

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ПАЛЫГОРСКИТА

Н. Н. Круглицкий, В. Л. Стрельчин, В. Ю. Третинник, В. В. Пархоменко

Энергия взаимодействия отдельных частиц в дисперсных системах является одним из главных параметров, определяющих реологическое поведение последних и позволяющих программировать коллоидные системы с необходимыми прочностными и вязкостными свойствами. Мы попытались энергетически оценить взаимодействие отдельных частиц в таких системах, используя для этой цели водные суспензии Черкасского палыгорскита. Выбор обусловлен высокой дисперсностью

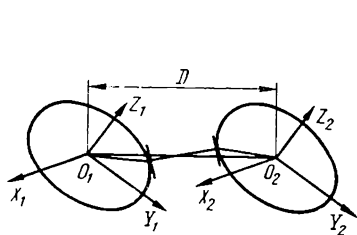


Рис. 1. Схема к расчету энергии взаимодействия эллипсоидов вращения.

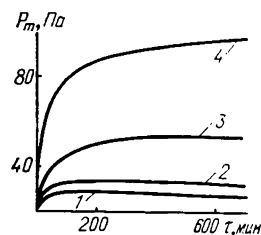


Рис. 2. Кинетика структурообразования Черкасского палыгорскита: 1— $\Phi=0,023$; 2— $0,037$; 3— $0,048$; 4— $0,050$.

и хорошо выраженными гидрофильными и реологическими свойствами этого глинистого минерала [1]. В таких системах, как палыгорскит — вода, легко реализуются контактные взаимодействия частиц и создаются наилучшие условия для формирования пространственных коагуляционно тиксотропных структур.

Методы определения энергии взаимодействия частиц описаны в работах [2, 3]. Однако в них рассматриваются в основном модельные системы с шарообразными частицами строго определенного размера. Определение энергии взаимодействия частиц в реальных дисперсных системах связано с трудностями из-за полидисперсности и анизодиаметричности частиц природных суспензий.

В первом приближении игольчатые частицы палыгорскита можно представить как эллипсоиды вращения с полуосями a и b (рис. 1). Авторы [4], используя переход Дерягина, получили выражение для результирующей энергии взаимодействия двух эллипсоидов вращения:

$$U(\alpha(\beta)h) = \frac{\pi \left[\left(\frac{a^4 \operatorname{tg}^2 \alpha - b^4}{a^2 \operatorname{tg}^2 \alpha + b^2} \right) + a^2 \left(\frac{a^4 \operatorname{tg}^2 \alpha + b^4}{a^2 \operatorname{tg}^2 \alpha + b^2} \right) \right]^{1/3}}{ab} \int_{h_c}^{\infty} (U_m^p + U_i^p) dh =$$

$$= f(\alpha) \int_{h_c}^{\infty} (U_m^p + U_i^p) dh,$$

где U_m^p и U_i^p — энергии молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания, отнесенные к единице площади плоскопараллельного зазора; $\epsilon\epsilon' = \epsilon_1\epsilon_1' = \epsilon_2\epsilon_2' + \epsilon_1\epsilon_2$, причем $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\epsilon_1' = \epsilon_2'$, $\epsilon_1\epsilon_1'$ и $\epsilon_2\epsilon_2'$ — кривизны главных нормальных сечений эллипсоидов в точке пересечения общей нормали с поверхностями.

Угол α определяется расстоянием между центрами тяжести эллипсоидов d и углом β между осью и линией, соединяющей центры эллип-

сондов согласно уравнению:

$$\begin{aligned} a^3 \operatorname{tg} \beta [ad \sin \beta \sqrt{a^2 + b^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} + 2b \operatorname{tg} \alpha (b^2 - a^2)] = \\ = b^3 \operatorname{tg}^2 \alpha [bd \cos \beta \sqrt{a^2 + b^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} - 2a (b^2 - a^2)]. \end{aligned}$$

При $\beta = k\pi$ ($k = 1, 2$) наблюдается минимум, а при $\beta = \pi \frac{2k+1}{2}$ — максимум функции $f(\alpha)$.

Таким образом, наличие достаточно высокого барьера отталкивания и глубокого вторичного минимума при любых значениях β вызывает фиксацию частиц на дальних расстояниях при совпадении осей

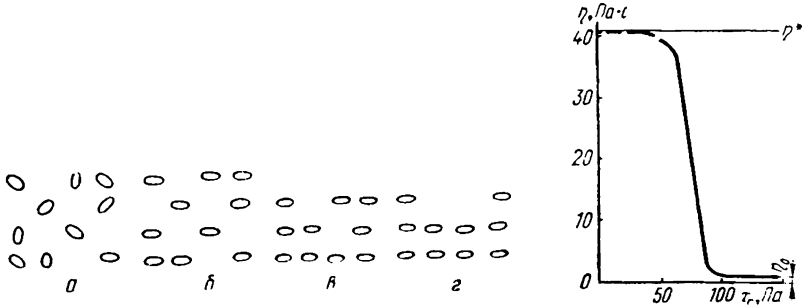


Рис. 3. Модель структурообразования дисперсий эллипсоидов вращения.

Рис. 4. Зависимость вязкости системы палыгорскит — вода ($\Phi = 0,07$) от скорости деформации.

O_1Z_1 и O_2Z_2 (см. рис. 1). Поскольку величина барьера пропорциональна радиусу кривизны, то при определенном соотношении сил притяжения и отталкивания вероятность слипания сильно вытянутых эллипсоидов их вершинами будет велика, причем оно возможно и на близком, и на далеком расстоянии.

Взаимная фиксация эллипсоидов с полуосями $a \neq b \neq c$ возможна на различных расстояниях в зависимости от направления в соответствии с величиной суммарной энергии взаимодействия. Это наиболее общий случай, потому что при сильно вытянутых эллипсоидах $b \gg a = c$ и они по форме приближаются к палочкам, а при очень сплюснутых, когда $a = b \gg c$, — к пластинкам. Очевидно, фиксация анизодиметричных частиц при действии между ними анизотропных сил будет происходить при углах $0 < \beta < \pi/2$.

Эти рассуждения упрощают рассмотрение энергетических аспектов процессов структурообразования в дисперсиях палыгорскита.

Нами была изучена кинетика структурообразования водных дисперсий Черкасского палыгорскита (природного минерала) и его Na-, Ca, и Mg-форм. Из рис. 2 видно, что в первые 60—90 мин кривая $P_m = f(\tau)$, где P_m — пластическая прочность формирующейся структуры, τ — время структурообразования, резко поднимается вверх, что свидетельствует об интенсивности процессов структурообразования. Затем они протекают медленнее, и для разбавленных суспензий (~5—8 %) структурообразование завершается через 8—9 ч. Скорость структурообразования снижается с увеличением концентрации твердой фазы в системе. Для концентрированных суспензий процесс продолжается более длительное время, 15—24 ч [5].

Рассмотрим процесс структурообразования с помощью следующей модели. Высокая начальная скорость построения соответствует пространственной структуре, приведенной на рис. 3, а, б. В соответствии с вышесказанным, эллипсоидальные частицы в суспензии с полностью разрушенным пространственным каркасом (а) поворачиваются вокруг своей малой полуоси, занимая таким образом наиболее энергетически

выгодное положение в пространстве относительно соседних частиц, и фиксируются в этом положении (\bar{b}). Дальнейшее увеличение прочности формирующейся структуры происходит за счет более полной застройки пространственного каркаса, чему сопутствует увеличение концентрации твердой фазы. Этот процесс протекает значительно медленнее из-за того, что уже в состоянии суспензии, отраженном на рис. 3, б, каждая частица находится в энергетической потенциальной яме. Для того, чтобы занять энергетически более выгодное положение, ей надо преодолеть определенный потенциальный барьер, но и после этого частица попадает в еще более глубокую потенциальную яму, выйти из которой, что вполне вероятно, она не сможет без внешнего воздействия на систему (рис. 3, в).

Такие пространственные структуры образуются после выдерживания суспензии в покое, то есть в статическом состоянии. Подтверждением предложенной модели построения пространственной структуры суспензий анизодиаметрических частиц может служить простейший опыт с оседанием частиц (вернее, с увеличением объемной доли твердой фазы Φ суспензии) разбавленных коллоидных растворов под действием поля земного притяжения. В этом случае примерно на каждую частицу в суспензии постоянно действует сила $F = g\alpha^2 b(\rho - \rho')$, где ρ и ρ' — плотность частицы и растворителя соответственно.

Через определенное время уменьшение объема суспензии практически завершается, равновесное состояние для силикатных суспензий с первоначально различным содержанием дисперсной фазы наступает при достижении одной и той же объемной доли минерала во всех случаях. Так, для частиц палыгорскита $\Phi = 0,015$, то есть при такой объемной доле дисперсной фазы в системе силы, удерживающие каждую частицу в равновесном состоянии, равны силам, которые стремятся вывести ее из этого состояния, в данном случае гравитационным. Уже при такой объемной доле дисперсной фазы в суспензиях формируется довольно рыхлая пространственная структура. Изменив условия эксперимента (например, с помощью центрифуги), несложно добиться равновесия при различных Φ и применить данные таких экспериментов для расчета энергии взаимодействия между частицами.

Результаты реологических исследований дисперсных систем также можно с успехом применить для экспериментального определения энергии взаимодействия частиц. В концентрированных дисперсиях образуется компактная коагуляционная структура, разрушить которую можно при затрате определенной энергии, превышающей суммарную энергию взаимодействия частиц. Под концентрированными дисперсными системами подразумеваем дисперсии, у которых в реологическом поведении наряду с чисто гидродинамическими наблюдается взаимодействие дисперсных частиц. Удельный объем ($\Phi = v_{\text{дисп.ф}}/v_{\text{общ}}$), при котором проявляется подобный характер поведения, зависит от формы частицы и ее величины, а также от знака и абсолютного значения сил взаимодействия между частицами. Экспериментально эти силы можно определить реологическим путем, исследуя неразрушенные структуры или определяя частичное, или окончательное разрушение структуры.

Авторы [2] считают, что для определения энергии взаимодействия важен лишь первый вариант исследований. Они исследовали кривые течения суспензий различного состава и рассчитали константу Гамакера для некоторых систем, используя экспериментально полученные значения модуля упругости. Но результаты этой работы применимы только для суспензий, в которых завершён процесс построения пространственной структуры. А это в реальных условиях осуществляется по-разному. Существует много природных минералов, в дисперсиях которых построение пространственного каркаса завершается в течение нескольких суток из-за малой подвижности анизодиаметричных частиц. Поэтому нам представляется целесообразным исследовать взаимодействие частиц в суспензиях природных минералов в области частичного и полного разрушения структуры.

Кривые зависимости вязкости от скорости деформации для структурированных суспензий можно разделить на три области. Как видно из рис. 4, вязкость суспензий состоит из истинной вязкости η_0 и структурной η^* , зависящей от сил взаимодействия частиц и координационного числа, то есть силы, действующие на единицу площади измерительного элемента, состоят из вязкости суспензии и всех сил взаимодействия частиц.

$$F = \frac{4\pi\eta\nu R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} + f,$$

где $\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\Phi\right)$; ν — угловая скорость.

Вязкость суспензии — величина постоянная в пределах ламинарного течения, и падение кривых зависимости вязкости суспензии от скорости деформации происходит вследствие изменения количества неразрушенных связей между частицами: $f = \sum f_i$.

Суммарная сила взаимодействия между частицами

$$f = \frac{\Phi n (R_2^2 - R_1^2) f_i}{a^2 b}.$$

Тогда выражение для силы связи между двумя частицами будет иметь вид:

$$f_i = \frac{\left(F - \frac{4\pi\eta R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2}\right) a^2 b}{\Phi_n (R_2^2 - R_1^2)}.$$

Приняв $n=2,5$ [4], рассчитали силу связи между двумя частицами в суспензии палыгорскита в воде при $\Phi=0,07$ (10 %): $f_i = 5 \cdot 10^{-13}$ дин. Это значение хорошо согласуется с литературными данными. Согласно [3], для суспензий аэросила в воде $f_i = 5,1 \cdot 10^{-13}$ дин. Однако из опытных данных, полученных при помощи центрифугирования суспензий палыгорскита, мы получили $f_i = 1,5 \cdot 10^{-11}$ дин. Следовательно, энергия взаимодействия между частицами палыгорскита в водных суспензиях, определенная по данным реологических исследований, в 30 раз меньше значения энергии, полученного с помощью седиментационных методов исследований.

Два различных подхода, используемых для определения энергии взаимодействия между частицами, привели к существенно отличающимся результатам, что не должно вызывать удивления по следующим причинам. Во-первых, структурный каркас, сформировавшийся в пространстве между коаксиальными цилиндрами, в процессе реологического эксперимента находится под воздействием значительных тангенциальных усилий, в то время как дисперсия, находящаяся в пирамидальном объеме измерительной ячейки ротора ультрацентрифуги, испытывает преимущественно нормальные нагрузки. Во-вторых, на «Реотесте» происходит лишь частичное разрушение пространственной структуры, так как нарушаются прежде всего межслойные связи между частицами, связи же внутри слоя могут оставаться неразрушенными, по крайней мере в условиях ламинарного течения.

По-видимому, различия в величинах энергии взаимодействия между частицами, полученные в рамках вышеупомянутых подходов, могут служить мерой разрушенности объемного каркаса.

1. Коллоидная химия палыгорскита / Ф. Д. Овчаренко, Е. Г. Кукоковский, С. П. Ничипоренко и др. — К.: Изд-во АН УССР, 1963.—122 с.
2. Абрикосова И. И. Исследование сил молекулярного притяжения между твердыми телами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—М.: ИФХ АН СССР, 1955.—24 с.
3. Von Strenge K., Sonntag H. Beziehungen zwischen interpartikularer Wechselwirkung und rheologischem Verhalten konzentrierter disperser Systeme.—Colloid & Polymer Sci., 1974, 252, S. 133—137.

4. Ефремов И. Ф., Усъяров О. Г. Взаимодействие частиц дисперсной фазы на большом расстоянии.— Коллоид. журн., 1972, 34, № 2, с. 213—218.
5. Овчаренко Ф. Д., Третинник В. Ю., Круглицкий Н. Н. Кинетика процессов коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях глин.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 6, с. 1385—1387.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 18.01.83

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА НА СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В СУСПЕНЗИЯХ ГИДРОСЛЮДЫ

А. А. Баран, А. Г. Братунец, Н. С. Митина, А. М. Шахворост

Адсорбция незаряженных водорастворимых полимеров приводит к уменьшению электрокинетического потенциала и поверхностной проводимости дисперсных частиц [1], существенному росту агрегативной устойчивости коллоидных растворов [2] и немонотонной зависимости порогов коагуляции полимерсодержащих дисперсий от температуры [3]. Эти результаты можно рационально объяснить, исходя из представлений о существенной гидрофиллизации дисперсной фазы за счет формирования на поверхности достаточно толстых адсорбционных полимерных слоев с иммобилизованной жидкостью [1—3]. Предполагается также, что адсорбционное взаимодействие гидрофильных макромолекул с поверхностью (не только гидрофильной, но даже гидрофобной) осуществляется через слой связанной воды [4]. В связи с этим интересно изучить молекулярную подвижность воды на поверхности в присутствии адсорбированного высокомолекулярного соединения (ВМС), что позволяет оценить состояние воды в адсорбционных слоях и конформацию макромолекул на поверхности. Подобную информацию можно получить с помощью спин-эхо ЯМР, с успехом применявшегося для изучения молекулярных процессов в дисперсиях глинистых минералов [5, 6].

В работе приведены результаты исследования спин-решеточной релаксации (времени T_1) протонов в дисперсиях гидрослюды в диапазоне влажностей 30—95 % и влияния на нее добавок полиэтиленоксида (ПЭО). Данные о теплоте смачивания данного минерала и ИК-спектрах адсорбированной воды на его поверхности приведены в [7]. Полученные результаты сопоставлены с данными измерения адсорбции ПЭО и ее влияния на ζ -потенциал частиц. Объектами исследования служили водная дисперсия Li-формы гидрослюды Черкасского месторождения, полученная по [7], и полиэтиленоксиды со средневязкой молекулярной массой (м.м.) $1,5 \cdot 10^6$ и $3 \cdot 10^6$, очищенные диализом их растворов. Детальные характеристики растворов ПЭО, методики адсорбционных и электрофоретических измерений приведены в [8]. Образцы для релаксационных измерений готовили так: дисперсию гидрослюды в течение 2—3 мин обрабатывали ультразвуком при 22 кГц для снижения степени агрегации частиц*, в течение суток перемешивали с раствором полимера необходимой концентрации, твердую фазу отделяли от жидкости центрифугированием, отмывали от избытка (неадсорбированного) ПЭО и сушили при комнатной температуре. После достижения определенной влажности образцы до начала опытов выдерживались 5—7 сут в герметических условиях. Образцы с высоким

* Электронно-микроскопические исследования показали, что при таком режиме обеспечивается минимальная агрегация (максимальная дезагрегация) частиц дисперсии.