

Физико-химическая динамика дисперсных систем

Н.Б.Урьев

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 335 – 1778*

Обобщены исследования в новой быстро развивающейся области физической химии — физико-химической динамике дисперсных систем. Основное внимание уделено широко распространенным дисперсным системам типа твердая фаза – жидкая дисперсионная среда. Показано, что одним из основных элементов динамики таких систем является динамика контактных взаимодействий между частицами твердых дисперсных фаз. Физико-химические факторы, определяющие контактные взаимодействия, рассмотрены во взаимосвязи с объемными структурно-реологическими свойствами дисперсных систем.

Библиография — 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	39
II. Основные условия образования структур в дисперсных системах	40
III. Разрушение дисперсных структур в динамических условиях	43
IV. Заключение	60

I. Введение

В ряду дисперсных систем наибольший интерес представляют высокодисперсные системы, характеризующиеся сильно развитой межфазной поверхностью. Речь идет в основном о структурированных системах,^{1,2} в которых в результате межмолекулярных взаимодействий при контактах между частицами самопроизвольно возникают дисперсные структуры. Традиционно свойства данных систем исследовали в основном в статических условиях.³ В настоящем обзоре рассмотрен комплекс проблем, связанных с поведением таких систем в динамических условиях, характерных как для разнообразных химико-технологических процессов, так и для многих природных явлений.

К настоящему времени успешно развиты такие области науки, как молекулярная и броуновская динамика.^{4,5} В данной статье речь идет о физико-химической динамике микрогетерогенных систем,⁶ содержащих частицы, размер которых может существенно (на 2–3 порядка) превышать размер коллоидных частиц. Эта область физической химии дисперсных систем непосредственно примыкает к физико-химической гидродинамике,⁷ рассматривающей процессы, происходящие вблизи поверхности отдельной частицы твердой фазы (или поверхности раздела твердой фазы и жидкой среды), а также к физико-химической гидродинамике капиллярных систем.⁸

Физико-химическая динамика дисперсных систем преимущественно рассматривает динамические процессы, протекающие в совокупности частиц дисперсных фаз, связанных

за счет действия дисперсионных сил в пространственную структурную сетку; механизм распада таких структур в условиях динамических воздействий с образованием из частиц агрегатов, их эволюцию, взаимодействия между собой и с дисперсионной средой (вплоть до распада на отдельные частицы с высвобождением иммобилизованной в них дисперсионной среды). Наряду с процессами разрушения структуры агрегатов в рамках физико-химической динамики рассматривают и обратные процессы формирования структур в условиях динамических воздействий на дисперсную систему.

Главной составляющей физико-химической динамики является динамика контактных взаимодействий между частицами,^{9–13} определяющая закономерности разрушения и механизм образования структур в дисперсных системах в динамических условиях.

В соответствии с изложенным круг вопросов, рассмотренных в данном обзоре, охватывает условия и механизм образования структур в дисперсных системах, критерии их разрушения в динамических условиях, обоснование формы и интенсивности динамических воздействий на структурированные дисперсные системы, динамику контактных взаимодействий между частицами дисперсных фаз, в том числе при наличии на их поверхности адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ); механизм течения структурированных дисперсных систем (основы теории течения) в динамических условиях с обоснованием путей и методов достижения их максимальной текучести при полном дезагрегировании.

Максимальная текучесть необходима для реализации оптимального динамического состояния дисперсных систем, отвечающего основному условию оптимизации и интенсификации разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов в таких системах и процессов получения широкого класса дисперсных композиционных материалов.

Основные представления в области физико-химической динамики дисперсных систем в окончательном виде были сформированы в последние 10–15 лет. Вместе с тем, по-

Н.Б.Урьев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем ИФХ РАН. Телефон: (095) 955 – 4642, e-mail: uriev@phych.ac.ru
Область научных интересов: коллоидная химия, физико-химическая механика, химическая технология высокодисперсных систем.

скольку некоторые фундаментальные аспекты этой области физикохимии дисперсных систем были опубликованы до этого времени, автор счел необходимым кратко рассмотреть и проанализировать и более ранние работы.

II. Основные условия образования структур в дисперсных системах

1. Типы контактов между частицами в дисперсных системах

При огромном разнообразии дисперсных систем по химическому составу и физическим свойствам для большинства из них характерно сочетание двух основных признаков: наличие сильно развитой межфазной поверхности и высокая концентрация дисперсной фазы в жидкой (или газовой) дисперсионной среде. Следствием этого является высокий уровень свободной межфазной энергии (F^*). Свободная энергия системы всегда стремится к уменьшению, поэтому в дисперсных системах могут самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся снижением этой энергии (ΔF^*).¹⁴

Свободная энергия может уменьшиться в результате контактов частиц при коагуляции, особенно интенсивно протекающей в лиофобных агрегативно неустойчивых дисперсных системах. При достижении некоторой критической концентрации частиц дисперсных фаз в жидкой или газовой дисперсионных средах (φ_c) этот процесс приводит к спонтанному возникновению объемной структурной сетки, главными элементами которой являются контакты между частицами и сами частицы, образующие пространственные ячейки в объеме дисперсной системы. При этом дисперсная система становится структурированной, т.е. переходит от свободно-дисперсного к связанно-дисперсному (агрегированному) состоянию.

С возникновением пространственных структур кардинально меняются основные структурно-механические свойства таких систем. Они полностью утрачивают агрегативную устойчивость, но при этом становятся седиментационно-устойчивыми, так как структурная сетка удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в ней, от осаждения. Вместе с тем такие системы утрачивают текучесть, легкоподвижность, их вязкость непрерывно увеличивается с ростом дисперсности (и соответствующим уменьшением размера и концентрации частиц в дисперсионных средах). Структурированные дисперсные системы характеризуются модулем упругости и пределом прочности τ_p (или P_m). Мы указали лишь на наиболее характерные особенности дисперсных структур.

Из множества факторов, определяющих свойства структурированных дисперсных систем, можно выделить две основные группы, связанные со следующими фундаментальными параметрами:^{9–13, 15–17} силой f_c и энергией E_c сцепления (взаимодействия) в контактах между частицами дисперсных фаз; числом контактов n между частицами в единице объема.

Сила и энергия взаимодействия в контактах между частицами зависят от типа (природы) контактов (рис. 1, табл. 1). Особенность относительно малопрочных структур с контактами первого и второго типа — их полная обратимость по прочности. Выделение как отдельных типов непосредственных (атомных) и коагуляционных контактов в известной степени условно, поскольку, например в случае сильных лиофобных взаимодействий частиц, в коагуляционных структурах возможно полное вытеснение жидкости из зазора между ними, и различие между этими типами контактов исчезает. После разрушения при прекращении внешних механических воздействий на структуру контакты способны само-

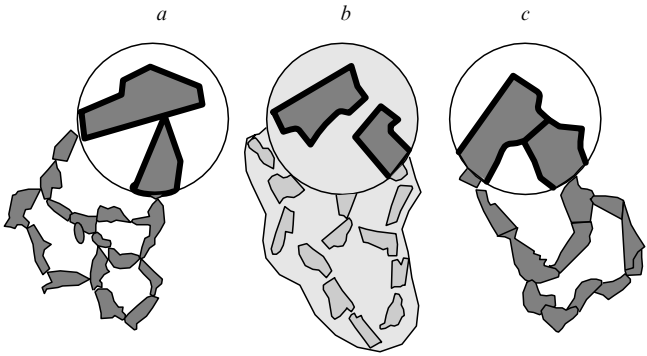


Рис. 1. Основные типы контактов между частицами дисперсных фаз по Ребиндеру.¹ Контакты: *a* — непосредственные (атомные); *b* — коагуляционные; *c* — фазовые.

произвольно восстанавливаться до первоначального уровня. Это свойство, называемое тиксотропией, характерно для многих видов порошко- и пастообразных дисперсий. Данного свойства полностью лишены структуры с прочными фазовыми контактами. Такие структуры, называемые конденсационными, формируются в дисперсных системах с обратимыми по прочности контактами в результате фазовых и/или химических превращений, например кристаллизации из пересыщенных растворов или расплавов (при их охлаждении), полимеризации, спекании, пластической деформации при прессовании, удалении жидкой дисперсионной среды и т.д. Минимальный фазовый контакт соответствует $\sim 10^2$ межатомным связям. По существу такой контакт не отличается от атомного, характерного для высокодисперсных порошков. Поскольку площадь контакта составляет всего $\sim 10^{-16}$ м², вероятность появления дефекта весьма мала, и прочность контакта приближается к прочности идеального твердого тела. По мере увеличения площади фазового контакта значение f_c в нем обычно достигает $\sim 10^{-3}$ Н.

Механические свойства дисперсных структур, появляющихся на различных стадиях процесса структурообразования, зависят от силы f_c в индивидуальном контакте, определяемой его природой, и числа таких контактов в единице объема. Важную роль в формировании свойств дисперсных систем и (особенно) дисперсных материалов играют коагуляционные структуры. Именно с их образования начинается синтез структурированных дисперсных систем и материалов.

Таблица 1. Типы и характеристики контактов между частицами.

Контакты	f_c , Н	E_c , Дж	Примечание
Непосредственные (атомные)	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-17} - 10^{-16}$	Контакты возникают в высокодисперсных порошках.
Коагуляционные	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-19} - 10^{-18}$	Контакты возникают в пастах (суспензиях) или в эмульсиях через тонкую прослойку жидкости.
Фазовые	$\geq 10^{-7} - 10^{-6}$	$\geq 10^{-17} - 10^{-16}$	Прочные контакты, характерные для конденсационных структур дисперсных материалов.

2. Критерии образования дисперсных структур

а. Характерный критический размер частиц

Образование дисперсных структур возможно при выполнении двух условий, определяющих критический размер частиц дисперсной фазы d_c и их критическую концентрацию в жидкой или газовой дисперсионных средах.

В первом приближении эти условия можно представить следующим образом.

1. В зависимости от типа контактов системы имеют свой характерный критический размер частиц; если $d < d_c$ (d — характерный размер частицы), структура может образоваться и существовать, а если $d > d_c$, структура в поле силы тяжести становится неустойчивой, т.е. может самопроизвольно разрушиться под действием силы тяжести образующих ее частиц.

2. При достижении критической концентрации частиц дисперсных фаз в дисперсионной среде в системе может самопроизвольно возникнуть пространственная структура, характеризующаяся прочностью $\tau_p > 0$.

Рассмотрим последовательно, каковы количественные значения этих критериев.

В соответствии с первым условием в основе критерия агрегируемости, характеризующего возможность возникновения дисперсных структур, лежит простой принцип: коагуляционная структура в дисперсных системах может возникнуть, если силы сцепления между частицами становятся соизмеримыми с весом частиц (или превышают его в данной дисперсионной среде)²⁾

$$f_c \geq G^*, \quad (1)$$

где

$$G^* = \rho_{ef} d^3 g, \quad (2)$$

G^* — вес частицы, ρ_{ef} — приведенная плотность частицы в дисперсионной среде ($\rho_{ef} = \rho_0 - \rho_1$, где ρ_0 — плотность твердой фазы, ρ_1 — плотность дисперсионной среды), g — ускорение силы тяжести.

Для структур с непосредственными атомными контактами (координационное число частицы $z = 1$)^{1, 2, 15}

$$d_c \sim \left(\frac{f_c}{\rho_{ef} g} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Для дисперсий с жидкой средой (пасты, суспензии) для случая лиофобных коагуляционных контактов^{15–18} при фиксации частиц в положении ближней потенциальной ямы («ближняя» коагуляция: $h \approx h_2$, h — расстояние между частицами)¹⁷

$$\bar{d}_c \sim \frac{k}{h_2} \left(\frac{A^*}{\rho_{ef} g} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где k — безразмерный коэффициент ≈ 0.2 , A^* — константа Гамакера.

Для случая образования коагуляционных структур с фиксацией частиц в положении дальней потенциальной ямы («дальняя» коагуляция, $h \approx h_1$)¹⁵

$$\bar{d}_c \sim \frac{1}{h_1} \left(\frac{\pi B}{2 h_1 \rho_{ef} g} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

где B — константа Лифшица.

Важный результат, полученный при расчете d_c для типичных значений $A^* \sim 10^{-19} - 10^{-20}$ Дж, $B \approx 10^{-28}$ Дж·м, $\rho_{ef} \sim 2$, состоит в том, что $d_c \gg 1$ мкм и может достигать 100 мкм. Это на порядки величин превышает размер кол-

лоидных частиц. Соотношения (3)–(5) приведены в пересчете на 1 контакт между двумя частицами — гипотетический предельный случай, характерный для начальной стадии образования агрегатов из частиц.

В действительности координационное число частицы в структуре $z \geq 2$. Отсюда следует, что значение d_c для каждого из рассмотренных типов структур может превышать рассчитанные по формулам (3)–(5).

В общем виде критерий агрегирования для дисперсий твердая фаза — жидкая среда может быть установлен из условия соизмеримости потенциальной энергии взаимодействия частиц в контакте и энергии внешних воздействий на дисперсную систему.¹⁹

Положим, что потенциальная энергия взаимодействия двух сферических частиц радиусом $r = d/2$ выражается формулой

$$U(r, h) = r[C_1(h) + C_2(h)], \quad (6)$$

где C_1 описывает вклад молекулярных сил притяжения¹⁸

$$C_1(h) = -\frac{B}{h^2} \text{ при } h \gg h_k, \quad (7)$$

$$C_1(h) = -\frac{A^*}{12h} \text{ при } h \ll h_k, \quad (8)$$

$h_k \approx 10^{-8}$ м соответствует характерной длине волны линии в спектрах поглощения атомов и молекул контактирующих частиц; $A^* \approx 10^{-19}$ Дж, $B \approx 10^{-27} - 10^{-28}$ Дж·м; $C_2(h)$ отражает вклад сил электростатического отталкивания.^{18, 20, 21}

Запишем $C_2(h)$ в виде

$$C_2(h) = 64\pi \frac{NT}{k^2} \gamma^2 e^{-\kappa_1 h}, \quad (9)$$

где N — концентрация электролита, T — температура в энергетических единицах,

$$\gamma = \text{th} \frac{U_1}{4}, U_1 = q \frac{\Psi}{T},$$

Ψ — электрический потенциал на поверхности частиц, q — заряд ионов электролита,

$$\kappa_1 = [8\pi q^2 N(\epsilon T)]^{1/2},$$

ϵ — диэлектрическая постоянная.

В результате ряда преобразований уравнения (9) можно получить выражения для случая низких ($U_1 \ll 1$) и высоких ($U_1 \gg 1$) энергетических потенциалов при $\kappa_1 h \ll 1$ в виде²¹

$$C_2(h) = A_0 |\ln \kappa_1 h|, \quad (10)$$

где

$$A_0 = \frac{\delta \epsilon T^2}{q^2},$$

$$\delta = \begin{cases} \frac{\pi^2}{4} & \text{при } U_1 \gg 1, A_0 \sim 10^{-11} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1} \\ 2U_\infty^2 & \text{при } U_1 \ll 1, A_0 < 10^{-11} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1}. \end{cases}$$

Здесь U_∞ — значение U_1 при $h \rightarrow 0$.

Из соотношений (6)–(8), (10) можно найти значение $h_{\max}$, соответствующее максимуму барьера, разделяющего ближнюю и дальнюю потенциальные ямы

$$h_{\max} = \frac{A^*}{12A_0}. \quad (11)$$

Уравнения для энергии связи частиц в структуре в случае ближней и дальней коагуляции следующие:
для ближней коагуляции

$$U_2 = z[U(h_{\max}) - U(h_2)] = -zA_0 \ln \frac{h_{\max}}{h_2} + \frac{zA^*r}{12} \left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_{\max}} \right), \quad (12)$$

для дальней коагуляции

$$U_1 = -zU(h_1) = z \frac{Br}{h_1^2} \left(1 - \frac{2}{\kappa_1 h_1} \right). \quad (13)$$

Если представить потенциальную энергию взаимодействия частиц (6) в виде модельной функции, составленной из двух потенциальных ям, имеющих форму парабол с глубинами соответственно U_2 и U_1 , то критерий устойчивости (или агрегирования) для статических условий в общем виде будет

$$U_i > \frac{4}{3} \pi \rho_{\text{ef}} r^3 g h_i, \quad (14)$$

Индекс $i = 1$ относится к дальней, а $i = 2$ — к ближней коагуляции. Соотношение (14) является энергетическим критерием устойчивости структуры по отношению к седиментации, т.е. к распаду структуры и осаждению частиц под действием собственного веса.

Если условие (14) объединить с условием устойчивости структуры по отношению к броуновскому движению,^{3,15} то получим соотношение, определяющее диапазон критических размеров частиц, которые могут образовывать структуры, устойчивые в статических условиях,¹⁹

$$\frac{d_i}{2} = r_i = \left[\frac{U_i}{r} \left(\frac{4}{3} \pi \rho_{\text{ef}} g h_i \right)^{-1} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

Полагая $A^* = 10^{-19}$ Дж, $A_0 = 10^{-11}$ Дж·м⁻¹, $B = 10^{-27}$ Дж·м, $h_1 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ м, $h_2 = 10^{-9}$ м, $\rho_0 \sim (1-2) \cdot 10^3$ кг·м⁻³ и $z = 6$, получим для систем с дальней коагуляцией частиц $d_c/2 \sim 10^{-7} - 10^{-5}$ м, для систем с ближней коагуляцией частиц $d_c/2 \sim 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ м.

Максимальные значения $d_c/2$ соответствуют критериям агрегируемости (4) и (5).

Таким образом, расчеты критерия агрегируемости по уравнениям (4), (5) и (15) дают аналогичные результаты. Найденные численные значения d_c показывают, что самопроизвольное образование коагуляционных структур возможно в дисперсиях с размером частиц в десятки и даже сотни микрометров. Это означает, что поверхностные явления, контактные взаимодействия и процессы структурообразования во многом определяют свойства и закономерности поведения большинства природных дисперсных систем, которые традиционно относили к грубодисперсным (по этой причине их считали объектами изучения механики сплошных сред и гидродинамики). Такими системами являются разнообразные порошкообразные материалы,^{2,22} например, минеральные вяжущие (цемент, известь, гипс); наполнители для лаков и красок, резин и полимеров; пылевидные топлива; минеральные удобрения, порошки для тушения пожаров; пищевые дисперсные системы (мука, сахарная пудра), а также пастообразные системы и суспензии, в том числе шликеры химических производств, суспензии целлюлозных волокон, используемые при производстве бумаги и картона, суспензии и пасты для производства фарфора, фаянса и керамики; гетерогенные топлива; пылевидные и пастообразные побочные продукты и отходы ряда производств, в частности обогажительных фабрик; множество природных дисперсных систем (грунты и почвы); донные отложения рек, озер, морей и океанов.

Вместе с тем частицы в этих системах не могут участвовать в тепловом броуновском движении, поскольку их характерный размер на несколько порядков величины превосходит размеры коллоидных частиц. Значит, условия для создания в таких системах динамического состояния частиц (т.е. их перемещения, необходимого для осуществления раз-

нообразных химико-технологических (например, массообменных) процессов) не могут быть реализованы за счет теплового движения. Для создания динамического состояния, подобного броуновскому движению в разбавленных агрегативно устойчивых (лиофильных) коллоидах, необходимо подведение энергии от внешних источников с ускорением, не меньшим g .

6. Концентрационный фактор и прочность коагуляционных структур

Перейдем к количественной оценке концентрационного фактора, определяющего возможность образования дисперсных структур. По сути таким критерием является минимальная прочность структурной сетки, способной удерживать образующие ее частицы в поле силы тяжести. В конечном счете именно прочность структуры определяет ее устойчивость в динамических условиях.

В основе теорий прочности, предложенных в работах²³⁻²⁶, лежит аддитивное приближение, которое в обобщенном виде может быть представлено соотношением³

$$P_m \sim \chi f_c,$$

где χ — число контактов между частицами на единицу поверхности.

График зависимости прочности структуры от концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде согласно этим представлениям приведен на рис. 2, а. Можно ввести ряд дополнительных параметров, характеризующих интенсив-

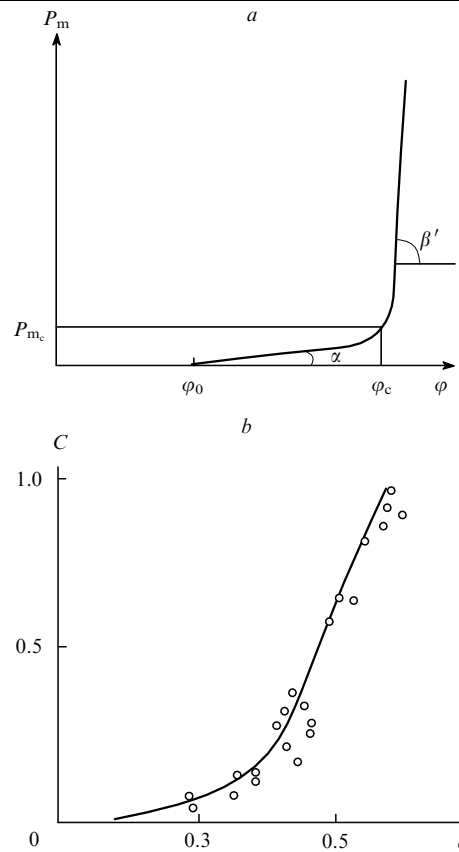


Рис. 2. Зависимость прочности дисперсных структур от концентрации (пористости) дисперсной фазы в дисперсионной среде.

а — общий характер зависимости;²⁴ б — зависимость, найденная с использованием теории перколяции; точки — экспериментальные данные.²⁶

ность роста прочности в зависимости от концентрации: $\lg \alpha = dP_m/d\varphi$ в области $\varphi_0 < \varphi < \varphi_c$ и $\lg \beta'$ в области $\varphi > \varphi_c$, где φ_0 и φ_c — минимальная концентрация вначале образования структуры и вначале резкого упрочнения соответственно.^{2, 26}

В предположении нерегулярного хаотического распределения частиц в объеме (в отличие от распределения, принятого в работах^{23–26} и регулярного характера распределения частиц в объеме^{27–29}) в работе³⁰ получен более общий вид зависимости прочности от пористости дисперсной структуры. Этот подход основан на использовании представлений теории перколяции.^{31, 32}

Предпринятая ранее попытка решить подобную задачу³³ основывалась на применении упрощенной модели решетки Бете,³⁴ весьма далекой от реальной коагуляционной структуры, образующейся в дисперсных системах.

Использование авторами работы³⁰ модели решетки случайно упакованных сфер²⁷ позволило учесть возможность формирования разнообразных по характеру распределения частиц дисперсных структур в широком интервале значений координационных чисел — от 3 до 9.

При построении теории для описания зависимости прочности структуры от ее относительной пористости $v = \varphi/\varphi_0$ по аналогии с зависимостью электропроводности от пористости структуры из токопроводящих шаров^{30–35} введен параметр C , который отражает некоторое топологическое свойство дисперсной системы и определяется соотношением

$$C = \frac{P_m(v)}{P_m(I')}, \quad (16)$$

где $P_m(v)$ — прочность пористой структуры при любом значении эффективной пористости, $P_m(I')$ — прочность системы при максимальной объемной концентрации частиц ($\varphi_{\max}$) в дисперсионной среде.

Критическое значение относительной пористости $v_c = \varphi_0/\varphi_{\max}$ отвечает максимальной пористости, при которой в объеме дисперсии возникает структурная сетка.

При $v < v_c$

$$C(v) = 0;$$

при $v > v_c$ (или $v \rightarrow v_c$)

$$C(v) = (v - v_c)^\mu,$$

где μ определяется размерностью пространства (для трехмерного пространства $\mu \approx 1.8$);^{35, 36} при $v \rightarrow 1$

$$C(v) = 1 - K(1 - v), \quad (17)$$

коэффициент K , в свою очередь, зависит от координационного числа z

$$K = \frac{2z - 2}{z - 2}. \quad (18)$$

Последнее соотношение позволяет установить зависимость $C(v)$ от координационного числа в диапазоне его изменения от 3 до 9, т.е. практически для любого типа квазирешетки. Исходя из уравнений (17), (18), а также с учетом значений K для различных z найдена следующая зависимость:

$$C(\Pi) = 1 - K \left(1 - \frac{1 - \Pi}{1 - \Pi_0} \right) \approx 2.7 - 4.2 \Pi \quad (19)$$

где $\Pi = 1 - \varphi$, $\Pi_0 = 1 - \varphi_0$.

Экспериментальные данные, полученные для модельной пористой структуры, сформированной из монодисперсных сферических частиц полистирола, и график теоретической зависимости (19) представлены на рис. 2, б. Видна хорошая сходимость результатов расчета и эксперимента.

На основе рассматриваемой теории были определены зависимости прочности от пористости пространственных структур, образовавшихся в высокодисперсных структурированных системах из кластеров и частиц, а в более общем случае — из агрегатов первичных частиц (при $d \ll d_c$).

Прочность структуры, состоящей из агрегатов, выражается следующей зависимостью:^{30, 37}

$$C(\varphi) \sim \left(\frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \right)^\gamma \quad (20)$$

где

$$\gamma = 3 + \frac{f/f_a}{3 - f},$$

f — фрактальная размерность структуры, f_a — фрактальная размерность кластера (агрегата).³⁸

Это соотношение реализуется при $f < 3$. В частности, для перколяционных кластеров $f_a = 1.8$ при $f = 2.5$, тогда $\gamma = 8.8$; для разветвленных кластеров $f_a = 1.5$ при $f = 2$, тогда $\gamma = 4.3$ (см.^{38–40}).

Таким образом, формулы (17), (19), (20), полученные с использованием теории перколяции, позволили описать зависимость прочности от пористости для хаотического распределения в объеме структуры частиц и агрегатов. Это наиболее общий случай, соответствующий реальным условиям.⁴¹

III. Разрушение дисперсных структур в динамических условиях

1. Динамическое состояние дисперсных систем

Вследствие спонтанного возникновения пространственной структурной сетки при $d \leq d_c$ и $\varphi > \varphi_0$ как дисперсная система в целом, так и образующие ее фазы в статических условиях полностью утрачивают подвижность, т.е. возможность относительного перемещения, что сопровождается соответствующим повышением вязкости, прочности и модуля упругости. Эти структурно-реологические характеристики особенно резко увеличиваются в области $\varphi > \varphi_c$, а сама величина φ_c (как и φ_0) существенно уменьшается по мере возрастания дисперсности (S) при $d \leq d_c$. Этому способствует также увеличение степени анизометричности частиц, наличие на их поверхности лиофобно-лиофильной мозаичности, особенно при превалировании доли поверхности частиц, занятой лиофобными участками. Без создания в таких системах условий для «легкоподвижности» (текучести), а значит, и для возможности перемещения частиц дисперсных фаз друг относительно друга и относительно дисперсионной среды, осуществление разнообразных химико-технологических процессов и регулирование структурно-реологических свойств невозможно.

Решить данную проблему гораздо труднее при переходе в область высококонцентрированных и особенно высокодисперсных систем, чему сопутствует спонтанное увеличение числа контактов между частицами в единице объема. Путь решения состоит в переходе от статических условий, при которых формируются высоковязкие и прочные дисперсные структуры (особенно в области $\varphi \geq \varphi_c$ и $d \ll d_c$) к динамическим условиям, при которых эти структуры могут быть эффективно разрушены в результате разрыва коагуляционных контактов между частицами дисперсных фаз. Такие условия могут быть реализованы за счет создания в дисперсной системе изотропного динамического состояния, при котором во всем объеме дисперсной системы достигается равновероятная степень разрушения; в пределе происходит полное разрушение коагуляционных структур с разрывом

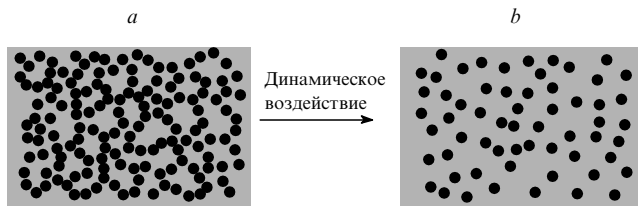


Рис. 3. Схема, поясняющая условия создания оптимального динамического состояния дисперсных систем. *a* — структурированная дисперсия; *b* — полное предельное дезагрегирование.

всех коагуляционных контактов (рис. 3). Именно в этих условиях могут быть достигнуты максимальная текучесть и соответствующий ей наименьший уровень вязкости предельно и изотропно разрушенной структуры. Только такому «предельному» изотропному динамическому состоянию, создаваемому в результате подведения к каждой частице энергии, превышающей энергию сцепления частиц, и соответствует динамическая агрегативная устойчивость дисперсной системы.

Вид этой энергии, ее величина и условия подведения к системе зависят от размеров частиц дисперсной фазы, их числа в единице объема, энергии связи между частицами (лиофильные или лиофобные взаимодействия), вязкости дисперсионной среды.

Для определения основных параметров воздействий (или их сочетания) на дисперсную систему с целью создания в ней регулируемого динамического состояния необходимо определить отклик на различные виды воздействий как отдельных частиц дисперсных фаз, так и дисперсной системы в целом. Реакция частиц дисперсных фаз на различные виды воздействий может быть описана с помощью полученных на основе теории размерностей характерных времен (τ) следующих микропроцессов:^{6,9}

межчастичных взаимодействий ($f_{c,\mu}$) за счет поверхностных сил (молекулярного притяжения f_c и электростатического отталкивания f_μ)

$$\tau_{f_{c,\mu}} \sim \frac{\eta d^2}{f_{c,\mu}};$$

теплового движения за счет внутренней энергии молекул дисперсионной среды

$$\tau_B \sim \frac{\eta d^3}{kT};$$

инерционного движения частиц за счет действия внешних сил

$$\tau_i \sim \frac{\rho_{ef} d^2}{\eta};$$

процесса седиментации (осаждения) под действием силы тяжести

$$\tau_s \sim \frac{\eta}{\rho_{ef} d^2 g},$$

где η — вязкость дисперсионной среды.

На рис. 4 представлены зависимости обратных времен релаксации различных микропроцессов от размера частиц. Видно, что вклад каждого из факторов воздействия на частицы в величину τ (и соответственно $\dot{\epsilon} = 1/\tau$) существенно (на порядки величин) меняется с изменением размера частиц, соответственно изменяются и условия реализации динамического состояния дисперсных систем.

К настоящему времени в наибольшей степени изучено сочетание факторов, определяющих динамическое состояние наиболее высокодисперсных коллоидных систем — класси-

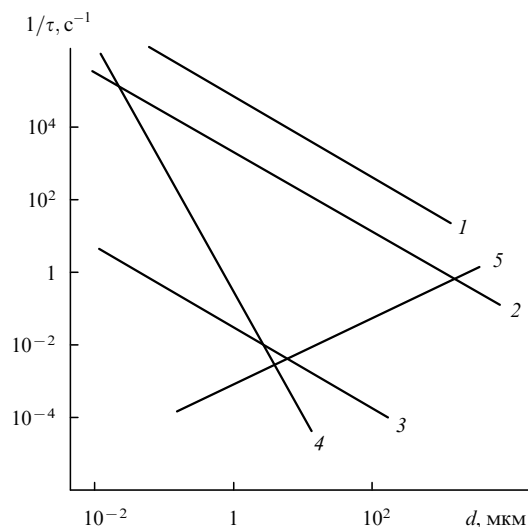


Рис. 4. Зависимость характерных времен микропроцессов от размера частиц дисперсной фазы.^{9,30}

1 — инерционные эффекты; 2 — молекулярное притяжение; 3 — электростатическое отталкивание; 4 — броуновское движение; 5 — седиментация. Данные получены при $A^* \sim 5 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\eta \sim 1$ мПа·с, $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

ческих объектов физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений.

Основные характерные времена микропроцессов динамического состояния для таких систем определяются соотношением величин $\tau_{f_{c,\mu}}$ и τ_B ; вклады инерционных эффектов и седиментационных процессов в силу малой массы и размеров частиц для таких систем несущественны.

Возможность возникновения дисперсных структур или их самопроизвольного разрушения (деагрегирования) в случае коллоидных дисперсий определяется известным критерием³

$$U_c \sim \frac{\beta^* kT}{(1/2)z}, \quad (21)$$

где U_c — энергия молекулярного взаимодействия частиц в структурной сетке, β^* — коэффициент

$$\beta^* = \ln \frac{n_a}{n_p},$$

(n_a — число частиц в агрегированном, n_p — в дезагрегированном (пептизированном) состоянии); z — координационное число частиц в рыхлом агрегате, равное ~ 2 .

Коагуляционная структура в коллоидно-дисперсной системе устойчива, если энергия молекулярного взаимодействия частиц превышает величину, рассчитанную по формуле (21); если эта энергия меньше энергии теплового движения и хаотичной броуновской осцилляции частиц дисперсных фаз, то структура самопроизвольно разрушается.

По существу формула (21) определяет условия создания в коллоидных системах изотропного динамического состояния. Но если $U_c > (10-15)kT$, такие системы теряют агрегативную устойчивость, и становятся также седиментационно неустойчивыми. Динамическое состояние таких систем утрачивает изотропный характер, а когда размер агрегатов, образующихся из коллоидных частиц, превышает 1 мкм, возможность создания в них динамического состояния под действием тепловой энергии колебаний молекул дисперсионной среды практически полностью исключается.

Для дисперсных систем с размером частиц, превышающим 1 мкм, реализация изотропного динамического состояния определяется главным образом соотношением величин $\tau_{f_{c,\mu}}$, τ_i и τ_s .

На основании изложенного можно в общем виде сформулировать условия достижения (критерии) в дисперсных системах изотропного динамического состояния:

для области коллоидных систем ($d_c < 1$ мкм)

$$U_c \geq (10-15) kT,$$

$$\frac{1}{\tau_B} > \frac{1}{\tau_{f_{c,u}}};$$

для области микрогетерогенных структурированных дисперсных систем ($1 \text{ мкм} < d_c < 100 \text{ мкм}$)

$$E_c = \frac{mV^2}{2} > U_c,$$

$$U_c \sim \frac{k^* d}{h^n},$$

где E_c — кинетическая энергия, сообщаемая частице от внешнего источника механических воздействий, m — масса частицы, V — ее относительная скорость, U_c — суммарная энергия молекулярных взаимодействий в контактах между частицей и соседними частицами, k^* — константа молекулярных взаимодействий конденсированных фаз; n — коэффициент;

для области грубодисперсных систем

$$A > g,$$

где A — ускорение, сообщаемое частице от источника внешнего воздействия.

С учетом этих критериев условия создания изотропного динамического состояния в структурированных дисперсных системах ($\varphi > \varphi_0$ и $d \ll d_c$) определяются сочетанием макроскопических ($\eta_{ef} = \eta_{min}$, где η_{ef} — эффективная вязкость) и микроскопических параметров.

Условия подведения к дисперсной системе энергии от внешнего источника зависят от природы дисперсной системы. В двухфазные системы типа твердая дисперсная фаза — жидкая дисперсионная среда (пасты, суспензии), жидкость — жидкость и жидкость — газ (пены) энергию подводят преимущественно при их деформировании

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации, ε — относительная деформация, t — время. В двухфазные системы типа твердая фаза — газовая среда (порошки) и трехфазные системы типа твердая фаза — жидкая среда — газовая среда энергию подводят комбинированным способом, сочетающим изменение объема и формы.

Не следует, однако, полагать, что выбор вида воздействия на дисперсные системы ограничен лишь изменением их объема или формы. Определяющим фактором является возможность создания в системе в условиях выбранной формы воздействия регулируемого изотропного динамического состояния.

Установление взаимосвязи между контактными взаимодействиями частиц дисперсных фаз и объемными свойствами дисперсий — главная проблема при описании динамического состояния дисперсных систем. Для статических условий она по существу решена: в рамках теорий прочности дисперсных структур установлена функциональная зависимость между прочностью индивидуальных контактов частиц и прочностью структуры в целом. Для динамических условий эта проблема существенно усложняется уже потому, что возникновение и разрыв индивидуальных контактов между частицами происходят в неравновесных условиях при одновременном изменении расстояния (зазора) между частицами и проявлении гидродинамического фактора, связанного с

втеканием или вытеканием дисперсионной среды из зазора. Поэтому, прежде чем перейти к анализу условий и закономерностей создания динамического состояния дисперсных систем, необходимо рассмотреть закономерности контактных взаимодействий между частицами дисперсных фаз в таких условиях.

2. Динамика контактных взаимодействий в дисперсных системах

а. Неравновесность как важнейшая особенность динамики контактных взаимодействий

Переход от рассмотрения контактных взаимодействий в статических условиях к неравновесным динамическим условиям необходим для описания поведения большинства дисперсных систем в ходе разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов,⁴¹ протекающих при вынужденной конвективной диффузии дисперсных фаз, а также многих природных явлений с участием природных дисперсных систем.

Для таких процессов неравновесное динамическое состояние дисперсных систем является преобладающим. Взаимодействие частиц с образованием контактов между ними или, наоборот, разрыв контактов может происходить при больших скоростях частиц, поэтому рассмотрение условий их коагуляции (или разрыва контактов) в пренебрежении динамикой их сближения или удаления друг от друга некорректно.[†] Например, в реальных гетерогенных процессах значения $\dot{\varepsilon}$ при деформации дисперсных систем достигают $10^2 - 10^3 \text{ с}^{-1}$. Аналогичная ситуация наблюдается и при наложении на деформируемую дисперсную систему ортогонально направленной осцилляции. В работе⁹ показано, что при частоте вибрации $f_v = 50 \text{ Гц}$ и амплитуде $10^{-2} - 10^{-3} \text{ м}$ относительные скорости частиц достигают $1 - 1.5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Еще в большей степени неравновесность проявляется при осцилляции полидисперсных систем, а также при наличии анизометричных частиц. С ростом частоты осцилляции, особенно при воздействии на такие дисперсии низкочастотной механической осцилляции в сочетании с высокочастотной осцилляцией ультразвукового диапазона, значение скорости может существенно превысить 10^3 с^{-1} .

Ниже рассмотрены основы динамики контактных взаимодействий преимущественно в системах твердая фаза — жидкая дисперсионная среда. Вместе с тем, учитывая, что получению таких дисперсий обычно предшествуют динамические процессы в системах твердая фаза — газ (Т—Г), а при введении в них жидкой среды — и в промежуточных системах типа твердая фаза — жидкость — газ (Т—Ж—Г), в данном разделе мы рассмотрим отдельные аспекты теории динамики контактных взаимодействий в порошках и трехфазных системах.

б. Динамика контактных взаимодействий в двухфазных дисперсиях типа: твердая фаза — жидкая дисперсионная среда

Учет электростатической составляющей расклинивающего давления и проскальзывания дисперсионной среды. В основе решения задач динамической коагуляции частиц и, соответственно, определения условий образования коагуляционных контактов лежит расчет зависимости силы F , противодействующей сближению двух частиц, от начальных скоростей,

[†] Строго говоря, процесс разрыва контакта даже в результате очень медленного разъединения частиц, т.е. в «статических» условиях по существу нельзя считать равновесным, так как переход от состояния «контакт есть» к состоянию «контакт разорван» сопровождается рядом неравновесных явлений (например, в двойном электрическом слое).⁴²⁻⁴⁶

расстояния между ними h и вязкости дисперсионной среды η .^{9–11}

Для $h \gg r$, где r — радиус частиц, и начальной скорости V эта сила определяется выражением

$$F(V, h) = -6\pi\eta r \frac{dh}{dt} \equiv \sigma\pi\eta r V. \quad (22)$$

В случае взаимодействия двух частиц в концентрированных дисперсиях $h \ll r$. Тогда с учетом эффекта проскальзывания жидкости, определяемого коэффициентом β , величина $F(V, h)$ задается соотношением⁹

$$F(V, h) = \frac{\pi V r^2}{12\beta^2\eta} \left[(h + 6\beta\eta) \ln \left(1 + 6\frac{\beta\eta}{h} \right) - (r + 6\beta\eta) \ln \left(1 + 6\frac{\beta\eta}{r} \right) \right]. \quad (23)$$

Для случая сильного проскальзывания по поверхности лиофобных частиц ($6\beta\eta \gg r$)^{47, 48} формула (23) упрощается

$$F(V, h) = \frac{\pi V r^2}{2\beta} \ln \frac{r}{h}, \quad (24)$$

В случае слабого проскальзывания (лиофильные системы, $6\beta\eta \ll r$) величина $F(V, h)$ определяется следующей формулой:⁹

$$F(V, h) = \frac{3\pi}{2} \eta \frac{V r^2}{\beta}. \quad (25)$$

Решение задачи инерционной коагуляции (динамические условия) для лиофильных систем при наличии высокого ($U_1 \gg 1$) и низкого ($U_1 \ll 1$) потенциального барьера между частицами (U_1 — потенциальный барьер в единицах kT) сводится к определению начальной критической скорости сближения (V_{c0}), т.е. скорости, при превышении которой происходит коагуляция частиц.⁹

$$V_{c0} = V_1 \left[\frac{\ln(A^* k r / 12 A_0)}{k r A^* / A_0} \right] + V_2 \ln \left(12 \frac{h_0 A_0}{r A^*} \right), \quad (26)$$

где

$$V_1 = \left(\frac{A^* r k'}{6m} \right)^{1/2}, \quad (27)$$

$$V_2 = \frac{3\pi\eta r^2}{2m},$$

h_0 — расстояние между поверхностями частиц в начальный момент ($h_0 \sim r$), m — приведенная масса частицы, k' — обратный дебаевский радиус.

Если скорость сближения частиц V , сообщенная внешним источником, превысит рассчитанную по формуле (26), произойдет коагуляция частиц.

Анализ устойчивости в динамических условиях показал, что электростатический фактор играет существенную роль только при относительно невысоких интенсивностях внешних воздействий. Его вклад уменьшается, например, по мере роста скорости деформации и в случае деформации полидисперсной системы (особенно при наличии в ней сильно анизометричных частиц). Что касается вклада эффекта проскальзывания дисперсионной среды по поверхности частиц дисперсной фазы, то его величина существенно возрастает с увеличением относительной скорости движения частиц и уменьшением расстояния между ними.^{9, 11–13}

Эффект скольжения наиболее заметен при сближении частиц с гидрофобной поверхностью в полярной жидкости.¹¹ Для воды он может быть объяснен, в частности, ориентацией диполей ее молекул параллельно гидрофобной поверхности,

что существенно облегчает их подвижность в тангенциальном направлении и, по-видимому, понижает вязкость в пристенном слое.^{47, 48} Так, значение коэффициента проскальзывания β воды относительно гидрофобизованного кварца может составлять $\sim 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁴⁸), и в этом случае вклад от эффекта проскальзывания существенно больше, чем для гидрофильных тел. Поэтому будут заметно различаться и соответствующие величины критических скоростей. При слабом и сильном проскальзывании частиц критические скорости сближения определяют соответственно по формулам¹⁰

$$V_{c0} > \frac{9\eta}{4\rho r} \ln \frac{h_2}{h_0}, \quad (28)$$

$$V_{c0} > \frac{3}{4\beta\rho} \frac{h_0}{r} \gamma, \quad (29)$$

где h_2 — расстояние между поверхностями частиц, на котором они фиксируются в результате динамической коагуляции, γ — коэффициент

$$\gamma = 1 + \ln \frac{r}{h_0}.$$

Согласно данным работы¹⁰ величина h_2 соответствует расстоянию, при котором потенциальная энергия взаимодействия частиц имеет положительный максимум. Отметим, что вследствие лиофобно-лиофильной мозаичности поверхности частиц в реальных дисперсиях⁴⁹ критические скорости коагуляции определяются вероятностями парных столкновений частиц либо отдельно по лиофобным, по лиофильным, либо совместно по лиофобным и лиофильным участкам. С учетом трех указанных вариантов вероятность коагуляции частиц в динамических условиях выражается формулой⁵⁰

$$E^* = \alpha(1 - \Theta)^2 + \beta^* \Theta + \gamma^* \Theta(1 - \Theta), \quad (30)$$

где E^* — вероятность образования связи между двумя частицами, α и β^* — вероятности коагуляции и флокуляции соответственно, Θ — доля модифицированной поверхности частицы, величина γ^* соответствует вероятности образования связи в результате контакта стабилизатора, закрепленного на поверхности одной частицы, с поверхностью другой.

Учет фактора формы частиц. Учет формы частиц — важная задача теории динамики контактных взаимодействий, которая в общем виде решена авторами работ^{9, 10}. Ниже рассмотрены два характерных случая. В первом учтена возможность коагуляции сильно анизометричных частиц с весьма малым радиусом кривизны торцевой части, например в форме вытянутых иглообразных стержней. Во втором случае рассмотрены условия столкновения двух дискообразных частиц как при параллельной ориентации, так и при ориентации «ребро–плоскость». Критические скорости динамической коагуляции выражаются соответственно формулами

$$V_{01} = \frac{9\eta}{\rho r_{\max}} \left(\frac{r_1}{r_{\max}} \right)^2, \quad (31)$$

$$V_{02} = 12 \frac{\eta}{\rho r_0} \left(\frac{r_2}{r_0} \right)^{1/2} = 12 \frac{\eta}{\rho r_{\max}} \left(\frac{3}{2} \right)^{3/4} \left(\frac{r_2}{r_{\max}} \right)^{5/4}, \quad (32)$$

где r_1 — локальный радиус кривизны частиц с линейным размером

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

m — масса частиц, ρ — их плотность, r_0 — радиус дискообразной частицы толщиной $2r_2$, r_2 — радиус кривизны ее боковой поверхности, причем $r_2 \ll r_0$. В формулах (31) и (32) r_1 и $r_2 > 0$.

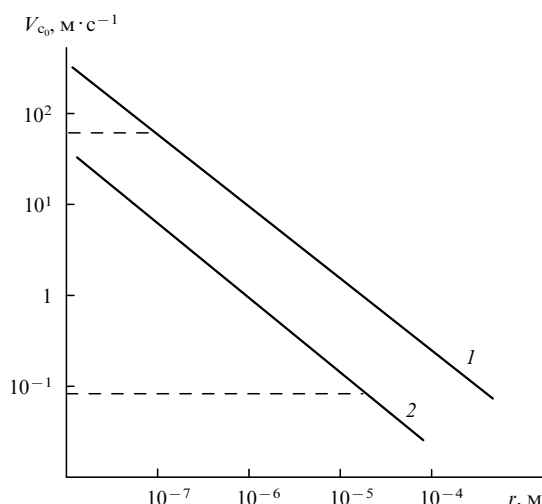


Рис. 5. Зависимость критической скорости коагуляции от радиуса частиц r .^{3, 10, 30}

1 — для сферических частиц ($r = r_0$), 2 — для анизометричных частиц ($r_1/r_0 = 0.01$). Пунктирные линии соответствуют частицам с гидрофобной поверхностью.

На рис. 5 представлены зависимости критической скорости коагуляции от радиуса частицы. Видно, что фактор формы сильно сказывается на критической скорости коагуляции. Для анизометричных частиц с отношением размеров 1:100 скорость снижается на порядок. Гидрофобизация поверхности, в особенности анизометричных частиц, также приводит к снижению критической скорости динамической коагуляции на несколько порядков.

Роль упругих свойств частиц и структурно-механического барьера, образованного адсорбционным слоем ПАВ. Динамической коагуляции частиц предшествует сближение, сопровождающееся вытеснением жидкой среды из зазора между их поверхностями. Этому процессу сопутствует избыточное давление в зазоре и соответствующая ему деформация частиц, величина которой зависит от скорости вытекания жидкости, ее вязкости и модуля упругости частицы.^{51, 52} Вместе с тем при сближении частиц на очень малые расстояния ($h_c \sim 2-3$ нм) следует учитывать вклад структурной составляющей расклинивающего давления. Дальность действия структурной составляющей расклинивающего давления $h_c \geq 2$ нм.^{3, 18} В случае инерционной коагуляции частиц с шероховатой поверхностью учет шероховатости приводит к увеличению h_c до 100 нм.

Условием возникновения «динамического» контакта между частицами, как было указано выше, является достижение критической скорости коагуляции V_{c0} . Если V_{c0} превышает некоторое значение, то возможен упругий отскок частиц из-за превышения упругой «отдачи» над силами вязкого сопротивления жидкости движению. Интервал значений критической скорости коагуляции с учетом этого фактора должен удовлетворять условию, определяемому соотношением

$$\frac{10^2 \zeta^2 \eta}{\rho r_{\max}} \ll V_{c0} \ll \frac{10^2 \zeta^2 \eta}{\rho r_{\max} E} \left(\frac{\eta}{\rho r_{\max}} \right)^2 \zeta^4 \left[\frac{1}{\zeta} \left(\frac{r_{\max}}{h_c} \right)^5 \right]^{4/7}. \quad (33)$$

Здесь $\zeta = r_1/r_{\max}$, E — модуль упругости частиц. Инерционная коагуляция частиц в динамических условиях может иметь место лишь в определенном интервале скоростей V_{c0} , зависящем от упругих свойств, формы (степени анизометричности), плотности частиц и вязкости жидкости.

На условия агрегативной динамической устойчивости существенно влияют наличие на поверхности частиц адсорбционного слоя ПАВ и его свойства: энергия связи с поверхностью частицы, упругость, степень лиофильности радикалов, обращенных в дисперсионную среду. Критерий потери агрегативной устойчивости в динамических условиях при наличии на поверхности частиц адсорбционного слоя ПАВ может быть выражен следующим соотношением:

$$V_{c0}^2 - 9 \frac{\eta}{\rho r_{\max}} \left(\frac{r}{r_{\max}} \right)^2 \lambda^* \ln \left(\frac{h_0}{L} \right) V_{c0} - \frac{E_L}{2\rho} \left(\frac{L}{r_{\max}} \right)^2 \frac{r}{r_{\max}} (\lambda^*)^2 \left(\frac{P_L}{E_L} \right)^3 > 0, \quad (34)$$

где r — локальный радиус кривизны поверхности частиц со слоем ПАВ, λ^* — коэффициент их формы, L — толщина адсорбционного слоя ПАВ, P_L и E_L — прочность и модуль упругости этого слоя соответственно.

Структурно-механический барьер является существенным фактором агрегативной динамической устойчивости системы, если

$$E_L > E_{Lc} \equiv \left(\frac{E_L}{P_L} \right)^3 2\rho \left(\frac{r}{r_{\max}} \right)^3 \left(\frac{r_{\max}^2}{L} \right) \left(9\rho \frac{\eta}{r_{\max}} \ln \frac{h_0}{L} \right)^2, \quad (35)$$

где E_{Lc} соответствует критическому значению модуля упругости, ниже которого возможен «пробой» адсорбционного слоя.

в. Элементы динамики контактных взаимодействий в высокодисперсных порошках

Определение параметров образования и разрыва непосредственных (по Ребиндеру¹) контактов между частицами в динамических условиях необходимо для описания макрореологических характеристик и свойств порошков в процессах течения, уплотнения или создания аэро- или виброкипящего слоя.⁵³⁻⁵⁵

Изучению контактных взаимодействий между частицами твердых фаз на воздухе и в различных средах в статических условиях посвящено значительное число работ (см., например,^{3, 15-17, 56}). В случае динамических воздействий на дисперсные порошки перенос представлений о контактных взаимодействиях по результатам статических измерений на динамические условия оказывается некорректным.⁹ Это, в частности, вытекает и из данных о зависимости работы отрыва от скорости отрыва контактирующих твердых фаз.⁵⁷⁻⁵⁹ Различия работ отрыва в статических и динамических условиях могут достигать двух и более порядков. Известные методы (даже их усовершенствованные модификации) прецизионных измерений сил сцепления в контактах позволяют учесть влияние скорости отрыва лишь при весьма низких ее значениях, отличающихся от реальных, которые отвечают условиям течения, кипения или уплотнения порошков, на порядки величин.

В связи с этим были реализованы⁵⁸⁻⁶² подходы, позволяющие определить силу и энергию взаимодействий между частицами по результатам динамических (вибрационных) измерений с помощью ряда приборов и методов, описанных в работах^{58, 59, 61, 62}. Их основу составляет измерение структурно-реологических свойств порошков (эффективных значений напряжений сдвига и вязкости) в процессах уплотнения или перехода порошка из состояния виброоживления в состояние виброкипания, сопровождающееся разрывом контактов между частицами. Развита теория этого процесса позволяет рассчитать значения энергии и силы межчастич-

ных взаимодействий по данным реологических измерений при вибрации.

Авторами работ^{58,61} получены формулы, позволяющие определить характеристики контактных взаимодействий при вибрации в порошках со строго охарактеризованными параметрами частиц (монодисперсные сферические частицы). В качестве примера приведем одну из этих формул

$$f_{cv}C_v = \frac{\pi a^2 \omega \eta_v^0}{\zeta^*(r^{*2} - r_1^2) \ln(r_2^*/r_1^*)}. \quad (36)$$

Здесь f_{cv} — усредненное значение силы аутогезии в контакте в динамических условиях, C_v — число аутогезионных контактов в единице объема в состоянии виброкипения, a и ω — амплитуда и круговая частота колебаний, r_1^* и r_2^* — радиусы коаксиальных цилиндров вискозиметра, ζ^* — аутогезионное расстояние, минимальное значение которого 0.4 нм, η_v^0 — наибольшее значение эффективной вибровязкости,⁵⁹ полученное экстраполяцией по скорости сдвиговой деформации к $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$.

Расчеты по формуле (36) показали, что величина силы сцепления в динамических условиях зависит от скорости и ускорения колебаний. При этом для ряда полимерных порошков (поливинилхлорида, фторопласта, полиэтилена) в динамических условиях f_{cv} на 2–4 порядка превышает значения f_c , полученные при статических измерениях на адгезиометре.^{15,16} Для стеклянных частиц эти силы различаются не более чем в 6–7 раз (табл. 2). По мере увеличения скорости отрыва частиц различия в результатах статических и динамических измерений возрастают.

При устранении физико-химической неоднородности (лиофильно-лиофобной мозаичности) за счет образования на поверхности частиц насыщенного адсорбционного моно-

Таблица 2. Аутогезионные характеристики порошков в статических (f_c) и динамических (f_{cv}) условиях (при частоте гармонических колебаний 200 Гц).

Порошок	$\bar{d}$, мкм	$10^8 \cdot f_c$, Н	η_k , Па·с	f_{cv} , Н
Ионообменная смола КБ-4П2	250	40	—	—
Полистирол	50	100	40	$2 \cdot 10^{-3}$
Поливинилхлорид	20	4	10	$3 \cdot 10^{-3}$
Стекло	10	30	20	$2 \cdot 10^{-6}$
Фторопласт Ф30П	5	5	10	$9 \cdot 10^{-5}$
Полиэтилен	5	2	3	$1 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3. Значение сил аутогезионного взаимодействия в контактах между частицами порошков SiO₂ и CaCO₃.

φ	f_{c1} , Н·10 ⁻⁵ (без ПАВ)	f_{c2} , Н·10 ⁻⁵ (монослой ПАВ)	f_{c1}/f_{c2}
<i>Порошок SiO₂ ($s = 1 \cdot 10^3$ м²·кг⁻¹), ПАВ — октадециламин</i>			
0.45	6.8	2.61	2.6
0.5	22.5	2.25	10.0
0.536	114.0	2.86	40.0
<i>Порошок CaCO₃ ($s = 3 \cdot 10^3$ м²·кг⁻¹), ПАВ — стеариновая кислота</i>			
0.3	0.645	0.55	1.26
0.35	1.22	0.425	2.88
0.38	1.93	0.48	4.0

Примечание. Удельные поверхности (s) определены методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ)).

слоя ПАВ сила сцепления в контактах между частицами не только резко уменьшается (вследствие их «раздвижки» на двойную толщину углеводородного радикала молекулы ПАВ), но становится практически независимой от предыстории образования структуры высокодисперсного порошка (табл. 3). Соответственно изменяется уровень аутогезионного взаимодействия в контактах между частицами.

Для описания макрореологических и механических свойств высокодисперсных порошков^{62,63} следует использовать характеристики аутогезии, определенные не в статических (как это часто имеет место), а в адекватных динамических условиях.

г. Динамика контактных взаимодействий в трехфазных системах

Формирование трехфазных структур в динамических условиях в процессе их перехода в двухфазные Т–Ж-системы (в частности, в условиях смещения при вибрации) происходит следующим образом.

Вначале разрываются контакты между частицами твердой фазы в порошках,^{62,63} затем жидкая дисперсионная среда проникает в пространство между частицами⁶² и образуются микрогранулы, выступающие в дальнейшем как кинетические единицы. Завершающая стадия этого процесса — объединение («коалесценция») гранул при их столкновениях, сопровождающееся переходом дисперсной системы типа Т–Ж–Г в систему Т–Ж. Рассмотрим кинетику этого процесса.

Структура в порошке при вибрации разрушается, если выполняется следующее условие:

$$a\omega^2 \geq \frac{f_c}{\rho d^3}, \quad (37)$$

где ρ и d — плотность и диаметр частиц соответственно.

Если жидкая среда проникает в виброкипящий слой из частиц порошка и смачивает их поверхность,^{64,65} то образуется капиллярный мениск¹⁵ и формируется структура гранул. Последующее взаимодействие гранул может завершиться их коалесценцией или отскоком.

Можно полагать, что средняя кинетическая энергия, передаваемая при столкновении гранул, составляет

$$\bar{E}_a = D^3 \rho_a \left[(V_a + a\omega \cos \omega t)^2 - V_a^2 \right] \sim D^3 \rho_a (a\omega)^2, \quad (38)$$

где D — диаметр гранул, ρ_a — их плотность, V_a — скорость перемещения гранул до соударения, черта над выражением означает усреднение по времени.

«Коалесценция» гранул происходит, если энергия, определяемая по формуле (38), меньше энергии, необходимой для разрыва мениска, образовавшегося между гранулами. Энергия, необходимая для разрыва контакта между двумя гранулами, связанными капиллярным мениском, равна $D^2 \sigma$, где σ — поверхностное натяжение жидкой фазы. Отсюда можно получить первое условие коалесценции гранул

$$D \leq \frac{\sigma}{\rho_a (a\omega)^2}. \quad (39)$$

Это неравенство определяет условие слипания не слишком больших гранул (или единичных частиц), которые при столкновении можно рассматривать как чисто упругие. С ростом гранул начинают играть существенную роль их реологические свойства. Условие «коалесценции» крупных гранул можно получить, сравнивая время столкновения t упругих шаров диаметром D (см.⁶⁶) и время релаксации напряжений в грануле τ

$$t \sim \frac{D}{C_1^*} \left(\frac{C^*}{V} \right)^{1/5}, \quad (40)$$

$$\tau \sim \frac{\eta_a}{E_a},$$

где

$$C_1^* \equiv \left(\frac{E_a}{\rho_a} \right)^{1/2},$$

V — скорость колебаний, η_a — вязкость гранулы, E_a — модуль упругости гранул.

Отсюда получаем второе условие «коалесценции» гранул

$$D > \eta_a \left(\frac{V}{\rho_a^2 E_a^3} \right)^{1/5}. \quad (41)$$

Сравнивая соотношения (39) и (41) в предположении $V \sim a\omega$, можно записать условие, обеспечивающее протекание процессов объединения частиц в гранулы и последующий их рост

$$a\omega < (C_1^*)^{6/11} (C_2^*)^{5/11}, \quad (42)$$

где

$$C_2^* = \frac{\sigma}{\eta_a}.$$

В упрощенном виде выражение (42) можно записать так:

$$a\omega \leq (C_1^* C_2^*)^{1/2} \equiv \left[\frac{\sigma}{\eta_a} \left(\frac{E_a}{\rho_a} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (43)$$

Условия (37) и (42) определяют интервал значений скорости вибрации, при которых в системе происходит разрушение «старой» структуры Т–Г и образование «новой» структуры Т–Ж:

$$\frac{f_c}{\omega \rho d^3} \leq a\omega \leq \left[\left(\frac{E_a}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma}{\eta_a} \right) \right]^{1/2}. \quad (44)$$

Отсюда, в частности, следует, что данный интервал скоростей $a\omega$ существует лишь при высокочастотной вибрации.

Отметим, что формула (44) была получена в предположении, что структура Т–Г разрушается полностью (до первичных частиц), однако в реальной высокодисперсной системе ($d \sim 1$ мкм) этот процесс редко реализуется. Поэтому в формулы (37), (44) вместо d следует подставить размер образующихся микроагрегатов D , а вместо f_c — силу их сцепления F_c . В этом случае выражение (44) примет вид

$$\frac{F_c}{\omega \rho_a D^3} \leq a\omega \leq \left[\frac{\sigma}{\eta_a} \left(\frac{E_a}{\rho_a} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (45)$$

Отсюда, в частности, следует, что данный интервал скоростей существует при относительно высокой частоте колебаний, значение которой можно определить по формуле

$$\omega \geq \frac{F_c}{\rho_a D^3} \left[\frac{\eta_a}{\sigma} \left(\frac{\rho_a}{E_a} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (46)$$

Рассмотрим в качестве примера модельную систему, состоящую из кварцевого порошка ($d \approx 1$ мкм) и кальцевого бентонита, выполняющего функцию связующего. Сила связи частиц f_c , определенная при $A^* \approx 10^{-20}$ Дж, $h_1 \sim 10^{-8}$ мм, составляет $\approx 10^{-11}$ Н. Полагая, что модуль упругости гранул по порядку величины близок к их прочности, примем $E_a \approx 10^6$ Н·м⁻². Вязкость гранул близка вязкости образуемой ими структуры после «коалесценции» $\eta_a \approx 10^2$ Па·с, $\sigma \approx 0.1$ Н·м⁻¹. Будем считать, что размер неоднородностей в структуре после коалесценции гранул не превышает 30 мкм. По формуле (46) найдем, что минимальная частота вибраций, обеспечивающая получение такой структуры, превы-

шает 100 Гц. Отсюда следует, что допустимое значение скорости колебаний, при котором произойдет переход от системы Т–Ж–Г к системе Т–Ж, составит ~ 1 м·с⁻¹, что соответствует экспериментальным данным.²

Из изложенного выше вытекает ряд важных следствий.

Значения энергии и сил контактных взаимодействий между частицами в динамических условиях существенно (в ряде случаев на порядки величин) отличаются от соответствующих значений, найденных по результатам измерений или расчетов в статических условиях. Степень различия зависит от химической природы и физических свойств дисперсных фаз и интенсивности внешних механических воздействий на дисперсные системы.

Важными факторами, определяющими критические параметры, соответствующие условиям возникновения или разрыва контактов между частицами в жидких средах, являются инерционные эффекты и гидродинамическое сопротивление среды,⁶⁶ а также форма частиц и лиофобно-лиофильная мозаичность их поверхности.

В динамических условиях существенную роль в достижении динамической агрегативной устойчивости дисперсий приобретают структурно-механический барьер (по Ребиндеру), образуемый адсорбционными слоями ПАВ на поверхности частиц, и свойства этих слоев. Аналогичную функцию могут выполнять и мицеллы в растворах ПАВ.⁶⁷

В случае высокодисперсных порошков энергия и сила межчастичных взаимодействий существенно зависят от интенсивности внешних воздействий.

Динамика контактных взаимодействий в трехфазных дисперсных системах определяется сочетанием сложных процессов возникновения и разрыва коагуляционных и непосредственных точечных контактов между частицами, капиллярных менисков между агрегатами и их структурно-механическими свойствами.

Вместе с тем кинетика процесса структурообразования в динамических условиях и свойства образующихся структур также зависят от интенсивности внешних воздействий, в частности от частоты и амплитуды осцилляций.

3. Динамическое состояние двухфазных дисперсных систем типа твердая фаза – жидкая среда в условиях непрерывного сдвига

Наиболее распространенный метод описания свойств структурированных дисперсных систем типа Т–Ж в условиях их непрерывной сдвиговой деформации состоит в построении полной реологической кривой течения.^{68–73} Такие кривые характеризуют зависимость эффективной сдвиговой вязкости η_{ef} от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ или напряжения сдвига P при соблюдении обязательного условия изотропности разрушения[†] структуры, находящейся в зазоре между поверхностями коаксиальных цилиндров или в измерительной ячейке ротационных вискозиметров. Предполагается, что сдвиг с заданной скоростью распространяется на весь зазор (или на всю ячейку),^{69, 74} чем и определяется изотропный характер разрушения структуры.

Впервые полная кривая течения структурированных дисперсий с перепадом вязкости $\eta_{ef} = f(\dot{\epsilon}, P)$ до 8–10 порядков в предположении выполнения указанных условий, т.е. при осуществлении чистого однородного сдвига (по Ребиндеру), была приведена в работе⁷⁵. В этой же работе были введены понятия о наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры (η_0), соответствующей верхнему плато на кривой течения, и о наименьшей ньютоновской вязкости предельно разрушенной структуры (η_{min} или η_{∞}).

[†] Имеется в виду одинаковая степень разрушения структуры в объеме рассматриваемой дисперсной системы.

Предполагалось, что каждому уровню измеряемой величины эффективной вязкости соответствует свой равновесный уровень изотропного разрушения структуры, для которого характерно определенное отношение числа разорванных и действующих коагуляционных контактов между частицами дисперсных фаз.

Следовательно, минимальный уровень наименьшей ньютоновской вязкости и, соответственно, максимальной текучести должен отвечать предельному изотропному динамическому состоянию. Такая трактовка механизма течения структурированных дисперсий в условиях непрерывного сдвига нашла отражение в исследованиях реологических свойств разнообразных дисперсных систем.^{68, 69, 71, 74} Развитие этих представлений осуществлялось в основном за счет разработки идеи об агрегатном (кластерном) механизме распада структуры с достижением полного дезагрегирования в области $\eta_{\text{ef}} = \eta_{\text{min}}$,^{76–81} а также за счет введения поправки Кригера (d^3/kT),⁸² учитывающей вклад броуновского движения. Такой вклад существен для дисперсий, содержащих частицы с характерным размером $\ll 1$ мкм (рис. 6).

В соответствии с этими представлениями механизм течения структурированных дисперсий как последовательный распад структуры под действием возрастающей скорости сдвига $0 < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{\infty}$ (или напряжения сдвига P) следующий: происходит разрыв связей с практически их полным восстановлением в потоке ($\eta_{\text{ef}} \approx \eta_0$ при $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$), далее структура распадается вначале на суперагрегаты, затем на агрегаты, при этом возможно образование за счет инерционной коагуляции (в области $\eta_{\infty} < \eta_{\text{ef}} < \eta_0$ и $0 < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{\infty}$) новых агрегатов, и, наконец, в области $\eta_{\text{ef}} \approx \eta_{\text{min}}$ при $\dot{\epsilon} \geq \dot{\epsilon}_{\infty}$ имеет место полное дезагрегирование.

Известные теории течения, учитывающие описанный механизм, можно условно разделить на две группы.^{30, 76} Теории первой группы базируются на концепции «среднего поля»,^{77, 78} предполагающей, что частицы, объединяемые в малодеформируемые сферические агрегаты, находятся в однородной среде с вязкостью η_i . Эти теории применимы в основном к мало и умеренно концентрированным структурированным дисперсиям.

Эффективная вязкость тиксотропных систем может быть оценена по формуле^{9, 30}

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} = 1 + \frac{1}{\eta_{\text{ef}}/\eta_2 + (\dot{\epsilon}\tau)^n}, \quad (47)$$

где $\eta_1 \equiv \eta_{\text{ef}}(\dot{\epsilon} \rightarrow 0)$, τ — время релаксации доминирующего процесса взаимодействия частиц за счет поверхностных сил

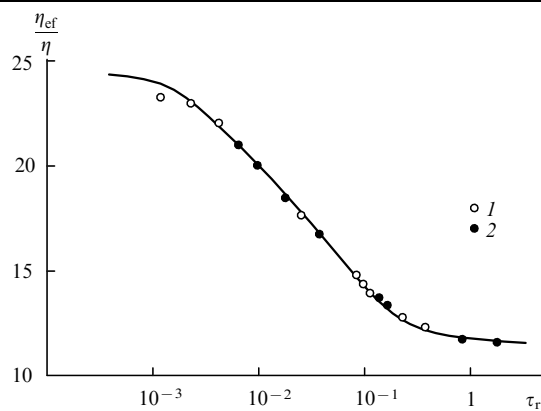


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости от приведенного эффективного напряжения сдвига τ_r для суспензии частиц полистирола с учетом поправки Кригера.⁸²

1 — в бензиловом спирте; 2 — в крезоле.

$$\tau = \frac{\eta_1 d^2}{f_c},$$

показатель степени n зависит от типа модели структуры (для слабо агрегированной системы $n \sim 1/2$).

Результаты расчетов по формуле (47) и аналогичным ей формулам^{71, 83–86} хорошо сходятся с экспериментальными данными для монодисперсных суспензий со сферическими частицами, если их концентрация (ϕ) меньше 60% (это значение соответствует случайной кубической упаковке ϕ_c). Для дисперсий с $\phi \sim \phi_c$ и $\phi > \phi_c$ имеют место существенные отклонения расчетных данных от экспериментальных, которые возрастают при $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$, т.е. по мере приближения к уровню вязкости, соответствующему наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры (по Ребиндеру).

Для структурированных дисперсий этот уровень вязкости $\eta_{\text{ef}} \sim \eta_0$ хорошо описывается в широком интервале концентраций ($\phi < \phi_c$), исходя из представлений о квазикристаллическом характере структуры в предположении ее непрерывности.^{87–89} В общем виде этот уровень вязкости определяется формулой⁸⁷

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} \sim C_1 \exp \left[\frac{h}{d} \left(\frac{\tau_B}{\tau_{fc}} - \frac{\tau_B P}{\eta_1} \right) \right], \quad (48)$$

где

$$C_1 \equiv \lambda \left(\frac{d\tau_1}{h\tau_{fc}} \right)^{1/2},$$

$$\lambda \equiv \left\{ 1 + \left[\frac{d}{h} \left(\frac{\eta_0}{\tau_i} \right)^2 \frac{\tau_{fc}}{\tau_i} \right]^2 \right\}^{1/2} - \frac{d}{h} \left(\frac{\eta_0}{\tau_i} \right)^2 \frac{\tau_{fc}}{\tau_i}. \quad (48a)$$

Значения τ_B , τ_{fc} и τ_i — характерные времена микропроцессов (см. выше), h — расстояние между поверхностями частиц в квазирешетке, $\eta_1 = \eta$ при $\phi = 0$.

В случае $h = d$ эта формула переходит в выражение, приведенное в работах^{88, 89}. Если в области $\eta_{\text{ef}} \sim \eta_0$ общая формула (48) и ее частные аналоги (см.^{87, 89}) удовлетворительно описывают зависимость $\eta_{\text{ef}}(\dot{\epsilon})$ при $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$ независимо от концентрации, то с ростом $\dot{\epsilon} > 0$ отклонение теоретической кривой, описываемой формулой (47), от экспериментальных данных будет тем больше, чем выше ϕ . По мере роста $\dot{\epsilon}$ и ϕ отношение $\Delta\eta_{\text{ef}}/\Delta\dot{\epsilon}$ резко увеличивается. Данное обстоятельство учтено теорией, развитой в работах^{30, 62}. Согласно этой теории эффективная вязкость зависит от скорости следующим образом:

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} \sim \frac{1}{(\tau\dot{\epsilon})^n}. \quad (49)$$

Эта формула удовлетворительно описывает все этапы разрушения агрегированной суспензии по мере роста $\dot{\epsilon}$ (или P), что подтверждено при сравнении расчетных и экспериментальных данных для дисперсий, образованных монодисперсными частицами полиметилметакрилата в декалине, стабилизированными монослоем дигидроксистеариновой кислоты (рис. 7, кривая 1). Каждому этапу разрушения структуры соответствует преобладающее характерное время микропроцесса τ и соответствующее ему значение числа Дебори^{30, 62, 76}

$$D^* = \dot{\epsilon}\tau.$$

Для области *A* на рис. 7 (кривая 1)

$$\eta_{\text{ef}} \sim \eta_0, \quad \dot{\epsilon} < \frac{1}{\tau_{\mu} \exp(-\tau_B/\tau_{\mu})}, \quad D^* \sim \dot{\epsilon}\tau_B, \quad \dot{\epsilon}\tau_{\mu}.$$

Для области *B*, соответствующей распаду структуры на суперагрегаты,

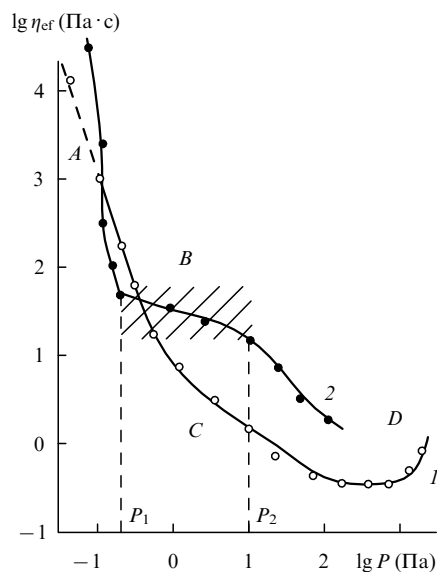


Рис. 7. Полная кривая течения суспензии полиметилметакрилата в декалине.⁶⁸

Сплошная кривая — расчет по формуле (49), точки — экспериментальные значения; концентрация суспензии, %: 1 — 59.5, 2 — 60.1; заштрихована область кривой течения, соответствующая появлению строго не воспроизводимого плато.

$$\eta_{\text{ef}} < \eta_0, \quad \frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} \sim \frac{1}{(\dot{\epsilon}\tau_B)^{3/5}}; \quad \frac{1}{\tau_\mu} \ll \dot{\epsilon} \ll \frac{1}{\tau_B}; \quad D^* \sim \dot{\epsilon}\tau_B, \quad D^* = \dot{\epsilon}\tau_{\text{fc}}.$$

Для области C, отражающей распад супергагратов на агрегаты,

$$\eta_{\text{ef}} \ll \eta_0, \quad \frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} \sim \frac{1}{(\dot{\epsilon}\tau_B)^{1/2}}; \quad \frac{1}{\tau} \ll \dot{\epsilon} \ll \frac{1}{\tau_\mu}, \quad D^* = \dot{\epsilon}\tau_\mu.$$

Для области D, соответствующей полной дезагрегации,

$$\eta_{\text{ef}} \sim \eta_1 \left(\frac{1}{\tau_B}, \frac{1}{\tau_\mu} \ll \dot{\epsilon} \ll \frac{1}{\tau_1} \right); \quad D^* \sim \dot{\epsilon}\tau_1.$$

И, наконец, при переходе в дилатантную область, сопровождающемся продавливанием адсорбционного слоя,

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_1} \sim \dot{\epsilon}\tau_i, \quad \dot{\epsilon} \gg \frac{1}{\tau_i}, \quad P > \frac{r^* h_i}{d^2} P_L,$$

где r^* — локальный радиус кривизны в зоне контакта частиц диаметром d , h_i — толщина адсорбционного слоя на их поверхности, P_L — прочность адсорбционного слоя.

Таким образом, для лиофильных дисперсных систем, образованных монодисперсными сферическими частицами, с концентрацией $\varphi < \varphi_c$ процесс разрушения коагуляционной структуры носит изотропный характер; при $\dot{\epsilon} \sim \dot{\epsilon}_\infty$ достигается полное дезагрегирование и соответствующее ему предельное изотропное динамическое состояние с максимальной текучестью.

При создании регулируемого изотропного динамического состояния в рассматриваемых дисперсиях за счет непрерывного сдвигового деформирования следует иметь в виду полную обратимость кривых течения. Обратимость подтверждена совпадением уровней эффективной вязкости и соответствующей ей степени изотропного разрушения структуры в зависимости от величин $\dot{\epsilon}$ и P во всем реализуемом при реологических измерениях диапазоне их изменения независимо от того, достигаются ли эти уровни по мере увеличения

$\dot{\epsilon}$ и P или же по мере их уменьшения (т.е. при движении «сверху вниз» или «снизу вверх»). Это и означает, что реологические кривые течения, полученные при соблюдении условия чистого однородного сдвига, полностью обратимы.

Однако по мере увеличения $\varphi > \varphi_c$ (т.е. при $\varphi > 60\%$) при попытке построить кривые течения для тех же систем с соблюдением всех указанных выше условий и соответственно применить к их теоретическому описанию формулу (49) обнаружились как значительные различия между расчетными и экспериментальными данными, так и плохая воспроизводимость кривых течения при «движении сверху вниз» и «снизу вверх» (см. рис. 7, кривая 2). Степень этих отклонений, выражающаяся в появлении плато на кривой течения $\eta_{\text{ef}} = f(P)$, возрастает по мере роста φ в области $\varphi > \varphi_c$.^{89, 90}

Такие плато на кривых течения обнаружены, в частности, в работах^{71, 90}. Однако причины их появления были приняты за артефакт,⁹¹ либо их вообще не обсуждали. Отсутствие воспроизводимости кривых течения в области плато однозначно свидетельствует о нарушении изотропного характера течения дисперсии в этой области.

Вместе с тем анализ теоретических зависимостей прочности дисперсной структуры от ее пористости (см. рис. 2),^{23, 24} а также экспериментальные данные,^{92, 93} отражающие зависимости относительной вязкости от эффективной концентрации дисперсной фазы для монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата в декалине (рис. 8), показывают, что область $\varphi = \varphi_c \approx 60\%$ соответствует началу резкого роста прочности и вязкости по мере увеличения φ . Именно этой границе отвечает появление признаков неоднородности структуры.

Аналогичное явление, связанное с переходом в область $\varphi \geq \varphi_c$, обнаружено авторами работы⁹⁴. Аномалия процесса течения, характеризующая резким скачком (спадом) напряжения сдвига P при достижении его критического значения по мере роста $\dot{\epsilon}$, и неоднозначная зависимость вязкости от напряжения сдвига в этой работе, по-видимому, впервые трактовались как следствие возникновения локального разрыва сплошности.

Подробно это явление, его возможные варианты и причины проявления как в строго охарактеризованных дисперсных системах, так и в системах, образованных полидисперсными (в ряде случаев анизометричными) частицами дисперсных фаз в жидких средах, были проанализированы в работах^{2, 76}.

В пользу трактовки, основанной на предположении о разрыве сплошности, возникающем в области $\varphi > \varphi_c$, указывают и результаты исследований дисперсий, образованных

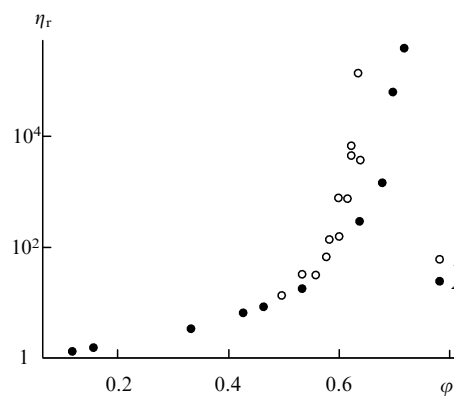


Рис. 8. Зависимость относительной вязкости η_r от концентрации дисперсной фазы (монодисперсные частицы диаметром 129 (1) и 84 нм (2) полиметилметакрилата в декалине).⁶⁹

монодисперсными сферическими частицами с лиофильной поверхностью (см., например, работы^{90,91,95}).

Теоретическое описание этого явления^{30,62,68} основано на сравнении трех времен релаксации процессов, в совокупности определяющих условие разрыва сплошности: τ_1 — времени высвобождения упругой энергии при деформации; τ_2 — времени образования новой поверхности в результате развития макроскопической «трещины», т.е. зоны скольжения с неоднородной структурой; τ_3 — времени переноса вещества в зону разрыва в результате дрейфа вакансий, т.е. времени возможного «залечивания» структуры в процессе сдвиговой деформации.

Разрыв структуры имеет место, если выполняется неравенство

$$\frac{1}{\tau_1} \gg \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3}. \quad (50)$$

Разрыв сплошности может происходить в широком интервале, ограниченном начальным (P_1) и конечным (P_2) напряжениями сдвига

$$P_1 \sim P_c \left(\frac{d}{\varepsilon_i} \right)^{1/2},$$

$$P_2 \sim P_c - \frac{d\eta}{h\tau_B} \ln \frac{d}{\lambda h}, \quad (51)$$

где P_c — предел текучести дисперсной системы, ε_i — размер неоднородности структуры, λ — параметр, определяемый из формулы (48а), h — среднее расстояние между частицами в структуре.

Сравнение известных экспериментальных^{90,91} и расчетных^{30,90,91} данных показало, что именно при переходе от $\varphi = 59-60\%$ к более высоким значениям концентрации обнаруживаются существенные изменения в механизме течения дисперсий. Пороговая концентрация соответствует случайной кубической упаковке,^{27,28} при которой течение дисперсии, состоящей из монодисперсных сферических частиц, при соблюдении условий чистого однородного сдвига носит изотропный характер. Но при превышении этой концентрации внутри дисперсии со случайной кубической упаковкой начинают возникать островки — элементы с более плотной гексагональной упаковкой. По мере роста φ в области $\varphi > 60\%$ концентрация таких островков увеличивается, что эквивалентно появлению и увеличению числа элементов неоднородностей структуры. Их коалесценция при достижении некоторой критической концентрации в процессе деформации приводит к формированию макрон неоднородностей. Вероятно, скачком концентрации вблизи границ макрон неоднородностей обусловлено появление при сдвиге в диапазоне $P_1 \leq P_i \leq P_2$ локальных зон скольжения, эквивалентных разрыву сплошности. Чем выше концентрация дисперсной фазы в дисперсионной среде в области $\varphi > \varphi_c$, тем более вероятен подобный механизм течения.

Данный механизм образования и развития разрыва сплошности подтвержден в компьютерном эксперименте при моделировании поведения при сдвиге ансамбля монодисперсных сферических частиц, находящихся в ньютоновской жидкости (рис. 9).

Можно полагать, что для реальных дисперсных систем, содержащих полидисперсные и анизометричные частицы, такой механизм течения еще более вероятен, так как больше возможностей для локального увеличения концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде, особенно при переходе в область $\varphi > \varphi_c$. Это показал анализ полной реологической кривой течения водных дисперсий бентонита при концентрации $\varphi = 20\%$ (что для данной системы превышает φ_c).

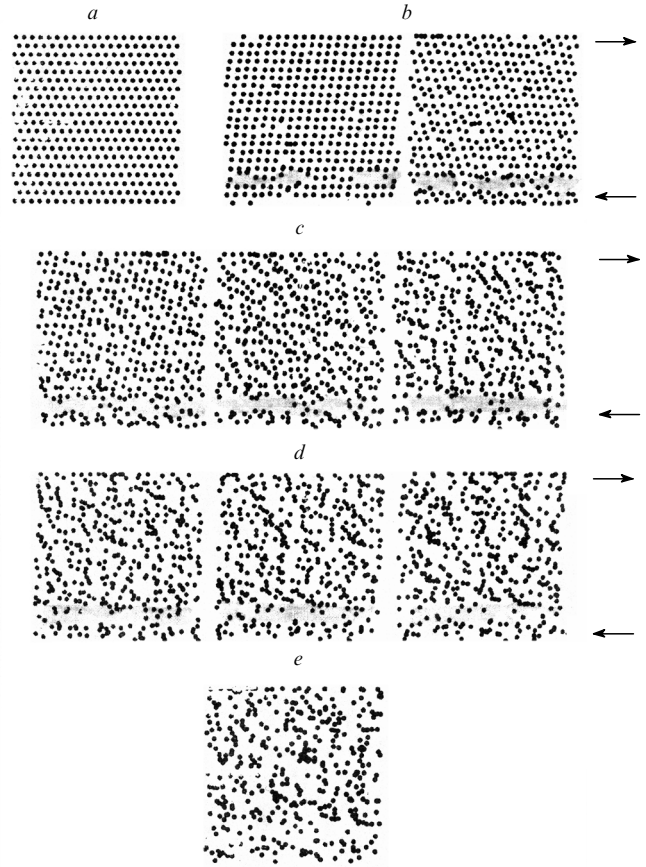


Рис. 9. Результаты компьютерного моделирования процесса течения суспензий монодисперсных частиц кварца диаметром 1 мкм в воде с возникновением разрыва сплошности⁹⁶ в статических условиях (а) и в условиях непрерывного сдвига с разной скоростью (b–e). $\dot{\varepsilon}$, с⁻¹: b — 10^{-1} , c — 50, d — 100, e — 150.

S-Образная кривая течения, представленная на рис. 10,а, иллюстрирующая неоднозначную зависимость вязкости η_{ef} от напряжения сдвига P , характерна для структурированных дисперсий, деформация которых сопровождается разрывом сплошности.⁷⁶

Гипотезу о разрыве сплошности подтверждают микрофотографии, снятые в процессе деформации этих дисперсий (рис. 10,а,б справа). Видно, что внутри деформируемой структуры ($\varphi > \varphi_c$) в процессе сдвига развивается разрыв сплошности. Его появление и последующее развитие по мере действия сдвиговой деформации исключает распространение сдвига в объеме структуры за пределами зоны разрыва.

Все последующие измерения при возрастающей скорости сдвига приводят к полному нарушению изотропности разрушения структуры, искажению данных измерений, а значит, и к невозможности построения кривой течения в условиях непрерывного сдвига. Это подтверждается и полным отсутствием воспроизводимости кривых течения, построенных при движении «сверху вниз» и «снизу вверх».

Измеряемое напряжение сдвига по существу описывает лишь процессы трения между слоями, ограниченными зоной разрыва, и возможного частичного разрушения структуры в областях, непосредственно примыкающих к поверхностям разрыва.

Вместе с тем с учетом обоснованных выше представлений можно было бы предположить, что при снижении концентрации дисперсной фазы и переходе в область $\varphi < \varphi_c$ должен

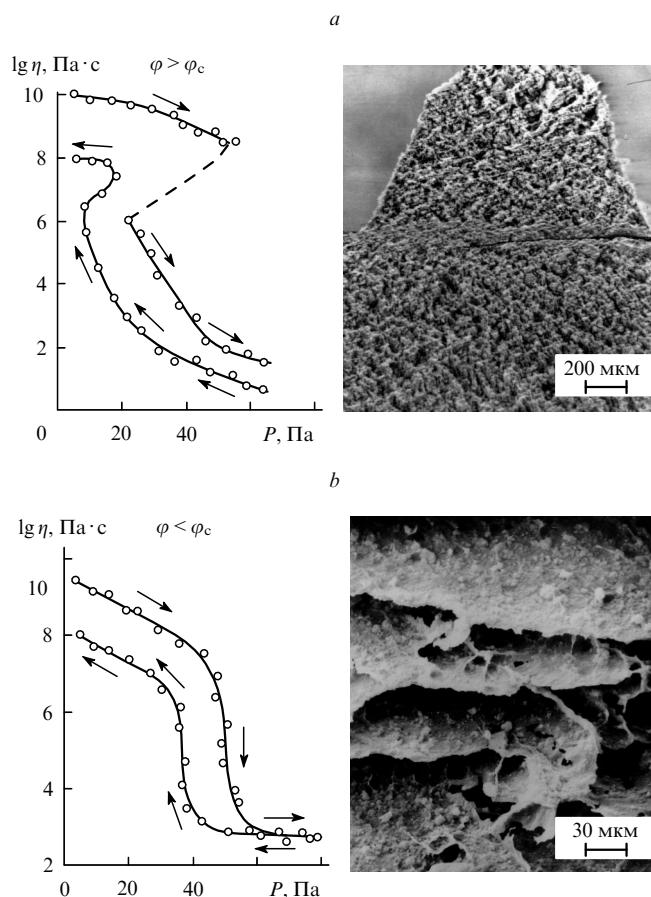


Рис. 10. Полные реологические кривые течения для водных дисперсий кальциевого бентонита ($S_{БЭТ} = 70 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).^{68, 76}
 а — для системы с $\varphi = 20\%$ ($\varphi > \varphi_c$); б — для системы с $\varphi = 11\%$ ($\varphi < \varphi_c$). Сплошные линии — измерение при возрастающих, пунктир — при уменьшающихся напряжениях сдвига; микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа по специально разработанной методике.^{62, 95}

реализовываться объемный характер разрушения структуры без разрывов сплошности. В пользу такого предположения свидетельствует форма кривой течения дисперсии при $\varphi = 11\%$, отражающая однозначную зависимость η_{ef} от P (рис. 10, б). Однако микрофотографии структуры (рис. 10, б, справа) указывают на прямо противоположное явление: возникновение даже не одного (как при $\varphi > \varphi_c$), а множества разрывов сплошности с образованием разделенных дисперсионной средой периодически повторяющихся плотных структурированных слоев, ориентированных в направлении сдвига. Характерно, что концентрация дисперсной фазы внутри таких слоев достигает 60%, т.е. в несколько раз превосходит среднюю по объему до начала деформации (11%). Соответственно, во много раз должна возрасть прочность и вязкость структуры (см. формулы (19), (20), а также рис. 2 и 8). В экспериментах были воспроизведены кривые течения на тех же составах, что и в работах^{1, 75}.

Возможный механизм столь резкого уплотнения структуры в твердообразных слоях связан с эффектом инерционной коагуляции анизометричных частиц, вероятность которой возрастает по мере увеличения скорости перемещения слоев друг относительно друга (см. формулы (28)–(32)).

Выше отмечено, что критическая скорость инерционной коагуляции для анизометричных частиц может быть во много раз меньше, чем для сферических частиц. Этому

способствует и учтенный в работе¹² эффект проскальзывания жидкости относительно поверхности частиц.⁴⁸

Таким образом, в результате инерционной коагуляции могут возникать столь прочные структуры, что их разрушение не может быть осуществлено даже при высоких скоростях сдвига, соответствующих $\dot{\epsilon}_\infty$. Этому в еще большей степени способствует наличие на поверхности частиц лиофобных участков с малым радиусом кривизны, по которым существенно облегчается избирательная инерционная коагуляция с фиксацией частиц в положении ближней потенциальной ямы.⁵⁰

Следовательно, общепринятые представления о достижении при $\dot{\epsilon} \rightarrow \dot{\epsilon}_\infty$ наименьшего уровня вязкости «предельно разрушенной структуры» $\eta_{ef} \approx \eta_{min}$ (см.^{1, 75, 97}) могут быть отнесены не к структуре в целом, а лишь к малоцентрированным (по существу бесструктурным) слоям, ориентированным в направлении сдвига. Более того, можно полагать, что именно в области кривой течения, соответствующей $\eta_{ef} \approx \eta_{min}$, могут формироваться высоковязкие и плотные, а потому особо прочные структуры, что особенно характерно для систем, содержащих анизометричные частицы.

Периодически повторяющаяся слоистость структуры (по изменению плотности) обнаруживается и в процессе седиментации в высокодисперсных системах, образуемых частицами, поверхность которых характеризуется лиофобно-лиофильной мозаичностью (рис. 11). Это было показано^{62, 98} с помощью метода аннигиляционного гамма-зонда. По-видимому, в соответствии с этим механизмом образуются слоистые осадочные породы; им обусловлены такие природные явления как оползни и срывы донных отложений в реках, озерах и т.п.

В динамических условиях формированию слоистых структур способствует возможное изменение скорости седиментации V_1 , скорости роста плотности осадка (V_s) в зависимости от изменения скорости сдвига в потоке, а значит и от эффективной вязкости.

Перепады скоростей сдвига $\Delta \dot{\epsilon}$, характерные как для природных явлений, так и для ряда промышленных процессов (химической технологии и трубопроводного транспорта) с участием структурированных дисперсий, неизбежно приводят к изменению V_1 , V_s и к колебаниям плотности осадков $\Delta \rho$. При теоретическом описании⁹ эта зависимость установлена, исходя из представлений об агрегатном механизме разруше-

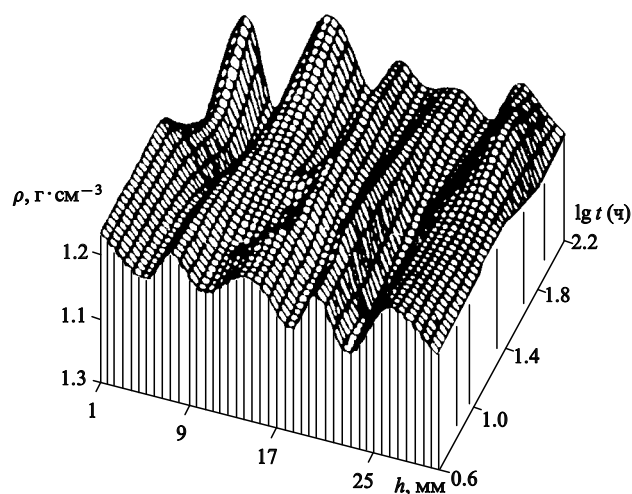


Рис. 11. Периодические слои с различной плотностью, формирующиеся в процессе седиментации в водной суспензии технического углерода ($d = 42 \text{ нм}$, $\varphi = 28\%$).⁹⁸

ния коагуляционной структуры при сдвиге и зависимости размера D и плотности агрегатов ρ_a от $\dot{\epsilon}$. Она выражается формулой

$$V_1 = \frac{(1 - \varphi_{\max}) D^2 g \Delta \gamma_1}{12 \lambda z \eta_1 \varphi_{\text{ext}}} \left(\frac{\eta_1 \varphi_{\text{ext}} \dot{\epsilon}}{2.7 P_m} \right)^{1/2}, \quad (52)$$

где $\varphi_{\max}$ — максимальная концентрация дисперсии в осадке, η_1 — вязкость дисперсии в межагрегатном пространстве, φ_{ext} — концентрация дисперсной фазы в межагрегатном пространстве, $\Delta \gamma_1$ — разность средних плотностей агрегатов и суспензии между ними, λ — безразмерный параметр, P_m — прочность структуры агрегата

$$P_m = z_1 \frac{4f_c}{nd^2},$$

z_1 — число связей на одну частицу на поверхности агрегата, n — число частиц в агрегате.

Согласно уравнению (52) величина V_1 пропорциональна $(\dot{\epsilon})^{1/2}$, скорость же роста осадка связана с V_1 простым соотношением

$$V_s = V_1 \varphi_{\max}.$$

Отсюда следует, что любое изменение $\dot{\epsilon}$ приводит к изменению скоростей этих процессов, а так как $\Delta \gamma_1$ также изменяется в зависимости от V_1 , то и вероятность формирования слоистых осадков возрастает по мере роста $\Delta \dot{\epsilon}$ и частоты его изменения. Сказанное иллюстрирует рис. 12, на котором представлена зависимость V_1 от $\dot{\epsilon}$ и соответствующее изменение η_{ef} на примере концентрированной водоугольной суспензии.

Аналогичный результат для суспензий монодисперсных сфер был получен в работе⁹⁸, а эффект расслоения дисперсий отмечен в исследованиях^{99, 100}.

Таким образом, появление макронеоднородности структуры в динамических условиях (в том числе разрывов сплошности, по которым реализуется сдвиг в структурированных дисперсных системах) обусловлено достижением и превышением критической концентрации не только дисперсной фазы в дисперсионной среде φ_c , но и в более общем случае критической концентрации элементов микронеоднородностей в объеме структуры. Это означает, что в дисперсных системах, образованных анизометричными частицами с лиофобно-лиофильной мозаичностью поверхности, разрывы сплошности могут проявляться при концентрации $\varphi < \varphi_c$ (см. рис. 10, б).

Следствием этого является невозможность реализации в условиях деформации сдвига предельного изотропного динамического состояния и соответствующего ему условия истинного предельного разрушения структуры, т.е. достижения по объему деформируемой системы η_{ef} (при $\dot{\epsilon} \rightarrow \dot{\epsilon}_{\infty}$) = $\eta_{\min}$.

Рассмотрим механизм разрушения структуры дисперсных систем с $\varphi < \varphi_c$. Проанализируем данные, полученные для модельной системы дисперсии сферических частиц из полистирола $d = 70$ нм в желатиновом геле в присутствии стабилизаторов (добавки электролита NaCl и анионного ПАВ — алифатического спирта (рис. 13)).

При разрушении коагуляционной структуры в условиях сдвига происходит ее распад на агрегаты, возникающие при достижении по мере роста напряжения сдвига предела текучести системы P_c .² Характерный размер агрегатов в этой области может быть рассчитан с помощью соотношения⁶⁸

$$D_a = \left(\frac{\alpha A^* z r^2}{16 P_c h^2 \varphi} \right)^{1/3}, \quad (53)$$

где $A^* \approx 7 \cdot 10^{-20}$ Дж; h изменялась от 60 до 100 нм, $r = 35$ нм, $z = 3$. Рассчитанные значения D_a менялись в зави-

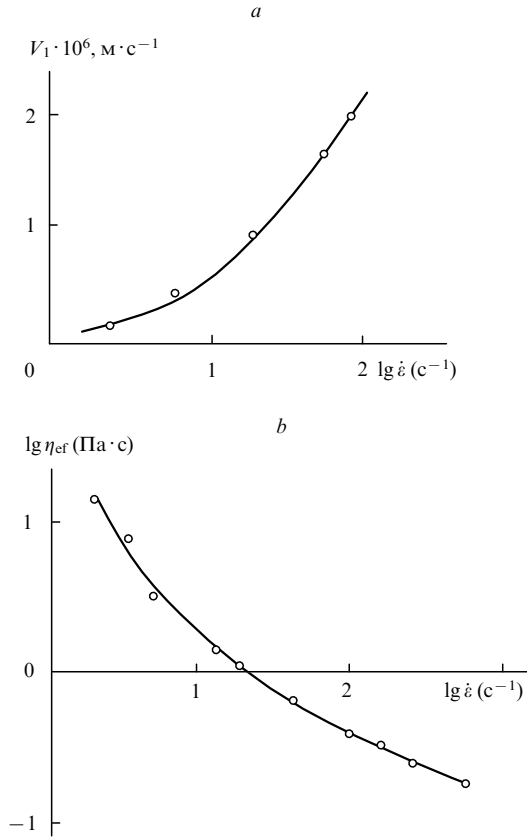


Рис. 12. Зависимость скорости седиментации (а) и эффективной вязкости (б) от скорости сдвига для водоугольной суспензии ($\varphi_m \approx 60\%$).⁶⁸

симости от температуры системы в пределах от 300 до 1000 нм. Измерения реологических свойств этих дисперсий показали, что даже в области весьма высоких скоростей сдвига, достигающих $\dot{\epsilon} \approx 1300$ с⁻¹, уровень $\eta_{\text{ef}} \approx \eta_{\min}$ более

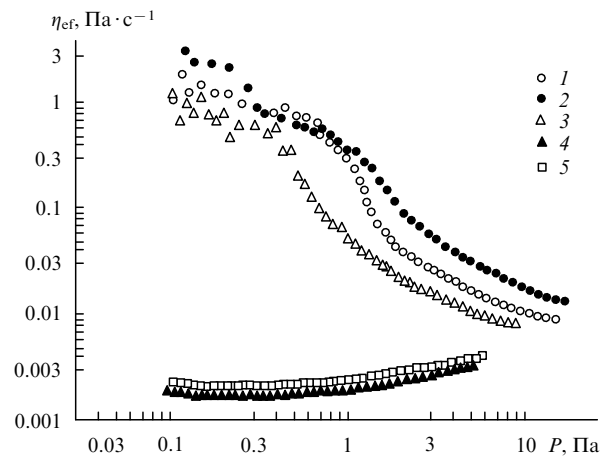


Рис. 13. Полные кривые течения суспензии частиц полистирола в желатиновом геле ($\varphi = 4.8\%$).¹⁰¹ 1 — суспензия частиц без добавок; 2 — с добавкой NaCl (0.02%); 3 — с добавкой алифатического спирта (0.1%); 4 — жидкая дисперсионная среда; 5 — теоретическая кривая при условии полного дезагрегирования.

чем в 30 раз превышает найденный из условия полного разрушения структуры для $\varphi = 4.8\%$ по формуле Бэтчелора¹⁰²

$$\eta_{\text{ef}} \approx \eta_1(1 + 2.54 + 6.25\varphi^2),$$

где η_1 — вязкость дисперсионной среды. Это означает, что в области $\eta_{\text{ef}} \approx \eta_{\text{min}}$ кинетическими единицами течения являются не отдельные частицы, а агрегаты из частиц, эффективная концентрация которых составляет 35–60%, т.е. примерно на порядок выше заданной концентрации частиц полистирола.

Еще более убедительным доказательством описанного выше механизма разрушения структуры служат результаты анализа структурно-реологических свойств малоконцентрированной дисперсии, образованной монодисперсными сферическими наночастицами SiO_2 ($d = 14$ нм) в сложном эфире.¹⁰³

В результате лиофобных взаимодействий в этой дисперсии формируется фрактальная структура, образованная агрегатами из частиц. Полная кривая течения (рис. 14) имеет два четко выраженных уровня ньютоновской вязкости: наибольшей $\eta_0 \approx 10^8$ Па·с и наименьшей $\eta_{\text{min}} \approx 10^{-1}$ Па·с. Таким образом, перепад эффективной вязкости составляет 9 порядков. Учитывая, что уровень, достигаемый при $P = 10$ Па, сохраняется практически постоянным с увеличением P до 100 Па, можно предположить, что он действительно должен соответствовать наименьшей вязкости предельно разрушенной структуры.¹

Проверка обоснованности этого предположения существенно облегчается тем, что дисперсная фаза представлена монодисперсными сферическими частицами, а ее объемное содержание в дисперсионной среде $< 3\%$. Учитывая это для описания области $\eta \approx \eta_1(1 + 2.5\varphi)$, можно использовать уравнение Эйнштейна (см.^{104, 105}) при условии достижения полного дезагрегирования дисперсии в этой области.

Однако сравнение значений η и η_{ef} показало, что последние больше в десятки раз. Следовательно, экспериментально найденные величины η_{ef} не отвечают условию истинного предельного разрушения структуры. Уровню экспериментальных значений η_{ef} соответствует объемное загущение дисперсионной среды сохраняющимися в области $\eta_{\text{ef}} \approx \eta_{\text{min}}$ кинетическими структурными элементами ($\varphi_{\text{ef}} \gg 3\%$). Поэтому для оценки реальной объемной концентрации этих элементов уравнение Эйнштейна неприменимо и следует использовать формулы Пателя и Рассела⁷⁸ или Франкеля и Аквивоса^{86, 106}, согласно которым φ_{ef} агрегатов составляет $\sim 49\%$. Используя уравнение (53), можно определить и их первоначальный размер в области напряжения сдвига $P = P_c = 10$ Па, соответствующего началу резкого снижения эффективной вязкости. Расчетное значение по формуле (53)

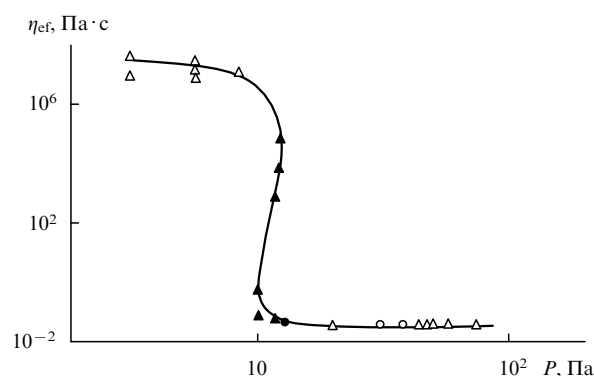


Рис. 14. Полная кривая течения суспензии SiO_2 ($d = 14$ нм) в сложном эфире ($\varphi_{\text{ef}} = 2.5\%$).¹⁰³ Различные точки отвечают разной геометрии измерительной ячейки.

составило 1500 нм, что подтверждено непосредственными измерениями среднего размера агрегатов методом нейтронной дифрактометрии ($D_a \approx 1560$ нм).⁶⁸

В развитие изложенных в работе¹⁰⁷ представлений было показано, что процесс течения таких коллоидно-дисперсных систем в виде фрактальных гелей, подобных описанным выше, можно рассматривать как течение системы, состоящей из «твердообразных» и «жидкоподобных» компонентов, вязкость которых отличается на много порядков (соответственно $\eta_{\text{ef}1} \sim 10^8$ Па·с, $\eta_{\text{ef}2} \sim 10^{-1}$ Па·с), а соответствующие им времена релаксации составляют $\tau_1 \sim 10^5$ с, $\tau_2 \sim 10^{-4}$ с.

Отметим, что в работе¹⁰⁷ течение с образованием чередующихся «твердообразных» и «жидкоподобных» квазифаз, образующих слои, ориентированные по направлению сдвига, трактуется с позиций термодинамики неравновесных процессов как наиболее вероятный процесс.

Вместе с тем результаты компьютерного моделирования эволюции структуры агрегированных дисперсных систем при возрастающей скорости сдвига (рис. 15) также указывают на формирование при деформации на фоне разрушения

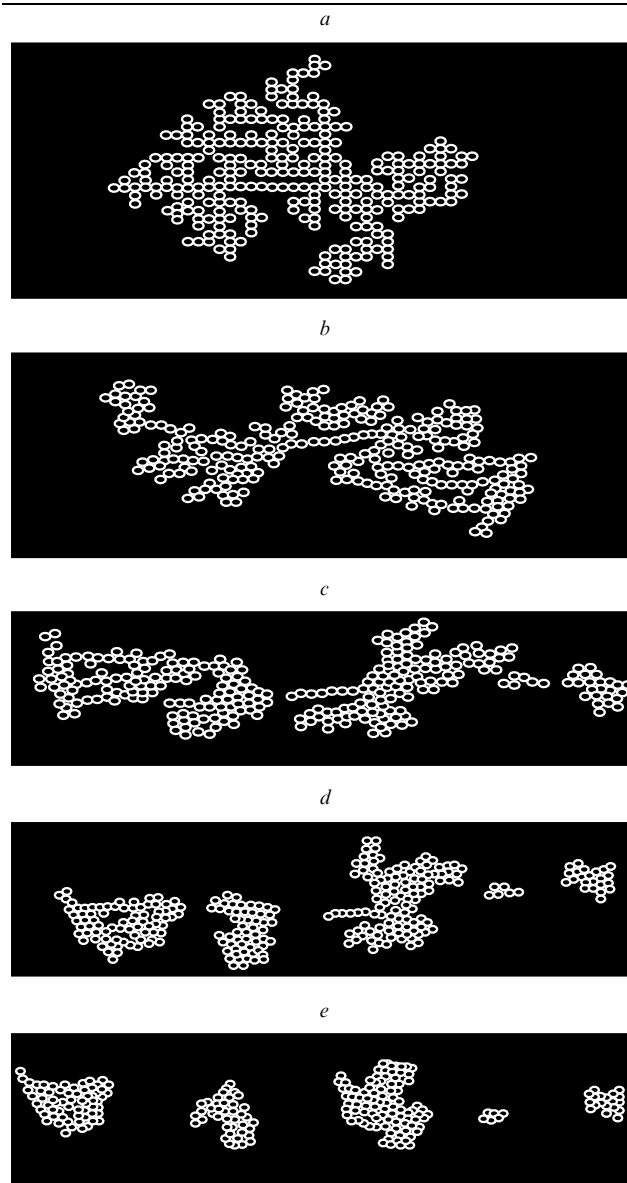


Рис. 15. Эволюция суперагрегата в процессе сдвиговой деформации (компьютерный эксперимент).⁶⁸ $\dot{\epsilon}$, с^{-1} : a — 0, b — 0.3, c — 1, d — 10, e — 50.

суперагрегата возрастающих по плотности и, соответственно по прочности и вязкости, агрегатов меньших размеров. Этот эффект вытекает из теории разрушения агрегированных дисперсий в условиях сдвиговой деформации. Радиус агрегата R_a связан с радиусом частицы соотношением^{19, 30, 62}

$$\frac{R_a}{r} \sim n^{1/f}, \quad (54)$$

где n — число частиц, входящих в агрегат, f — его фрактальная размерность. Тогда с ростом скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ также растет концентрация частиц в агрегате ϕ_{int}

$$\frac{\phi_{\text{int}}}{\phi_{\text{max}}} \sim \left(\frac{r}{R_a}\right)^{3-f}, \quad (55)$$

где ϕ_{max} — максимальная концентрация частиц, достигаемая в данной дисперсной системе.

Агрегаты образуют цепочку (слой), ориентированную в направлении сдвига. Можно утверждать, что такой механизм сочетания разрушения и образования дисперсных структур с большей прочностью исключает возможность достижения даже при очень высоких значениях $\dot{\epsilon} \rightarrow \dot{\epsilon}_{\infty}$ в области $\eta_{\text{ef}} \approx \eta_{\text{min}}$ истинного и полного разрушения, а значит, и предельного динамического состояния.

4. Динамическое состояние дисперсных систем типа твердая фаза – жидкая среда в условиях сочетания сдвига и ортогональной осцилляции

Ориентированное в направлении сдвига анизотропное разрушение дисперсных структур, сопровождающееся распадом на агрегаты и возникновением за счет инерционной коагуляции новых более прочных агрегатов, исключает достижение не только изотропного динамического состояния, но и эквивалентной ему агрегативной динамической устойчивости дисперсных систем.

Следовательно, для достижения предельного изотропного динамического состояния необходимо воздействовать на дисперсную систему таким образом, чтобы полностью исключить возможность образования элементов неоднородностей структуры в виде агрегатов и структурированных слоев, либо необходимо реализовать условие их предельного разрушения. Для этого энергия, подводимая к дисперсной системе и передаваемая частицам, зафиксированным в структурной сетке, должна превышать энергию ее связи с соседними частицами.

Выше было отмечено, что пока энергия связи частицы (размер которой меньше 1 мкм) в контактах с соседними не превышает $(10-15)kT$, разрушение структуры возможно вследствие теплового движения (хаотичной броуновской осцилляции) частиц. Во всех случаях лиофобных взаимодействий между частицами суммарная энергия их связи с соседними частицами в структуре, как правило, много больше $(10-15)kT$, и распад структуры за счет броуновского движения становится невозможным.

Вместе с тем можно предположить, что, подобно тому как в агрегативно устойчивых коллоидно-дисперсных системах частицы размером более 1 мкм совершают хаотические колебания под действием тепловых ударов молекул дисперсионной среды, в структурированных дисперсиях, содержащих такие частицы, аналогичный эффект может достигаться путем сообщения частицам вынужденных колебаний от внешнего источника. Необходимое условие достижения агрегативной динамической устойчивости таких систем при полном их дезагрегировании состоит в том, что энергия вынужденных колебаний должна превышать суммарную энергию связи частиц с соседними частицами в структурной

сетке U_c (с учетом z). Можно также предположить, что при сочетании непрерывного сдвига и вибрации основным фактором разрушения структуры будет вынужденная осцилляция, а за счет непрерывного сдвига реализуется массоперенос элементов разрушенной структуры.

Распад структуры при сдвиге включает две основные стадии — разрушение непрерывной структурной сетки с образованием слоев и/или агрегатов из частиц и разрушение самих агрегатов. Соответственно, следует рассмотреть результат внешнего колебательного воздействия сначала на непрерывную структуру, а затем на структуру агрегата с целью определения параметров воздействия, необходимых для полного разрушения коагуляционной структуры. Различные аспекты этой проблемы последовательно рассмотрены в работах^{2, 30, 62}.

Полагая, что возбуждение колебаний частиц осуществляется внешним источником через среду, можно принять скорость движения частиц вблизи поверхности агрегата равной

$$V(t) = V_0 a \sin \omega t.$$

Здесь V_0 — максимальная скорость частиц при колебаниях, a — амплитуда колебаний, ω — частота колебаний. При такой гармонической осцилляции частица, совершающая вынужденные колебания с частотой ω , соизмеримой с собственной частотой колебаний, может «вырваться» из структурной сетки. Частоты собственных колебаний частицы, при которых она может выбиться из положений дальней ($i = 1$) и ближней ($i = 2$) коагуляции, будут определяться соотношениями

$$\begin{aligned} \omega_1 &\sim \frac{1}{r} \left(\frac{B}{\rho h_2^4} \right)^{1/2} \sim \frac{10}{r}, \\ \omega_2 &\sim \frac{1}{r} \left(\frac{A^*}{10\rho h_1^3} \right)^{1/2} \sim \frac{10^2}{r}. \end{aligned} \quad (56)$$

Для сравнительного численного анализа примем $\eta_1 \sim \eta = 10^{-1}$ Па·с, $A^* \sim 10^{-19}$ Дж, $B = 10^{-28}$ Дж·м, $h_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ м, $h_1 \sim 10^{-9}$ м, $\rho = 1000$ кг·м⁻³.

Как и следовало ожидать, результаты численных оценок резко (на порядки величин) различаются в зависимости от значений r и h : при уменьшении r с 10^{-4} до 10^{-7} м и особенно h_i с $5 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-9} м частота возрастает на 5 порядков.

Отсюда, кстати, вытекает целесообразность сочетания низкочастотных механических колебаний с колебаниями ультразвуковых частот, особенно в случае разрушения коллоидно-дисперсных систем. Важно отметить, что реализация воздействия колебаний с такими параметрами на дисперсные структуры технически вполне осуществима, что показано, в частности, при разрушении структур в процессе уплотнения высокодисперсных порошков,^{7, 62, 108} а также для высоконаполненных суспензий, содержащих чрезвычайно высокодисперсные частицы аэрозоля ($s_{\text{БЭТ}} \approx 400$ м²·г⁻¹).⁶²

Воздействие вибрации на дисперсную систему в области $\eta_{\text{ef}} \rightarrow \eta_0$ может быть выражено простой формулой

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_0} \sim e^{U_c/\Theta} \quad (57)$$

где

$$\Theta = kT + m(a\omega)^2.$$

Первый член последнего уравнения учитывает возможный вклад теплового движения, второй — кинетическую энергию, сообщаемую системе при вибрационном воздействии с амплитудой a и круговой частотой ω .

Подобный подход к оценке вибрационных воздействий на дисперсные системы использовали также и авторы работы¹⁰⁹.

Вторая стадия разрушения структуры дисперсий связана с распадом агрегатов в условиях комбинированного действия вибрации и сдвига. В этих условиях эффективная вязкость дисперсии, состоящей из агрегатов, может быть выражена следующей формулой:^{30, 61}

$$\eta_{\text{ef}} \sim \eta_{\text{ef}}^0 \frac{L}{d^*} \sim \eta_{\text{ef}}^0 \left[1 + \frac{1}{a\omega L/z_a \eta + (\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_a)^{1/2}} \right]. \quad (58)$$

Здесь η_{ef}^0 — наибольшая эффективная вязкость, d^* — среднее расстояние между агрегатами, L — расстояние между центрами агрегатов ($L = D + d^*$, D — диаметр агрегата), z_a — координационное число агрегата,

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{z_a P_c}{\eta_{\text{ef}}^0}.$$

Формула (58) выведена из условия, что параметр L/d^* выражается соотношением

$$\frac{L}{d^*} \sim \frac{z_a \eta}{\rho a \omega L},$$

где ρ — плотность частиц твердой фазы.

Целесообразно представить зависимость эффективной вязкости от интенсивности вибрации

$$I \approx a^2 \omega^3.$$

Этот параметр определяет мощность вибрации, отнесенную к единице колеблющейся массы. По существу его можно рассматривать как некую «вибротемпературу»,³⁰ при повышении которой увеличивается интенсивность движения кинетических единиц (частиц или агрегатов), подобно тому как в коллоидных системах повышение температуры приводит к интенсификации броуновского движения.

Зависимость эффективной вязкости от этого параметра может быть выражена следующей формулой:^{30, 62}

$$\eta_{\text{ef}} \sim \eta_1 \left(\frac{z_a h}{a \omega \rho D} + 1 \right) \sim \eta_1 \left[\frac{z_a \eta}{\rho L} \left(\frac{\omega}{I} \right)^{1/2} + 1 \right], \quad (59)$$

где h — расстояние между частицами в агрегате.

Показана^{62, 68} хорошая сходимость результатов расчетов по формулам (57)–(59) с результатами исследований реологических свойств при вибрации концентрированных суспензий алюмосиликатов в воде. Некоторые параметры данных суспензий таковы: $\varphi \sim 0.46–0.6$; $A^* \sim 10^{-20}$ Дж; $h = 1–10$ нм; $(R/r)_{\text{min}} \sim 10$. В условиях непрерывного сдвига при достижении $P = P_c$ или $\dot{\epsilon} \approx \dot{\epsilon}_c$ в этих суспензиях появляются необратимые макроскопические разрывы сплошности. Возможность их возникновения полностью устраняется при сочетании непрерывного сдвига и ортогонально направленной к нему осцилляции с частотой $f_v^* = 50$ Гц ($\omega = 2\pi f_v^* = 300$ с⁻¹) при возрастании интенсивности (рис. 16). Об этом, в частности, свидетельствует относительно высокая воспроизводимость виброреологических кривых течения (с незначительными отклонениями в пределах нескольких процентов) при измерениях вязкости как при возрастании, так и при уменьшении от максимальных до минимальных значений I .

На кривых течения четко выделяются два основных участка, характеризующих различные этапы разрушения коагуляционной структуры (см. рис. 16): первый резкий спад вязкости соответствует распаду непрерывной структуры на агрегаты, второй — их распаду на агрегаты меньших разме-

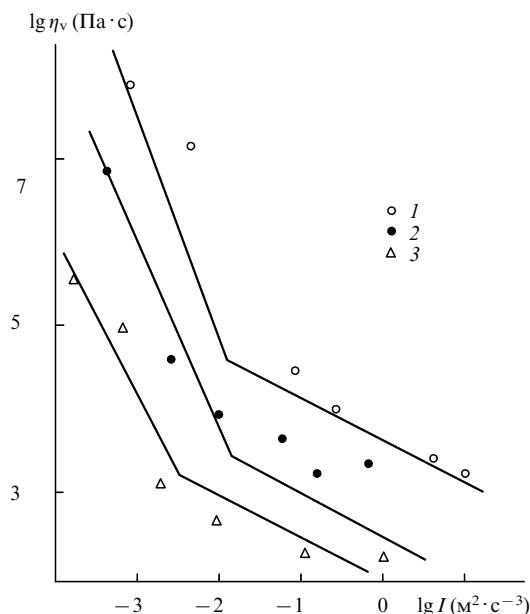


Рис. 16. Виброреологические кривые водных суспензий алюмосиликатов.

Точки — эксперимент; ² кривые — расчет по формулам (58), (59); $\varphi = 0.6$ (1), 0.53 (2), 0.46 (3).

ров и отдельные частицы. Вместе с тем эти кривые отражают ряд существенных особенностей разрушения структур при вибрации.

Устраняя разрыв сплошности и разрушая структуру, вибрация тем не менее полностью не разрушает агрегаты, о чем свидетельствует сохранение значительных различий в уровне η_v (до 1 порядка) в области значений $I \geq 1$. Процесс разрушения агрегатов малых размеров весьма энергоемок, что подтверждает незначительное понижение вязкости с увеличением I на нижних участках кривых на 3–4 порядка.

Аналогичные результаты получены и для водных суспензий кальциевого бентонита (CaB) как для систем с $\varphi > \varphi_c$, так и для суспензий с концентрацией $\varphi \leq \varphi_c$. На рис. 17 представлены микрофотографии дисперсной структуры, полученные с помощью сканирующего микроскопа по методике, описанной в работах^{62, 95}. На микрофотографиях показаны последовательные превращения структур. Видно, что возникающие при непрерывном сдвиге разрывы сплошности в результате воздействия ортогональной вибрации полностью ликвидируются. Этот важный результат означает, что при сочетании непрерывного сдвига и ортогональной вибрации в принципе можно регулировать изотропное динамическое состояние. Вместе с тем разрушение структуры при вибрации и сдвиге еще не является предельным, хотя и близким к нему, а характеризуется наличием агрегатов во всем диапазоне изменения $\eta_{\text{ef}} = \eta_v$, где η_v — эффективная вязкость при вибрации.

Вибрация, разрушая структуру преимущественно по слабым контактам, инициирует возникновение плотных микроагрегатов с фиксацией частиц в результате инерционной коагуляции в положениях ближнего потенциального минимума, что существенно осложняет достижение предельного разрушения структуры. В сочетании с непрерывным сдвигом вибрация способствует взаимному динамическому сканированию поверхностей контактирующих частиц и при наличии лиофобно-лиофильной мозаичности этих поверхностей в большинстве реальных дисперсных систем приводит к ее «проявлению» и избирательному возникновению новых прочных контактов преимущественно по лиофобным участ-

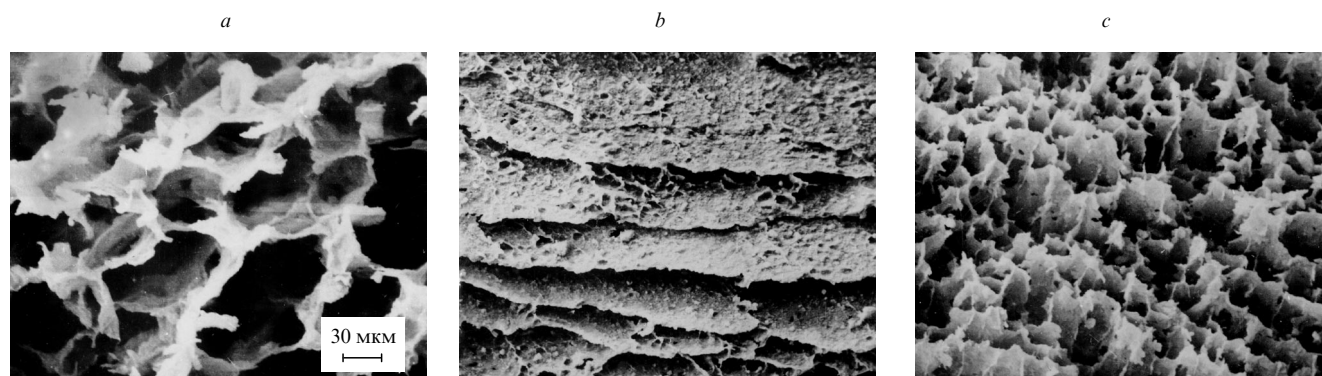


Рис. 17. Особенности разрушения и образования коагуляционных структур на примере водных дисперсий CaB, $\varphi_{\max} = 11\%$ ($\times 1000$). *a* — структура до начала деформации (статические условия); *b* — структура в условиях непрерывного сдвига ($\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ с}^{-1}$); *c* — структура в условиях сочетания непрерывного сдвига ($\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ с}^{-1}$) и ортогональной осцилляции ($f_v^* = 50 \text{ Гц}$, $a = 10^{-3} \text{ м}$)

кам.² Такое спонтанное образование микроагрегатов, в которых частицы зафиксированы в положении ближней коагуляции, обнаруживается в виде эффекта вибрационного упрочнения структуры.² Это явление заключается в том, что после прекращения воздействия ортогональной вибрации резко увеличивается эффективная вязкость η_{ef} (эффективное напряжение P при $\dot{\epsilon} = \text{const}$) по сравнению с ее равновесным значением в установившемся сдвиговом потоке при той же величине $\dot{\epsilon}$ до начала вибрационного воздействия (рис. 18). Отсюда следует, что достижение предельного изотропного динамического состояния и, соответственно, агрегативной динамической устойчивости дисперсных систем осуществимо только при исключении возможности проявления как инерционной (ближней) коагуляции, так и связанного с ней и с проявлением лиофобно-лиофильной мозаичности поверхности частиц эффекта вибрационного упрочнения.

Показано,⁹⁴ что эффективный путь решения этой проблемы состоит в сочетании воздействия вибрации на дисперсную систему с введением добавок ПАВ, лиофилизующих поверхность частиц и создающих структурно-механический барьер (по Ребиндеру), препятствующий инерционной коагуляции в динамических условиях при наличии адсорбционного слоя ПАВ, выполняющего функции структурно-механического барьера. Из формулы (35), в частности, следует, что для достижения агрегативной устойчивости дисперсий в динамических условиях необходимо увеличить

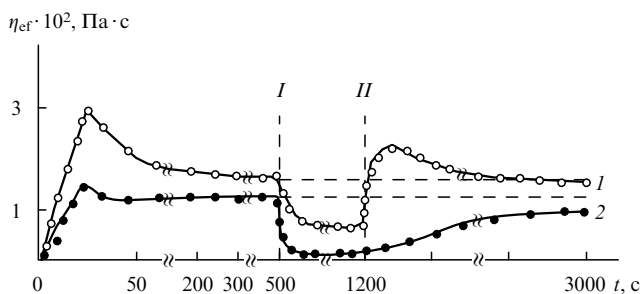


Рис. 18. Зависимость эффективной вязкости водной дисперсии CaB ($\zeta_{\text{БЭТ}} = 70 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\varphi = 0.33$) от времени при непрерывной сдвиговой деформации $\dot{\epsilon} = 0.3 \text{ с}^{-1}$ (см.²).

I — дисперсия в отсутствие добавок ПАВ; *2* — то же при модифицировании поверхности частиц монослоем оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10); *I* — начало воздействия вибрации, ортогонально направленной к непрерывному сдвигу ($f_v^* = 50 \text{ Гц}$, $a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$), *II* — конец воздействия вибрации.

прочность адсорбционного слоя, особенно при наличии на поверхности частиц выступов с малым радиусом кривизны. Модуль упругости слоя может быть понижен за счет увеличения его толщины L , размера частиц и расстояния между их поверхностями.

Критическую скорость коагуляции при наличии адсорбционного слоя можно определить по формуле (34) или из следующего соотношения:

$$V_c^* > \lambda_i \frac{L}{r_{\max}} \left(\frac{P_L}{E_L} \right)^{3/2} \left(\frac{E_L r^*}{2 \rho r_{\max}} \right)^{1/2}, \quad (60)$$

где параметр λ_i определяет кривизну поверхности частиц в зоне контакта: для сфер $\lambda_i = 1$; для частиц, радиус кривизны которых $r^* < r_{\max}$, в частности для двух дисков, сталкивающихся перпендикулярно друг другу, $\lambda_i = 2(r_{\max}/r^*)^{3/4}$. Если принять $L \sim 10^2 \text{ нм}$, для дискообразных частиц с $r^* \sim 3 \cdot 10^2 \text{ нм}$, $r_{\max} = 10 \text{ мкм}$, то агрегативная устойчивость в динамических условиях будет иметь место при $E_L \sim P_L > E_{Lc} \sim 10^5 \text{ Па}$. Для поливинилового спирта данное условие выполняется¹¹⁰ при достаточно высокой скорости $V_c^* \sim 0.5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Это же условие заведомо выполняется для нового вида анионоактивного ПАВ полифункционального действия, полученного на основе негидратированных жидких продуктов пиролиза углеводородов, представляющих смесь водорастворимых солей сульфокислот бициклических ароматических углеводородов (продукт сульфирования гудронов (ПСГ)).¹¹¹ При выборе ПАВ, удовлетворяющих указанным выше условиям, следует учитывать и особенности их мицеллярного строения, так как возможно формирование структурно-механического барьера из мицелл, образующихся в растворах ПАВ.⁶⁷

Результаты экспериментальной проверки эффективности сочетания воздействия ортогональной осцилляции с введением ПАВ, создающих структурно-механический барьер на поверхности частиц дисперсных фаз, представлены на рис. 18, 19.

При модифицировании поверхности частиц CaB добавкой оксиэтилированного алкилфенола ОП-10 глубина и скорость вибрационного разрушения структуры (снижение η_{ef}) увеличились (см. рис. 18, кривая 2) по сравнению с аналогичными величинами при воздействии вибрации, но без введения ПАВ (кривая 1). Это можно объяснить существенным уменьшением силы и энергии межчастичных взаимодействий при вибрации. Вместе с тем в присутствии ПАВ эффект виброупрочнения полностью исчез, а скорость тиксотропного восстановления структуры резко понизилась, что свидетельствует об отсутствии «пробоя» адсорбционного слоя при

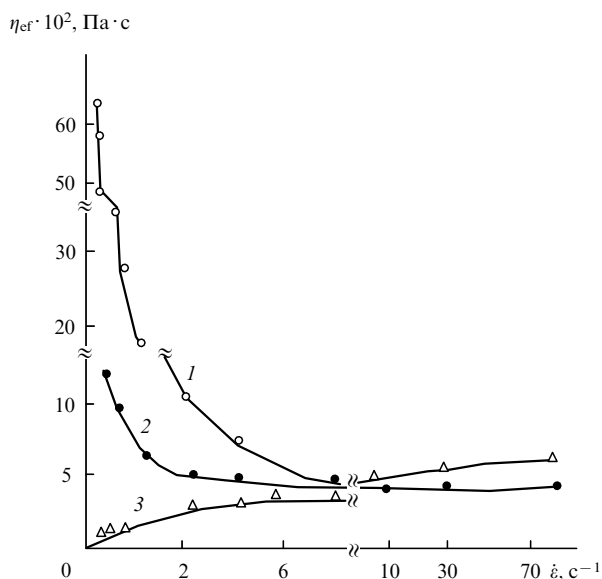


Рис. 19. Зависимость эффективной вязкости высококонцентрированных водоугольных суспензий ($\varphi = 72.5\%$) от скорости сдвига.¹¹¹ 1 — в отсутствие воздействия вибрации; 2 — то же при введении анионоактивного ПАВ — ПАСГ (1% по массе к твердой фазе); 3 — то же, что и 2 в сочетании с воздействием ортогональной осцилляции с частотой 50 Гц и ускорением $A = 2.5g$.

вибрации и о сохранении структурно-механического барьера в процессе длительной (более 10 мин) высокоинтенсивной осцилляции.

Аналогичный эффект сочетания воздействия ортогональной вибрации и ПАВ обнаружен в сдвиговом потоке высококонцентрированных водоугольных суспензий (см. рис. 19). Особенно резкий спад $\eta_{\text{эф}}$ (на 2 порядка) наблюдается в области малых скоростей сдвига ($\dot{\gamma} \leq 2 \text{ с}^{-1}$). Расчет по формулам, приведенным в работе³⁰, дает близкие значения вязкости в этой области, что свидетельствует о достижении предельного разрушения структуры. Некоторое увеличение вязкости по мере роста $\dot{\gamma} > 2 \text{ с}^{-1}$ не связано со структурными эффектами, а, по-видимому, является следствием турбулиза-

ции потока при вибрации (своеобразная «вибродилатансия»). Это подтверждается полной обратимостью эффекта: при снижении $\dot{\gamma}$ до 2 с^{-1} вязкость вновь достигает первоначального минимального уровня. Эффект снижения вибровязкости и интенсивности вибрации в концентрированных цементно-водных дисперсиях в результате модифицирования поверхностей частиц цемента с помощью добавок ПАВ иллюстрирует рис. 20. Данный эффект замечен при введении ОП-10 (кривая 2) и особенно метилсиликоната натрия (кривая 3). В последнем случае снижение $\eta_{\text{эф}}$ достигает 4 порядков, а интенсивности вибрации, необходимой для достижения $\eta_{\text{эф}}$, — до 3 порядков.⁶⁸ Характерно, что именно в области минимального уровня вибровязкости оба эффекта максималны. Это указывает на подавление при вибрации образования плотных и прочных микроагрегатов в результате инерционной коагуляции, характерной для вибрационного разрушения структуры в отсутствие ПАВ. Вместе с тем это также указывает на изотропное разрушение структуры, т.е. на достижение предельного динамического состояния как в случае высококонцентрированных водоугольных суспензий, так и в случае цементно-водных дисперсий.

Сочетание ортогональной осцилляции с введением ПАВ можно рассматривать как эффективный путь интенсификации процессов смачивания и растекания неньютоновских структурированных высоковязких дисперсий в результате их превращения в маловязкие ньютоновские жидкости.^{64, 65} Это явление имеет существенное значение при получении композиционных материалов со связующим в виде структурированной дисперсии.⁶²

Основные этапы создания регулируемого динамического состояния двухфазных структурированных дисперсных систем типа твердая фаза–жидкая дисперсионная среда иллюстрирует рис. 21. Основной этап — получение полной реологической кривой течения, описывающей весь диапазон изменения динамических состояний, каждое из которых определяется уровнем эффективной вязкости, соответствующем заданной скорости деформации. При построении таких кривых предполагалось, что каждому уровню вязкости соответствует своя равновесная степень изотропного разрушения структуры (степень дезагрегирования), а наименьшему уровню ньютоновской вязкости $\eta_{\text{мин}}$ — полное дезагрегирование (см. рис. 21,а). В действительности во многих случаях

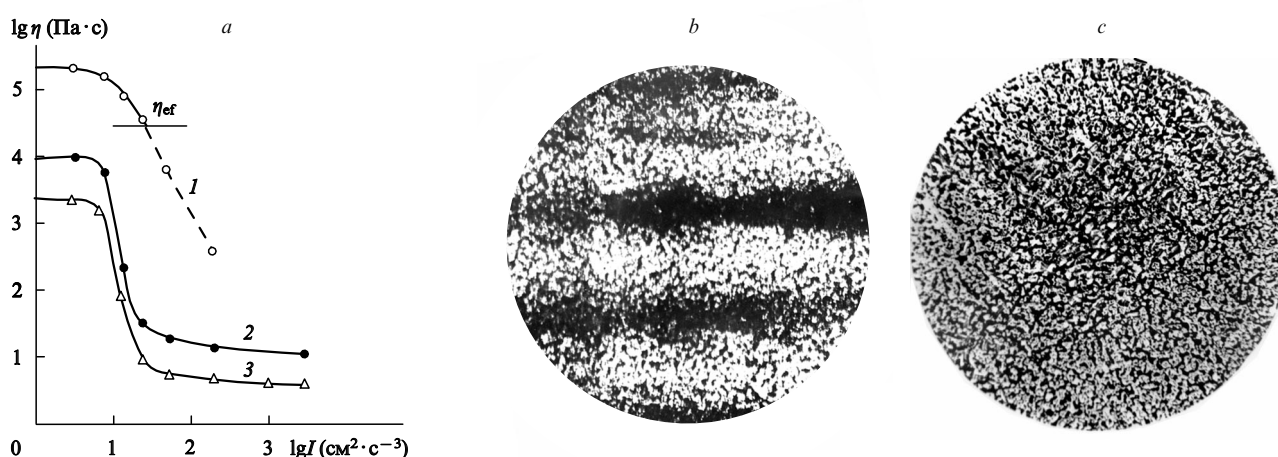


Рис. 20. Эффект сочетания деформации сдвига, ортогональной осцилляции и введения добавок ПАВ.⁶⁸

Модельная дисперсия — смесь трехкальциевого гидросиликата и трехкальциевого гидроалюмината в воде ($\varphi = 0.48$).

а — реологические кривые течения: 1 — при сдвиге без вибрации ($\eta_{\text{эф}}$); 2 — сочетание непрерывного сдвига ($\dot{\gamma} = 0.3 \text{ с}^{-1}$) и вибрации с возрастающей интенсивностью; 3 — то же в сочетании с введением добавки метилсиликоната натрия (0.3%). Микрофотографии структуры, формирующейся в динамических условиях: b — при непрерывном сдвиге за 600 с; c — при его сочетании с ортогональной осцилляцией и введением добавки ПАВ (за 15 с).

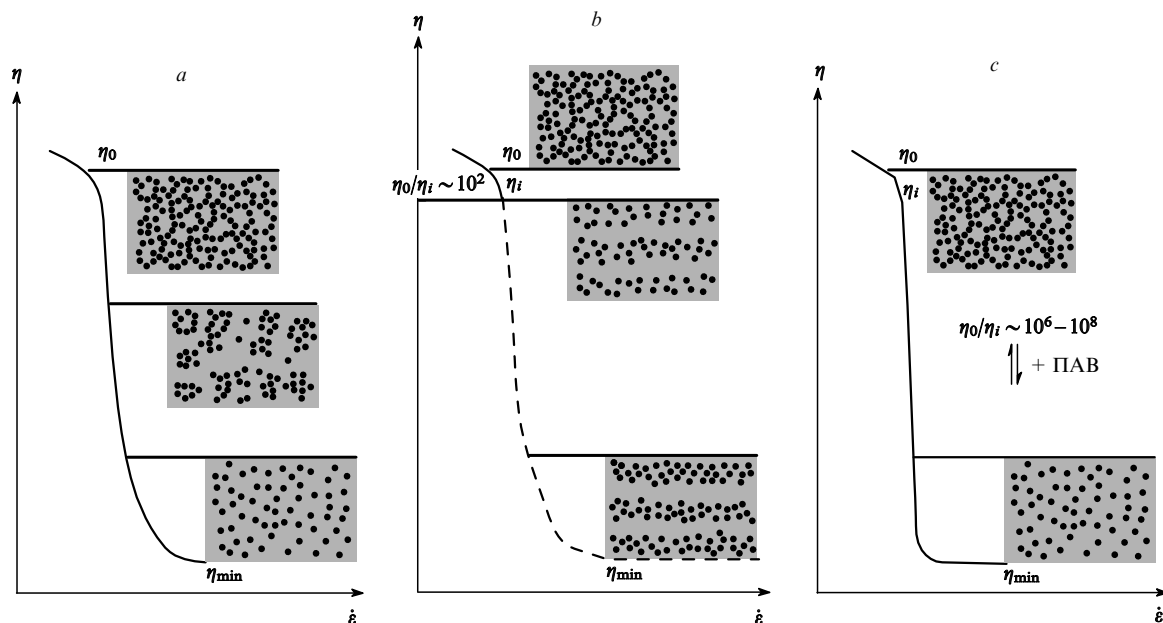


Рис. 21. Схема, характеризующая механизм разрушения коагуляционных структур в дисперсных системах в динамических условиях.⁶⁸ *a* — при непрерывном сдвиговом деформировании с возрастающей скоростью сдвига (общепринятые представления); *b* — реальная картина разрушения структуры дисперсий при непрерывном сдвиге; *c* — спонтанное предельное разрушение структуры с достижением истинной максимальной текучести при полном предельном дезагрегировании в условиях оптимального сочетания непрерывного сдвига и ортогонально направленной осцилляции в присутствии добавок ПАВ.

разрушение структуры носит анизотропный характер с образованием упрочняющихся по мере увеличения скорости деформации твердообразных слоев, разделенных прослойкой дисперсионной среды, ориентированных в направлении сдвига (см. рис. 21, *b*). Следовательно, вопреки принятым представлениям о механизме течения структурированных дисперсий истинное предельное разрушение структуры, как и истинная максимальная текучесть дисперсий, не реализуется.

При реализации описанных выше путей и методов создания оптимального динамического состояния в структурированных дисперсиях действительно достигается полное и изотропное разрушение структуры с полным спонтанным дезагрегированием и, соответственно, реализуется истинная максимальная текучесть (рис. 21, *c*).

IV. Заключение

Динамическое состояние структурированных дисперсных систем зависит от степени и условий разрушения дисперсных структур. В зависимости от вида и интенсивности внешних воздействий дисперсные системы в динамических условиях характеризуются наличием макроскопических квазифаз в виде агрегатов из частиц и твердообразных слоев, ориентированных в направлении преобладающего по интенсивности вида непрерывных воздействий (например, сдвига). Размер и плотность агрегатов и слоев зависят от состояния поверхности и формы первичных частиц, степени разрушения структуры. Этим же определяется и эффективная вязкость дисперсных систем в динамических условиях. В основе методов создания регулируемого динамического состояния таких систем лежит сочетание двух главных факторов: во-первых, модифицирование поверхности частиц (их лиофилизация) с образованием на ней адсорбционного слоя ПАВ, выполняющего функции структурно-механического барьера, который препятствует инерционной коагуляции частиц; во-вторых, комплексного воздействия на дисперсную систему непрерывного сдвига с ортогонально направленной к нему осцилля-

цией, интенсивность которой (в сочетании с модифицированием поверхности частиц) соответствует условию полного (предельного) дезагрегирования.

Этому уровню предельного изотропного динамического состояния соответствует динамическая агрегативная устойчивость и максимальная текучесть структурированных дисперсных систем. Представления о закономерностях и методах создания динамического состояния и регулировании свойств дисперсных систем в динамических условиях по существу составляют основу физико-химической динамики структурированных дисперсных систем.

Достижение истинной максимальной текучести структурированных дисперсных систем при полном дезагрегировании позволяет кардинально изменить условия проведения различных процессов химической технологии, в том числе технологии получения дисперсных композиционных материалов. Так, известно, что скорость гетерогенных процессов, осуществляемых в условиях вынужденной конвективной диффузии, обратно пропорциональна вязкости. Поэтому достижение полного разрушения структуры, дезагрегирования системы и истинной наименьшей ньютоновской вязкости при понижении эффективной вязкости дисперсий на 5–7 порядков означает возможность ускорения в той же степени многих гетерогенных химико-технологических процессов.

Вывосвобождение из структурной сетки иммобилизованной в ней дисперсионной среды и резкое увеличение в результате полного дезагрегирования «действующей» активной поверхности раздела фаз позволяет на несколько порядков увеличить скорость и степень завершенности ряда гетерогенных процессов.

При полном дезагрегировании в условиях достижения оптимального динамического состояния дисперсий увеличиваются как дисперсность твердой фазы S , так и ее концентрация φ , и появляется возможность перейти в ранее «запретную» (из-за резкого возрастания вязкости и предельного напряжения сдвига) область высококонцентрированных ($\varphi > \varphi_c$) высокодисперсных систем, что также позволяет

резко ускорить гетерогенные процессы, скорость которых пропорциональна площади действующей межфазной поверхности.

Достигнув максимально высокой степени однородности распределения фаз при одновременном увеличении их дисперсности и концентрации в дисперсионных средах, можно получить как традиционные, так и новые виды высоконаполненных дисперсных композиционных материалов с заданными свойствами и структурой.

Многочисленные примеры разнообразных приложений принципов создания регулируемого динамического состояния дисперсных систем лежат в основе новых методов и высокоинтенсивных технологий получения и переработки дисперсных систем и композиционных материалов, 2, 54, 55, 105, 112–114

В заключение кратко сформулируем главные результаты исследований, выполненных за последние 10–15 лет, которые легли в основу физико-химической динамики дисперсных систем:

- создана теория динамики контактных взаимодействий;

- разработана теория полной реологической кривой течения с учетом разрывов сплошности;

- заложены основы теории создания предельного динамического состояния дисперсных систем и их максимальной текучести;

- установлен механизм сочетания осцилляции с введением добавок ПАВ в процессах течения дисперсий, достижения их максимальной текучести.

Кроме того, за последние годы найдены новые закономерности седиментационных процессов как в статических, так и в динамических условиях. Результаты этих разработок фундаментального характера получили экспериментальное подтверждение и нашли практическое применение в ряде областей техники и технологии. В числе новых перспективных направлений физико-химической динамики отметим установление механизма растекания структурированных дисперсий, исследование динамики трехфазных дисперсных систем и разработку теоретических основ новых методов реализации разнообразных химико-технологических процессов в высококонцентрированных и высокодисперсных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32237).

Литература

1. П.А.Рибиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика*. Наука, Москва, 1979
2. Н.Б.Урьев. *Высококонцентрированные дисперсные системы*. Химия, Москва, 1980
3. Е.Д.Шукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия*. Высшая школа, Москва, 1992
4. R.M.Mazo. *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics and Applications*. Oxford University Press, Oxford, 2002
5. M.Kollmann. *Dynamics and Microstructure of Interacting Brownian Particle Systems: Electrokinetic Effects, (Quasi)-two-Dimensional Systems and Sphere Caging Imprint*. Constance University. Constance, 2001
6. Н.Б.Урьев. *Природа*, **10**, 20 (2000)
7. В.Г.Левич. *Физико-химическая гидродинамика*. Наука, Москва, 1959
8. V.V.Krotov, A.I.Rusanov. *Physicochemical Hydrodynamics of Capillary Systems*. Imperial College Press, London, 1999
9. Н.Б.Урьев, А.А.Потанин. В кн. *Успехи коллоидной химии*. ФАН, Ташкент, 1987. С. 161
10. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев, В.М.Муллер. *Коллоид. журн.*, **49**, 915 (1987)
11. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев, В.М.Муллер. *Коллоид. журн.*, **50**, 493 (1988)
12. О.И.Виноградова. *Коллоид. журн.*, **56**, 39 (1994)
13. О.И.Виноградова. *Коллоид. журн.*, **58**, 590 (1996)
14. Д.В.Гиббс. *Термодинамика. Статистическая механика*. Наука, Москва, 1982
15. В.В.Яминский, В.А.Пчелин, Е.А.Амелина, Е.Д.Шукин. *Коагуляционные контакты в дисперсных системах*. Химия, Москва, 1982
16. J.N.Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1991
17. E.D.Shchukin. *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 114 (2002)
18. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
19. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Теорет. основы хим. технологии*, **22**, 529 (1988)
20. V.V.Derjaguin. *Acta Physicochim. URSS*, **10**, 333 (1939)
21. В.М.Муллер. В кн. *Исследование в области поверхностных сил*. Наука, Москва, 1967. С. 270
22. Ф.Д.Зимон, Е.И.Андрианов. *Аутогезия сыпучих материалов*. Металлургия, Москва, 1978
23. П.А.Рибиндер, Е.Д.Шукин, Л.Я.Марголис. *Докл. АН СССР*, **154**, 695 (1964)
24. Е.Д.Яхнин, А.Б.Тaubман. *Докл. АН СССР*, **155**, 179 (1964)
25. Е.Д.Яхнин. *Коллоид. журн.*, **60**, 717 (1998)
26. V.G.Babak, A.Langenfeld, M.J.Stebe. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **118**, 216 (2001)
27. M.J.Powell. *Phys. Rev.*, **20**, 4194 (1979)
28. H.Rumpf. *Chem. Ing. Techn.*, **90**, 144 (1958)
29. И.М.Яглом. *Проблема тринадцати шаров*. Вища Школа, Киев, 1975
30. Н.Б.Урьев, А.А.Потанин. *Текучесть суспензий и порошков*. Химия, Москва, 1992
31. D.Stauffer. *Phys. Rep.*, **54**, 1 (1979)
32. F.C.Hapensteadt. *Analysis and Simulation of Chaotic Systems*. Springer-Verlag, New York, 2000
33. А.С.Макаров, В.А.Сушко. *Коллоид. журн.*, **41**, 735 (1979)
34. M.F.Fisher, J.W.Essam. *Math. Phys.*, **2**, 608 (1961)
35. M.Ottavi, J.Clevc, G.Girand, J.Rousseng. *J. Phys.*, **11**, 1311 (1978)
36. S.Kirpatrik. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 577 (1973)
37. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **50**, 70 (1988)
38. R.Lullien, R.Botel. *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapur, 1987
39. S.Havlin. *Fractals in Physics*. North Holland, Amsterdam, 1986
40. R.Buscall, P.Mills, J.Goodwin. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 4249 (1988)
41. R.Turton, R.C.Bailie, W.B.Whiting, J.A.Shaewitz. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall RTR, 2002
42. Б.В.Дерягин, Н.А.Кротова, В.П.Смилга. *Адгезия твердых тел*. Наука, Москва, 1973
43. Б.В.Дерягин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **5**, 1153 (1937)
44. V.V.Derjaguin. *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633 (1941)
45. Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **11**, 802 (1941)
46. Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **15**, 662 (1945)
47. V.V.Derjaguin, N.V.Churaev. *Langmuir*, **3**, 607 (1987)
48. N.V.Churaev, V.D.Sobolev, A.N.Somov. *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 577 (1984)
49. Е.Д.Яхнин. *Докл. АН СССР*, **178**, 152 (1968)
50. С.Ю.Кузнецов, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **53**, 755 (1991)
51. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **50**, 712 (1988)
52. J.M.Serayssol, R.Davis. *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 54 (1986)
53. М.Лева. *Псевдооживление*. Гостоптехиздат, Москва, 1961
54. В.А.Членов, Н.В.Михайлов. *Виброципный слой*. Наука, Москва, 1972
55. И.И.Блехман. *Вибрационная механика*. Наука, Москва, 1994
56. E.D.Shchukin, E.A.Amelina. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **11**, 235 (1979)
57. V.V.Derjaguin, V.M.Muller, A.M.Mikhowich, Yu.P.Toporov. *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 553 (1987)

58. N.B.Uriev. *Structural and Mechanical Properties of High-Disperse Powder under Dynamic Conditions*. Particulate Science and Technology Hemisphere Publishing Corp., Washington DC, 1989. P. 283
59. Е.Л.Виноградов, Л.И.Годунова, М.А.Макарьев, А.Н.Козлов. *Коллоид. журн.*, **45**, 313 (1983)
60. М.Р.Спаский, Е.Д.Шукин. *Коллоид. журн.*, **35**, 897 (1973)
61. М.А.Макарьев. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1984
62. Н.Б.Урьев. *Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов*. Химия, Москва, 1988
63. K.Rietema. *The Dynamics of Fine Powders*. Elsevier, Amsterdam, 2002
64. Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. *Физико-химические основы смачивания и растекания*. Химия, Москва, 1976
65. Б.Д.Сумм, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **58**, 92 (1996)
66. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Механика сплошных сред*. ГИТТЛ, Москва, 1954
67. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*. Химия, Санкт-Петербург, 1992
68. N.B.Uriev. *Colloids Surf. A*, **87**, 1 (1994)
69. C.W.Macosko. *Rheology Principles, Measurements and Applications*. VCH, London; New York, 1994
70. М.Рейнер. *Деформация и течение*. ГНТИ нефтяной и горно-топливной лит-ры, Москва, 1963
71. W.J.Frith. Ph. D. Thesis. Katholieke University, Leuven (Belgium), 1996
72. G.N.Ourieva. Ph. D. Thesis. Katholieke University, Leuven (Belgium), 1999
73. J.Mewis. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **6**, 1 (1979)
74. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
75. Л.А.Абдурагимов, П.А.Ребиндер, Н.Н.Серб-Сербина. *Коллоид. журн.*, **27**, 184 (1955)
76. Н.Б.Урьев, С.В.Чой. *Коллоид. журн.*, **55**, 183 (1993)
77. W.B.Russel. *Powder Technol.*, **51**, 15 (1987)
78. P.D.Patel, W.B.Russel. *Colloids Surf.*, **31**, 355 (1988)
79. Е.Е.Бибики. *Реология дисперсных систем*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1981
80. П.Ф.Овчинников. *Виброреология*. Наукова думка, Киев, 1983
81. W.N.Hunt, C.F.Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 343 (1999)
82. I.M.Krieger. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972)
83. С.Е.Чэффи. *Colloid Polym. Sci.*, **3**, 111 (1977)
84. А.А.Потанин, Н.Б.Уриев. *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 385 (1991)
85. G.Schoukens, J.Mewis. *J. Rheology*, **22**, 381 (1978)
86. N.A.Frankel, A.Acrivons. *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 847 (1967)
87. I.Ree, H.Eyring. *J. Rheology*, **2**, 83 (1958)
88. Г.М.Бартенев, Н.В.Ермилова. В кн. *Физико-химическая механика дисперсных структур*. Наука, Москва, 1965. С. 371
89. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **50**, 108 (1988)
90. W.J.Frith, T.A.Strivens, J.Mewis. *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 358 (1975)
91. W.J.Frith, P.d'Haene, R.Buscall, J.Mewis. *J. Rheol.*, **40**, 531 (1996)
92. B.Ourieva. Ph.D. Thesis. ETH, Zurich, 2000
93. H.M.Laun. In *Proceedings of the 10th International Congress on Rheology. Vol. 5*. Sydney, 1988. P. 37
94. Н.Б.Урьев, Н.В.Михайлов. *Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве*. Стройиздат, Москва, 1967
95. *Физико-химическая механика природных дисперсных систем*. (Под ред. Е.Д.Шукина, Н.В.Перцова, В.И.Осипова, Р.И.Злочевской). Изд-во МГУ, Москва, 1985
96. Н.Б.Урьев, А.В.Черемисов, А.Ю.Ткачев. *Коллоид. журн.*, **61**, 413 (1999)
97. В.А.Федотова, К.А.Хаджаева, П.А.Ребиндер. *Докл. АН СССР*, **170**, 1133 (1966)
98. N.B.Uriev, I.I.Bardyshev. *Colloids Surf., A*, **225**, 25 (2003)
99. R.Buscall, I.J.McGowan. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **76**, 277 (1983)
100. A.E.Hosoi, T.F.Dupont. *J. Fluid Mech.*, **328**, 297 (1996)
101. Ю.Нготан, Н.Б.Урьев, С.Н.Баттачария. *Коллоид. журн.*, **57**, 220 (1975)
102. G.K.Batchelor. *J. Fluid Mech.*, **83**, 97 (1977)
103. E.van. der Aershot, J.Mewis. *Colloids Surf.*, **69**, 15 (1992)
104. A.Einstein. *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906)
105. A.Einstein. *Ann. Phys.*, **34**, 591 (1911)
106. Г.Ханпель, Дж.Бреннер. *Гидродинамика при малых числах Рейнольдса*. Мир, Москва, 1975
107. N.B.Uriev, I.Ya.Ladyzhinsky. *Colloids Surf.*, **108**, 1 (1996)
108. И.Г.Шаталова, Н.С.Горбунов, В.И.Лихтман. *Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов*. Наука, Москва, 1965
109. Р.И.Нигматулин. *Динамика многофазных сред. Ч. I, II*. Наука, Москва, 1987
110. В.Н.Измайлова, П.А.Ребиндер. *Структурообразование в белковых системах*. Наука, Москва, 1974
111. Н.Б.Урьев, В.В.Сасковец, С.В.Чой, Л.И.Перегудова, А.П.Ижик, Л.Г.Виноградова, Н.П.Крутько. *Коллоид. журн.*, **57**, 83 (1995)
112. Н.Б.Урьев, Я.П.Иванов. *Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов*. Изд-во БАН, София, 1991
113. Н.Б.Урьев, М.А.Талейсник. *Пищевые дисперсные системы*. Пищевая пром-сть, Москва, 1980
114. Н.Б.Урьев, И.С.Дубинин. *Коллоидные цементные растворы*. Стройиздат, Москва, 1980

PHYSICOCHEMICAL DYNAMICS OF DISPERSE SYSTEMS

N.B.Uriev

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

Studies in a new, rapidly progressing field of physical chemistry, physicochemical dynamics of disperse systems, are generalised. The attention is focused on frequently encountered disperse systems of the type solid phase — liquid dispersion medium. It is shown that the dynamics of contact interactions between the particles of the solid dispersed phase is a key element in the dynamics of such systems. The physicochemical factors determining the contact interactions are considered in connection with the bulk structure-rheological properties of disperse systems.

Bibliography — 114 references.

Received 3rd July 2003