной коагуляционной структуры при достижении некоторой критической объемной доли дисперсной фазы φ_c в дисперсной системе кардинально изменяет зависимость эффективной вязкости от концентрации. Общеизвестно, что эта зависимость становится нелинейной, а эффективная вязкость с ростом скорости деформации снижается до наименьшего уровня ньютоновской вязкости “пределно разрушенной структуры” (по Ребиндери [3]). Квазиравновесные значения эффективной вязкости в зависимости от скорости деформации или напряжения сдвига описываются полной реологической кривой течения [3, 4]. Полные

реологические кривые течения с перепадом эффективной вязкости до 10–11 десятичных порядков были получены в работах [1, 3–13]. Классический вид Z-образной реологической кривой на примере водной 10%-ной суспензии бентонита согласно [4] представлен на рис. 1. Обращает на себя внимание, что на этом рисунке приведены значения вязкости в зависимости от напряжения сдвига с разрывом от 6 до 5×10^6 Пз.

В работах [4–14] было получено множество кривых течения такого типа. Наиболее близки к реологической кривой, представленной на рис. 1, зависимости относительной вязкости от напряжения сдвига для дисперсий коллоидных частиц полистирола в бензиловом спирте и крезоле (рис. 2) [6, 7], учитывающие поправку d^3/kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, d – характерный средний диаметр частиц) на возможное участие коллоидных частиц ($d \approx 1$ мкм) в броуновском движении.

Однако даже в случае низкоконцентрированной дисперсии полярных (неорганических) наноразмерных частиц, например частиц SiO_2 с $d = 14$ нм, в неполярной дисперсионной среде для зависимости эффективной вязкости (η_{ef}) от напряжения сдвига (τ) обнаруживается искажение классической Z-образной формы. Происходит характерное смещение кривой к оси ординат в области $\eta_0 < \eta_{ef} < \eta_m$, где η_0 – наибольшая эффективная вязкость в области $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$ ($\dot{\epsilon}$ – скорость деформации) и η_m – наименьшая ньютоновская вязкость предельно разрушенной структуры. При этом в

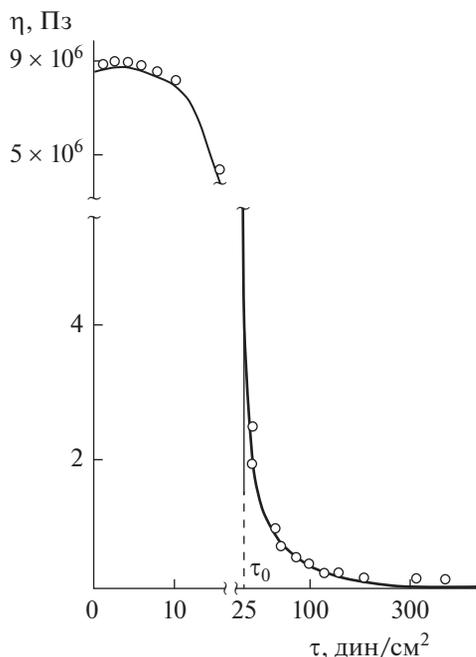


Рис. 1. Типичная полная реологическая кривая 10%-ной водной дисперсии бентонита; η – вязкость дисперсии, τ – напряжение сдвига, τ_0 – критическое напряжение сдвига, соответствующее началу лавинообразного разрушения коагуляционной структуры [4].

области высоких значений напряжения сдвига эта зависимость линейна, т.е. имеет место ньютоновский характер течения (рис. 3).

Еще более наглядные искажения зависимости $\eta_{ef} - \tau$ наблюдаются в случае концентрированных дисперсий лиофильных сферических частиц полиметилметакрилата в декалине. Если для суспензии с $\phi = 59.5\%$ (рис. 4, кривая 1) эта зависимость подобна классической кривой течения по

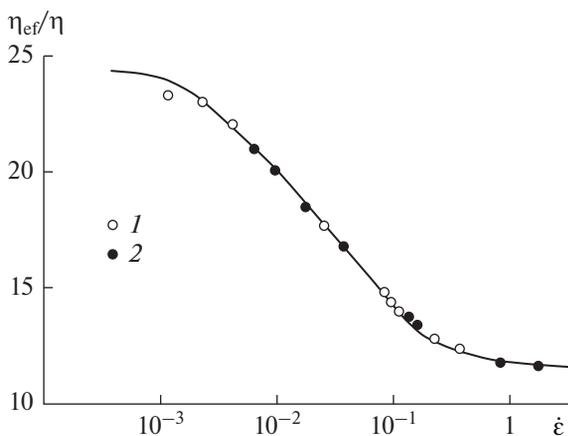


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от градиента скорости сдвига для суспензии частиц полистирола в бензиловом спирте (1) и в крезоле (2) [17].

Ребиндеру [3], то на кривой течения этой же суспензии с концентрацией 60.1% (кривая 2) обнаруживается участок (плато), на котором зависимость вязкости от напряжения сдвига близка к ньютоновской. В этой области эффективная вязкость весьма мало изменяется при возрастании напряжения сдвига на два порядка. Увеличение концентрации монодисперсных сфер в дисперсионной среде от 59.5 к 60.1% соответствует переходу от кубической упаковки частиц к возникновению гексагональной упаковки. Если в первом случае дисперсия изотропна, то во втором в ее объеме возникают кластеры – микронеоднородности как элементы начинающей формироваться гексагональной упаковки в объеме дисперсии. Отметим, что кривая 1 наглядно описывается уравнением вида

$$\eta_{ef} = \frac{1}{(\dot{\epsilon}\tau)^n}, \tag{3}$$

где n – некоторый показатель степени. Для этой области характерна полная обратимость кривой течения в двух режимах: при увеличении скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ или напряжения сдвига τ до уровня, отвечающего наименьшей ньютоновской вязкости, и, наоборот, по мере уменьшения $\dot{\epsilon}$ до достижения наибольшего уровня вязкости. Вместе с тем, в случае кривой 1 области, близкие к ньютоновской, оказались необратимыми.

Наличие неоднородностей в виде агрегатов (кластеров) более высокой плотности, а значит, и прочности является препятствием для достижения наименьшего уровня ньютоновской вязкости при полном (предельном) и изотропном разрушении структуры. Более того, в процессе увеличения скорости деформации и распада структуры возможно образование новых агрегатов вслед-

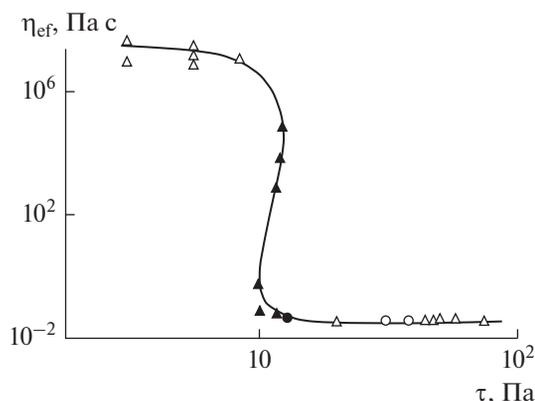


Рис. 3. Полная реологическая кривая течения суспензии наночастиц SiO₂ ($d = 14$ нм) в сложном эфире [11] в виде зависимости эффективной вязкости η_{ef} от напряжения сдвига; светлые и темные точки соответствуют использованию разных измерительных узлов вискозиметра.

стве инерционной коагуляции частиц в потоке [10], особенно, при наличии на их поверхности лиофильно-лиофобной мозаичности [11, 12] или анизотрии формы частиц. Примером этого является возникновение ориентированных в направлении сдвига агрегатов частиц в условиях возрастающей до высоких значений скорости деформации (рис. 5).

Экспериментальным подтверждением этого явления служат результаты реологических исследований дисперсий различных типов (рис. 6, 7) [4, 8, 13–15]. Как следует из рис. 6, в области высоких значений напряжения сдвига при ньютоновском характере течения различие в экспериментальных значениях эффективной вязкости (рис. 6б, кривая 2) и теоретически рассчитанного по уравнению (3) (рис. 6б, кривая 3) составляет более порядка, что доказывает сохранение микроагрегатов из частиц SiO_2 при $\eta_{\text{ef}} = \eta_{\text{м}}$. Аналогичный результат имеет место и для суспензий монодисперсных сферических наночастиц полистирола ($d = 70$ нм) в желатиновом геле (рис. 7).

Приведенные на рис. 7 данные указывают на существенные различия в характере зависимости эффективной вязкости дисперсии от напряжения сдвига по данным эксперимента (кривая 1) и расчета по формуле (3), что свидетельствует о сохранении элементов структуры (и, следовательно, ее неоднородностей) в сдвиговом потоке. Более того, когда концентрация микронеоднородностей достигает критических значений и, как отмечалось выше, имеет место их коалесценция, возможно возникновение зоны скольжения, в частности, в виде описанного выше плато (рис. 4) или разрывов сплошности (рис. 8) [5, 15]. Это означает, что достижение некоторой критической концентрации микронеоднородностей инициирует возникновение макронеоднородностей структуры. Вместе с тем, как уже отмечалось выше, в условиях сдвиговой деформации с возрастающей скоростью, как это следует из рис. 5, возможно возникновение новых контактов в результате инерционной коагуляции [10] преимущественно по лиофобным участкам поверхности.

Наиболее крупномасштабный вид макронеоднородностей структуры — чередующиеся слои твердо- и жидкообразных структур, ориентированных в направлении сдвига, типичный пример которых представлен на рис. 8. Их возникновение — следствие ряда факторов: коалесценции микронеоднородностей, инерционной коагуляции в потоке частиц с неоднородной поверхностью и анизотрии их формы. Во всех этих случаях существенным является тот факт, что первопричиной возникновения макронеоднородностей в виде слоистости является неоднородность формы дисперсных частиц. Подтверждением рассматриваемых выше видов неоднородностей коагуляци-

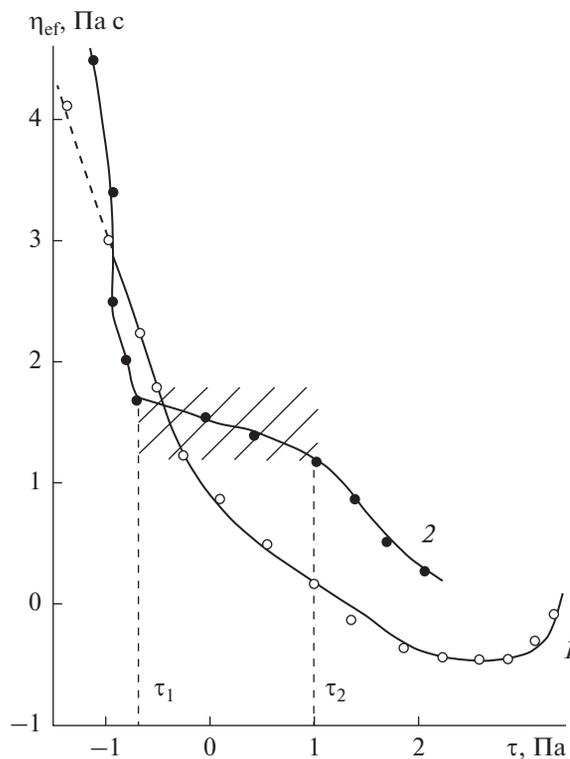


Рис. 4. Зависимости логарифма эффективной вязкости от логарифма напряжения сдвига для дисперсии частиц полиметилметакрилата в декалине. Концентрация твердой фазы равна 59.5 (1) и 60.1% (2).

онной структуры в условиях непрерывного сдвига могут служить результаты компьютерного моделирования течения структурированных дисперсий [16, 17]. К числу макронеоднородностей различного масштаба, проявляющихся в условиях непрерывной сдвиговой деформации как следствие наличия микронеоднородностей, следует отнести и формирование агрегатов частиц: наиболее крупных в процессе распада сплошной сетки при низких скоростях деформации и уменьшающихся по мере роста скорости деформации при одновременном росте их плотности, а значит, и прочности [5, 19].

Вместе с тем, как было показано в работе [18], даже в системах, содержащих монодисперсные лиофильные сферические наночастицы, в условиях сдвигового течения формируются твердо- и жидкообразные слои (рис. 9). Причина их образования не связана с неоднородностью поверхности или анизотрией частиц, а определяется термодинамически более выгодным механизмом распада структуры в сдвиговом потоке [19, 20]. При этом по мере роста скорости сдвига, в отличие от ранее рассмотренного механизма течения, доля твердообразных слоев уменьшается (“тает”), а жидкотекучих — увеличивается, достигая мак-

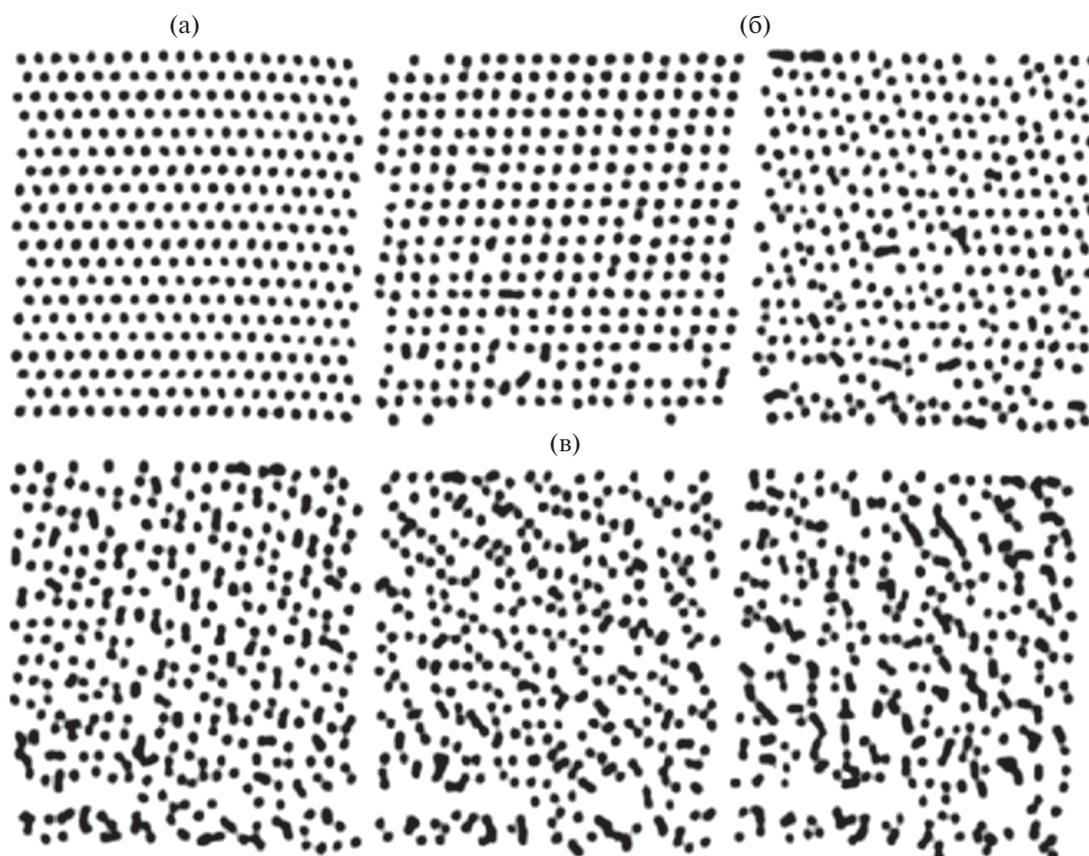


Рис. 5. Результаты компьютерного моделирования течения дисперсии частиц кварца ($d \leq 1$ мкм) в воде при разной скорости сдвига: (а) $\dot{\epsilon} = 125$, (б) 250, (в) 500 c^{-1} .

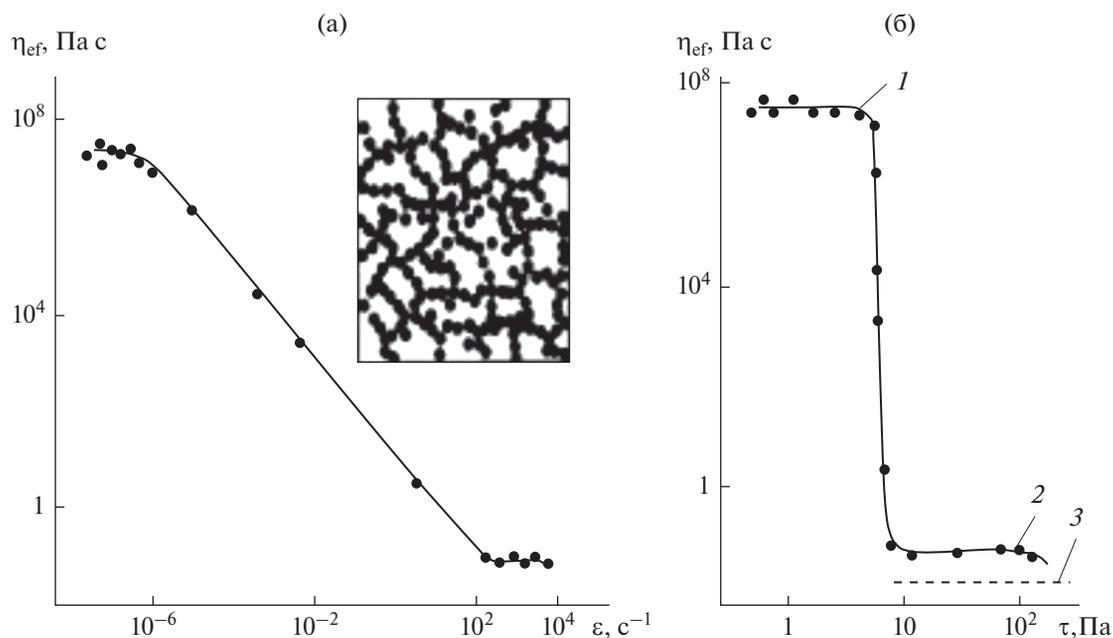


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости дисперсии наночастиц кварца в сложном эфире ($\phi = 2.5\%$) от скорости деформации (а) и напряжения сдвига (б): 1 – наибольшая вязкость практически неразрушенной структуры по [10], 2 – экспериментальное значение вязкости, 3 – теоретически рассчитанная величина вязкости.

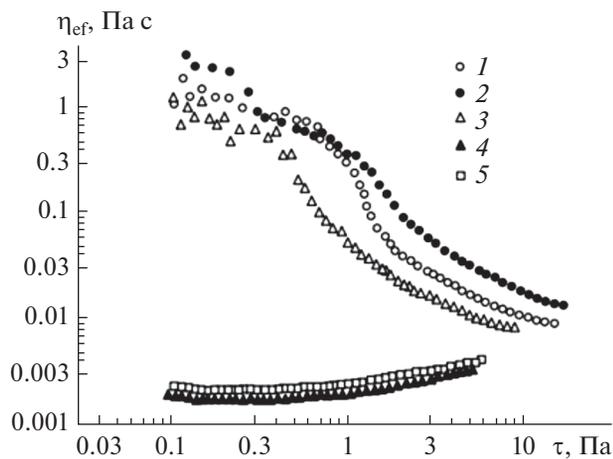


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости суспензий частиц полистирола ($\phi = 4.8\%$) в желатиновом геле от напряжения сдвига. 1 – Суспензия без добавок, 2 – с добавкой NaCl (0.02%), 3 – с добавкой алифатического спирта (0.1%), 4 – жидкая дисперсионная среда, 5 – теоретическая кривая при условии полного дезагрегирования [17].

симула (полный распад твердообразных слоев) при наименьшем ньютоновском уровне вязкости.

Это явление обосновано принципом минимизации скоростей диссипации энергии в сдвиговом потоке, теория которого рассмотрена в [18]. Вместе с тем, нельзя не учитывать эффект, обнаруженный в [21]. В этой работе с использованием прецизионного метода (аннигиляционного гамма-зонда) было показано, что при образовании структуры в процессе седиментации дисперсной фазы в жидкой среде формируются различающиеся по неоднородности плотности (и чередующиеся) слои. Естественно, что элементы структуры с более высокой плотностью в соответствии с теорией прочности пористых структур [22] имеют большую прочность, чем структуры менее плотных слоев, и поэтому при сдвиговой деформации

такой слоистой структуры ее разрушение происходит по менее плотным слоям.

Подводя итог рассмотрению причин возникновения неоднородностей коагуляционных структур в условиях сдвигового потока, препятствующих во всех случаях (за исключением последнего) достижению полного (предельного) дезагрегирования, можно сформулировать иерархию неоднородностей структуры, проявляющихся в условиях сдвиговой деформации и препятствующих достижению истинной максимальной текучести при полном дезагрегировании.

Первопричиной возникновения неоднородностей в коагуляционной структуре, как показано в [5, 9, 23] и как уже отмечалось выше, является физико-химическая неоднородность поверхности [6, 24, 25] и анизотропия формы частиц. Следствием этого является распад структуры на агрегаты, размер которых уменьшается, а число возрастает по мере роста скорости сдвига $\dot{\epsilon}$. При этом распад структуры сопровождается возникновением разрывов ее сплошности и слоистости в виде чередования твердообразных и жидкотекучих (низкоконцентрированных) слоев. При последующем формировании коагуляционно-кристаллизационных и конденсационных структур дисперсных систем все описанные выше и устраненные неоднородности существенно ухудшают структурно-механические свойства и снижают долговечность материалов (рис. 5, 6). Поэтому проблема предотвращения возникновения всех указанных видов неоднородностей или их устранения – важнейшая в химической технологии дисперсных систем и материалов.

Гетерогенные химико-технологические процессы, связанные с переработкой дисперсных систем и получением на их основе композиционных материалов, как правило, осуществляются в условиях вынужденной конвективной диффузии с подводом к системе преимущественно механической энергии от внешнего источника. Следовательно, решение проблемы однородности дис-

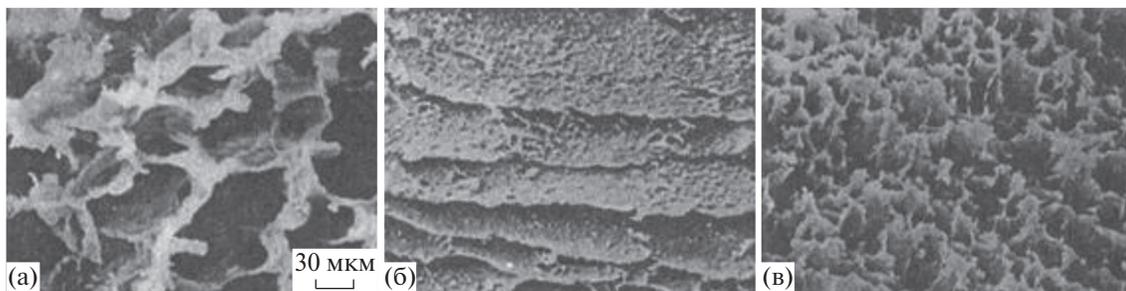


Рис. 8. Типичная картина распада коагуляционной структуры в сдвиговом потоке на слои, ориентированные в направлении сдвига [18, 20]. (а) Исходная структура водной дисперсии кальциевого бентонита ($\phi_m = 11\%$); (б) та же дисперсия в условиях непрерывного сдвига ($\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ c}^{-1}$); (в) структура в условиях сочетания непрерывного сдвига ($\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ c}^{-1}$) и ортогональной осцилляции. Увеличение $\times 1000$.

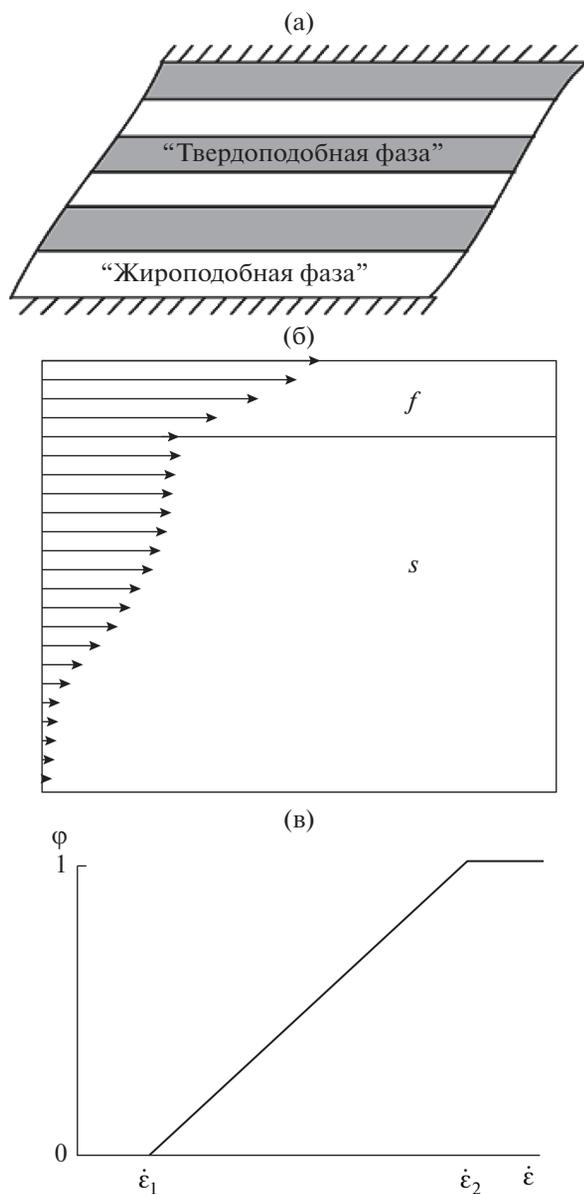


Рис. 9. Особенности течения низкоконцентрированных ($\phi \leq \phi_c$) нанодисперсных ($d = 14$ нм) гелей: (а) схема чередования твердо- и жидкообразных слоев, (б) обобщенная схема потока чередующихся слоев, (в) зависимость доли жидкообразных слоев от скорости сдвига.

персий, их максимальной текучести возможно при оптимальном сочетании механических воздействий и физико-химического управления свойствами поверхности частиц дисперсных фаз, энергией взаимодействия между ними.

Как указано выше, первопричиной образования неоднородностей коагуляционной структуры является сочетание различных видов неоднородностей, присущих образующим структуру дисперсным частицам. Преимущественное значение в данном случае имеют их форма и физико-хими-

ческая неоднородность поверхности: ее энергетическая неоднородность и лиофильно-лиофобная мозаичность [11, 12]. В связи с этим лиофилизация поверхности частиц по отношению к конкретной дисперсионной среде – первая и основная задача на пути устранения макронеоднородностей структуры. Роль формы частиц дисперсной фазы и, особенно, их анизотрии рассмотрена в работе [26], в которой показано, что наличие анизотричных частиц существенно сказывается на процессах структурирования и течения суспензий и, в частности, является одной из причин проявления дилатантных эффектов, препятствующих достижению максимальной текучести [23]. Наличие анизотричных частиц в начале сдвиговой деформации увеличивает затраты энергии на их ориентацию в направлении сдвига. Вместе с тем, при малых скоростях сдвига в области наибольшей вязкости возможно проявление эффекта роста вязкости в результате распада структуры на крупные агрегаты (в которых иммобилизована существенная часть дисперсионной среды), что приводит к нелинейному характеру зависимости вязкости от возрастающей скорости или напряжения сдвига [27, 28]. Отметим, что этот эффект может проявляться и при распаде структуры на агрегаты в области относительно малых скоростей деформации [27].

Согласно [23] движение частиц в потоке (в данном случае – в суспензии гидрофобного (метилированного) аэросила в вазелиновом масле) при малой скорости сопровождается ростом числа вращающихся агрегатов с налипающими на них частицами (подобно снежному кому). Вязкость такой суспензии может быть описана формулой

$$\eta_{ef} = \frac{9R}{4d} \eta_{exp} \phi_c \quad (4)$$

или, после преобразований,

$$\eta_{ef} = 2.2 \eta_{exp} \phi_c (\tau \dot{\epsilon} / \eta_{exp})^{1/2}, \quad (5)$$

где R – радиус агрегата, d – диаметр частиц. В последующем, с ростом напряжения сдвига τ агрегат распадается с “отшелушиванием” частиц с его поверхности при одновременном формировании более плотных агрегатов меньшего размера [23], разрушение которых в большей степени затрудняется. Таким образом, уже в области малых скоростей сдвига закладываются неоднородности структуры, вид которых изменяется при $\tau \rightarrow 0$, но плотность и прочность могут увеличиваться на фоне разрушения структуры в сдвиговом потоке. Образование ориентированных в направлении сдвига слоев, состоящих из агрегатов разных плотностей, прочности и размера, – главное препятствие на пути достижения максимальной текучести и однородности системы как на макро- так и на микроскопическом уровне.

Из изложенного следует, что решение проблемы максимальной текучести состоит в устранении всех видов микро- и макронеоднородностей структуры путем исключения самой возможности их возникновения или их ликвидации с помощью комплекса механических воздействий в сочетании с физико-химическим управлением свойствами поверхности частиц дисперсных фаз, образующих коагуляционную структуру. По существу, речь идет о достижении и поддержании в динамических условиях предельной агрегативной устойчивости дисперсий. Сначала при динамических воздействиях (сочетание непрерывного сдвига и ортогональной осцилляции [15]) лиофилизация поверхности частиц осуществляется с помощью низкомолекулярных ПАВ (в частности, алкилбензолсульфонатов), а затем путем введения высокомолекулярного ПАВ (неионогенного модификатора проксанола). При этом эффект действия ПАВ может реализовываться в сочетании с полным (предельным) дезагрегированием, поддерживаемым динамическими воздействиями на дисперсию.

Из рис. 10 следует, что наибольший эффект снижения эффективной вязкости как следствие дезагрегирования в данном случае составляет два порядка при последовательном введении низкомолекулярного ПАВ, а затем проксанола. Такой эффект может быть достигнут при условии сохранения адсорбционных слоев ПАВ в динамических условиях (отсутствия отрыва молекул ПАВ от поверхности частиц, исключения их механохимической деструкции) и расстоянии между частицами, отвечающем коагуляции в дальнейшем потенциальном минимуме [3, 19, 20].

Структурно-механический барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость в динамических условиях, может характеризоваться величиной критического значения модуля упругости адсорбционного слоя как

$$E_L > E_{LC} = \left(\frac{E_L}{\rho_L}\right)^3 2\rho \left(\frac{r_1}{r_{\max}}\right)^3 \left(\frac{r_{\max}}{L}\right)^2 \left(9\rho \frac{\eta}{r_{\max}} \ln \frac{h_0}{L}\right)^2, (6)$$

где E_L – модуль упругости слоя, E_{LC} – его критическое значение, ρ_L – прочность адсорбционного слоя, L – толщина адсорбционного слоя, η – вязкость дисперсионной среды, r_1 – локальный радиус кривизны частицы с линейным размером

$$r_{\max} = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}} (7)$$

(m – масса частиц, ρ – их плотность).

Из изложенного следует, что оптимальное сочетание физико-химических свойств поверхности частиц дисперсных фаз и динамических воздействий – осцилляций с различной частотой в условиях непрерывного сдвига – исключает об-

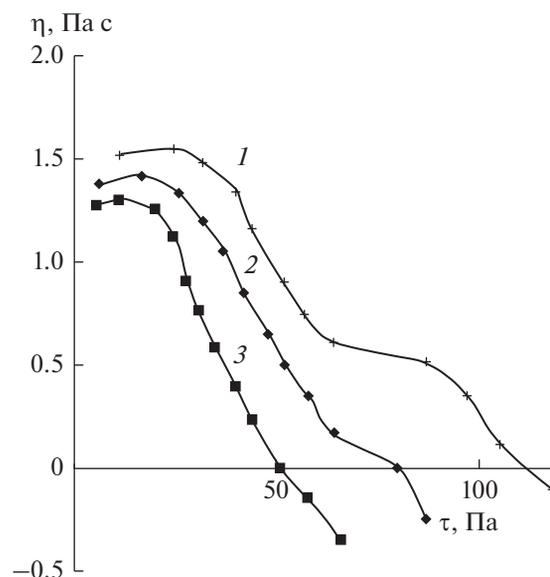


Рис. 10. Зависимость логарифма эффективной вязкости 6%-ной суспензии аэросила ($d = 40$ нм) в воде от напряжения сдвига: 1 – в отсутствие ПАВ, 2 – при совместном введении алкилбензолсульфоната и проксанола, 3 – при их последовательном введении.

разование разрывов сплошности и агрегатов частиц (или обеспечивает их разрушение). Как следствие, создаются условия для достижения сверхтекучести концентрированных нанодисперсных систем.

Подводя и обобщая итоги сказанному выше, отметим, что достижение максимальной текучести структурированных дисперсий есть основа интенсификации и оптимизации различных гетерогенных химико-технологических процессов в таких системах и процессов получения на их основе композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Einstein A. // Ann. Phys. 1911. V. 34. P. 591.
2. Batchelor G.K. // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. P. 97.
3. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979.
4. Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 184.
5. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Долгопрудный: Интеллект, 2013.
6. Uriev N. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
7. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 107.
8. Aershot E., Mewis J. // Colloids Surf. 1992. V. 69. P. 15.
9. Урьев Н.Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 19.

10. Потанин А.А., Урьев Н.Б., Муллер В.М. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 915.
11. Яхнин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 152.
12. Яхнин Е.Д. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. С. 717.
13. Горбунов Ю.П., Ткачев А.Ю., Черемисов А.В., Урьев Н.Б. // Тез. докл. II международной конференции "Коллоиды 2013". Минск: БГУ, 2013. С. 34.
14. Нготаи Ю., Урьев Н.Б., Баттачария С.И. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 220.
15. Урьев Н.Б. // Современные проблемы физической химии наноматериалов / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: ИФХЭ РАН, 2008. С. 437.
16. Урьев Н.Б., Кучин И.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 36.
17. Uriev N.B., Kuchin I.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 134–135. P. 249.
18. Uriev N.B., Ladyzhensky I.Ya. // Colloids Surf. A. 1996. V. 108. P. 1.
19. Rusanov A.I. // Colloids Surf. A. 1999. V. 160. P. 79.
20. Русанов А.И., Куни Ф.М., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. С. 735.
21. Uriev N.B., Bardyshev I.I. // Colloids Surf. A. 2003. V. 225. P. 25.
22. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. С. 695.
23. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
24. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
25. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011.
26. Урьев Н.Б. // Исследования гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте / Под ред. Резникова В.М. М.: ВНИИПИ Гидротрубопровод, 1985. С. 56.
27. Урьев Н.Б., Свистунов Ю.С., Стариков В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. С. 181.
28. Зуев К.В., Ижик А.П., Шумилин А.О., Урьев Н.Б. // Тез. докл. 28-го симпозиума по реологии. М.: ИНХС РАН, 2016. С. 84.