

УДК 541.182+532.135

ПРОЦЕСИ АГРЕГУВАННЯ ТА РЕОЛОГІЯ ДИСПЕРСІЙ АЕРОСИЛУ А-175, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДОМ

В. Закордонський, Б. Лазарук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua*

Методом ротаційної віскозиметрії вивчено динаміку руйнування дисперсних структур аеросилу А-175 у воді й у водних розчинах неіоногенного поліетиленоксиду. З'ясовано, що наявність газових (повітряних) включень спричиняє структурну та гідродинамічну нестабільність дисперсій. Дисперсії аеросилу, модифіковані поліетиленоксидом, належать до тиксотропно структурованих систем. Підвищення концентрації поліетиленоксиду призводить до суттєвого підвищення структурованості системи і зміни реологічної поведінки дисперсії. За концентрацій поліетиленоксиду $C_{\text{ПЕО}} < 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л дисперсії виявляють квазіньютонівський характер течії. При $C_{\text{ПЕО}} > 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л течія дисперсій набуває ознак, характерних для високоструктурованих твердоподібних (за Ребіндером) систем.

Ключові слова: Аеросил А-175, поліетиленоксид, дисперсна система, псевдопластичність, реологічна аномалія.

Мінеральні дисперсії мають широке практичне застосування і привертають дедалі більшу увагу як об'єкти колоїдно-хімічних досліджень [1–3]. Характерною рисою мінеральних дисперсій є виникнення та розвиток просторових сіток – дисперсних структур, що визначає весь комплекс структурно-механічних властивостей дисперсних систем та можливість їхнього використання як основи широкого класу матеріалів практичного призначення.

Властивості мінеральних дисперсій залежать від низки чинників, найважливішими з яких є вміст твердої фази та природа дисперсійного середовища. Підвищення об'ємного вмісту твердої фази ϕ приводить до збільшення кількості міжчастинкових контактів в одиниці об'єму дисперсії та до формування коагуляційної структури, яка забезпечує стійкість дисперсної системи щодо зовнішніх впливів [3–7].

Завдяки високорозвинутій міжфазовій поверхні мінеральні дисперсії виявляють високу чутливість до домішок поверхнево-активних речовин (ПАР), уведення яких впливає на весь спектр складових поверхневих явищ на межі поділу дисперсна фаза–дисперсійне середовище, що зазвичай приводить до кардинальної зміни структурно-реологічних властивостей дисперсії [1, 8–16].

Ця праця є продовженням циклу публікацій, присвячених дослідженню впливу природи дисперсійного середовища на реологічну поведінку водних дисперсій нанодисперсного пірогенного кремнезему – аеросилу [12–14].

Нижче наведено результати дослідження реологічної поведінки водних дисперсій аеросилу А-175 ($S_{\text{mm}} = 175 \text{ м}_2/\text{г}$ по БЕТ), модифікованих ПАР неіонного типу поліетиленоксидом (ПЕО). Об'ємна частка А-175 в дисперсії ϕ становила 0,015–0,034 (3,2–7,2 % мас.). Як модифікатор дисперсій використано поліетиленоксид PEG-400 фірми Merck, низькомолекулярний продукт полімеризації етиленоксиду загальної формули $\text{H}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n = 8,2 - 9,1$, $M_n = 400 \text{ г/моль}$). Концентрацію поліетиленоксиду змінювали від $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реологічні вимірювання проводили на ротаційному віскозиметрі "Rheotest-2.1" за швидкості деформації $D = 1,5-1312 \text{ с}^{-1}$ і температури $293 \pm 0,1 \text{ К}$ з використанням коаксіального циліндричного вимірювального пристрою. Відносна похибка вимірювань не перевищує $\pm 3 \%$. З метою отримання дисперсій з відтворюваними фізико-хімічними параметрами досліджувані системи для видалення зв'язаного повітря піддавали вакуумуванню та подальшій ультразвуковій обробці протягом 30 с (диспергатор УЗДН-2, 44 кГц).

У попередніх публікаціях [12–14] повідомлялось про те, що водні дисперсії аеросилу характеризуються яскраво вираженою структурною та реологічною нестабільністю, про що свідчить аномальний характер реологічної поведінки та її залежність від умов приготування суспензії. Проблема реологічної нестабільності мінеральних дисперсій має не тільки теоретичну, а й важливу практичну значимість, і з'ясування причин та методів її усунення є одним із важливих аспектів фізико-хімічної механіки дисперсних систем [17]. У працях Ур'єва показано, що однією з головних причин нестабільності висококонцентрованих дисперсних систем є наявність неоднорідностей в об'ємі дисперсії, що в динамічних умовах призводить до її розпаду на окремі, незв'язані між собою фрагменти [18–20]. Є всі підстави вважати, що структурна неоднорідність та гідродинамічна (реологічна) нестабільність водних дисперсій аеросилу зумовлена наявністю в об'ємі дисперсії газової фази – повітря. Відомо, що дисперсні структури, сформовані високодисперсними зернистими матеріалами, до яких належить аеросил, мають високорозвинуту пористу структуру [21]. Тому в разі змішування їх з дисперсійним середовищем ми маємо, по суті, не двофазову систему, а трифазову типу рідина–тверде тіло–газ. Наявність локалізованого в порах його дисперсної структури газової фази призводить до неоднозначного впливу на процеси структурування та на реологічну поведінку таких систем [22].

З огляду на це, значну увагу було приділено вибору умов одержання дисперсій аеросилу зі стабільними, відтворюваними реологічними характеристиками. Для виявлення впливу оклюдованого повітря проведено серію дослідів з дисперсіями, виготовленими різними методами, а саме:

- механічним змішуванням (диспергуванням) аеросилу з водою;
- механічним змішуванням + обробка ультразвуком;
- механічним змішуванням + вакуумування + обробка ультразвуком.

Виготовленні дисперсії для структурної стабілізації перед вимірюванням витримували в герметизованих боксах протягом 24 год. Зазначимо, що подальше підвищення часу витримки до семи діб, особливо у випадку використання комплексного впливу ультразвуку та вакуумування, практично не впливає на реологічну поведінку та характер реологічних кривих.

Результати реологічних вимірювань дисперсій з об'ємною часткою аеросилу $\varphi = 0,034$, виготовлених різними методами, показано на рис. 1 у вигляді реологічних кривих швидкість деформації D (с^{-1})–напруга зсуву τ (Па). Перш за все привертає увагу аномальний характер реологічної кривої дисперсії, виготовленої механічним змішуванням компонентів суміші (див. рис. 1, 1). Характерною її відмінністю є те, що деформація дисперсії (течія) простежується за досягнення деякого критичного значення напруги зсуву – так званої умовної за Ребіндером [23] межі течії $P_{к1}$. Це свідчить про те, що у цьому випадку дисперсна система має високорозвинуту просторову структуру, течія якої відбувається за умови, коли досягнуте значення напруги зсуву зіставиме з міцністю цієї структури.

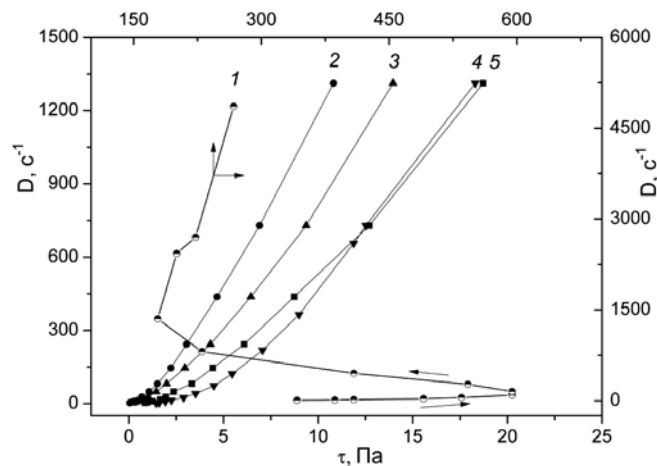


Рис. 1. Реологічні криві водних дисперсій аеросилу: 1 – механічне змішування; 2, 3 – механічне змішування + дія ультразвуку (30 та 60 с, відповідно); 4, 5 – механічне змішування + вакуумування + дія ультразвуку (30 та 60 с, відповідно)

За подальшого підвищення швидкості деформації відбувається різкий спад напруги зсуву, і на реологічній кривій з'являється ділянка так званого зворотного ходу (див. рис. 1, 1). Це явище характерне для високоструктурованих систем і відоме як прояв реологічної аномалії, механізм і причини виникнення якої детально проаналізовані в працях Ур'єва [3, 18–20].

Уважають, що прояв реологічної аномалії пов'язаний з порушенням гідродинамічної цілісності системи і з виникненням в об'ємі дисперсії мікрообластей (неоднорідностей) з різним вмістом твердої фази – так званого локального розриву суцільності, унаслідок чого деформація (зсув) поширюється не на весь об'єм системи, а реалізується у порівняно вузькому прошарку. У разі досягнення деякого критичного значення напруги зсуву, у нашому випадку – межі міцності структурної сітки $P_m \approx 600$ Па, руйнування структури набуває лавиноподібного характеру і супроводжується розпадом структури на окремі шари й агрегати частинок, які переміщуються незалежно один від одного і за подальшого збільшення швидкості деформації (напруги зсуву) можуть розпадатися на агрегати нижчих порядків аж до індивідуальних частинок. З огляду на це, напруга зсуву τ , необхідна для

забезпечення режиму течії із заданою швидкістю в області реологічної аномалії, стає меншою від значення, яке було досягнуто для течії незруйнованої структури із заданою швидкістю деформації.

Водночас дисперсії, виготовлені з використанням ультразвуку та вакуумування, мають вищу реологічну стійкість. Руйнування їх під дією напруги зсуву відбувається, як це бачимо з рис. 1, 2–4, плавно і без ознак розриву суцільності. Збільшення тривалості ультразвукової обробки призводить до деякого посилення дисперсної структури (див. рис. 1, 2, 3). Особливо ефективним є комплексний вплив ультразвуку та вакуумування. Під дією вакууму відбувається видалення зв'язаного з вихідним порошком аеросилу повітря, а під дією ультразвуку – руйнування первинних “пухких” агрегатів аеросилу з утворенням щільних, однорідних за розмірами вторинних агрегатів. Відповідно, дисперсна структура, яка в цьому разі формується, характеризується більшою однорідністю та міцністю, про що свідчить зміщення реологічної кривої в область вищих напруг зсуву.

Важливий вплив на поведінку мінеральних дисперсій має об'ємна концентрація частинок твердої фази, що визначає особливості формування та міцність дисперсної структури. Зі збільшенням об'ємного вмісту твердої фази до деякого критичного значення відбувається плавна зміна властивостей системи. За подальшого збільшення концентрації твердої фази внаслідок збільшення кількості контактів та формування суцільної просторової сітки структурно-механічні властивості дисперсії зазнають кардинальної зміни.

Специфіка дисперсій аеросилу полягає в тому, що за порівняно невисокої масової частки твердої фази створюється аномально висока концентрація частинок – 10^{15} – 10^{16} в 1 см^3 об'єму дисперсії. Отже, досліджені дисперсії аеросилу можна віднести до так званих висококонцентрованих дисперсних систем [3], для яких вплив концентраційного чинника на властивості є визначальним. З огляду на це ми дослідили реологічну поведінку водних дисперсій аеросилу з різним об'ємним вмістом дисперсної фази $\varphi = 0,015$ – $0,035$, повні реологічні криві яких зображено на рис. 2.

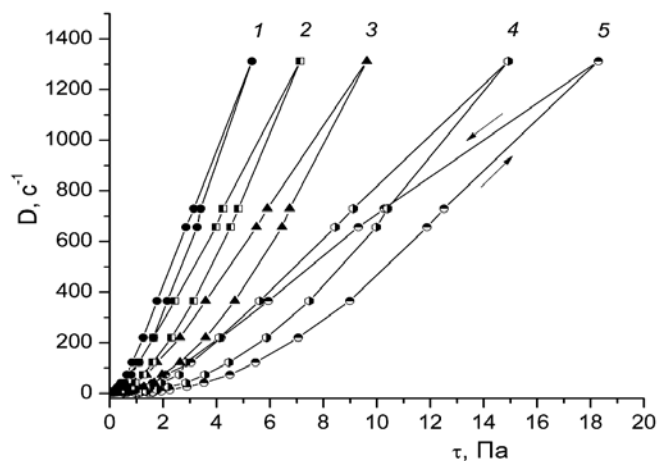


Рис. 2. Реологічні криві водних дисперсій аеросилу А-175 з різним об'ємним вмістом твердої фази φ : 1 – 0,015; 2 – 0,020; 3 – 0,025; 4 – 0,029; 5 – 0,034

Аналіз отриманих результатів засвідчує, що реологічна поведінка досліджених водних дисперсій аеросилу має всі ознаки, притаманні висококонцентрованим дисперсним системам зі структурою коагуляційного типу. Ознакою цього є нелінійний характер реологічних кривих та неповна відтворюваність реологічної поведінки дисперсій за динамічних умов. Це виражається у появі гістерезисної петлі, розміри якої зі збільшенням вмісту аеросилу в системі помітно зростають, а самі реологічні криві зміщуються в область вищих напруг зсуву.

Руйнування дисперсної структури, яке в динамічних умовах набуває кооперативного характеру [24], супроводжується різким зниженням ефективної в'язкості дисперсної системи у порівняно вузькому інтервалі напруг зсуву (рис. 3). Характер показаних на рис. 2 та 3 реологічних кривих свідчить про те, що водні дисперсії аеросилу А-175 в дослідженому інтервалі значень ϕ належать до типових псевдопластиків. Цей висновок підтверджується тим, що реологічні криві в дослідженому інтервалі напруг зсуву добре описують відомим показниковим рівнянням Освальда–де Вейля

$$\tau = K_{\eta} D^n, \quad (1)$$

де K_{η} – константа, яка має розмірність в'язкості; n – індекс текучості (плинності), який є мірою псевдопластичності (для структурованих систем з псевдопластичним характером течії $n < 1$, для ньютонівських рідин $n = 1$). Значення n дисперсій аеросилу при $\phi = 0,015$ становить 0,66 і зі збільшенням ϕ до 0,034 зменшується до $n = 0,47$. Це засвідчує, що ефект структурування дисперсій аеросилу (відхилення показника n від одиниці) простежується вже за мінімальної частки дисперсної фази в системі $\phi = 0,015$, яку можна трактувати як першу критичну концентрацію структурування KKC_1 . Первинна коагуляційна структура, яка формується в цих умовах, є достатньо лабільною і легко руйнується під дією напруги зсуву [3].

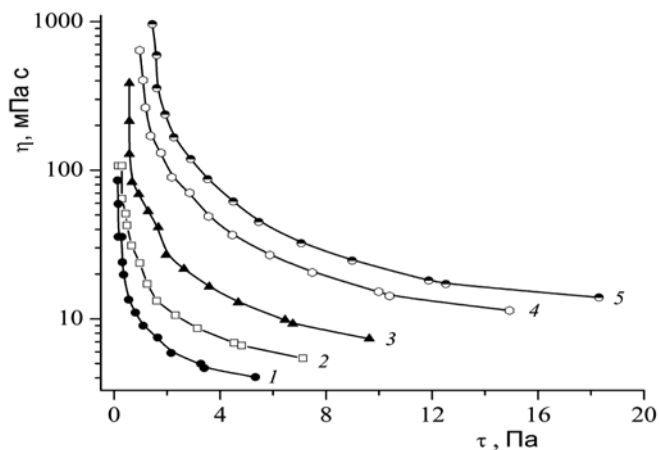


Рис. 3. Залежності ефективної в'язкості η_{eff} водних дисперсій аеросилу А-175 з різним об'ємним вмістом твердої фази ϕ : 1 – 0,015; 2 – 0,020; 3 – 0,025; 4 – 0,029; 5 – 0,034

На рис. 4 показано реологічні криві модифікованих поліетиленоксидом дисперсій аеросилу з вмістом твердої фази $\phi = 0,020$.

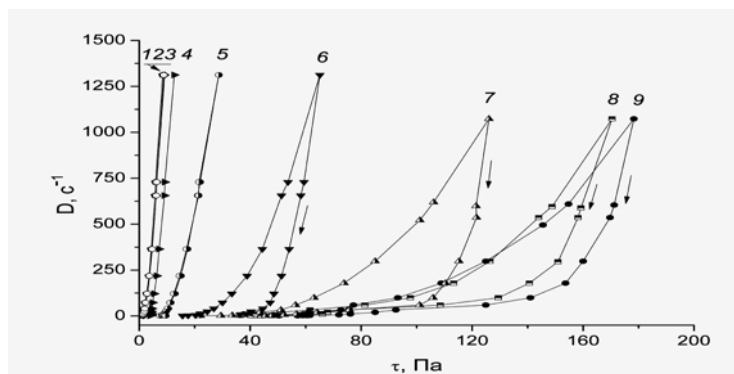


Рис. 4. Реологічні криві течії дисперсій аеросилу за різних концентрацій ПЕО, моль/л:
 1 – $2,5 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2,5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,25 \cdot 10^{-3}$;
 6 – $2,5 \cdot 10^{-3}$; 7 – $5 \cdot 10^{-3}$; 8 – $2,5 \cdot 10^{-2}$; 9 – $5,0 \cdot 10^{-2}$

Як бачимо, підвищення концентрації модифікатора приводить до помітного впливу на характер реологічної поведінки дисперсій. В області концентрацій ПЕО $\leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л дисперсії поведуться як слабкоструктуровані рідкоподібні за Ребіндером [23] системи (див. рис. 3, 1–4). Початок течії цих дисперсій простежується вже за мінімальних значень прикладеної напруги зсуву, а коагуляційна структура характеризується високим рівнем відтворюваності, про що свідчить відсутність гістерезисної петлі. За подальшого збільшення концентрації поліетиленоксиду в інтервалі від $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л відбувається різке наростання міцності структурної сітки (див. рис. 4, 5–9). Характерним для цих систем є наявність умовної статичної межі течії P_{k1} , значення якої з підвищенням концентрації модифікатора суттєво зростає (див. таблицю), та чітко виражених гістерезисних петель на реологічних кривих (рис. 4, 6–9), що свідчить про високу загальмованість релаксаційних процесів, пов'язаних з відновленням зруйнованої структури.

Параметри водних та модифікованих PEG-400 дисперсій аеросилу A-175

φ	C _{ПЕО} , моль/л	P _{k1} , Па	n*	m*	
				D ≤ 10, c ⁻¹	D > 20, c ⁻¹
0,015	-		0,66	0,44	
0,020	-		0,61	0,47	
0,025	-		0,53	0,79	0,50
0,029	-		0,48	0,79	0,54
0,034	-		0,47	0,84	0,57
0,020	$2,5 \cdot 10^{-6}$		0,43	0,97	0,60
0,020	$2,5 \cdot 10^{-5}$		0,45	0,98	0,57
0,020	$1,25 \cdot 10^{-4}$		0,43	0,99	0,59
0,020	$2,5 \cdot 10^{-4}$		0,45		0,85
0,020	$1,25 \cdot 10^{-3}$	7,5	0,27		0,82
0,020	$2,5 \cdot 10^{-3}$	15,6	0,24		0,79
0,020	$5 \cdot 10^{-3}$	22,0	0,26		0,77
0,020	$2,5 \cdot 10^{-2}$	36,2	0,28		0,74
0,020	$5 \cdot 10^{-2}$	41,4	0,25		0,82

*Значення розраховані для висхідної гілки реологічних кривих.

Треба звернути увагу на нестандартний характер гістерезисних петель реологічних кривих дисперсій аеросилу при $C_{\text{ПЕО}} \geq 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (див. рис. 4, 6–9). Зазвичай, низхідна гілка гістерезисної петлі розміщена вище висхідної (див., наприклад, рис. 2). У випадку модифікованих ПЕО дисперсій аеросилу гістерезисні петлі мають зворотний характер. Вважається, що зворотний хід петлі гістерезису може бути пов'язаний з посиленням структурованості дисперсії внаслідок вимушеної просторової орієнтації частинок під впливом гідродинамічного потоку та процесів так званої інерційної коагуляції [3, 16, 18].

Модифіковані добавками PEG-400 дисперсії аеросилу, як і водні дисперсії, характеризуються явно вираженим псевдопластичним характером течії. Ступінь псевдопластичності суттєво зростає з підвищенням концентрації модифікатора, про що свідчить зменшення індексу плинності n , значення якого наведено в таблиці.

На рис. 5 показано залежності ефективної в'язкості модифікованих PEG-400 дисперсій аеросилу від напруги зсуву. Як бачимо, підвищення концентрації поліетиленоксиду від $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л призводить до збільшення початкового значення ефективної в'язкості більш ніж на порядок, що свідчить про явно виражений структуруючий вплив добавок неіоногенного поліетиленоксиду. Зазначимо, що залежності ефективної в'язкості η_{eff} від напруги зсуву τ описують S-подібними кривими, що особливо помітно для дисперсій з високим вмістом PEG-400 (рис. 5, 6–9). Це є наочним доказом того, що ми маємо тиксотропно-структуровані дисперсії зі структурою коагуляційного типу.

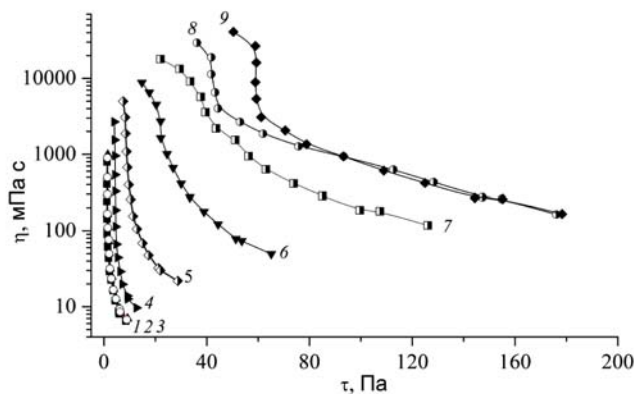


Рис. 5. Залежності ефективної в'язкості η дисперсій аеросилу від напруги зсуву τ з різним вмістом поліетиленоксиду, моль/л:
 1 – $2,5 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2,5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,25 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2,5 \cdot 10^{-3}$;
 7 – $5 \cdot 10^{-3}$; 8 – $2,5 \cdot 10^{-2}$; 9 – $5,0 \cdot 10^{-2}$

У працях Н. Ур'єва і співавт. [25, 26] реологічну поведінку агрегованих систем розглянуто з урахуванням можливості утворення агрегатів вищих порядків (суперагрегатів) і проаналізовано з позицій зміни ступеня агрегації в процесі деформації. Авторами введено поняття слабо- і сильноагрегованих систем.

Показано, що залежність ефективної в'язкості від швидкості деформації для агрегованої системи задається співвідношенням

$$\eta_{eff} \approx D_r^{-m}, \quad (2)$$

де m – параметр, значення якого залежить від ступеня агрегації частинок. Для систем з ньютонівським характером течії за визначенням $m = 0$. Для слабоагрегованих дисперсій залежність ефективної в'язкості від швидкості деформації описують співвідношенням $\eta \propto 1/\sqrt{D_r}$ [25]. Для сильноагрегованих систем [26] показник m рівняння (2) може змінюватись у межах від 0,5 до 1, а в інтервалі малих D залежність (2) може виражатися у різкішій формі.

Проаналізуємо реологічну поведінку дисперсій А-175 у рамках цього підходу. На рис. 6 показано логарифмічну залежність ефективної в'язкості водних (вставка) та модифікованих поліетиленоксидом дисперсій А-175 від швидкості деформації. Знайдені з експериментальних залежностей $\ln\eta_{eff}-\ln D$ значення параметра m наведено в таблиці.

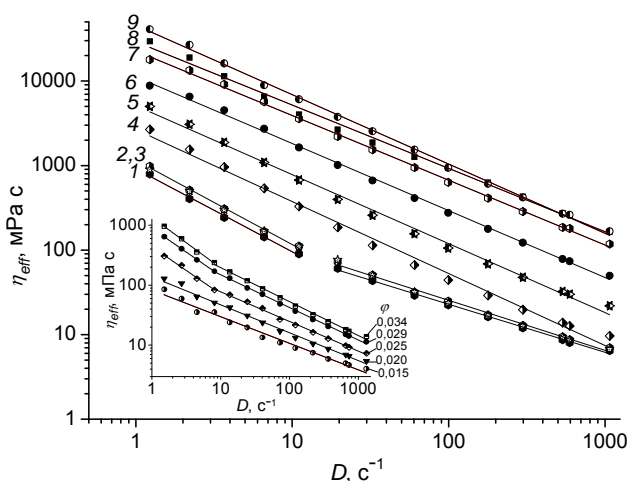


Рис. 6. Логарифмічні залежності ефективної в'язкості водних (вставка) та модифікованих PEG-400 (1–9) дисперсій аеросилу від швидкості деформації. C_{PEO} , моль/л:

1 – $2,5 \cdot 10^{-5}$; 2 – $2,5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,25 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2,5 \cdot 10^{-3}$; 7 – $5 \cdot 10^{-3}$;
8 – $2,5 \cdot 10^{-2}$; 9 – $5,0 \cdot 10^{-2}$

Перш за все наголосимо, що лінійний характер залежності $\ln\eta_{eff}-\ln D$ в усьому дослідженому інтервалі швидкостей деформації реалізується лише для водних дисперсій з мінімальним об'ємним вмістом аеросилу ($\phi = 0,015-0,020$) (див. рис. 6, вставка). Отримане значення $m = 0,44-0,47$ дає підстави трактувати ці дисперсії як слабоагреговані системи. Подальше підвищення об'ємного вмісту аеросилу спричиняє посилення структурованості системи та відхилення залежності $\ln\eta_{eff}-\ln D$ від лінійності. Лінійний характер залежності $\ln\eta_{eff}-\ln D$ в усьому дослідженому

інтервалі швидкостей деформації простежується також для модифікованих дисперсій аеросилу з концентрацією PEG-400 $> 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л (див. рис. 6, 4–9), що може свідчити про те, що добавки неіоногенного поліетиленоксиду поряд зі структуруючим впливом, про що наголошено вище, спричиняють явно виражену стабілізуючу дію.

Відхилення залежності $\ln \eta_{eff} - \ln D$ від лінійності виражається у зміні кутового коефіцієнта m зі зміною швидкості деформації. У цьому випадку можна виділити дві ділянки значень D , у яких експериментальні результати описувані лінійними залежностями з різними значеннями параметра m (див. таблицю). Перша – це область значень $D > 20 \text{ c}^{-1}$, для якої експериментальні результати описувані рівнянням (2) з показником степеня $m \cong 0,50\text{--}0,59$. В області $D \leq 10 \text{ c}^{-1}$ показник степеня m зростає і досягає максимальних значень $m = 0,98\text{--}0,99$.

Отримані результати засвідчують, що реологічну поведінку цих дисперсій в інтервалі мінімальних швидкостей деформації можна розглядати в рамках теорії течії сильноагрегованих систем. Під дією прикладеної зовні напруги зсуву руйнування дисперсної структури відбувається за схемою суперагрегати \rightarrow вторинні агрегати \rightarrow агрегати і супроводжується утворенням більш компактних, реологічно стабільних утворень. Надалі течія таких дисперсій відбувається без помітного впливу на параметри структурних одиниць течії і набуває ознак, характерних для течії слабоагрегованих систем.

У 1955 р. акад. П. Ребіндер для агрегованих систем увів поняття найбільшої в'язкості практично незруйнованої структури η_0 та найменшої ньютонівської в'язкості гранично зруйнованої структури η_∞ [23]. Вважають, що мінімальний рівень ефективної в'язкості дисперсії η_∞ відповідає повному руйнуванню коагуляційної структури з розривом усіх коагуляційних контактів у всьому об'ємі дисперсної системи.

На рис. 7 показано залежності ефективної в'язкості дисперсій аеросилу від концентрації поліетиленоксиду за мінімальної ($D = 1,5 \text{ c}^{-1}$) та максимальної ($D = 1312 \text{ c}^{-1}$) швидкостей деформації. Значення η_{max} , яке відповідає ефективній в'язкості дисперсії в умовах мінімального зовнішнього впливу ($D = 1,5 \text{ c}^{-1}$), може слугувати оцінкою в'язкості практично незруйнованої структури η_0 . Водночас залежність η_{min} від концентрації поліетиленоксиду свідчить про те, що у вибраних умовах деформації при $D = 1312 \text{ c}^{-1}$ повного руйнування дисперсної структури не досягнуто. Очевидно, що в реальних умовах кожному значенню ефективної в'язкості відповідає деякий рівноважний стан ізотропного руйнування структури, який поширюється на весь об'єм дисперсної системи і який характеризують певним співвідношенням числа розірваних та тисотропно відтворених коагуляційних контактів між частинками дисперсної фази.

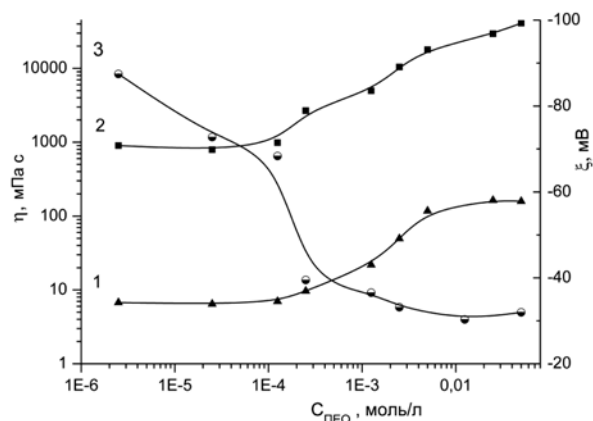


Рис. 7. Залежності максимальної η_{\max} ($D=1,5 \text{ c}^{-1}$, 2), мінімальної η_{\min} ($D=1312 \text{ c}^{-1}$, 1) ефективної в'язкості та електрокінетичного потенціалу ξ (3) дисперсій А-175 від концентрації розчинів поліетиленоксиду

У цьому випадку значення ефективної в'язкості η_{eff} є мірою структурованості дисперсної системи і ступеня її руйнування за заданої швидкості деформації (напруги зсуву). Підвищення концентрації неіоногенного PEG-400, як впливає з наведених даних, супроводжується посиленням міцності дисперсної структури та зростанням ефективної в'язкості.

У літературі неодноразово зазначено про складний, неоднозначний вплив добавок ПАР різної природи на агрегативну стійкість та структурно-механічні властивості дисперсних систем. Фундаментальні засади цього впливу закладено в працях П. Ребіндера [1]. Вважають, що визначальну роль у стабілізації дисперсних систем відіграє формування потужних адсорбційних молекулярно-сольватаційних шарів [15, 27].

Менш однозначною є роль електростатичної складової поверхневих сил у процесах структурування дисперсій. Загалом електричні чинники стабілізації відіграють другорядну роль і є визначальними лише в розведених дисперсіях і то за відсутності більш сильних чинників адсорбційної природи [1].

Для оцінки можливого впливу електричної складової поверхневих сил на особливості реологічної поведінки модифікованих PEG-400 дисперсій аеросилу виміряно електрокінетичний потенціал (ξ -потенціал) частинок дисперсної фази залежно від концентрації поліетиленоксиду. Результати вимірювань показані на рис. 7, 3. Як бачимо, підвищення концентрації поліетиленоксиду призводить до зниження електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази від -86 до -30 мВ. Зменшення ξ -потенціалу аеросилу пояснюють дією двох чинників, а саме – зменшенням ступеня іонізації поверхневих силанольних груп унаслідок їхньої взаємодії з адсорбованими молекулами PEG-400 і змищенням площини ковзання в дифузійну ділянку внаслідок формування адсорбційного гелеподібного шару [28–30].

Зниження ξ -потенціалу зазвичай супроводжується послабленням енергії електростатичного відштовхування частинок дисперсної фази, що призводить до посилення агрегативних процесів у системі. Однак прямої кореляції між значенням

електрокінетичного потенціалу та рівнем структурованості модифікованих поліетиленоксидом дисперсій аеросилу у нашому випадку не простежується.

В інтервалі порівняно невисоких концентрацій $C_{\text{ПЕО}} \leq 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, де спостерігається суттєве зниження від'ємного значення ξ -потенціалу з -87 до -40 мВ, ефективна в'язкість η_{max} та η_{min} дисперсій є практично незмінною (див. рис. 7, 1, 2). Водночас за подальшого підвищення концентрації PEG-400 до 0,05 моль/л різке зростання ступеня структурованості та підвищення ефективної в'язкості дисперсії більш ніж на порядок відбувається на тлі незначного зниження значення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази (див. рис. 7, 3).

Отже, результати проведених досліджень свідчать, що наявність газових (повітряних) включень спричиняє структурну та гідродинамічну нестабільність дисперсій аеросилу. Чинники, які сприяють видаленню газової фази (ультразвукова обробка, вакуумування), забезпечують одержання структурно однорідних, гідродинамічно стійких дисперсій з відтворюваними реологічними характеристиками.

Дисперсії аеросилу А-175, модифіковані неіоногенним поліетиленоксидом PEG-400, належать до тиксотропно-структурованих систем зі структурою коагуляційного типу. Визначальний вплив на ступінь структурованості та реологічну поведінку модифікованих водних дисперсій аеросилу А-175 має молекулярно-сольватаційний чинник. Дисперсна структура, яка в цьому разі формується, є просторовою сіткою коагуляційної природи з локалізованими в вузлах цієї сітки частинками (агрегатами) аеросилу. Формування такої структури приводить до поліпшення структурної та гідродинамічної стійкості дисперсної системи.

1. *Ребиндер Е.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1979.
2. *Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В.* Реология тиксотропных систем. К.: Наук. думка, 1972.
3. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980.
4. *Яхнин Е.Д.* О связи прочности дисперсных структур с силами взаимодействия между структурообразующими частицами и их упаковкой // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 5. С. 717–720.
5. *Ахтеров В.М., Урьев Н.Б.* Кинетика образования агрегатов частиц в высококонцентрированных дисперсных системах // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 232–237.
6. *Smith W.E., Zukorski C.F.* Flow properties of hard structured particle suspensions // J. Rheol. 2004. Vol. 48. P. 1375–1388.
7. *Щукин Е.Н., Конторович С.И., Амелина Е.А.* Физико-химические закономерности структурообразования в дисперсных системах как научная основа повышения прочности и долговечности материалов // Журн. ВХО им. Д. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 23–30.
8. *Дерягин Б.В.* О влиянии ПАВ на устойчивость дисперсных систем // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 10–16.
9. *Kawaguchi M.* Rheological Properties of Silica Suspensions in Polymer Solutions // Adv. in Coll. and Interface Sci. 1994. Vol. 53. P. 103–127.

10. *Sato T., Kohnosu S.* Effect of Surfactant on Rheological Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. Vol. 152. N 2. P. 543–547.
11. *Synitska A.V., Zakordonskiy V.P., Soltys M.N.* Dynamics of Coagulation Structure Disruption in Titanium Dioxide Dispersions // *Adsorption, Science and Technology.* 2000. Vol. 18. P. 907–917.
12. *Закордонський В.П., Синицька А.В., Солтыс М.Н.* Процеси агрегування і структурно-механічні властивості водних дисперсій аеросила // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 1. С. 46–51.
13. *Закордонський В., Синицька А., Солтыс М.* Процеси структурування та реологія дисперсій аеросилу А-175, модифікованих бензетоній хлоридом // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2000. Вип. 39. С. 285–290.
14. *Синицька А., Закордонський В., Солтыс М.* Вплив рН на реологічні та електричні властивості водних дисперсій аеросилу А-175 // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2002. Вип. 41. С. 206–215.
15. *Арипов Э.А., Глекель Ф.Л., Хамраев С.С.* Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ // *Журн. ВХО им. Д. Менделеева.* 1989. Т. 34, № 2. С. 75–81.
16. *Тихомолова К.П., Шуткевич В.В., Откупщикова В.Г.* и др. Влияние додецилсульфата натрия на агрегацию и реологическое поведение дисперсий // *Коллоид. журн.* 1990. Т. 52. № 6. С. 1135–1140.
17. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. С. 250.
18. *Урьев Н.Б.* Динамика структурированных дисперсных систем // *Коллоидн. журн.* 1998. Т. 60. № 3. С. 662–683.
19. *Урьев Н.Б., Чой С.В.* О двух типах кривых течения структурированных дисперсных систем // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. № 3. С. 183–190.
20. *Uriev N.B.* Structure, rheology and stability of concentrated disperse systems under dynamic conditions // *Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1994. Vol. 87. P. 1–14.
21. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991.
22. *Магомедов Г.О., Колодежнов И.Н., Мальцев Г.П.* Влияние вакуумирования на скорость смачивания при структурообразовании дисперсных систем // *Коллоидн. журн.* 2000. Т. 62. № 3. С. 389–392.
23. *Михайлов П.В., Ребиндер П.А.* О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // *Коллоид. журн.* 1955. Т. 18. № 2. С. 107–119.
24. *Bohlin L.* A Theory of Flow as a Cooperative Phenomenon // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. Vol. 74. Is. 2. P. 423–434.
25. *Потанин А.А., Урьев Н.Б., Мевис Я.*, и др. Реологическая кривая концентрированных слабоагрегированных суспензий // *Коллоид. журн.* 1989. Т. 51. № 3. С. 490–499.
26. *Урьев Н.Б., Потанин А.А., Мевис Я., Молденаерс П.* Особенности течения концентрированных суспензий при сильном агрегировании // *Коллоид. журн.* 1989. Т. 51. № 3. С. 535–541.
27. *Глазман Ю.М., Фукс Г.И.* Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий // *Успехи коллоидн. химии.* М.: Наука, 1973. С. 140–158.

28. Еременко Б.В., Баран А.А., Платонов Б.Э. О механизме влияния полиоксиэтилена на электрокинетический потенциал и заряд поверхности некоторых коллоидных осадков // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 1. С. 116–119.
29. Еременко Б.В., Сергиенко З.А. Адсорбция полиэтиленоксида из водно-метанольных растворов и ее влияние на электрокинетический потенциал и поверхностный заряд кремнезема // Теор. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 1. С. 53–57.
30. Никологорская Е.А., Чураев Н.В. Электроповерхностные свойства коллоидных частиц кремнезема, стабилизированных адсорбционными слоями полиоксиэтилена // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 6. С. 1086–1089.

PROCESSES OF AGGREGATION AND RHEOLOGY OF AEROSIL A-175 DISPERSIONS, MODIFIED BY POLYETHYLENEOXIDE

V. Zakordonskiy, B. Lazaruk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Methodiya Str., 6. 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua*

The dynamics of the structure disintegrations of the A-175 Aerosil dispersions in water and of nonionic polyethyleneoxide PEG- 400 aqueous solutions was studied by rotational viscometry. It is shown that the presence of air inclusions causes structural and hydrodynamic instability of silica dispersions.

The ultrasonic and vacuum treatment of the Aerosil dispersions provides the hydrodynamic stable dispersions with the reproducible rheological characteristics. Modification of aqueous dispersions Aerosil A-175 by nonionic polyethyleneoxide leads to increase on the system structuring. The growth in the degree of structuring with almost constant value of ξ - potential of the particles of the solid phase indicates a decisive influence on the rheological stability of dispersions solvating molecular factors associated with the formation on the surface of silica particles of the adsorption layers of polyethyleneoxide molecules. The formed dispersions structure represents a spatial grid of PEO-chain molecules, connected by H – O – H - bonds with localized in the nodes of the grid particles (aggregates) of Aerosil.

The analysis of the results obtained shows that the flow behavior of the dispersions is substantially dependent on the concentration of polyethyleneoxide. At the concentrations of polyethyleneoxide $< 1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/L the dispersions demonstrate the behavior of slightly structured systems characterized by the quasi-Newtonian flow. As the concentration of polyethyleneoxide increases, the degree of the system structuring rises, and the flow behavior of the dispersions becomes similar to that of pseudoplasticity. At the $C_{PEO} \geq 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L flow dispersion acquires features typical for the highstructured solid-like systems and characterized by a clearly pronounced yield stress.

Key words: Aerosil A-175, polyethyleneoxide, aqueous dispersions, factors of instability, thinning flow, disruption of continuity

**ПРОЦЕССЫ АГРЕГИРОВАНИЯ И РЕОЛОГИЯ
ДИСПЕРСИЙ АЭРОСИЛА А-175, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ**

В. Закордонский, Б. Лазарук

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
вул. Кирила и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua*

Методом ротационной вискозиметрии изучено динамику разрушения дисперсных структур аэросила А-175 в воде и в водных растворах полиэтиленоксида РЕГ-400. Установлено, что наличие газовых (воздушных) включений вызывает структурную и гидродинамическую нестабильность дисперсий. Дисперсии аэросила, модифицированные неионогенным полиэтиленоксидом, относятся к тиксотропно структурированным системам. Повышение концентрации полиэтиленоксида приводит к существенному повышению структурированности системы и к изменению реологического поведения дисперсии. При концентрациях полиэтиленоксида $C_{\text{ПЕО}} < 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л дисперсии проявляют квазиньютоновский характер течения. При $C_{\text{ПЕО}} > 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л течение дисперсий приобретает признаки, характерные для высокоструктурированных твердообразных (за Ребиндером) систем.

Ключевые слова: аэросил А-175, полиэтиленоксид, дисперсная система, факторы нестабильности, разрыв сплошности, псевдопластичность.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013