

Для цитирования: Королев, Е.В. Эффективность физического воздействия на диспергирование наноразмерных модификаторов [Текст] / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Журнал «Строительные материалы». 2012. №4. С. 76-88.

УДК 691-404.8, 691-022.532, 539-022.532, 621.9.048.6

Е.В. Королев, д.т.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*

Современные нанотехнологии строительного материаловедения основываются на введении в материал заранее синтезированных наноразмерных добавок различной природы. Для их распределения по объему материала часто применяют ультразвуковую обработку. Однако исследований, направленных на определение эффективности 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 °С, 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

* Печатается при поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8.

объему. Однако экспериментальных данных, подтверждающих эффективность тепловой обработки, в научно-технической литературе также нет.

Известен критерий Щукина – 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 σ_{12} – поверхностное натяжение на границе «жидкость – твердое тело»; γ – константа ($\gamma = 10 \dots 15$); 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 σ_{12} зависит от индивидуальных свойств контактирующих сред. Поверхностное натяжение среды σ_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; η_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

$$\sigma_i = \frac{1}{6} \frac{(U_{c,i} - RT)}{\eta_i V_{m,i}} \left[D - \frac{(D - 2a_{o,i})^3}{D^2} \right].$$

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

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

При $\kappa \gg 2$ величина $a_{o,i} \left[3 - 2 \frac{(3\kappa - 2)}{\kappa^2} \right] \approx 3a_{o,i}$, тогда поверхностное натяжение больших частиц сферической формы равно

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

При распространении представленных рассуждений на межфазную границу раздела следует, что формирование σ_{12} является процессом образования нового вещества, обладающего индивидуальными параметрами: U_c , η , 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 σ_{23} – поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ»; σ_{13} – то же, «жидкость – газ»; θ – 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 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] – анионактивное поверхностно-активное вещество, достаточно активно адсорбирующееся на астраленах (рис. 1). Диспергирование проводили на установке «Vibra-Cell VCX 750», обеспечивающей выходную мощность ультразвука 500 Вт. Дисперсный анализ проводили на лазерном анализаторе «Zetatrac»; 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).

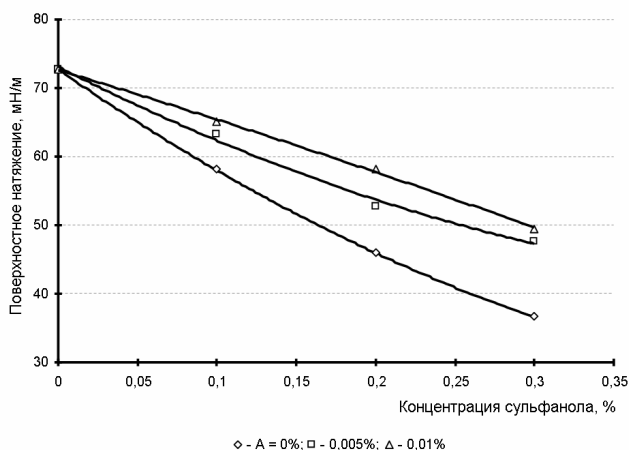


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации сульфанола и астраленов (обозначение: «А» – астралены)

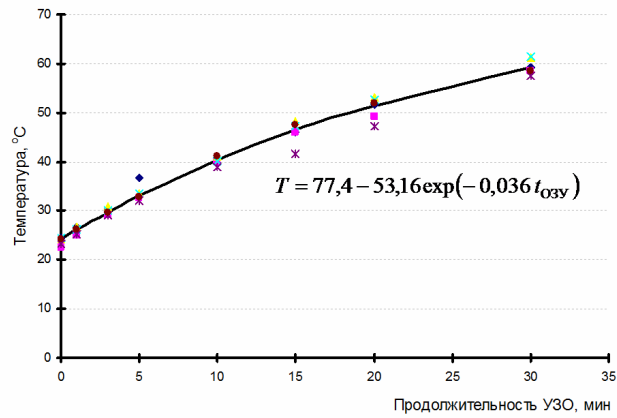
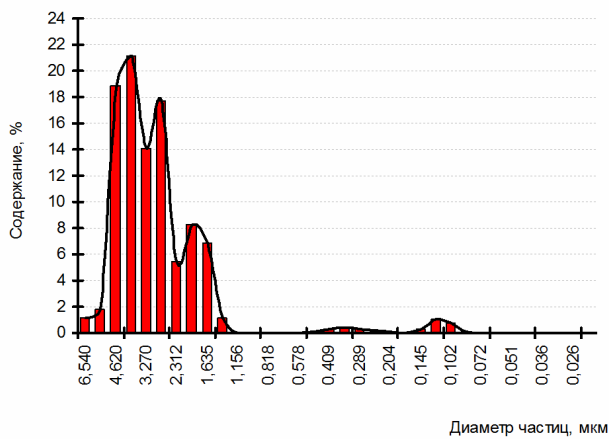


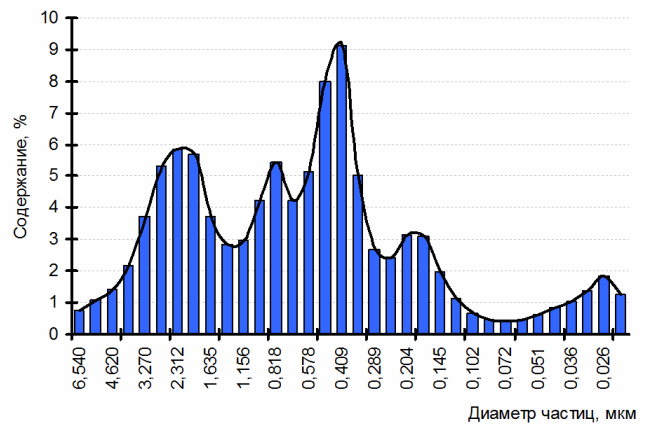
Рис. 2. Зависимость температуры раствора от продолжительности УЗО

Результаты влияния УЗО на дисперсный состав исследованных растворов представлены на рис. 3 и 4.

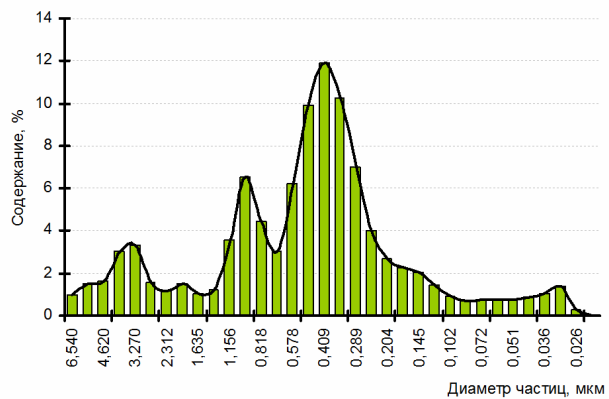
а)



б)



в)



г)

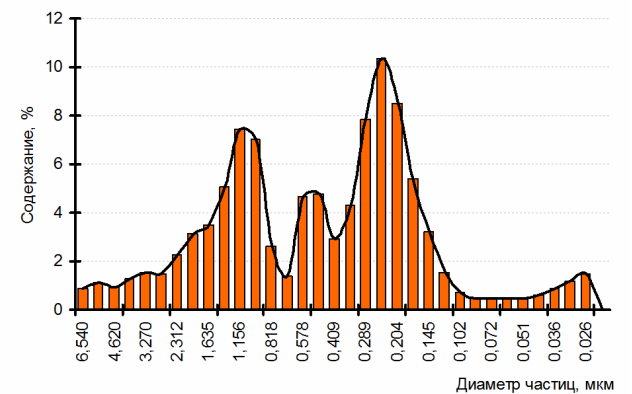


Рис. 3. Дисперсный состав астраленов
(состав: астралены – 0,005%, сульфанола – 0,01%):
а) исходный; б) продолжительность УЗО 3 мин; в) то же, 15 мин;
г) то же, 30 мин

а)

б)

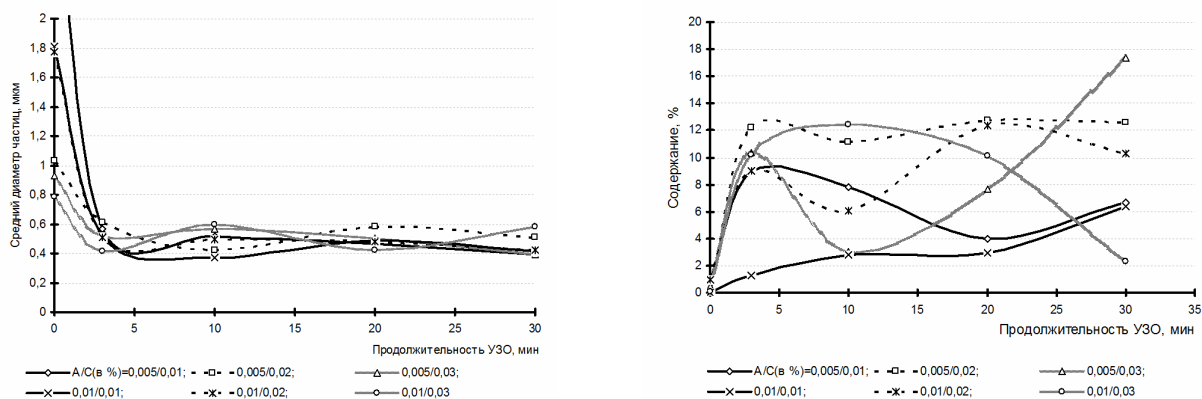
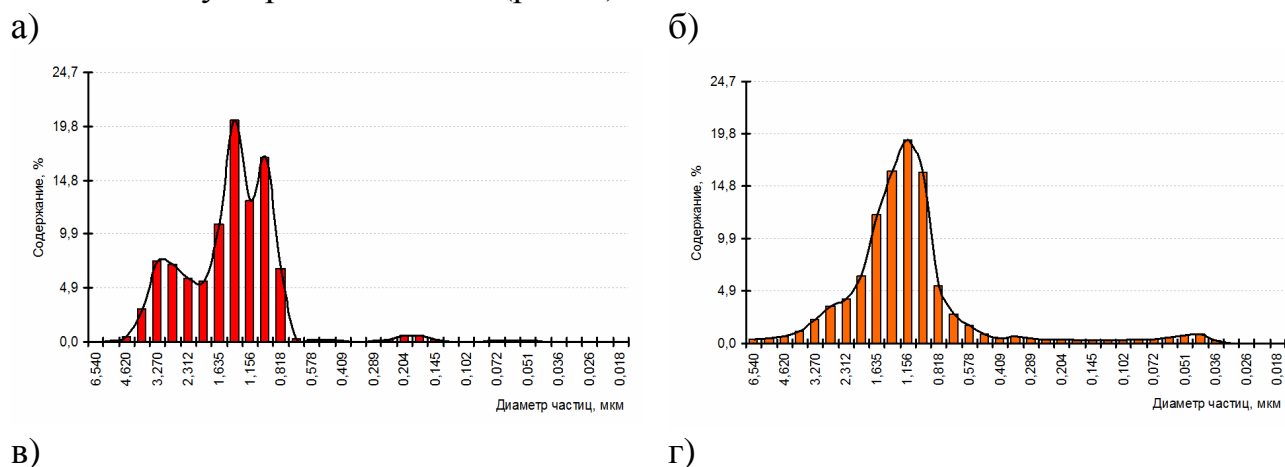


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц (а) и содержания частиц с размером частиц < 100 нм (б) от продолжительности УЗО (обозначения: «А» – астралены; «С» – сульфано́л)

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что интенсивно размер частиц изменяется в начальные 3 минуты УЗО (при размере агрегатов более 1 мкм); причем с увеличением размера агрегатов астраленов (более 1,8 мкм) скорость диспергации 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 <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 активной диспергацией и коагуляцией.

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



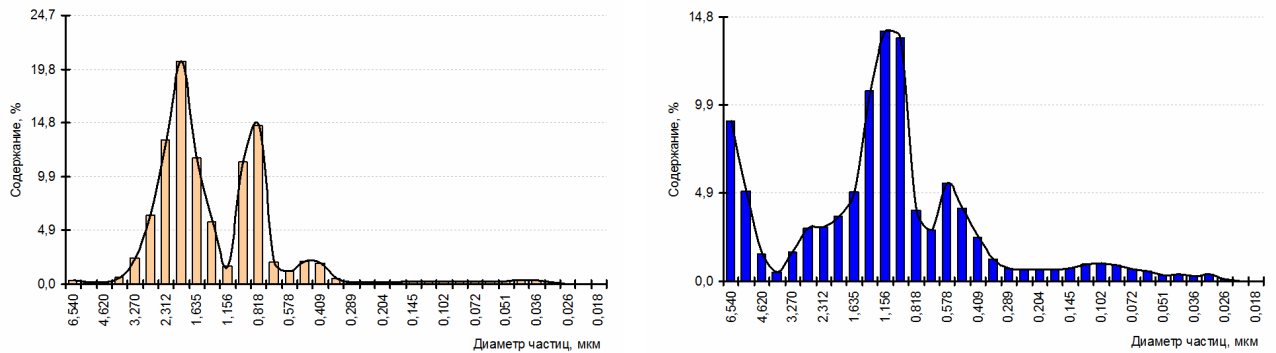


Рис. 5. Дисперсный состав астраленов (состав: астралены – 0,005%, сульфанил – 0,01%):

а) $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; б) $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; в) $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$; г) $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

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 ; $\Delta h = h_2 - h_1$; ρ_f – плотность материала частицы; ρ_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]

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

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

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

С учетом влияния температуры на адсорбцию ПАВ [9]

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

при повышенных температурах 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 (сульфанола), возрастающая при понижении температуры, способствует увеличению количества агрегатов астраленов с размерами <100 нм (рис. 6).

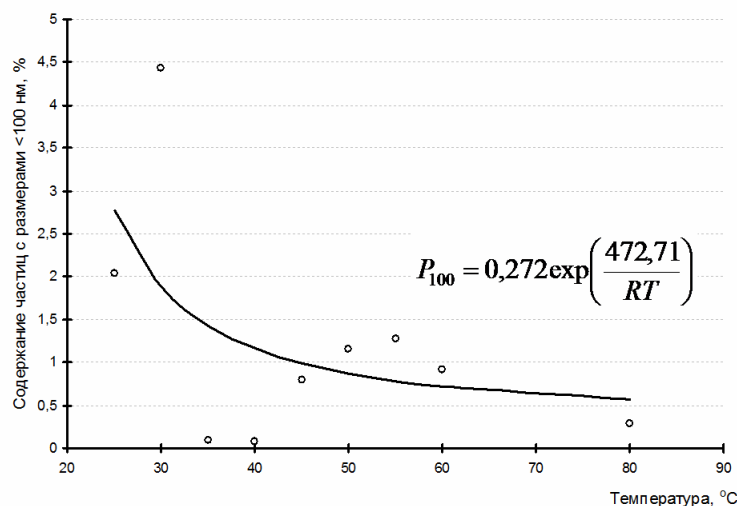


Рис. 6. Зависимость содержания фракции астраленов <100 нм от температуры

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 минут), 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 агрегатов с размером <100 нм (количество указанной фракции не превышает 5%).

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

Список использованных источников

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 «Сульфенол порошок».
7. М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. 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.