

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ¹

Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В.

ФГБОУ ВПО «КГЭУ», г. Казань,

e-mail: ostefzueva@mail.ru

В последние годы было отмечено существенное влияние малых добавок наночастиц любой природы на физико-химические свойства гетерогенных систем, находящихся в жидком состоянии, в частности, на вязкостные характеристики углеводородного топлива, битумов, низкомолекулярных жидкостей и масел, цементных растворов, дисперсий на основе эпоксидных олигомеров, растворов и расплавов полимеров [1-21]. Вязкость является чрезвычайно важным эксплуатационным параметром, обуславливающим ход протекания различных технологических процессов. Снижение вязкости во многих случаях приводит к облегчению технологических стадий использования рассматриваемых материалов, а увеличение вязкости может говорить об упрочняющем модифицировании материалов наноразмерными частицами. Степень изменения реологических свойств и величина оптимальной концентрации (во многих случаях это доли процентов и менее) при которой могут наблюдаться подобные явления, зависит от вида наночастиц и физико-химических свойств используемых сред.

Эффекты снижения вязкости при определенном содержании наночастиц наблюдались у жидких прекурсоров наноконпозиционных материалов [12-14]. В случае расплавов (растворов) полимеров они были обнаружены для эластомеров, наполненных сажей или аэросилом [12], отмечались при введении определенного количества частиц Na-монтмориллонита и наноалмазов детонационного синтеза [14] в расплав различных полимерных матриц и т.д. Для объяснения наблюдавшихся эффектов были предложены различные механизмы снижения вязкости, объяснявшие изменение морфологии композита и переход к стратифицированному (послойному) течению [14,15]. В работе [16] изучено добавление технического углерода, углеродных нанотрубок и аэросила, приводившее

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00731-а

к изменению вязкостных свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и низкомолекулярных жидкостей. Было отмечено наличие минимумов на концентрационных кривых зависимостей вязкости рассматриваемых жидкостей и зависимость расположения минимумов от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы для всех рассмотренных случаев. Изучение оптической плотности дисперсий, дающее информацию о процессах агрегирования, позволило сделать вывод о том, что в изучаемой области концентраций в жидкости вокруг наночастиц формируется область седиментационно устойчивых надмолекулярных наноразмерных (100-200 нм) структурных образований. Течение жидких гетерогенных систем при наличии такого рода образований может происходить с разделением на отличающиеся по вязкости слои, т.е. возникать послойное сдвиговое течение. В работах [17,18] также было отмечено дополнительное структурообразование в растворах полиакрилонитрила и снижение вязкости до 1,5 раз.

Аналогичные явления наблюдались в процессе наномодифицирования строительных смесей, где добавление углеродных наноструктур (фуллеренов, углеродных нанотрубок, аморфного углерода) способствовало, по мнению авторов [19], формированию фрактальных перколяционных сеток и определенному структурообразованию воды, обеспечивая изменение морфологии раствора. Наноструктурирование воды затворения наномодификатором на основе углеродных наноструктур приводило к снижению вязкости цементного теста в 1.4-1.7 раза.

Изменение вязкости при добавлении наночастиц отмечено и для различных продуктов нефтепереработки. Снижение вязкости, наблюдавшееся для дизельного топлива с присадками наночастиц [1], в том числе углеродных нанотрубок, приобретает особую важность для тяжелого котельного топлива, поскольку может дать ощутимый экономический эффект. Уменьшение вязкости топливных мазутов, обеспечивая их лучшую прокачиваемость по трубопроводам, позволяет снизить на стадии подготовки к сжиганию интенсивность его нагрева и тем самым уменьшить энергетические затраты на его подогрев. В ра-

ботах [2-7] было показано, что добавление углеродного наноматериала «Таунит», а также обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки ТЭС, обладающего разнообразным химическим составом, высокой дисперсностью и поверхностной активностью, при концентрации присадки в мазуте близкой к 0.5 масс. % приводит к уменьшению вязкости на 7–25 %, что дает повышение энергоэффективности и экономию топлива.

Реологические свойства других продуктов нефтепереработки – нефтяных битумов и нефтяных масел, а также возможности их модифицирования углеродными наноразмерными структурами с целью улучшения эксплуатационных свойств были рассмотрены во многих статьях, в частности, в [8-10]. Следует отметить, что возникновение упрочняющего действия модифицированных битумов, используемых в производстве асфальтобетонов, связано не со снижением, а с повышением их вязкостных свойств (относительно минимума). Отметим, что во всех вышеупомянутых работах отмечается появление в жидкости надмолекулярных наноразмерных структурных образований, размеры которых оцениваются в 100-1000 нм, приводящих к изменению реологических свойств жидкостей.

В работах [8-11] для объяснения наблюдаемых эффектов была выдвинута концепция упрочняющего модифицирования различных материалов наноразмерными частицами. Выдвинутая концепция, на наш взгляд, позволяет в значительной степени объяснить аномальное реологическое поведение гетерогенных систем в присутствии наночастиц. В рамках этого представления наночастицы выступают в роли структурообразующих центров, вокруг которых под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц образуются упорядоченные слои компонентов материала матрицы. При малых концентрациях наночастиц упорядоченные (и за счет этого, вероятно, более плотные) образования), названные гетеросферами (по аналогии с гетероэпитаксиальными слоями при росте кристаллов), размер которых обуславливается как дисперсионной средой, так и видом наночастиц и может достигать до 1 мкм, на вязкость среды не влияют. В этом случае вязкость по-прежнему определяется дисперсионной средой.

Увеличение концентрации наночастиц приводит к почти полному структурированию в объеме образца, при которой гетеросферы становятся разделенными тонкими прослойками оставшейся менее плотной части дисперсионной среды. При этом плоскость скольжения от приложенной деформации будет приходиться, в основном, именно на эту прослойку, приводя к возникновению послойного сдвигового течения, при котором гетеросферы могут еще и свободно вращаться, и, соответственно, резко уменьшению вязкости для небольшой области концентраций. Последующее увеличение концентрации наночастиц приводит к сцеплению гетеросфер и увеличению кинематической вязкости до первоначальных, а в некоторых случаях и до больших значений.

Воздействие напряжения сдвига при исследовании динамической вязкости в области сцепления гетеросфер должно приводить сначала к частичному разрушению гетеросфер, а при больших скоростях сдвига – к их полному разрушению. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением вязкости до значений, характеризующих дисперсионную среду.

Следует отметить, что концепция возникновения гетеросфер может быть распространена на любые жидкие гетерогенные системы, содержащие наночастицы, несмотря на то, что силы, приводящие к агрегированию молекул, могут иметь разную природу в зависимости от состава и сложности рассматриваемых систем, полярности входящих в ее состав молекул, наличия у них определенных функциональных групп и т.д. Поскольку для существования дополнительного структурообразования главными являются только два момента: сам факт введения наночастиц с избыточной поверхностной энергией в гетерогенную систему и возможность перемещения и ассоциации молекул вокруг них за счет жидкого агрегатного состояния системы, поведение совершенно различных систем оказывается схожим. Необходимо также отметить, что анизотропная форма наночастиц (в первую очередь это касается углеродных нанотрубок, длина которых в наших образцах в среднем варьирует от 50 до 500 нм при среднем диаметре нанотрубок 15-20 нм [22,23]) может приводить к образованиям не совсем сферической формы. Однако, все вышеприведенные рассуждения остаются

ся справедливыми за исключением возможностей свободного вращения гетеросфер – в этом случае следует ожидать только разворота образований и их ориентацию в направлении действия сил, что не мешает послойному сдвиговому течению.

Предложенная концепция позволяет, в основном, объяснить изменения вязкости, наблюдавшиеся нами для тяжелого котельного топлива (топливных мазутов) и жидкого водоугольного топлива при добавлении многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) углеродного наноматериала «Таунит», диспергированных в водных растворах додецилсульфата натрия (ДСН, анионный ПАВ [24]) и в дипроксамине (хорошо растворимый в маслах неионогенный ПАВ), а также близкого по своей структуре к наночастицам обезвоженного карбонатного шлама водоочистки ТЭС [2-4]. Обезвоженный карбонатный шлам, как продукт, полученный химическим осаждением, обладает разнообразным химическим составом, высокой дисперсностью и поверхностной активностью.

Подготовленные образцы мазута и водоугольного топлива с присадками и без них были исследованы с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 100 для нахождения значений динамической вязкости при различных скоростях сдвига. Часть результатов экспериментальных исследований вязкости рассматриваемых систем в зависимости от скорости сдвига с учетом погрешности эксперимента в графическом виде представлены на рисунках 1-4. К сожалению, результаты были получены для различных проб мазута, которые в даже рамках одной марки демонстрируют как неодинаковые значения вязкости, так и различающееся поведение в зависимости от градиента скорости перемещения слоев. Поэтому реологическое поведение исходных проб мазута также приведено на представленных графиках.

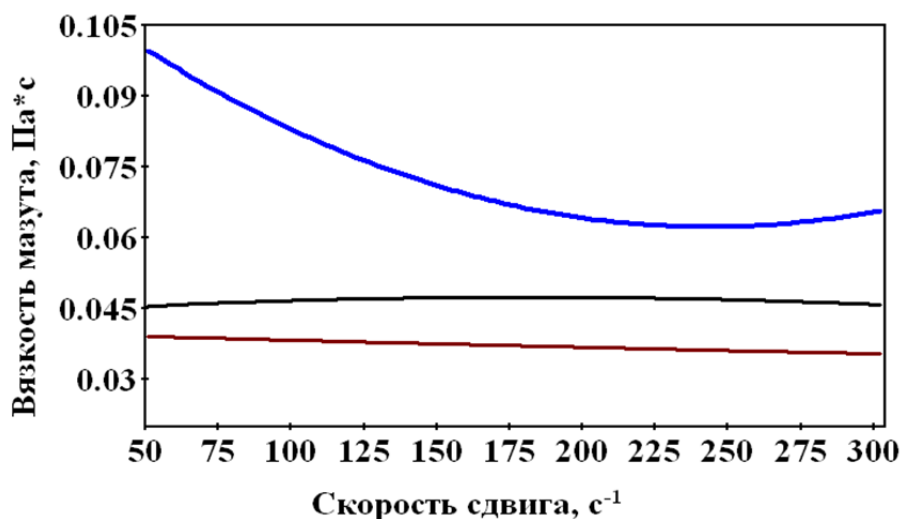


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости проб мазута марки М-100 и смесей на его основе от скорости сдвига при $t=75^{\circ}\text{C}$

- 1) — чистый мазут;
- 2) — водотопливная эмульсия (100 мл мазута + 20 мл воды);
- 3) — водотопливная эмульсия, содержащая 0.82 мас.% УНТ (100 мл мазута + водная дисперсия УНТ в ДСН с концентрацией 100 мМ).

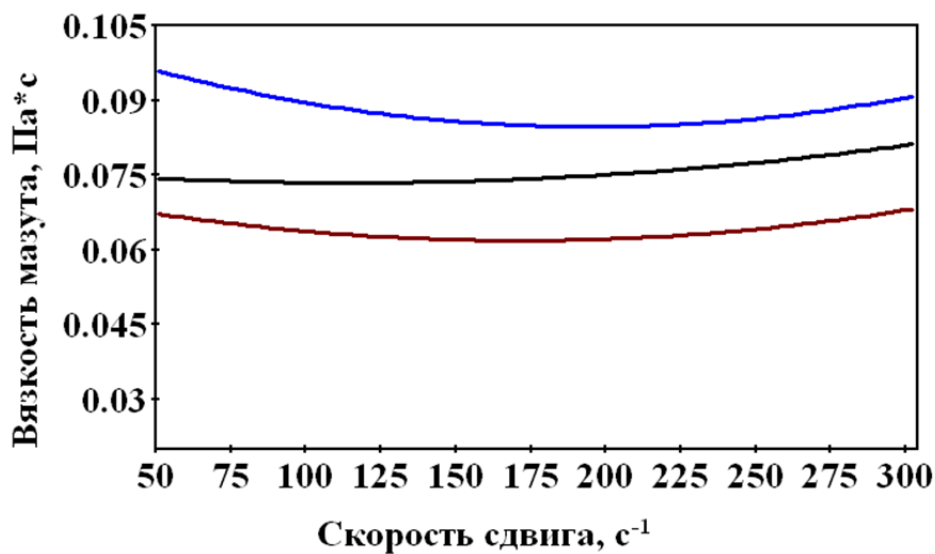


Рис.2. Зависимость динамической вязкости проб мазута марки М-100 и смесей на его основе от скорости сдвига при $t=65^{\circ}\text{C}$.

- 1) — чистый мазут;
- 2) — мазут + 0.5 мас.% дипроксамина;
- 3) — мазут + 0.0125 мас.% УНТ + 0.5 мас.% дипроксамина.

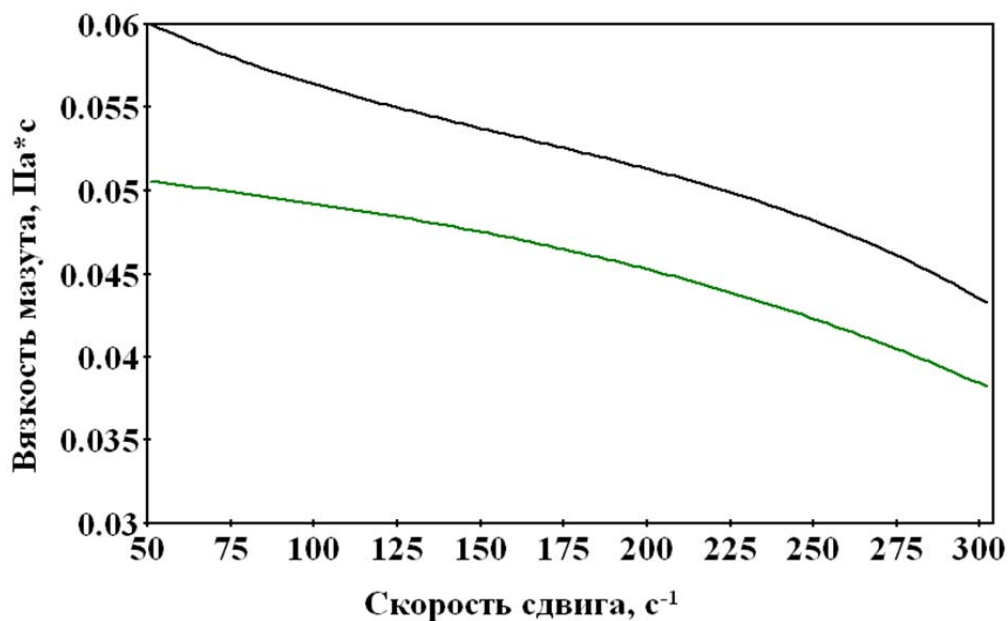


Рис.3. Зависимость динамической вязкости проб мазута марки М-100 и смеси на его основе от скорости сдвига при $t=75^{\circ}\text{C}$

- 1) ————— чистый мазут;
- 2) ————— мазут + обезвоженный карбонатный шлам водоочистки (0.5 мас. %).

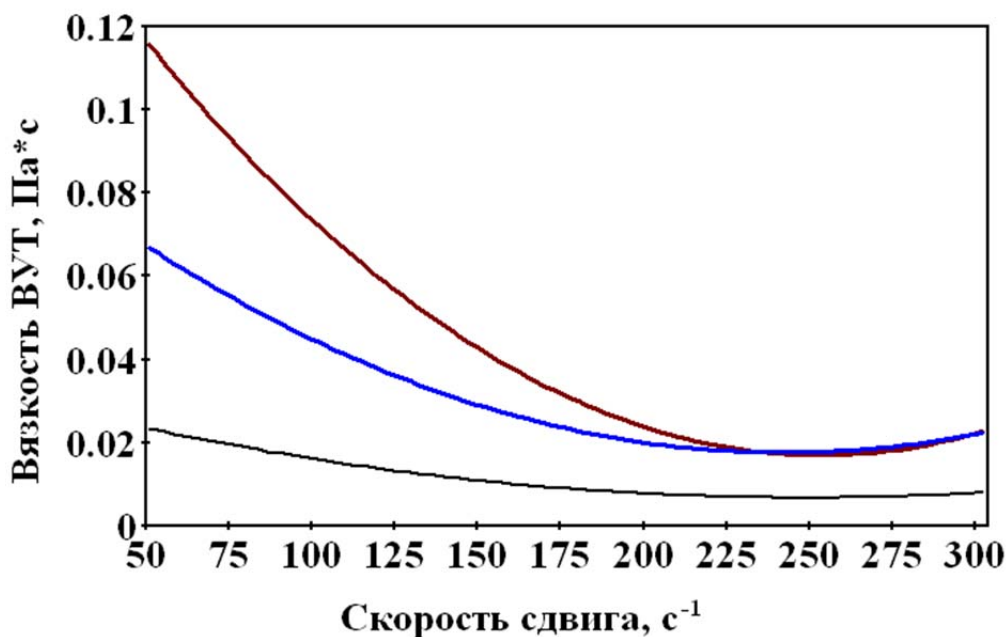


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости водоугольного топлива (ВУТ) и смесей на его основе от скорости сдвига при $t=60^{\circ}\text{C}$

- 1) ————— чистое водоугольное топливо (ВУТ): 40 % уголь + 60 % вода;
- 2) ————— ВУТ + 0.5 мас. % дипроксамина;
- 3) ————— ВУТ + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас.% дипроксамина.

В данной работе мы не будем анализировать особенности неньютоновского поведения изученных образцов топлива с добавками углеродного наноматериала. Отметим только факты, подтверждающие изменение вязкости с в рамках концепции возникновения гетеросфер. Сравнение зависимостей динамической

вязкости проб чистого мазута марки М-100 и, особенно, водотопливной эмульсии и ее смесей с углеродными нанотрубками, диспергированными в водной суспензии ДСН, говорит о значительном снижении вязкости (рис.1, кривая 3) при достаточно большой концентрации (0.82 мас.%) углеродных нанотрубок, что мы связываем с их диспергированием в воде, которая, как известно, ухудшает характеристики мазута. При использовании неионогенного ПАВ – дипроксамина – снижение вязкости наблюдалось при гораздо меньших концентрациях (0.0125 мас. %) нанотрубок (рис. 2, кривая 3), причем добавление чистого дипроксамина к подобному эффекту не приводило (рис. 2, кривая 2). Аналогичное воздействие на реологические характеристики оказывало добавление (0.5 мас. %) обезвоженного карбонатного шлама водоочистки ТЭС (рис. 3).

У динамической вязкости водоугольного топлива (рис. 4) проявлялось совершенно другое поведение. В присутствии углеродных нанотрубок вязкость имела в несколько раз большие значения по сравнению с исходной дисперсионной средой на малых скоростях сдвига и заметно уменьшалась по мере увеличения скорости течения. Такое поведение указывало на возникновение дополнительного структурообразования во всем объеме образца, наблюдавшегося при введении углеродных нанотрубок, т.е. появление гетеросфер и их сцепление, а затем их частичное разрушение при увеличении скорости сдвига и полное разрушение при больших скоростях сдвига. Подобный вывод подтверждается слиянием кривых 2 и 3 (рис. 4), при скоростях, больших 230 с^{-1} .

Итак, в данной работе получила дальнейшее развитие концепция гетеросфер – дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидкости. Представленное исследование динамической вязкости топливных мазутов и водоугольного топлива, а также смесей с добавками углеродных нанотрубок на их основе подтверждает согласие полученных экспериментальных данных с основными положениями рассмотренной теории.

Литература

1. Shaafi T., Sairam K., Gopinath A., Kumaresan G., Velra R. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 49. P. 563-573.
2. Зверева Э.Р. Ресурсо-, энергосберегающие технологии в мазутных хозяйствах тепловых электрических станций. Казань. Изд-во КГЭУ. 2010. 183 с.
3. Лаптев А.Г., Зверева Э.Р., Ганина Л.В. // *Труды Академэнерго.* 2011. № 1. С. 55-63.
4. Зверева Э.Р., Мингалеева Г.Р., Хабибуллина Р.В., Ахметвалиева Р.Г. // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 73–75.
5. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. и др. // *Химия и технология топлив и масел.* 2016. № 5. С. 1–6.
6. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. и др. // *Известия ВУЗов. Проблемы энергетики.* 2016. № 1-2. С. 1–12.
7. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Улучшение эксплуатационных характеристик жидких органических котельных топлив добавками / *Пром-Инжиниринг: труды международной научно-технической конференции.* – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016.
8. Ильин С.О., Аринина М.П., Мамулат Ю.С., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // *Коллоидный журнал.* 2014. Т. 76. № 4. С. 461–471.
9. Трухина М.В., Мокочунина Т.В., Кузьмин М.О., Провоторов М.В. // *Нанотехника,* №2 (34). 2013. С. 48-58.
10. Мокочунина Т.В., Парфененкова В.Е., Винокуров В.А., Аладинская О.Е., Провоторов М.В. // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* 2014. №7. С. 42-48.
11. Мокочунина Т.В. Упрочняющее модифицирование продуктов нефтепереработки углеродными наночастицами. Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Москва, 2015.
12. Shumsky V.F., Lipatov Yu.S., Kulichikhin V.G., Getmanchuk I.P. // *Rheologica Acta.* 1993. V. 32 (4). P. 352-360.
13. Maskau M.E., Dao T.T., Tuteja A., et al. // *Nature Materials.* 2003. V. 2. P. 762 - 766.
14. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. // *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 51. № 11. С. 2044–2053.
15. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // *Успехи химии.* 2015. Т. 84 (8). С. 803-825.
16. Пыхтин А.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 4. С. 113-117.
17. Карпушкин Е.А., Беркович А.К., Артемов М.В., Сергеев В.Г. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2014. Т. 56. № 5. С. 553-558.

18. Житенева Д.А., Лысенко А.А. Исследование вязкости растворов полиакрилонитрила, содержащих углеродные наночастицы. Тезисы докладов Международной научной конференции и VIII Всероссийской олимпиады молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». – Санкт-Петербург, 2012. С. 14.
19. Кривцов Е.Е., Никулин Н.М., Ясинская Е.В. // Инженерно-строительный журнал. 2011. № 2. С. 29-32.
20. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. // Пластические массы. 2013. № 3. С. 29-32.
21. Борисова В.С., Шитов Д.Ю., Диканова Н.С и др. // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX. 2015. № 10. С. 17-19.
22. Зуева О.С., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. // Фундаментальные исследования. 2014. № 11–5. С. 1021-1027.
23. Зуева О.С., Макшакова О.Н., Идиятуллин Б.З. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1208-1215.
24. Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Самигуллина А.И. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 1. С. 158–166.