

УДК

Е.В. КОРОЛЕВ, д-р. техн. н., профессор, директор; А.С. ИНОЗЕМЦЕВ, инженер-испытатель, Научно-образовательный центра по направлению «Нанотехнологии» Московский Государственный строительный университет

## Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов\*

Современная нанотехнология строительного материаловедения основывается на введении в материал заранее синтезированных наноразмерных добавок различной природы. Для их распределения по объему материала часто применяют ультразвуковую обработку. Однако исследований такой обработки, крайне мало. В частности, в работе [1] показано, что возникающие при ультразвуковом воздействии силы (силы Бьеркнеса, Бернулли и др.) должны приводить в основном к коагуляции дисперсных фаз, а диспергирование проявляется в некоторых локализованных объемах. В работе [2] для гомогенизации фуллеренсодержащих наномодификаторов предложено использовать нагрев среды-носителя до температуры 60°C, то же предложение теоретически высказано в [1], а дополнительное подтверждение возможности реализации указанного механизма представлено в [3]. Однако в научно-технической литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по характеристикам дисперсных систем, содержащих наноразмерные модификаторы и гомогенизированных ультразвуковой обработкой. В частности, в [1] получены зависимости оптической плотности коллоидных растворов, содержащих астралены, от продолжительности ультразвуковой обработки. Анализ указанных зависимостей показывает, что изменение оптической плотности среды-носителя (раствор глицерина) выше изменения оптической плотности глицериновых растворов астраленов. Кроме того, по указанной величине затруднительно проводить оценку дисперсного состава.

Теоретически тепловое воздействие более эффективно [1], так как в дисперсной системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, которое с повышением температуры способствует не только диспергированию агрегатов, но и выравниванию концентрации частиц по объему. Однако экспериментальных данных, подтверждающих эффективность тепловой обработки, в научно-технической литературе также нет.

Известен критерий Шукина-Ребиндера [4], согласно которому для обеспечения самопроизвольного диспергирования поверхностное натяжение на границе раздела фаз не должно превышать величины:

$$\sigma_{12} \leq \gamma \frac{kT}{r^2},$$

где  $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение на границе «жидкость – твердое тело»;  $\gamma$  – константа ( $\gamma = 10-15$ );  $r$  – радиус частицы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Для  $r \in I(10; 1000)$  нм  $\sigma_{12} \in I(0,4; 4 \cdot 10^{-4})$  мН/м. Величина  $\sigma_{12}$  зависит от индивидуальных свойств контактирующих сред. Поверхностное натяжение среды  $\sigma_i$  можно представить моделью, имеющей вид плоскости, на

которой расположены нескомпенсированные связи с энергией  $u_{1,i}$  в количестве  $N_{s,i}$

$$\sigma_i = N_{s,i} u_{1,i}$$

Для плоскостной модели

$$N_{s,i} = N_{o,i} / S_o = a_{o,i} \rho_i / m_{a,i} = a_{o,i} / V_{m,i};$$

$$u_{1,i} = U_{c,i} / N_a \eta_i,$$

где  $a_{o,i}$  – толщина молекулярного (атомного) слоя;  $V_{m,i}$  – молярный объем;  $U_{c,i}$  – энергия сублимации;  $\eta_i$  – координационное число;  $N_a$  – число Авогадро.

Отсюда

$$\sigma_i = \frac{(U_{c,i} - RT) a_{o,i}}{\eta_i V_{m,i}}.$$

При форме поверхности в виде сферы

$$\sigma_i = \frac{(U_{c,i} - RT) a_{o,i}}{\eta_i V_{m,i}} \left[ D - \frac{(D - 2a_{o,i})^3}{D^2} \right].$$

При замене  $D = \kappa a_{o,i}$  получим:

$$\sigma_i = \frac{1}{3} \frac{(U_{c,i} - RT)}{\eta_i V_{m,i}} a_{o,i} \left[ 3 - 2 \frac{(\kappa - 2)}{\kappa^2} \right].$$

При  $\kappa \gg 2$  величина  $a_{o,i} \left[ 3 - 2 \frac{(\kappa - 2)}{\kappa^2} \right] \approx 3a_{o,i}$ ,

тогда поверхностное натяжение больших частиц сферической формы равно

$$\sigma_{\infty,i} = \frac{(U_{c,i} - RT)}{\eta_i V_{m,i}} a_{o,i}.$$

При распространении представленных рассуждений на межфазную границу раздела следует, что формирование  $\sigma_{12}$  является процессом образования нового вещества, обладающего индивидуальными параметрами:  $U_c$ ,  $\eta$ ,  $V_m$  и  $a_o$ . Аналогичное заключение следует при записи закона Юнга в виде:

$$\gamma \frac{kT}{r^2} = \sigma_{23} - \sigma_{13} \cos \Theta,$$

где  $\sigma_{23}$  – поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ»;  $\sigma_{13}$  – то же, «жидкость – газ»;  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

Учитывая малую величину  $\gamma kT / r^2$  очевидно, что при  $\Theta \rightarrow 180^\circ$  условие

$$\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{13} \cos \Theta} \rightarrow 1$$

не выполняется, а при  $\Theta \rightarrow 0^\circ$  оно выполняется только при

$$\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{13}} \rightarrow 1.$$

Указанное реализуется только при формировании на границе раздела фаз соединения, которое по свойствам

\*Печатается при поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8

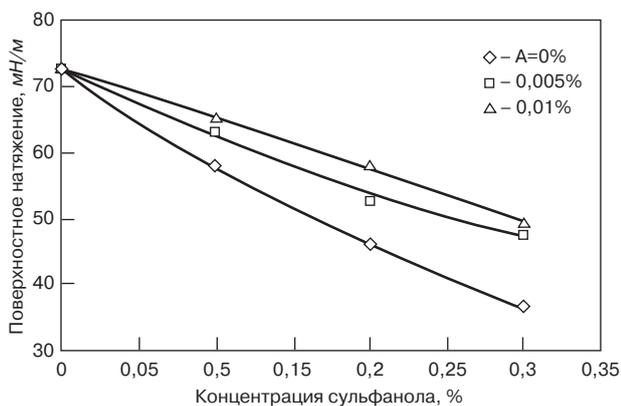


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации сульфанола и астраленов: «А» – астралены)

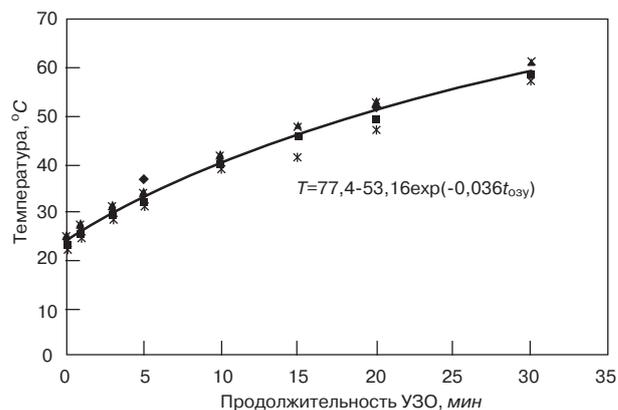


Рис. 2. Зависимость температуры раствора от продолжительности УЗО

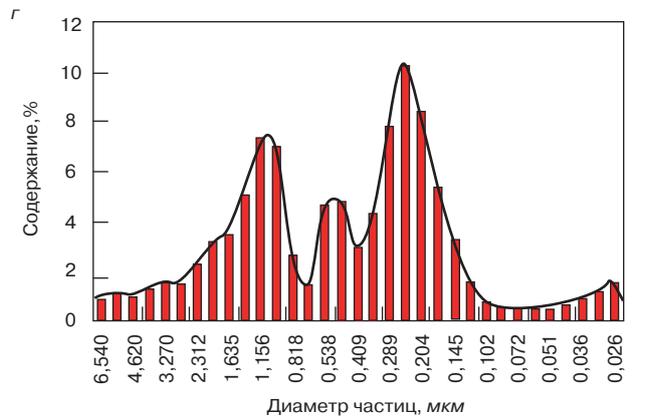
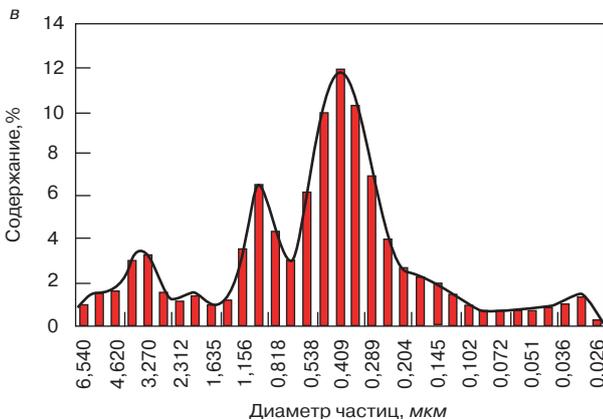
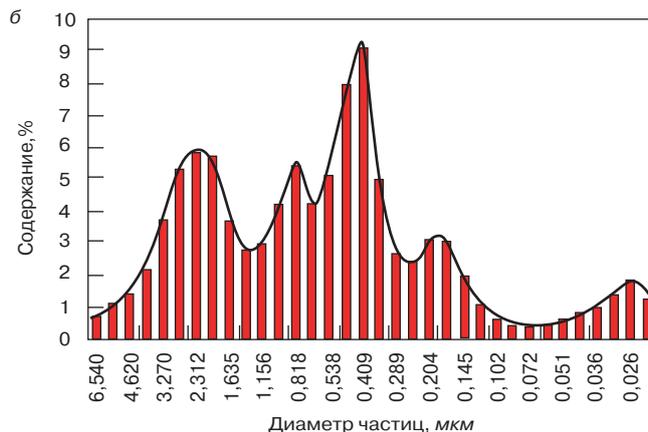
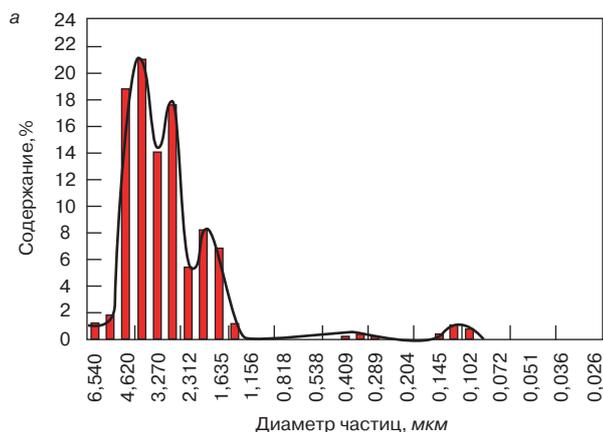


Рис. 3. Дисперсный состав астраленов (состав: астралены – 0,005%, сульфанола – 0,01%): а – исходный; б – продолжительность УЗО 3 мин; в – то же, 15 мин; г – то же, 30 мин

мало отличается от жидкой фазы, в частности по величине поверхностного натяжения.

Из представленных рассуждений следует, что самопроизвольное диспергирование, интенсифицируемое броуновским движением, возможно только при образовании на границе раздела фаз сольватного слоя дисперсионной среды (среды-носителя). Последнее реализуется только в лиофильных дисперсных системах.

Установление влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на дисперсный состав проводили на водных системах, содержащих астралены [5] и сульфанола [6] – анионоактивное поверхностно-активное вещество, достаточно интенсивно адсорбирующееся на астраленах (рис. 1). Диспергирование проводили на установке «Vibra-Cell VCX 750», обеспечивающей выходную мощность ультразвука 500 Вт. Дисперсный анализ проводи-

ли на лазерном анализаторе «Zetac»»; диапазон определения размеров частиц – от 0,8 нм до 6,5 мкм.

Очевидно, что при проведении ультразвуковой обработки на дисперсную фазу воздействуют как звуковое поле, так тепловая энергия, образующаяся при поглощении ультразвука (рис. 2).

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что интенсивно размер частиц изменяется в начальные 3 мин УЗО (при размере агрегатов более 1 мкм); причем с увеличением размера агрегатов астраленов (более 1,8 мкм) скорость диспергирования возрастает. В том же временном диапазоне УЗО наблюдается интенсивное увеличение содержания частиц с размером <100 нм. Дальнейшая обработка не приводит к существенному изменению среднего диаметра агрегатов астраленов (диаметр варьируется в диапазоне 0,4–0,6 мкм) и содержания частиц с размерами

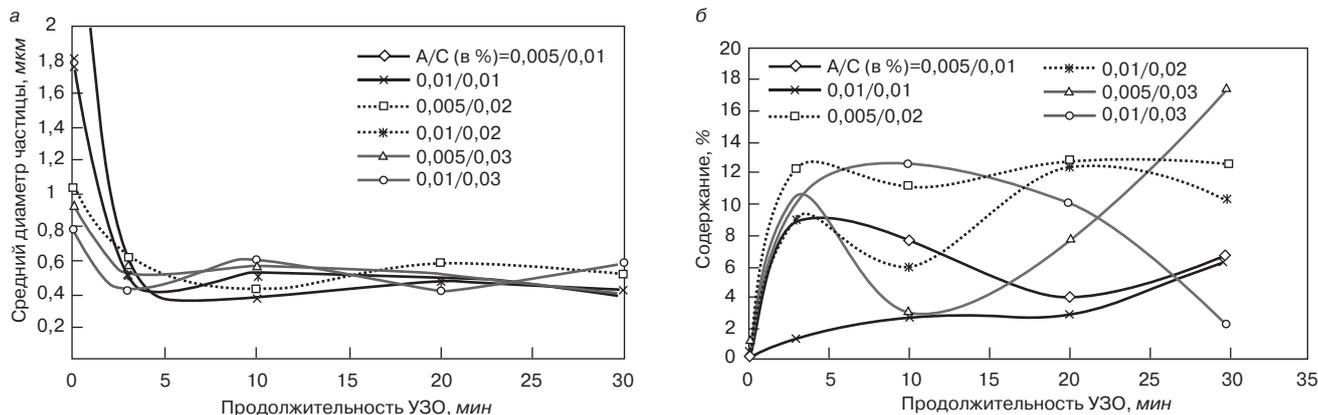


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц (а) и содержания частиц с размером частиц < 100 нм (б) от продолжительности УЗО (обозначения: «А» – астралены; «С» – сульфолон)

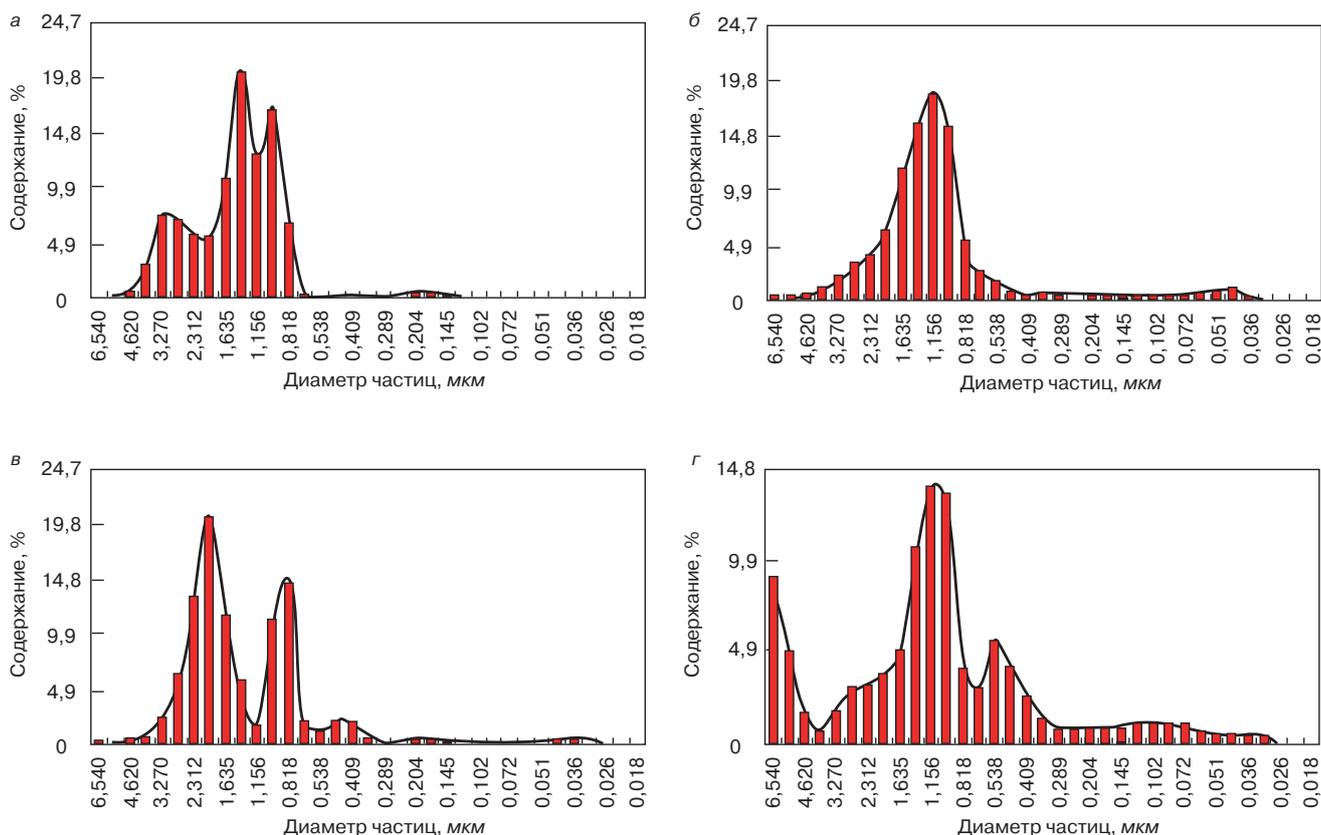


Рис. 5. Дисперсный состав астраленов (состав: астралены – 0,005%, сульфолон – 0,01%): а – T = 80°C; б – T = 60°C; в – T = 45°C; г – T = 30°C

<100 нм. Общее содержание частиц (агрегатов астраленов) с размерами <100 нм не превышает 15%. Необходимо отметить, что полученные кинетические зависимости имеют близкий к периодическому характер, что вполне согласуется с природой ультразвука: в объеме рабочего сосуда формируются локальные области с активным диспергированием и коагуляцией.

Влияние температурного фактора на дисперсный состав проводили посредством исследования проб, последовательно отобранных из охлаждающегося в естественных условиях раствора и подвергающегося постоянно перемешиванию (рис. 5).

Объяснить экспериментально установленные изменения дисперсного состава можно следующим образом. Из гипсометрического распределения Лапласа [7]

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(g \frac{(\rho_f - \rho_c) \pi}{kT} d^3 \Delta h\right)$$

(здесь  $n_1$  и  $n_2$  – количество частиц на высоте, соответственно,  $h_1$  и  $h_2$ ;  $\Delta h = h_2 - h_1$ ;  $\rho_f$  – плотность материала частицы;  $\rho_c$  – плотность среды носителя;  $d$  – диаметр частицы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $T$  – температура;  $k$  – постоянная Больцмана) следует, что с увеличением диаметра частиц разность их количества  $\Delta n = n_1 - n_2$  возрастает

$$\frac{d(n_1/n_2)}{d(d)} = \frac{\pi}{2} d^2 \Delta h \frac{g(\rho_f - \rho_c)}{kT} \exp\left(g \frac{(\rho_f - \rho_c) \pi}{kT} d^3 \Delta h\right),$$

а при увеличении температуры

$$\frac{d(n_1/n_2)}{d(T)} = -\frac{\pi}{6} d^3 \Delta h \frac{g(\rho_f - \rho_c)}{kT^2} \exp\left(g \frac{(\rho_f - \rho_c) \pi}{kT} d^3 \Delta h\right)$$

– уменьшается.

Из теории Смолуховского [8]

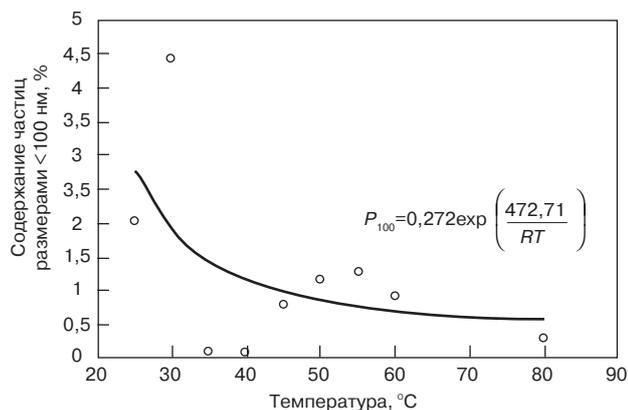


Рис. 6. Зависимость содержания фракции астраленов < 100 нм от температуры

$$\frac{n_x}{n_0} = 1 - \left(1 + \frac{8kT}{3\mu} n_0 t\right)^{-1}$$

(где  $\mu$  – вязкость среды-носителя;  $n_0$  – общее количество частиц) следует, что с увеличением температуры количество столкновений между частицами, приводимое к их коагуляции и к увеличению диаметра агрегатов, возрастает:

$$\frac{d(n_x/n_0)}{d(T)} = \frac{8k}{3\mu} n_0 t \left(1 + \frac{8kT}{3\mu} n_0 t\right)^{-2}$$

С учетом влияния температуры на адсорбцию ПАВ [9]

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{уравнение Гиббса})$$

при повышенной температуре будет наблюдаться достаточно интенсивная коагуляция частиц, которая будет продолжаться (фактор времени в уравнении Смолуховского) с меньшей интенсивностью при понижении температуры (столкновение частиц будет наблюдаться, однако адсорбция ПАВ будет препятствовать образованию прочной коагуляционной связи). Адсорбция ПАВ (сульфонола), возрастающая при понижении температуры, способствует увеличению количества агрегатов астраленов с размерами < 100 нм (рис. 6).

Таким образом, из представленных экспериментальных данных следует:

1) Ультразвуковая обработка не обеспечивает диспергирования и гомогенизации наноразмерных модификаторов; наибольший эффект наблюдается на начальном этапе обработки (не более 3 мин), при этом средний диаметр агрегатов уменьшается до 0,4–0,6 мкм (кинетические зависимости имеют близкий к периодическому характер, что вполне согласуется с природой ультразвука), а общее содержание частиц (агрегатов астраленов) с размерами < 100 нм не превышает 15%. Снижение эффективности УЗО с увеличением ее продолжительности объясняется уменьшением адсорбции ПАВ с повышением температуры, вызываемым поглощением ультразвука.

2) При тепловой обработке наблюдается протекание конкурирующих процессов: диффузионного переноса частиц, стремящегося повысить однородность дисперсной системы, и процесса коагуляции, приводящего к укрупнению агрегатов частиц, а следовательно, интенсифицирующего их седиментацию. Причем при повышенных температурах коагуляция дополнительно усиливается уменьшением адсорбции ПАВ. При последующем снижении температуры коагуляция продолжается с меньшей интенсивностью вследствие влияния адсорбирующегося ПАВ и временного фактора. Адсорбция ПАВ незначительно позволяет увеличить количество агрега-

тов с размером < 100 нм (количество указанной фракции не превышает 5%).

3) Ультразвуковая обработка и тепловое диспергирование наноразмерных модификаторов эффективны только при использовании среды-носителя, лиофильной по отношению к модификатору.

**Ключевые слова:** наночастицы, астралены, сульфонол, диспергация

#### Список литературы:

1. Королев Е.В., Кувшинова М.И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 85–88.
2. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаронов С.А., Кондратенко А.С. Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 1. С. 39–45.
3. Чикова А.О. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина микрорасслоения металлических расплавов // Расплавы. 2008. №9. С. 54–64.
4. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии. Ростов: РГУ, 2011. 237 с.
5. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Рыбалко В.В. Исследование многослойных полиэдрических наночастиц фуллероидного типа – астраленов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. №5. С. 44–47.
6. ТУ 2481-135-07510508-2007 «Сульфонол порошок».
7. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия: Учебник для вузов. М.: Издательство «Лань», 2008. 328 с.
8. Галкин В.А. Уравнение Смолуховского. М.: Физматлит, 2001. 336 с.
9. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. М.: Издательский центр «Академия», 2006. 288 с.