

Структура гидрофобного аэросила в углеводородной среде. Влияние сдвигового поля

И.П. Гетманчук, В.В. Давиденко, В.Ф. Шумский

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

На основании обзора работ по мицеллообразованию, представлений о структурообразовании в деформируемых однокомпонентных и многокомпонентных полимерных и коллоидных системах, а также экспериментальных данных по реологии дисперсий гидрофобного аэросила (A_m) в низкомолекулярной углеводородной среде рассмотрена возможность использования для таких дисперсий «мицеллярного» механизма формирования объемной структуры. Предложена модель такой структуры до, в процессе и после сдвигового деформирования, позволяющая интерпретировать экспериментальные данные по реологии дисперсных систем. Показано, что при реакционном формировании композиции ПММА–ПУ– A_m условия сдвигового деформирования системы соответствуют таковым, при которых возможна самоорганизация и фиксация коагуляционной реопексной структуры нанонаполнителя в бинарной матрице ПММА–ПУ в момент достижения ею очень высоких значений вязкости (гель-точки), когда диффузионные процессы практически будут заморожены. Предсказаны две концентрационные области аэросила A_m (до и после порога перколяции), где можно ожидать усиления механических характеристик ударопрочного ПММА.

Ключевые слова: мицелла, гидрофобный аэросил, суспензия, реопексия, предел текучести, порог перколяции.

Введение.

Прежде чем обсудить возможные причины структурообразования при течении дисперсных систем среда – наполнитель, представляется целесообразным рассмотреть некоторые ключевые особенности возникновения регулярных структур при деформировании расплавов (или растворов) полимеров и коллоидных систем. Описанию образования регулярных пространственных структур при течении полимерных и коллоидных систем в последнее время посвящено большое количество работ. Уровень размеров таких структур составляет микроны и (или) доходит до оптического уровня. В многочисленных экспериментальных данных выявлена аналогия и общность явлений, наблюдаемых в коллоидных системах и полимерных расплавах и растворах, когда движущей силой структурирования является деформирование.

В обзоре [1] рассмотрены различные случаи и физические причины самоорганизации (образования упорядоченных структур), обусловленные сдвиговым течением полимерных и коллоидных систем, для которых свойственно сложное реологическое поведение. Общей основой для такого рассмотрения является то, что, как общее правило, мицеллярные системы во многих отношениях ведут себя подобно полимерным растворам. В отличие от образования регулярных динамических структур при течении низкомолекулярных

жидкостей, когда определяющую роль играет вязкость жидкости, в случае сложных реологических сред структурообразование связано с упругостью среды и/или существованием различных структурных форм материала. Они возникают вследствие сдвигового деформирования и обладают различными реологическими свойствами, что приводит, в частности, к неоднозначности кривых течения среды. Рассмотрены различные теоретические подходы, предлагавшиеся для описания неустойчивости и структурной организации в полимерных и коллоидных системах. Возможным следствием структурообразования во многих случаях может быть неоднозначность кривых течения с существованием области, в которой напряжение уменьшается с ростом скорости сдвига. Однако в мицеллярных и полимерных системах, способных к упругим деформациям, именно упругость является доминирующей причиной неустойчивости. При этом такие системы могут сосуществовать (или вести себя) в двух структурных формах – текучей и упругой (высокоэластической).

При обсуждении экспериментальных результатов работы [2], таких как возникновение предела текучести вследствие образования реопексных структур, тиксотропия, порог перколяции и т.д., мы постулировали формирование в олигомерной углеводородной среде

«структурной сетки из наноразмерных частиц наполнителя». Возникает вопрос: а каков механизм формирования такой сетки и какова роль среды при ее формировании? При этом такой вопрос осложняется тем, что этот механизм будет, вероятно, характерен только для конкретной дисперсной системы. Мы предлагаем обсудить возможность использования хорошо разработанного для коллоидных систем «мицеллярного» механизма формирования объемной структуры для дисперсии гидрофобного аэросила в олигодистилленгликольадипинате. В настоящее время известно [3], что предел текучести, т.е. минимальное напряжение сдвига (σ_y), выше которого начинается течение материала (по сути σ_y характеризует прочность структурного каркаса наполнителя), для наполненных полимерных систем не зависит от молекулярной массы полимерной матрицы, ее природы и температуры. При этом не описана роль среды и ее природы в формировании структуры наполнителя. Ранее в работах [4, 5] по реологии дисперсий пирогенетического аэросила в минеральном масле и полипропиленгликоле даны общие представления о формировании структурной сетки наполнителя и влиянии предварительной синусоидальной деформации сдвига на разрушение–восстановление структуры наполнителя. В таких дисперсиях смежные агрегаты могут взаимодействовать посредством силанол-силанольных водородных связей, приводя к образованию больших структур, называемых флокулами. При высоких концентрациях аэросила образуется трехмерная объемная флокулярная сетка (так называемый «бесконечный кластер»). Такая суспензия представляет собой «физический гель». Флокулированная микроструктура таким образом имеет несколько уровней: агрегаты могут рассматриваться как первичная структура аэросила, флокулы образуются взаимосвязанными агрегатами, а трехмерная сетка – флокулами [4, 5].

Исходя из вышеизложенного целесообразно дать обзор работ по мицеллообразованию, а также изложить некоторые представления о структурообразовании в деформируемых однокомпонентных и многокомпонентных полимерных и коллоидных системах, а также обсудить новые модельные представления о структуре гидрофобного аэросила в низкомолекулярной углеводородной жидкости и некоторые экспериментальные результаты по реологии такой суспензии.

Основная часть.

Что такое мицеллы, определение. Полиморфизм мицелл.

Открытые более века назад мицеллы изучали и продолжают изучать в настоящее время, при этом исследователи открывают все более новые их свойства и возможности. Одно из самых распространенных определений мицелл: это частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей

оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Предположительно, средний размер мицелл $\approx 1,5\text{--}1000,0$ нм, т.е. это типичные наноструктуры, обладающие неординарными свойствами. В ранних работах было установлено существование различных типов мицелл. Были выделены три основные формы – сферические, цилиндрические и пластинчатые, названные соответственно мицеллы Хартли, Дебая и Мак-Бена [6]. То есть, мицеллам свойственен полиморфизм – существование целого ряда структур и геометрических форм, обусловленных разными способами упаковки дифильных молекул ПАВ. Полиморфизм и другие свойства мицелл детально описаны в первой монографии, посвященной проблемам мицеллообразования [7]. В этой работе автором выдвинута концепция мицелл как двумерно жидких и одномерно (в радиальном направлении) твердых объектов. На основании этой концепции строится термодинамика мицелл как фазовых частиц, электростатика ионной мицеллярной ячейки, теория полиморфизма и полидисперсности мицелл, а также изложена теория мицеллообразования, основанная на законе действия масс.

Упомянутая концепция впоследствии была развита в цикле работ [6–12]. Можно отметить ряд недавних исследований, в которых эта концепция нашла свое развитие [8–12]. В работе [8] проведены исследования мицеллярного полиморфизма. В рамках капельной модели молекулярного агрегата были получены выражения для вычисления поверхностного натяжения в любой точке поверхности эллипсоидальной мицеллы в направлении ее главных осей. Авторы работы [9] проанализировали термодинамические свойства водных растворов децилсульфата натрия при изменении концентрации и температуры. Это позволило идентифицировать те структурные изменения в мицеллах, которые происходят при их переходе от сферической формы через глобулярную к цилиндрической. В работе [10] эти исследования были продолжены и рассчитаны термодинамические функции полиморфного мицеллярного перехода. Влияние кислотности на мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ изучали в работе [6]. Ранее такие исследования проводили Маеда с сотрудниками [12–15], а влияние протонирования и полупротонирования на мицеллярные переходы и реологические свойства растворов ПАВ рассмотрены в работах [16–18]. Особый интерес представляют исследования структуры обратных мицелл. В работе [19] проведено моделирование таких мицелл и исследовано влияние размера и заряда противоионов на их структуру и основные свойства. На основании полученных результатов был сделан вывод, что увеличение размера и массы одновалентного противоиона (ионов калия K^+) приводит к формированию практически сферических агрегатов с выраженной слоистой структурой, в то время как в присутствии противоиона кальция (Ca^{++}) наблюдаются значительные отклонения от сферичности.

Для всех исследованных в этой работе систем основной вклад в потенциал двойного электрического слоя вносят молекулы воды, тогда как вклады ионов в значительной степени взаимно компенсируются.

Авторы работы [20] исследовали полимероподобные мицеллы (ППМ) – цилиндрические агрегаты, длина которых достигает таких размеров, что в объеме раствора происходит их переплетение и формирование трехмерной сетки. Термин “полимероподобная” отражает тот факт, что мицелла, сформированная из низкомолекулярного ПАВ, ведет себя аналогично полимерной молекуле. Основанием для введения такого термина послужило достаточно близкое сходство реологических свойств гелеподобных фаз, образуемых ПАВ, и полуразбавленных или концентрированных растворов полимеров [1, 21–23].

Между ППМ и полимерной молекулой имеется, однако, принципиальное различие, которое не позволяет полностью отождествить их друг с другом. Оно заключается в природе мицеллярных агрегатов, сформированных в результате объединения молекул посредством физических взаимодействий (гидрофобных и электростатических взаимодействий, водородных связей), которые не обеспечивают прочного соединения мономеров, тогда как в полимерах между ними (мономерами) имеются прочные ковалентные связи. Мицеллы следует рассматривать как динамические образования, находящиеся в постоянном процессе распада и объединения, равновесие которого смещается при изменении концентрации веществ и условий эксперимента [7]. Поэтому размер этих агрегатов, в отличие от полимеров, не является постоянной величиной.

Динамика ППМ в реологии характеризуется несколькими составляющими. Одна из них представлена процессами диссоциации и ассоциации агрегатов, другая – их перемещениями. Поскольку агрегаты имеют значительные размеры, то полная динамическая картина, как и в случае полимерных молекул, представлена как подвижностью самих мицелл, так и конфигурационными перестройками отдельных сегментов. Динамика ППМ в настоящее время описывается в рамках только одной модели, развитой в работах Кэйтса [24–26]. Он исходил из применимости концепции репаций, предложенной для полимеров [27, 28], также и к мицеллярным агрегатам. В работе [20] в рамках модели Кэйтса рассмотрена динамика ППМ лецитина. Из экспериментальных данных, полученных в режиме малоамплитудных осцилляций, по предлагаемой авторами для определения времен релаксации новой формализованной процедуре рассчитаны характерные времена репаций и диссоциации мицелл. Рассмотрена зависимость времени релаксации от молярного соотношения воды и лецитина в органогеле. Найдено, что характерное время репаций возрастает с увеличением концентрации воды в области существования

линейных мицелл и выходит на плато при переходе к области существования разветвленных мицелл. Характерное время диссоциации мицелл практически остается на одном уровне в исследованном диапазоне молярных соотношений воды и лецитина. Показано, что характерное время репаций пропорционально молярной доле лецитина в степени $3,6 \pm 0,3$, что хорошо согласуется с теоретической скейлинговой зависимостью.

Следует отметить, что до настоящего времени подход Кэйтса был применен для описания динамики ППМ только для водных растворов [29–31]. Неводные системы, насколько нам известно, в литературе еще не рассматривались.

В заключение отметим, что в работе [32] дан обзор наиболее необычных и парадоксальных свойств мицелл. Автор описывает шесть таких свойств, не считая этот список исчерпывающим. Для нашей работы важны два из них: полиморфизм мицелл как следствие их твердо-жидкостного дуализма; внезапность мицеллообразования и появление сразу больших молекулярных агрегатов.

Таким образом, исследование полиморфизма является важной задачей, отказ от которого сильно затруднил бы объяснение того удивительного многообразия мезофаз, которое проявляется даже в бинарной системе ПАВ – вода, не говоря уже о более сложных системах. Как показано в монографии [7], фактически каждому типу мицелл соответствует «своя» мезофаза: например, сферические мицеллы могут образовывать кубический кристалл, цилиндрические – гексагональную упаковку, пластинчатые – ламеллярную фазу. В этой работе подчеркивается, что мицеллы не являются зародышами мезофаз, мицеллярный раствор может находиться в равновесии с мезофазой. В построении указанных структур мицеллы играют такую же роль элементарных кирпичиков, какую молекулы играют в обычных фазовых переходах, например, зародышем кубической фазы должен быть хотя бы один элементарный кубик из мицелл, но не одна мицелла [7].

Термодинамические и кинетические основы мицеллообразования.

Цикл работ [33–37] посвящен изучению термодинамических и кинетических основ теории мицеллообразования. В работе [7] теория мицеллообразования основывается на законе действующих масс, когда молекулярная агрегация понимается наподобие химической реакции. Что касается методов кинетики нуклеации, то они прежде в теории мицеллообразования практически не использовались. Авторы цикла работ [33–37] определили цель этого исследования как построение кинетической теории мицеллообразования на основе современной теории нуклеации. Так как теория нуклеации в значительной степени опирается на термодинамику, так и кинетическая теория мицеллообразования нуждается в сведениях о равновесных и неравновесных состояниях, даваемых термодинамикой

мицеллообразования. В этих работах исследования проводили для растворов неионных ПАВ. Для таких систем установлена [33] связь работы образования агрегата с равновесной концентрацией агрегатов. Найдено соотношение между интенсивностями испускания и поглощения мономеров ПАВ агрегатами. Получено кинетическое уравнение образования молекулярных агрегатов, выявлены условия осуществления агрегации и дезагрегации. В работе [34] выявлены условия применимости макроскопического описания кинетики мицеллообразования в растворе неионного ПАВ. В работах [34, 35] получен ряд важных кинетических уравнений образования молекулярных агрегатов в околокритической и мицеллярной областях их размеров. В работе [35] также рассмотрена кинетика начальных стадий мицеллообразования и дано понятие среднего времени жизни мицеллы. В работе [36] найдено полное время установления состояния равновесия в мицеллярном растворе и показано, что, в зависимости от степени мицеллизации в конечном состоянии равновесия раствора, это время будет увеличиваться или (что типично) уменьшаться с увеличением концентрации мицелл. Характерные критические времена мицеллообразования в растворе неионного ПАВ проанализированы в работе [37]. Установлена иерархия этих времен, раскрывающая сложный многостадийный характер кинетического процесса возникновения и распада мицелл. Обсуждена обратная задача кинетики мицеллообразования, позволяющая находить характеристики работы образования молекулярного агрегата по экспериментальным данным о времени релаксации мицеллярного раствора.

Обзор по термодинамической и кинетической теории ионных мицеллярных систем не входил в круг рассмотрения данной работы.

Структурообразование в одно- и многофазных системах.

Ламинарное (гомогенное) течение любых жидкостей возможно только в определенном диапазоне скоростей. А переход от ламинарного к турбулентному течению – это рейнольдсовская турбулентность жидкостей, обусловленная соотношением сил инерции и вязкого трения. В высоковязких полимерных жидкостях – растворах и расплавах полимеров – нарушение режима ламинарного течения в общем случае обусловлено упругостью среды.

При круговом течении вязкой жидкости между двумя цилиндрами (при так называемом куэттовском течении), когда один из цилиндров (наружный) неподвижен, а другой (внутренний) вращается, возникает классический эффект образования регулярных структур, называемых ячейками Тейлора. Эти вторичные течения, или вихри, накладываются на основное окружное движение жидкости.

Образование ячеек Тейлора при куэттовском течении вязкой жидкости обусловлено соотношением

между центробежными и вязкими силами, которое определяется безразмерным критерием (числом) Тейлора:

$$Ta = \frac{4\Omega^2 R^4}{\nu^2},$$

где: Ω – окружная частота вращения; R – средний радиус коаксиальных цилиндров; ν – кинематическая вязкость (вязкость, деленная на плотность жидкости).

Возникновение вихревых структур (ячеек Тейлора) становится возможным при превышении критического значения числа Тейлора (Ta_{cr}). Минимальное значение Ta_{cr} близко к 1700. Оно увеличивается в зависимости от соотношения скоростей вращения внутреннего (Ω_1) и наружного (Ω_2) цилиндров [38]. Однако существенно, что при определенном соотношении скоростей вращения цилиндров всегда сохраняется область устойчивого сдвигового течения, в которой образование структуры не происходит, по крайней мере при $Ta < 1700$.

Ситуация радикально меняется для случая, когда полимерная или коллоидная среда обладает упругими свойствами. Картина структурообразования в этом случае становится существенно разнообразнее, поскольку появляются вихри различного типа и разных размеров [39]. При этом характер образующейся структуры и расположение вихрей зависит от упругости среды.

Принципиальным обстоятельством, выявленным при анализе структурообразования в упругой жидкости при ее куэттовском течении, является то, что критическое значение Ta при течении вязкоупругих сред определяется в зависимости от числа Вайссенберга (Wi):

$$Ta_{cr} = \varepsilon^{1/2} Wi,$$

где: Wi представляет собой соотношение между нормальными и касательными напряжениями, а $\varepsilon = \delta/R$ (R – среднее значение радиусов цилиндров). При этом структурообразование происходит вне зависимости от числа Рейнольдса, т.е. этот процесс никак не связан с инерционностью потока и полностью определяется тем, что текущая жидкость проявляет упругие свойства и обязательно имеет место, если первая разность нормальных напряжений (как мера упругости среды) существенно превысит касательные напряжения [40]. В отличие от ячеек Тейлора, которые возникают в плоскости, параллельной осям цилиндров, для разбавленных растворов описано также образование вихрей в плоскости, нормальной оси.

Под многофазными (точнее, многокомпонентными) системами имеются в виду объекты трех типов – коллоидные системы, суспензии с частицами, достаточно крупными, чтобы в них отсутствовали эффекты, обусловленные броуновским движением, и смеси полимеров.

Соотношение между броуновскими и гидродинамическими эффектами определяется безразмерным критерием – числом Пекле, которое выражается следующим образом:

$$Pe = \frac{\eta_m \gamma R^3}{k_B T},$$

где: η_m – вязкость дисперсионной среды; R – характерный размер диспергированных частиц; k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Эффекты, связанные с броуновским движением, не существенны при выполнении условия $Pe \gg 1$.

В двухкомпонентных системах, в которых размер частиц дисперсной фазы существенно превышает характерный размер коллоидных частиц и можно исключить все эффекты, связанные с броуновским движением, наблюдаются практически те же явления структурообразования, что и в коллоидных системах.

Следует отметить, что если ранее утверждалось, что фактором, определяющим структурообразование, является именно упругость жидкости (оцениваемая числом Вайссенберга), то в более поздней публикации [41], для двухкомпонентных систем, никакого влияния числа Вайссенберга обнаружено не было, вплоть до очень высоких значений этого показателя, так что вопрос о роли упругости жидкой среды остается открытым.

При течении мицеллярных коллоидных растворов могут наблюдаться явления, характерные и для течения полимеров в неустойчивых режимах деформирования, а именно: срыв потока, пристенное скольжение и колебания скорости; при этом также образуются полосы, в которых реологические свойства среды (как показали прямые измерения скорости) неодинаковы. Следует подчеркнуть, что такие растворы проявляют упругость, а области возникновения полос сдвига отвечает неоднозначность кривых течения. В ситуациях, связанных с течением коллоидных систем, следует думать о тиксотропных явлениях, хотя и в коллоидных системах возможны эффекты, обусловленные упругостью системы. Различие же состоит в кинетике – в полимерах переход между разными релаксационными (физическими) состояниями явно не связан с временным фактором, тогда как разрушение и образование структур в коллоидных системах имеет тиксотропный характер, т.е. растянуто во времени. Как общий факт отмечалась также ориентация мицелл в направлении течения [42, 43].

Один и тот же материал может проявлять либо тиксотропные, либо антистиксотропные (реопексные) свойства, причем переход между двумя случаями реологического поведения может зависеть, от незначительных деталей системы. Например, как это было показано в работе [3], для водных растворов лецитина, образующих ППМ, незначительным изменением состава удается осуществить переход от тиксотропной (с убыванием вязкости) к реопексной (с возрастанием вязкости)

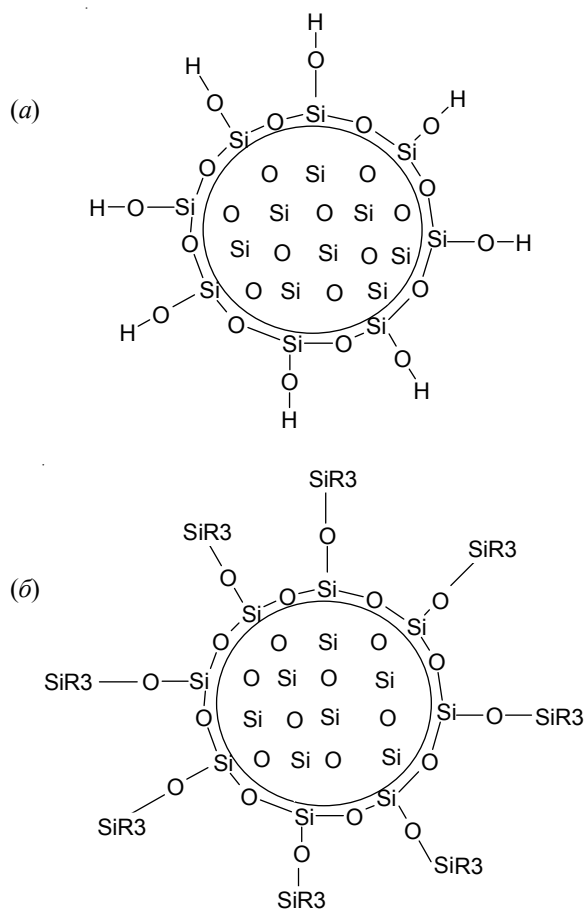


Рис. 1. Структура частиц гидрофильного (а) и гидрофобного (б) аэросила

коллоидной системе. Описанный эффект (реопексия) объяснен ростом, перестройкой ППМ и образованной ими сетки. Следует заметить, что реопексия имеет кинетический характер, т.е. зависит и развивается во времени. Авторы работы [3] полагают, что к исследованию и описанию явлений тиксотропия–реопексия более плодотворно применять квазихимический подход, как это было разработано для мицеллярных систем [7].

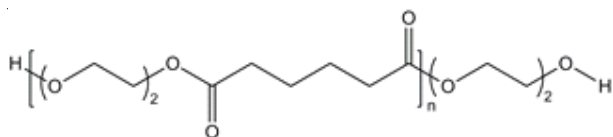
Структурообразование в суспензии гидрофобного аэросила в олигодиметилглюколадипинате.

Рассмотрим сначала структуру частиц пирогенного аэросила (исходного аэросила) и затем его гидрофобизованного аналога. На поверхности частиц диоксида кремния обычно находятся силанольные группы, в то время как связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ локализованы внутри частиц (рис. 1а).

Образование силанольных групп в процессе получения диоксида кремния препятствует слипанию частиц при их росте. В среднем на каждые 10 nm^2 поверхности приходится 3 SiOH-группы [44]. Наличие силанольных групп на поверхности соседних частиц способствует образованию между ними водородных связей. Возникновение при этом трехмерной решетчатой структуры, состоящей из частиц диоксида

кремния, обуславливает нарастание вязкости жидких систем при введении в них коллоидального диоксида кремния. При приложении малых сдвиговых напряжений относительно слабые водородные связи разрушаются. Помимо повышения вязкости и тиксотропного эффекта присутствие силанольных групп на поверхности частиц диоксида кремния определяет возможность ее химической модификации. В частности, обработка частиц диоксида кремния хлорорганическими силанами, содержащими длинные углеводородные цепи, способствует гидрофобизации их поверхности за счет образования на ней органических функциональных групп. Схема гидрофобизованной частицы аэросила представлена на рис. 1б (где R – алкилароматический радикал). Гидрофобность поверхности частиц составляет не менее 99 %. Размер частиц пирогенного диоксида кремния, определенный методами электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей, составляет 3–10 нм [44].

В качестве дисперсионной среды нами выбран олигодиэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 1500 (ОДА-1500):



Исходя из структурной формулы, можно считать, что ОДА-1500 является гидрофобной дисперсионной средой в обсуждаемой суспензии (гидрофильными концевыми группами можно пренебречь в силу их малой концентрации). Из-за высокой поверхностной энергии наноразмерных частиц аэросила и сходства химического состава поверхности частиц гидрофобного аэросила и молекул ОДА-1500 можно предположить с большой степенью вероятности формирование на поверхности таких частиц адсорбированного слоя из молекул олигомера. Минимальная толщина такого слоя определяется поперечным размером вытянутой олигомерной молекулы, т.е. она равна ~1 нм.

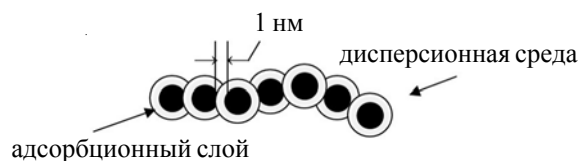


Рис. 2. Фрагмент структурной сетки гидрофобного аэросила – червеподобная мицелла (worm-like)

Исходя из вышеприведенного определения мицелл, мы предлагаем называть частицы гидрофобного аэросила как мицеллоподобные частицы, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра (рис. 1б) очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных молекул олигомера ОДА-1500. Критическая объемная концентрация (ϕ^*) такого наполнителя (порог перколяции), при которой формируется объемная структурная сетка из его частиц, составляет 1,35 % об. [2]. В силу малости ϕ^* можно считать, что такая структура формируется из исходных агрегатов в виде цепочек (фрагментов структурной сетки, рис. 2). При этом между взаимодействующими друг с другом частицами находится тонкая прослойка жидкой среды толщиной не менее 1 нм. Отсюда вытекает определение такой структуры как коагуляционная (такие структуры возникают в коллоидных системах). Поскольку такие структуры являются динамическими, нельзя исключать возможность существования в суспензии и агрегатов из частиц аэросила, форму которых можно описать сферой. К тому же в дисперсионной среде могут присутствовать малоразмерные домицеллярные агрегаты [7, 18].

В дисперсиях смежные агрегаты могут вступать в межчастичные гидрофобные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, приводя к образованию больших структур, называемых полимероподобными или червеподобными (worm-like) мицеллами. При высоких концентрациях аэросила образуется трехмерная объемная коагуляционная сетка (так называемый «бесконечный кластер»). Такая суспензия представляет собой «фи-

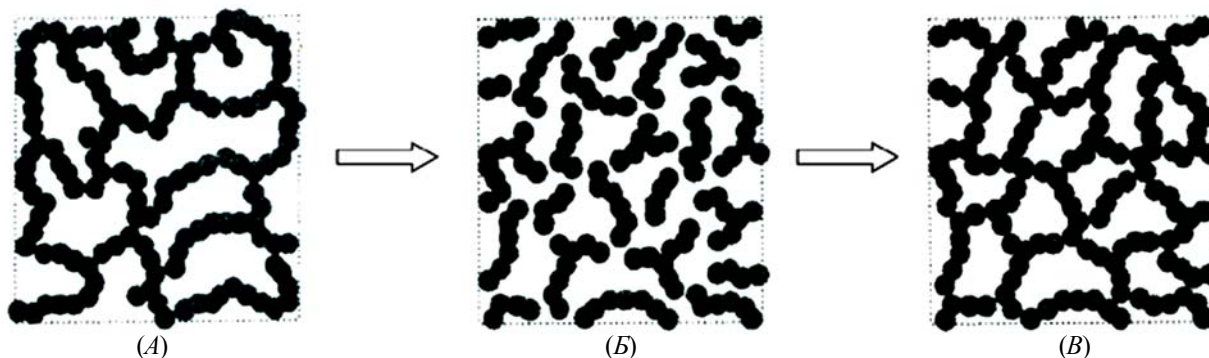


Рис. 3. Схематическое представление микроструктуры суспензии гидрофобного аэросила в течение и после сдвигового деформирования: исходная сетка (А); мицеллоподобная структура при сдвиге (Б); структурная сетка, сформированная из мицеллоподобных фрагментов, после окончания реверсного сдвигового деформирования (при уменьшении напряжения) (В)

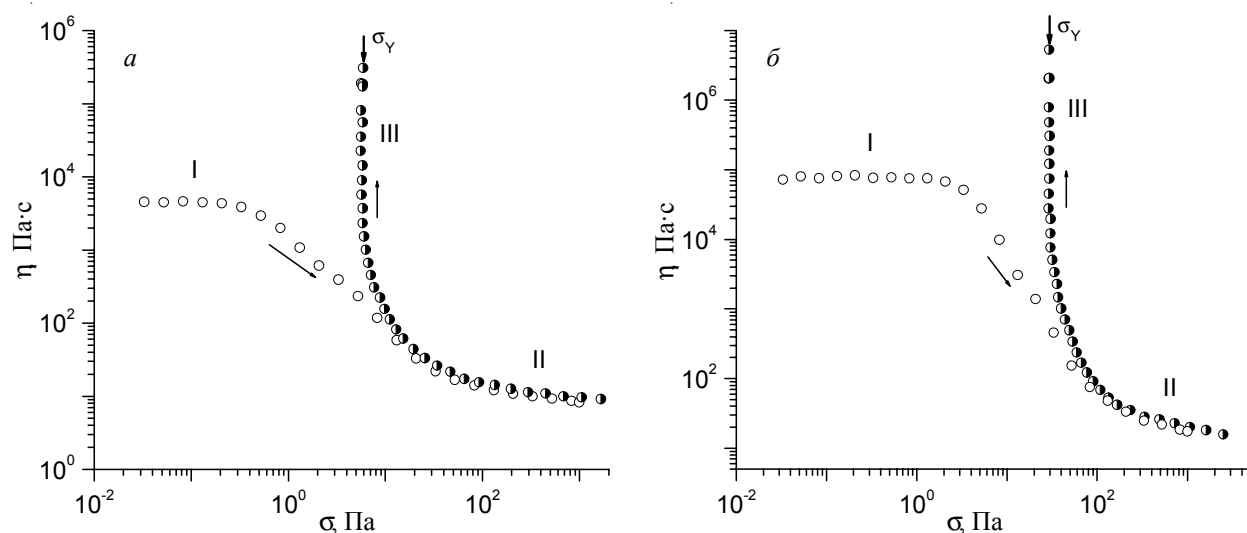


Рис. 4. Реологическое поведение дисперсий в функции напряжения сдвига при концентрациях наполнителя: 2,34 (а), 3,31 % об. (б). I – ньютоновская вязкость материала с исходной не разрушенной структурой; II – эффективная вязкость материала с полностью разрушенной структурой; III – предел текучести материала с реопексной структурой

зический гель». Мицеллоподобная микроструктура таким образом имеет несколько уровней: агрегаты могут рассматриваться как первичная структура аэросила, мицеллоподобные агрегаты образуются взаимосвязанными исходными агрегатами, формируя затем трехмерную сетку. Модель такой структуры до, в процессе и после сдвигового деформирования показана на рис. 3 (по аналогии с работой [5]).

Влияние сдвигового поля на структурообразование может быть опосредованно проиллюстрировано также на основании сравнения данных, приведенных на рис. 4, на котором представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига, когда эксперимент проводили вначале при увеличении напряжения (светлые кружочки), а затем при его уменьшении (затемненные кружочки). В первом случае, в области низких напряжений сдвига (σ) на кривых течения существует ньютоновский участок (I) (вязкость не зависит от напряжения), который соответствует течению суспензии с не разрушенной структурой. Затем, начиная с некоторого значения σ , вязкость начинает уменьшаться с ростом напряжения, что свидетельствует о разрушении сетки и ориентации образующихся при этом фрагментов сетки в направлении течения. И наконец, в области высоких напряжений сдвига наблюдается квазиньютоновский (слабая зависимость вязкости от σ) участок (II) на кривых, что свидетельствует о течении системы с разрушенной структурой. Самое интересное происходит когда, не прекращая течения, суспензия начинает деформироваться при уменьшении напряжения. В этом случае в начале (в области высоких напряжений) кривые течения совпадают, а затем при некотором напряжении, зависящем от объемного содержания наполнителя, вязкость суспензии начинает заметно

возрастать при его уменьшении. Это приводит, в конце концов, к катастрофическому росту вязкости (она стремится к бесконечности, участок III) при критическом напряжении сдвига (σ_Y) (предел текучести). Такое явление дает нам основание утверждать, что при таком способе сдвигового деформирования в суспензии формируется новая самоорганизующаяся более плотная (в отличие от исходной структуры) реопексная коагуляционная структура гидрофобного аэросила. К сожалению, в настоящее время еще не разработан способ стабилизации (“замораживания”) такого рода структур. Эта проблема актуальна в связи с тем, что переход от наведенной реверсным спокойным и непрерывным течением самоорганизующейся структуры (B), образованной мицеллоподобными фрагментами сетки (B), к исходной структуре (A) происходит очень быстро. Этот факт отмечали ранее для суспензий с высоким содержанием нанонаполнителей в работе [5] и для высококонцентрированных эмульсий в работе [45].

Уникальная возможность “замораживания” наведенной сдвигом объемной супрамолекулярной структуры фобизованного аэросила в углеводородной среде, по-видимому, может быть реализована при реакционном формировании *in situ* смеси ПММА–ПУ– A_m в зазоре рабочего узла плоскость–плоскость реометра при постановке эксперимента при $\sigma = \text{const}$. Для пояснения этого тезиса на рис. 5 сопоставлены зависимости вязкости дисперсии A_m в олигомерной среде от скорости (или напряжения, пунктир) сдвига (верхняя часть рисунка) и вязкости смеси ПММА–ПУ– A_m от времени реакции при постоянном напряжении (нижняя часть рисунка). Для удобства сравнения на рисунке стрелками показаны направления снижения скорости (или

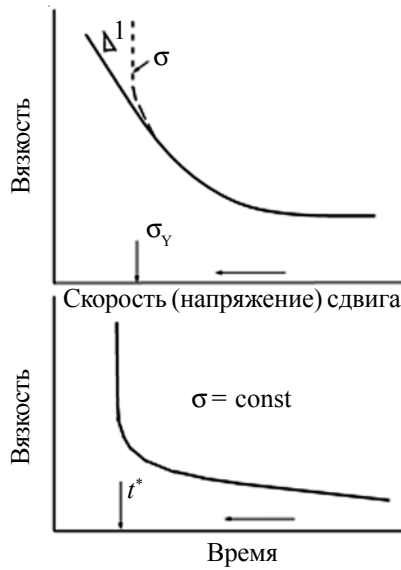


Рис. 5. Зависимость вязкости суспензии гидрофобного аэросила (A_m) от скорости (или напряжения) сдвига и вязкости системы ПММА–ПУ– A_m от времени реакции (подробности в тексте)

напряжения) сдвига и увеличения времени реакции. На кинетической части рис. 5 скорость сдвига $\gamma = \sigma/\eta$ (η – эффективная вязкость) уменьшается в направлении увеличения вязкости и при приближении к гель-точке t^* достигает очень низких значений, так как в окрестности t^* $\eta \rightarrow \infty$. Следовательно при реакционном формировании композиции ПММА–ПУ– A_m условия сдвигового деформирования системы соответствуют таковым, при которых возможна самоорганизация и фиксация коагуляционной реопексной структуры нанопополнителя в бинарной матрице ПММА–ПУ в момент достижения (гель-точка) ею очень высоких значений вязкости, когда диффузионные процессы практически будут заморожены. Поведение такой структуры в сдвиговом поле модельно и опосредовано иллюстрируется верхней частью рис. 5. Будет ли эта структура объемной (так называемый бесконечный кластер) или такая структура будет располагаться в кластерах микронного размера, будет зависеть от концентрации компонентов смеси и от соотношения скоростей реакции обоих компонентов смеси после их фазового разделения.

В заключение приведем концентрационную зависимость предела текучести исследованной суспензии (рис. 6), использованной для определения порога перколяции ϕ^* .

Рис. 6 можно рассматривать как своего рода “диаграмму состояния” деформируемой суспензии, а кривую зависимости $\sigma_y(\phi)$ – как границу раздела между двумя состояниями деформируемой дисперсии. Таким образом, из рассмотренных экспериментальных

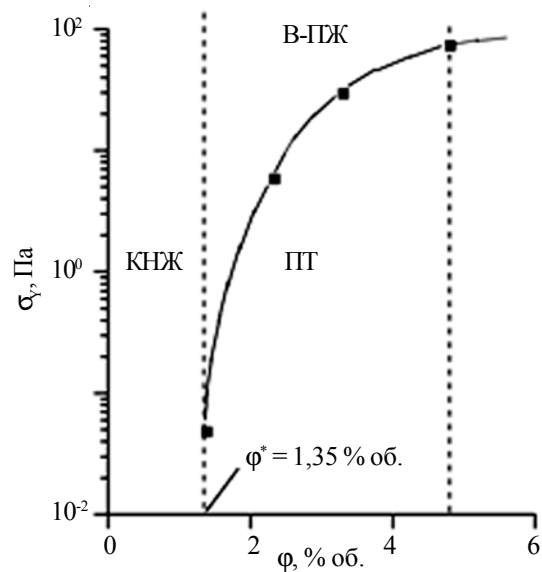


Рис. 6. Диаграмма состояния деформируемой суспензии A_m – ПДА при $T = 20$ °С (КНЖ – квазиньютоновская жидкость, ПТ – пластическое тело, В-ПЖ – вязко-пластическая жидкость)

результатов следует, что если матрица композиции представляет собой двухкомпонентную среду, то при $\phi < \phi^*$ активный наполнитель выступает в роли компатибилизатора, а при $\phi > \phi^*$ – в роли усиливающего агента, так как только при последнем условии в материале под воздействием сдвигового поля может формироваться структурный каркас, прочность которого определяется пределом текучести σ_y . Однако, усиливающий эффект нанопополнителя может быть реализован и в области низких его концентраций, когда такой наполнитель будет залечивать (“зашивать” – в терминологии работы [46]) дефектные поры и, тем самым, препятствовать развитию трещин при растяжении композиционного материала, приводящих к его разрушению.

Заключение.

Рассмотрены некоторые проблемы структурообразования нанопополнителя в среде (матрице), которая представляет собой простую вязкую олигомерную жидкость. Более сложная ситуация имеет место, когда матрица будет двухкомпонентной вязкоупругой полимерной средой, компоненты которой термодинамически несовместимы и таким образом матрица становится фактически трехкомпонентной (третий компонент – это переходной диффузный межфазный слой со свойствами, отличными от свойств обоих компонентов). В этом случае одной из важных проблем при моделировании структурообразования будет выявление распределения нанопополнителя и его концентрации в каждом компоненте.

Литература

1. Malkin A.Ya., Semakov A.V., Kulichihin V.G. Strukturoobrazovanie pri techenii polimernykh i kolloidnykh sistem. Vyisokomolek. soed., 2010, **52**, no. 11: 1879–1902. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10110039>
2. Shumskiy V.F., Kosyanchuk L.F., Davidenko V.V., Getmanchuk I.P., Antonenko O.I., Syrovets A.P. Reologicheskaya harakteristika dispersii gidrofobizovannogo aerosila v uglevodorodnoy srede. Reopeksiya i porog perkolyatsii. Polim. zhurn., 2018, **40**, no. 1: 23–30. <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.01.023>
3. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Rheology: concept, methods, applications (Rus.). St. Petersburg: Professiya, 2010: 557.
4. Khan S.A., Zoeller N.J. Dynamic rheological behavior of fumed silica suspensions. J. Rheol., 1993, **37**, no. 6: 1225–1235. <https://doi.org/10.1122/1.550378>
5. Raghavan S.R., Khan S.A. Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica. J. Rheol., 1995, **39**, no. 6: 1311–1325. <https://doi.org/10.1122/1.550638>
6. Shinoda K. Kolloidnyye poverhnostno-aktivnyye veschestva. M.: Mir, 1966.
7. Rusanov A.I. Mitselloobrazovanie v rastvorah poverhnostno-aktivnykh veschestv. SPb: Himiya, 1992.
8. Kuznetsov V.S., Blinov A.P., Usoltseva N.V., Ananeva G.A. Anizotropiya poverhnostnogo natyazheniya v mehanike ellipsoidalnykh mitsell. Kolloid. zhurn., 2007, **69**, no. 5: 668–672. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07050134>
9. Kuznetsov V.S., Usoltseva N.V., Zherdev V.P., Byikova V.V. Termodinamicheskoe issledovanie rastvorov detsilsulfata natriya v oblasti vtoroy kriticheskoy kontsentratsii mitselloobrazovaniya. I. Ob'emnyye i teploemkostnyye svoystva. Kolloid. zhurn., 2009, **71**, no. 6: 766–774.
10. Kuznetsov V.S., Usoltseva N.V., Zherdev V.P., Byikova V.V. Termodinamicheskoe issledovanie rastvorov detsilsulfata natriya v oblasti vtoroy kriticheskoy kontsentratsii mitselloobrazovaniya. II. Termodinamicheskie funktsii polimorfnoy mitsellyarnoy perehoda i sostavlyayushchie ego energii Gibbsa. Kolloid. zhurn., 2010, **72**, no. 2: 211–218.
11. Safonova E.A., Alekseeva M.V., Smirnova N.A. Vliyanie kislotnosti na mitselloobrazovanie v vodnykh smesyah dodetsildimetilaminoksida i dodetsilsulfata natriya. Kolloid. zhurn., 2009, **71**, no. 5: 704–711. <https://doi.org/10.1134/S1061933X09050202>
12. Maeda H., Muroi Sh., Kakechshi R. Effects of ionic strength on the critical micelle concentration and the surface excess of dodecyldimethylamine oxide. J. Phys. Chem., 1997, **101**, no. 38: 7378–7382. <https://doi.org/10.1021/jp9633815>
13. Ikeda S., Tsunoda M., Maeda H. Effects of ionization on micelles size of dimethyldodecylamine oxide. J. Colloid Interface Sci., 1979, **70**, no. 3: 448–455. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90052-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90052-3)
14. Kaimoto H., Shoho K., Sasaki S., Maeda H. Aggregation numbers of dodecyldimethylamine oxide micelles in salt solutions. J. Phys. Chem., 1994, **98**: 10243–10248. <https://doi.org/10.1021/j100091a046>
15. Imaishi Y., Kakehashi R., Nezu T., Maeda H. Dodecyldimethylamine Oxide Micelles in Solutions without Added Salt. J. Colloid Interface Sci., 1998, **197**: 309–316. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5242>
16. Maeda H., Yamamoto A., Souda M., Kawasaki H., Hossain K.S., Nemoto N., Almgren M. Effects of protonation on the viscoelastic properties of tetradecyldimethylamine oxide micelles. J. Phys. Chem. B., 2001, **105**: 5411. <https://doi.org/10.1021/jp0101155>
17. Shikata T., Itatani S. Viscoelastic behavior of aqueous threadlike micellar solutions of oleyldimethylamineoxide. Colloid Polym. Sci., 2003, **281**, no. 5: 447–454. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0796-7>
18. Miyahara M., Kawasaki H., Garamus V.M., Nemoto N., Kakehashi R., Tanaka S., Annaka M., Maeda H. Oleyldimethylamine Oxide in water. Colloids Surf. B, 2004, **38**, no. 3–4: 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.04.011>
19. Mudzhikova G.V., Brodskaya E.N. Vliyanie protivoionov na strukturu obratnoy mitsellyi po dannym molekulyarnogo modelirovaniya. Kolloid. zhurn., 2009, **71**, no. 6: 784–791. <https://doi.org/10.1134/S1061933X0906009X>
20. Voyt A.V., Schipunov Yu.A. Dinamika polimeropodobnykh mitsell letsitina. Reologicheskie izmereniya. Kolloid. zhurn., 2000, **62**, no. 4: 475–482.
21. Cates M.E., Candau S.J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. J. Phys.: Condens. Matter., 1990, **2**, no. 33: 6869–6892. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/33/001>
22. Hoffmann H., Ulbricht W. Structure – Performance Relationships in Surfactants, edited by K. Esumi, M. Ueno, Marcel Dekker, 1997: 285.
23. Rehage H., Hoffmann H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. Mol. Phys., 1991, **74**, no. 5: 933–973. <https://doi.org/10.1080/00268979100102721>
24. Cates M.E. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. Macromolecules, 1987, **20**, no. 9: 2289–2296. <https://doi.org/10.1021/ma00175a038>
25. Cates M.E. Dynamics of flexible polymer like micelles. Polym. Mater. Sci. Eng., 1987, **57**: 956–960.
26. Cates M.E. J. Phys. Chem., 1990, **94**: 371. <https://doi.org/10.1021/j100364a063>
27. De Zhen P. Idei skeylinga v fizike polimerov: per. s angl., pod red I.M. Lifshitsa, M.: Mir, 1982.
28. Doy M., Edwards S. Dinamicheskaya teoriya polimerov: per. s angl., pod red. S.I. Kuchanova, V.V. Kislova, M.: Mir, 1998.
29. Kern F., Lemarchal P., Candau S.J., Cates M.E.

- Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide. *Langmuir*, 1992, **8**, no 2: 437–440. <https://doi.org/10.1021/la00038a020>
30. Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau J.S. Dynamic properties of salt-free viscoelastic micellar solution. *Langmuir*, 1994, **10** : 1714–1723. <https://doi.org/10.1021/la00018a018>
31. Lequeux F. Structure and Rheology of wormlike micelles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1996, **1**, no. 3: 341–344. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80130-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80130-0)
32. Rusanov A.I. Udivitelnyiy mir mitsell. *Kolloid. zhurn.*, 2014, **76**, no 2: 139–144.
33. Rusanov A.I., Kuni F.M., Schekin A.K. Termodinamicheskie i kineticheskie osnovyi teorii mitselloobrazovaniya. 1. Obschie polozheniya. *Kolloid. zhurn.*, 2000, **62**, no. 2: 199–203.
34. Kuni F.M., Schekin A.K., Grinin A.P., Rusanov A.I. Termodinamicheskie i kineticheskie osnovyi teorii mitselloobrazovaniya. 2. Pryamoy i obratnyiy potoki molekulyarnykh agregatov cherez aktivatsionnyiy barer mitselloobrazovaniya. *Kolloid. zhurn.*, 2000, **62**, no. 2: 204–210.
35. Kuni F.M., Grinin A.P., Schekin A.K., Rusanov A.I. Termodinamicheskie i kineticheskie osnovyi teorii mitselloobrazovaniya. 3. Nachalnyie stadii mitselloobrazovaniya. *Kolloid. zhurn.*, 2000, **62**, no. 4: 505–510.
36. Kuni F.M., Grinin A.P., Schekin A.K., Rusanov A.I. Termodinamicheskie i kineticheskie osnovyi teorii mitselloobrazovaniya. 4. Kinetika ustanovleniya ravnovesiya v mitsellyarnom rastvore. *Kolloid. zhurn.*, 2001, **63**, no. 2: 220–228.
37. Kuni F.M., Rusanov A.I., Grinin A.P., Schekin A.K. Termodinamicheskie i kineticheskie osnovyi teorii mitselloobrazovaniya. 5. Ierarhiya kineticheskikh vremen. *Kolloid. zhurn.*, 2001, **63**, no. 6: 792–800. <https://doi.org/10.1023/A:1013271803521>
38. Donnelly R.J., Fritz D. Hydrodynamic and hydromagnetic stability. *Proc. Roy. Soc. London. A*, 1960, **258**: 101–123. <https://doi.org/10.1098/rspa.1960.0177>
39. Muller S.J., Shaqfeh E.S.G., Larson R.G. Experimental studies of the Taylor-Couette flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1993, **46**: 315–330. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(93\)85053-D](https://doi.org/10.1016/0377-0257(93)85053-D)
40. Larson R.G., Muller S.J., Shaqfeh E.S.G. Viscoelastic Taylor-Couette Instability. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1994, **51**: 195–225. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(94\)85012-7](https://doi.org/10.1016/0377-0257(94)85012-7)
41. Scirocco R., Vermant J., Mewis J. Effect of the viscoelasticity of the suspending fluid on structure formation in suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2004, **117**, no. 2–3: 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.01.010>
42. Berret J.-F., Porte G., Decruppe J.-P. Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: a master dynamic phase diagram. *Phys. Rev. E*, 1997, **55**, no. 2: 1668–1676. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.1668>
43. Cappelaere E., Berret J.-F., Decruppe J.-P., Cresely R., Lindner P. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: evidence of a shear-induced phase transition. *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, no. 2: 1869–1878. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.1869>
44. Morelond D.E. Dioksid kremniya. Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov: Spravochnoe posobie, per. s angl., Pod red. P.G. Babaevskogo, M.: Himiya, 1981: 736.
45. Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malkin A. Ya. Rheology in highly concentrated emulsions. *J. Rheol.*, 2005, **49**, no. 4: 839–849. <https://doi.org/10.1122/1.1940641>
46. Thakahov R.B., Pshihachev A.G., Baragunova L.V., Al-Haulani Ya. Uprochnenie smesey polyarnykh polimerov malymi dobavkami sazhi i relaksatsionnyie svoystva smesey. *Vyisokomolek. soed. Ser. A*, 2014, **56**, no. 3: 333–339.

Поступила в редакцию 13 июня 2019 г.

Структура гідрофобного аеросилу в вуглеводневому середовищі. Вплив зсувного поля

I.P. Getmanchuk, V.V. Davidenko, V.F. Shumskyi

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

На підставі огляду робіт з міцелоутворення, уявлень про структуроутворення в деформованих однокомпонентних і багатоконпонентних полімерних і колоїдних системах, а також експериментальних даних з реології дисперсій гідрофобного аеросилу (A_m) у низькомолекулярному вуглеводневому середовищі розглянута можливість використання для таких дисперсій «міцелярного» механізму формування об'ємної структури. Запропоновано модель такої структури до, в процесі і після зсувного деформування, що дає змогу інтерпретувати експериментальні дані з реології дисперсних систем. Показано, що при реакційному формуванні композиції ПММА-ПУ- A_m умови зсувного деформування системи відповідають таким, при яких можлива самоорганізація і фіксація коагуляційної реопексної структури нанонаповнювача в бінарній матриці ПММА-ПУ в момент досягнення нею дуже високих значень в'язкості (гель-точки), коли дифузійні процеси будуть практично «заморожені». Передбачені дві концентраційні області аеросилу A_m (до і після порогу перколяції), де можна очікувати посилення механічних характеристик ударостійкого ПММА.

Ключові слова: міцела, гідрофобний аеросил, суспензія, реопексія, межа плинності, поріг перколяції.

The structure of hydrophobic aerosil in a hydrocarbon medium. The effect of shear field

I.P. Getmanchuk, V.V. Davidenko, V.F. Shumsky

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Based on the review of micelle formation, concepts of structure formation in deformable single-component and multicomponent polymer and colloid systems, as well as experimental data on the rheology of dispersions of hydrophobic aerosil (A_m) in a low-molecular-weight hydrocarbon medium, the use of a "micellar" mechanism for the formation of a bulk structure is considered. A model of such a structure is proposed before, during and after shear deformation, which allows interpretation of experimental data on the rheology of dispersed systems. It is shown that during the reaction formation of the PMMA – PU – A_m composition, the conditions of shear deformation of the system correspond to those for which self-organization and fixation of the coagulation rheopexy structure of the nanofiller in the PMMA – PU binary matrix is possible at the moment it reaches very high viscosity diffusion processes will almost be "frozen". Two concentration regions of aerosil A_m are predicted (before and after the percolation threshold), where we can expect an increase in the mechanical characteristics of the impact-resistant PMMA.

Key words: micelle, hydrophobic aerosil, suspension, rheopexy, yield stress, percolation threshold.