

STRUCTURIZED DISPERSE SYSTEMS

N. B. UR'EV

The regularities of the spontaneous formation of the 3D-structures in concentrated dispersed systems as a result of the molecular interactions between the particles of disperse phases are considered.

Изложены закономерности образования различных типов пространственных структур в дисперсных системах. Рассмотрены виды контактов, возникающих между частицами дисперсных фаз. Определены критические размеры частиц и их критические концентрации в дисперсионных средах, соответствующие началу самопроизвольного возникновения дисперсных структур.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Н. Б. УРЬЕВ

Московский автомобильно-дорожный институт
(технический университет)

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы – это микрогетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз. При этом одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределены частицы дисперсной фазы. Обычно интервал размеров частиц дисперсных фаз может изменяться от нескольких нанометров до ~100 мкм.

В ряду объектов физической химии дисперсные системы занимают чрезвычайно важное место в связи с их широчайшим распространением и разнообразным применением, исключительной ролью в природных явлениях и процессах, в повседневной техногенной деятельности человека и вместе с тем в связи с весьма специфическими физико-химическими свойствами.

К числу дисперсных систем относятся столь резко различающиеся по химическому и фазовому составу, физическим свойствам, областям существования и применения объекты, как аэрозоли (туманы, дымы, космическая пыль), золи¹ металлов и природных минералов, донные отложения рек, морей и океанов, грунты и почвы, мелкие пески, сырая нефть и природные битумы, пигменты и высокодисперсные наполнители для лакокрасочных и композиционных материалов, керамические массы, цементы и бетонные смеси на их основе, мука и мучное тесто, водоугольные суспензии² и золи от сжигания твердых топлив, водные суспензии целлюлозных волокон для производства бумаги, катализаторные массы, сырьевые шламы многих химических производств. К дисперсным системам относятся также все многообразные виды пен и эмульсий. Этот перечень можно продолжать, что указывает на важное значение дисперсных систем как в природных явлениях, так и при проведении разнообразных технологических процессов, осуществляемых с их участием. К этому нужно добавить, что многие виды дисперсных систем служат стартовой основой для получения дисперсных материалов, таких, как

¹ Золи – высокодисперсные коллоидные системы, представленные мельчайшими частицами коллоидных размеров, равномерно распределенными в дисперсионных средах.

² Термин “суспензии” происходит от латинского слова “suspensio” (подвешивание), то есть это дисперсии, в которых частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде.

бетоны, лакокрасочные материалы, высоконаполненные резины и пластики, гетерогенные твердые ракетные топлива, керамические и металлокерамические материалы, бумага и картон, искусственные кожи и множество других материалов.

Что же объединяет все это разнообразие резко различающихся между собой по свойствам, области существования и применения дисперсных систем и материалов, какова общая физико-химическая основа для их изучения, описания и регулирования свойств? В известной степени ответы на эти вопросы содержатся в самом определении понятия “дисперсные системы”. Общие для всех дисперсных систем фундаментальные физико-химические признаки: гетерогенность, то есть наличие поверхности раздела между фазами, и дисперсность (раздробленность). Роль этих факторов в проявлении разнообразных свойств дисперсных систем и прежде всего их агрегативной и седиментационной устойчивостей¹ становится более существенной по мере увеличения дисперсности и соответствующего уменьшения размера частиц и их концентрации в жидкой и газовой дисперсионных средах. Соответственно увеличивается и свободная (избыточная) межфазная энергия, а эта энергия, как следует из принципа Гиббса–Гельмгольца, в дисперсных системах стремится самопроизвольно уменьшиться.

Процесс уменьшения межфазной энергии реализуется в результате коагуляции – укрупнения, слипания частиц, сопровождающегося снижением свободной поверхностной энергии ΔF за счет уменьшения удельной поверхности дисперсных фаз при возникновении контактов между частицами в соответствии с соотношением

$$\Delta F = \sigma \Delta S = \Delta U - T \Delta S^*, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, S – удельная поверхность системы, ΔU – изменение полной поверхностной энергии системы, T – абсолютная температура, S^* – энтропия системы.

КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Процесс коагуляции особенно интенсивно протекает в лиофобных² агрегативно неустойчивых дисперсных системах и при достижении некоторой критической концентрации частиц дисперсных фаз в жидкой или газовой дисперсионных средах φ_c

¹ Агрегативная устойчивость – устойчивость к коагуляции, то есть слипанию частиц дисперсных фаз, седиментационная устойчивость – устойчивость к их осаждению.

² Леофобные системы характеризуются высоким значением поверхностной энергии на межфазной границе. В отличие от них для лиофильных систем характерны низкий уровень межфазной энергии и как следствие склонность к самопроизвольному диспергированию в дисперсионной среде.

приводит к спонтанному возникновению объемной пространственной структурной сетки. Главными элементами такой структурной сетки являются контакты между частицами и сами частицы, в совокупности образующие пространственные ячейки во всем объеме дисперсной системы. Дисперсная система при этом становится структурированной, то есть переходит в совершенно новое состояние.

Возникновение пространственных структур – переход от свободно-дисперсных к связанно-дисперсным (агрегированным) системам – кардинальным образом изменяет основные для таких систем структурно-механические свойства. Они полностью утрачивают агрегативную устойчивость, но при этом становятся седиментационно-устойчивыми, так как наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в ней, от осаждения. Вместе с тем такие системы утрачивают текучесть, легкоподвижность, их вязкость непрерывно растет с ростом дисперсности и соответствующим уменьшением размера частиц \bar{d} и их концентрации в дисперсионных средах. Такие структурированные дисперсные системы характеризуются появлением модуля упругости G и предела прочности τ_c . Мы указали лишь на наиболее характерные особенности свойств дисперсных структур, возникающих в дисперсных системах.

В числе многих факторов, определяющих сложную совокупность свойств структурированных дисперсных систем, можно выделить две группы основных фундаментальных параметров:

- сила f_c и энергия E_c сцепления (взаимодействия) в контактах между частицами дисперсных фаз,
- число контактов между ними в единице объема n .

Сила и энергия взаимодействия в контактах между частицами зависят от вида (природы) контактов (рис. 1):

- непосредственных (атомных), возникающих в высокодисперсных порошках ($f_c \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ Н, энергия сцепления $E_c \sim 10^{-17} - 10^{-16}$ Дж);
- коагуляционных, возникающих в пастах (суспензиях) или эмульсиях через тонкую прослойку жидкости ($f_c \sim 10^{-10} - 10^{-8}$ Н, $E_c \sim 10^{-19} - 10^{-18}$ Дж);
- прочных, так называемых фазовых контактов, характерных для конденсационных структур дисперсных материалов ($f_c \geq 10^{-7} - 10^{-6}$ Н, $E_c \geq 10^{-17} - 10^{-16}$ Дж).

Естественно, что приведенные значения силы и энергии межчастичных взаимодействий для каждого из перечисленных видов контактов следует рассматривать как приближенные по порядку величин. В каждом конкретном случае они могут изменяться с учетом химической природы, формы и состояния поверхности частиц дисперсных фаз, химического состава и физических свойств дисперсионной среды.

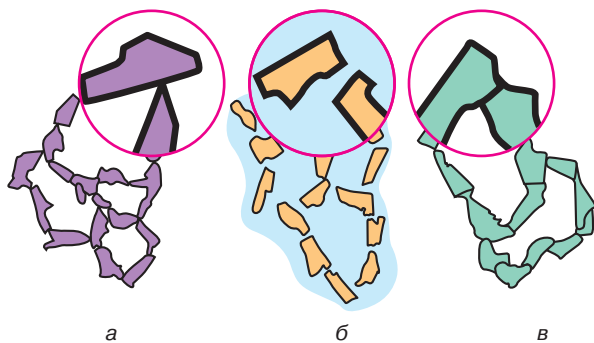


Рис. 1. Основные виды контактов между частицами дисперсных фаз, образующихся в дисперсных системах согласно классификации П.А. Ребиндера: *а* – непосредственный – атомный (в порошках), *б* – коагуляционный (в пастах и суспензиях), *в* – фазовый (в дисперсных материалах)

Замечательная особенность относительно малопрочных структур с контактами первого и второго видов¹ – полная их обратимость по прочности. Будучи разрушены, они при прекращении внешних механических воздействий на структуру способны самопроизвольно восстанавливаться до первоначального уровня. Свойство, называемое тиксотропией, характерно для многих видов порошко- и пастообразных дисперсий. Этого свойства полностью лишены структуры с прочными фазовыми контактами. Такие структуры, называемые конденсационными, получают из дисперсных систем с обратимыми

¹ Разделение на два вида контактов в известной степени условно, поскольку, например, в случае сильных лиофильных взаимодействий частиц в коагуляционных структурах возможно полное вытеснение жидкости из зазора между частицами и различие между этими видами контактов исчезает.

мыми по прочности контактами в результате фазовых или/и химических превращений: путем кристаллизации из пересыщенных растворов или расплавов (при их охлаждении), полимеризации, спекания, пластической деформации при прессовании, удалении жидкой дисперсионной среды и т.д. Минимальное значение площади фазового контакта соответствует $\sim 10^2$ межатомных связей. По существу при такой минимальной площади фазовый контакт не отличается от атомного, характерного для высокодисперсных порошков. Поскольку на такой площадке (ее величина составляет $\sim 10^{-16}$ м²) вероятность появления дефекта весьма мала, прочность контакта приближается к теоретической прочности идеального твердого тела. По мере увеличения площади фазового контакта величина силы f_c в нем достигает $\sim 10^{-3}$ Н.

На рис. 2 в качестве примеров представлены микрофотографии трех основных типов структур с твердыми фазами. Именно такого рода структурам из-за их широчайшего распространения и преобладающей роли уделяется основное внимание в статье.

Во многих случаях в ходе процессов структурообразования возможно сосуществование всех перечисленных типов структур. Наглядным примером могут служить дисперсные структуры, возникающие в процессе гидратационного твердения минеральных вяжущих. При “затворении” порошкообразного цемента водой исходные структуры с непосредственными (атомными) контактами с мере смачивания поверхности частиц цемента водой быстро переходят в типичные коагуляционные структуры, образуемые сцеплением этих частиц через тончайшие водные прослойки. Затем в результате гидратации, то есть химического взаимодействия с водой частиц цемента, в процесс коагуляционного структурообразования включаются выделяющиеся

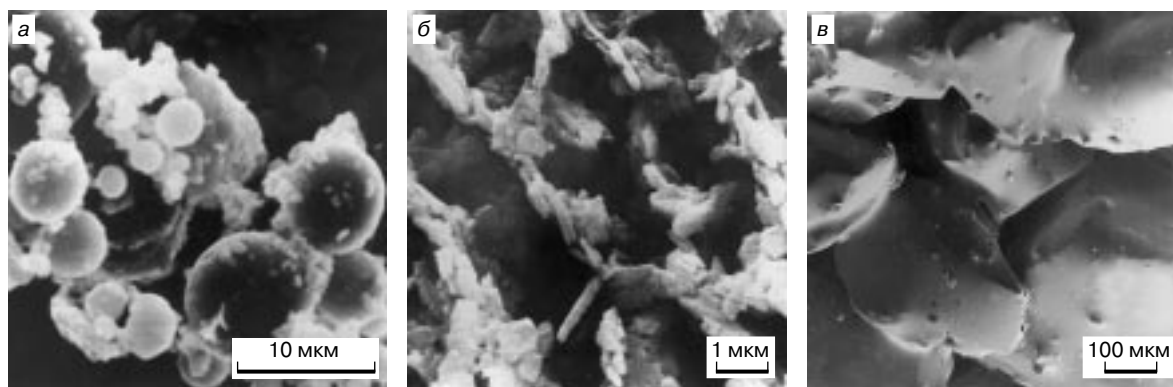


Рис. 2. Микрофотографии основных типов дисперсных структур с различными видами контактов между частицами: *а* – структура, возникающая в высокодисперсном порошке поливинилхлорида в результате образования непосредственных (атомных) контактов между частицами; *б* – типичная коагуляционная структура, образующаяся в водной суспензии Na-каолинита. Контакты между частицами разделены тончайшими прослойками воды; *в* – конденсационная структура, образующаяся в результате высокотемпературного обжига и спекания керамического связующего в зоне контакта между частицами карбида кремния (высокопрочный абразивный материал)

из пересыщенных водных растворов высокодисперсные кристаллические зародыши новой гидратной фазы. Число коагуляционных контактов между частицами дисперсных фаз при этом резко спонтанно возрастает, и соответственно растут прочность и вязкость образующейся структуры. Тем не менее в начальной стадии этого процесса структура еще сохраняет способность к тиксотропному восстановлению после прекращения механических воздействий.

Последующая лавинная кристаллизация приводит к образованию на фоне коагуляционных структур структур нового типа – кристаллизационных структур гидратационного твердения. Их основным элементом становится кристаллический сросток, то есть прочный фазовый контакт. Прочность структуры при этом резко возрастает. Вместе с тем разрушение таких фазовых контактов (в отличие от первоначально возникающих коагуляционных) носит уже необратимый характер и поэтому сопровождается необратимым понижением прочности образовавшейся кристаллизационной структуры. При этом она полностью утрачивает способность к тиксотропному восстановлению после разрушения. Такой непрерывный переход одного типа структур в другой, их сосуществование, а затем на завершающей стадии процесса превалирование структур с необратимо разрушающимися фазовыми контактами характерен для получения многочисленных дисперсных материалов с различными видами связующих. Естественно, что этому переходу соответствует также и непрерывное изменение вязкости, модуля упругости и главное – прочности дисперсных структур.

Из изложенного следует, что сила сцепления f_c в индивидуальном контакте, определяемая его природой, и число таких контактов в единице объема n предопределяют механические свойства образующихся на различных стадиях процесса структурообразования дисперсных структур. В ряду различных типов дисперсных структур особую роль в формировании свойств как дисперсных систем, так и особенно дисперсных материалов играют коагуляционные структуры. Именно с их образования начинается история синтеза структурированных дисперсных систем и материалов с разнообразными свойствами.

Каковы же основные условия возникновения таких структур, каковы критерии, определяющие возможность их существования? Для ответа на эти вопросы необходимо прежде всего определить два важнейших параметра:

- критический характерный размер частиц \bar{d}_c , начиная с которого становится возможным возникновение дисперсных структур в дисперсных системах;
- критическая концентрация частиц дисперсной фазы, при достижении которой такие структуры возникают.

КРИТЕРИЙ АГРЕГИРУЕМОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В основе предложенного автором статьи понятия о критерии агрегируемости, то есть критическом размере частиц \bar{d}_c , лежит простое соображение: коагуляционная структура в дисперсных системах может возникнуть в том случае, если молекулярные силы сцепления между частицами (f_c) становятся соизмеримыми с весом (или превышающими вес) частиц дисперсных фаз (в данной среде (P)). Это условие можно выразить простым соотношением

$$f_c \geq P = \rho_{\text{eff}} \bar{d}^3 g, \quad (2)$$

где ρ_{eff} – приведенная плотность частицы в данной дисперсионной среде, \bar{d} – характерный средний диаметр частицы, g – ускорение силы тяжести.

На основе этого общего условия критерий агрегируемости для дисперсных систем с непосредственными (атомными) контактами, то есть для порошков, определяется из соотношения

$$\bar{d}_c \sim \left(\frac{f_c}{\rho_{\text{eff}} g} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Для дисперсий с жидкой дисперсионной средой (пасты, суспензии) в случае лиофобных взаимодействий (ближняя коагуляция¹) критический размер частиц d_c может быть получен из соотношения

$$\bar{d}_c \sim \frac{k}{h_1} \left(\frac{A}{\rho_{\text{eff}} g} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

а для структур, образуемых слабыми коагуляционными контактами (дальняя коагуляция),

$$\bar{d}_c \sim \frac{1}{h_2} \left(\frac{\pi B}{3 \rho_{\text{eff}} g h_2} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

В соотношениях (4) и (5) h_1 и h_2 – расстояния между поверхностями контактирующих частиц (то есть толщина прослойки жидкости между ними); $k \approx 0,2$ – постоянный безразмерный коэффициент; A – константа молекулярных взаимодействий (константа Гамакера), $A \approx 10^{-19} - 10^{-20}$ Дж; B – константа Лифшица, учитывающая электромагнитное запаздывание дисперсионных сил на дальних расстояниях ($h \geq 10$ нм), $B = 10^{-28}$ Дж · м.

¹ Понятия “ближняя” и “дальняя” коагуляция характеризуют два возможных фиксированных расстояния между частицами в коагуляционном контакте (два равновесных значения толщины прослойки жидкой среды между частицами). Исходя из теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) эти два фиксированных положения частиц определяются соответствием положением двух минимумов потенциальной энергии взаимодействия, возникающих как результат суммирования сил молекулярного (ван-дер-ваальсова) притяжения и электростатического отталкивания на различных расстояниях от поверхностей контактирующих частиц (рис. 3).

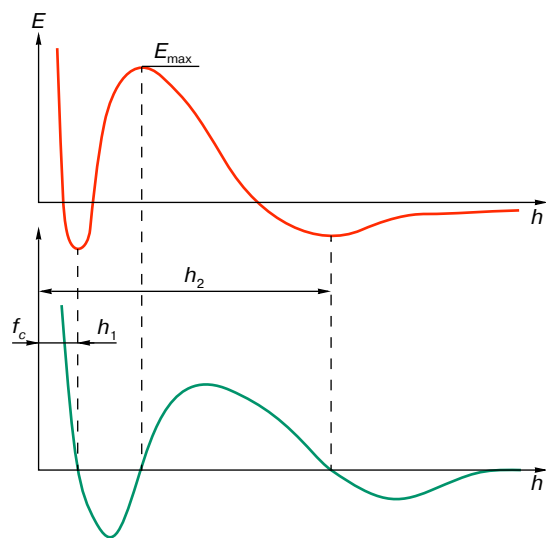


Рис 3. Зависимость энергии E и силы взаимодействия частиц f_c от расстояния h между ними (то есть от толщины прослойки жидкости между поверхностями частиц) в соответствии с теорией ДЛФО

Попытаемся оценить величины вероятных значений критерия агрегируемости \bar{d}_c , например для случая дисперсных структур, возникающих в дисперсиях твердых фаз в жидких средах (пасты и суспензии). Полагаем в качестве примера, что частицы в коагуляционной структуре зафиксированы в первом случае в положении ближнего энергетического минимума (формула (4)) и во втором в положении дальнего минимума (формула (5)).

Приближенные значения \bar{d}_c оказываются равными 10^{-4} м для ближней коагуляции и 10^{-5} м для дальней коагуляции. Следовательно, уже достаточно крупные частицы размером до 100 мкм способны образовывать пространственные структуры. Из определения критерия агрегируемости вытекают три важных следствия.

Во-первых, неожиданный на первый взгляд результат, вытекающий из определения критерия агрегируемости, состоит в том, что величина \bar{d}_c оказывается на несколько порядков больше размеров коллоидных частиц ($d_{c, \text{колл}} \leq 1$ мкм). Известно, что главный критерий коллоидной дисперсности (и соответственно предельного размера коллоидных частиц) определяется их способностью принимать участие в тепловом броуновском движении. Отметим, что частицы размером $d > 1$ мкм участия в нем практически не принимают. Это означает, что частицы или агрегаты из частиц, соизмеримые с \bar{d}_c или превышающие \bar{d}_c , не могут в отличие от коллоидных частиц участвовать в броуновском движении.

Во-вторых, из этого следует, что все разнообразие широко распространенных дисперсных систем, о которых говорилось во введении и которые с пози-

ций классической коллоидной химии традиционно рассматривались как грубодисперсные и потому обычно выходящие за пределы основных интересов этой области науки, по существу также являются ее объектами, так как роль поверхностных явлений и контактных взаимодействий в формировании их свойств весьма существенна. Вместе с тем именно этот диапазон размеров частиц ($\bar{d} \sim 1-100$ мкм) является преобладающим для множества разнообразных дисперсных систем, перечисленных во введении. А это значит, что множество дисперсных систем, с которыми мы сталкиваемся как в окружающей нас природе, так и при их создании или переработке в разнообразных технологических процессах, являются структурированными дисперсными системами со специфической для них совокупностью свойств. Удивительно, но это обстоятельство, существенное для понимания и корректного анализа причин и закономерностей многих природных явлений, определения оптимальных параметров и условий поведения разнообразных технологических процессов с участием дисперсных систем, как правило, не учитывается или учитывается крайне редко.

В-третьих, известно, что такие важные свойства коллоидных систем, как агрегативная и седиментационная устойчивость, определяются альтернативой между взаимодействием (то есть возможным сцеплением) частиц и их участием в тепловом броуновском движении. В отличие от них для рассматриваемых в статье дисперсных систем определяющим становится соотношение между потенциальной энергией взаимодействия (сцепления) частиц и кинетической энергией внешних механических воздействий на них, а это предопределяет совершенно новые условия регулирования свойств структурированных дисперсных систем в разнообразных гетерогенных процессах, осуществляемых с их участием. Их основу должно составлять сочетание регулирования силы и энергии взаимодействия в контактах между частицами дисперсных фаз с механическими воздействиями на структуру.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ФАКТОР И ПРОЧНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР

Перейдем к рассмотрению второго важнейшего параметра, определяющего условия формирования дисперсных структур, — концентрационного фактора. Ясно, что критической концентрации, соответствующей возникновению структуры, должно соответствовать появление в ней прочности, которая возрастает с ростом концентрации, то есть с увеличением числа контактов между частицами дисперсных фаз в единице объема дисперсной системы n .

В общем виде условие выражается соотношением

$$\tau_c \approx f_c n^{2/3}. \quad (6)$$

Эту формулу можно представить также в следующем виде:

$$\tau_c \approx f_c \frac{f(\varphi)}{\bar{d}^2}. \quad (7)$$

В приведенной формуле $f(\varphi)$ – функция концентрации дисперсной фазы φ в дисперсионной среде, \bar{d} – средний характерный размер (диаметр) частиц.

В приведенных формулах (6) и (7) τ_c – прочность при сдвиге, то есть максимальное значение статического напряжения, определяемого отношением максимальной разрушающей нагрузки (силы) к единице площади сечения образца в плоскости разрушения при однородном сдвиге. При этом предполагается, что все контакты между частицами в этой плоскости разрушаются одновременно. Графически зависимость прочности от размера частиц, их концентрации в дисперсионной среде, вытекающая из приведенных формул (6) и (7), представлена на рис. 4. На рис. 4 видно, что в соответствии с теорией прочности пористых структур, каковыми являются коагуляционные структуры, можно выделить два значения критических концентраций φ_{c1} и φ_{c2} . Первая из них – φ_{c1} соответствует минимальному значению τ_c , при котором начинается процесс формирования структурной сетки во всем объеме дисперсной системы (то есть появляется предельное напряжение сдвига $\tau_c > 0$), а вторая – φ_{c2} соответствует началу ее резкого упрочнения.

Естественно, что оба эти значения φ_{c1} и φ_{c2} существенным образом зависят как от дисперсности частиц (то есть от их размера \bar{d} и соответственно числа контактов n в единице объема системы), так и от природы контакта – величины f_c . Так, например, переход от коагуляционных контактов при фиксации частиц в положении дальней коагуляции к системам с фиксацией частиц в ближнем энергетическом минимуме может в несколько раз понизить величину φ_c . Более того, значения φ_{c1} и φ_{c2} могут по этим причинам изменяться в очень широком диапазоне – от долей процента до десятков процентов. Вместе с тем чрезвычайно важна и форма частиц: величины φ_c резко уменьшаются при переходе от частиц изометричной формы к сильно анизометричным частицам. Так, например, для суспензий цемента в воде φ_{c1} составляет от 20 до 50%, в то же время в случае также водных дисперсий таких сильно анизометричных частиц, как V_2O_5 , или суспензий целлюлозных волокон значение φ_{c1} понижается до долей процента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спонтанное образование пространственных структур – важнейший признак широко распространенных в природе и технике многообразных концентрированных дисперсных систем. Возникновение

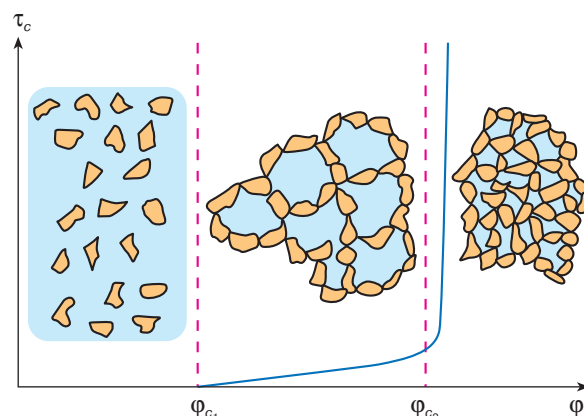


Рис. 4. Зависимость прочности возникающих дисперсных структур τ_c от концентрации частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде φ

таких структур кардинально изменяет коллоидно-химические и структурно-механические свойства дисперсных систем. Преимущественное значение среди этих свойств приобретают такие, как прочность, упругость, вязкость. Эти свойства определяются природой (видом) образующихся между частицами контактов, дисперсностью и степенью анизометричности частиц дисперсных фаз и их концентрацией в дисперсионных средах. Методы эффективного регулирования этих свойств должны быть основаны на сочетании регулирования силы (и энергии) взаимодействия в контактах между частицами и внешних механических воздействий на дисперсную систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. М.: Наука, 1978. Т. 1; 1979. Т. 2.
2. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
4. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1992.
5. Урьев Н.Б., Иванов Я.П. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов. С.: Изд-во БАН, 1991.

* * *

Наум Борисович Урьев, профессор Московского автомобильно-дорожного института, доктор химических наук, академик Российской академии естественных наук, зав. лабораторией Института физической химии Российской академии наук, заслуженный деятель науки РФ, лауреат Ребиндеровской премии Российской академии наук. Область научных интересов – физическая химия дисперсных систем. Автор свыше 400 научных публикаций, десяти монографий и 50 изобретений.