

03.4;06.5

Вязкоупругие свойства наножидкостей с углеродными трубками

© В.Я. Рудяк^{1,2}, Г.Р. Дашапилов^{1,2}, А.В. Минаков^{1,3}, М.И. Пряжников^{1,3}¹ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: valery.rudyak@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 19 мая 2022 г.

Принято к публикации 20 мая 2022 г.

Методом диффузионной волновой спектроскопии изучается микрореология нескольких наножидкостей на основе воды, этиленгликоля и изопропилового спирта с одностенными и многостенными углеродными нанотрубками. Предварительно исследованы их вязкость и реология и показано, что начиная с некоторой концентрации углеродных трубок наножидкости являются неньютоновскими и вязкопластическими. Одновременно экспериментально установлено, что данные наножидкости являются вязкоупругими. Систематически изучены и сопоставлены различные вязкоупругие характеристики этих наножидкостей.

Ключевые слова: вязкоупругость, наножидкость, микрореология, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.14.52860.19232

Наножидкости с углеродными нанотрубками (УНТ) активно изучаются уже более двадцати лет. Связано это в первую очередь с уже существующими и потенциально возможными их применениями при создании новых материалов, в биомедицинских технологиях, в различных теплофизических приложениях и т.д. [1–4]. К настоящему времени опубликованы сотни статей, в которых изучались теплофизические характеристики таких наножидкостей. Значительная часть из них посвящена исследованию вязкости и реологии наножидкостей с УНТ. Сложность анализа полученных данных связана с тем, что в абсолютном большинстве работ фактически изучаются свойства различных наножидкостей: на основе разных базовых жидкостей; с использованием дисперсантов или без них; наконец, УНТ были либо одностенными (ОСУНТ), либо многостенными (МСУНТ). Вместе с тем предсказание вязкости и реологии чрезвычайно важно с практической точки зрения. Важно также понимать возможные различия при использовании наножидкостей с ОСУНТ и МСУНТ. Поэтому, чтобы выявить характерные особенности реологии и вязкости наножидкостей с УНТ, необходимо рассматривать и анализировать указанные свойства для вполне определенных классов наножидкостей. Первые шаги в этом направлении сделаны в работах [5–7], где изучены наножидкости с ОСУНТ и МСУНТ на основе одних и тех же базовых жидкостей. Полученные здесь данные, равно как и известные из литературы, позволяют сформулировать два основных вывода. Первый состоит в том, что по большей части наножидкости с УНТ оказываются неньютоновскими, причем псевдо- или вязкопластическими. Второй же указывает на то, что вязкость наножидкостей с ОСУНТ существенно превосходит соответствующие значения для наножидкостей с МСУНТ.

Указанное неньютоновское поведение данных наножидкостей свидетельствует о наличии у них вязкоупругих свойств. Чтобы понять характер этих свойств, в настоящей работе изучается микрореология наножидкостей с УНТ. Использовался оптический бесконтактный прибор Rheolaser MASTERTM. Технология исследования основана на одном из методов динамического светорассеяния, называемом *diffusive wave spectroscopy* [8,9]. Образцы суспензий в стеклянных виалах объемом 20 ml освещаются лазерным пучком (длина волны 650 nm). Излучение, рассеянное частицами образца, формирует за счет интерференции фотонов спекл-поле. CCD-камера регистрирует постоянно изменяющееся за счет броуновского движения частиц спекл-поле, и затем рассчитывается зависимость их среднеквадратичного смещения (MSD) от времени.

Наножидкости приготавливались с помощью двухшагового метода. На первом шаге необходимое по весу количество УНТ добавлялось в базовую жидкость и механически перемешивалось. В ряде случаев использовались дисперсанты: додецилбензолсульфат натрия (СДБС), поливинилпирролидон (ПВП) и додецилсульфат натрия (СДС). Для предотвращения образования агломератов УНТ на втором шаге наножидкость подвергалась ультразвуковой обработке (УЗО) с помощью установок „Volna“ UZTA-0.4/22-OM и UZTA-0.8/22-OM. Время УЗО варьировалось от 30 до 120 min. Распределения по размерам УНТ в создаваемых наножидкостях контролировались методом динамического рассеяния света и электроакустическим методом. Это позволяло, в частности, выбрать и правильный режим УЗО.

Наножидкости готовились на основе этиленгликоля (ЭГ), ЭГ + ПВП, ЭГ + СДБС, В + ПВП, В + СДБС, В + СДС (В — вода) и изопропилового спирта (ИПС). Весовая концентрация УНТ изменялась от 0.025

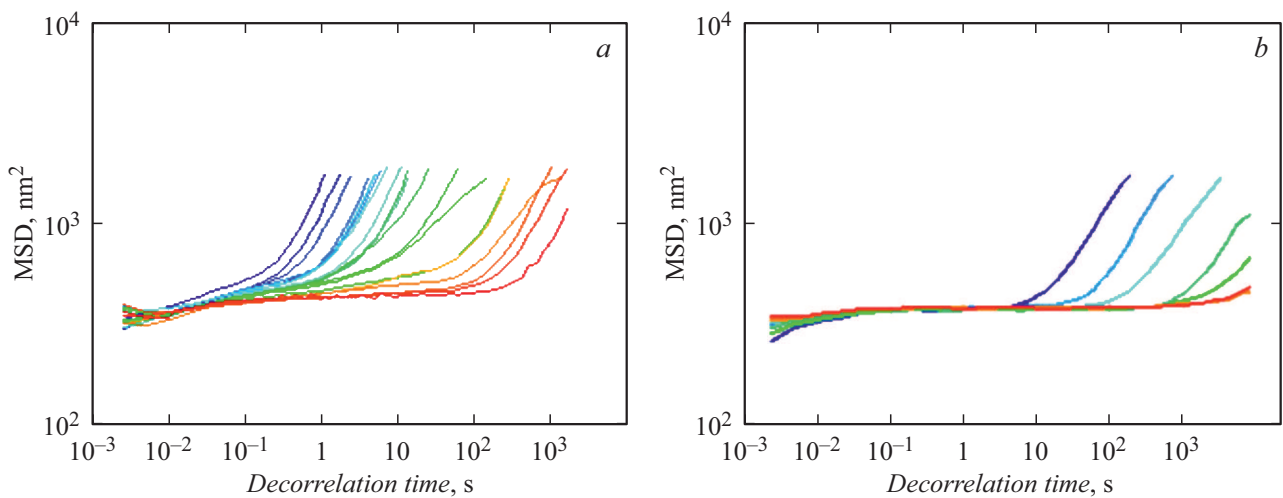


Рис. 1. Среднеквадратичное смещение ОСУНТ в наножидкости на основе ЭГ при весовых концентрациях ОСУНТ, равных 0.05 (a) и 0.2% (b).

до 1%. Весовая концентрация дисперсанта либо равнялась концентрации УНТ, либо вдвое ее превосходила. Использовались ОСУНТ производства компании OCSiAl (Новосибирск, Россия) со средним диаметром 1.6 ± 0.4 nm, удельная поверхность по данным БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) [10] равнялась $510 \text{ m}^2/\text{g}$. По данным атомно-силовой микроскопии длина ОСУНТ превышала $4 \mu\text{m}$, а их средняя плотность равна $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$. МСУНТ использовались двух сортов: Таунит-М и Таунит-МД (производство компании „НаноТехЦентр“, Тамбов, Россия). Внутренний диаметр этих МСУНТ варьируется от 5 до 15 nm, а внешний — от 8 до 30 nm. Удельная поверхность превышала 270 m^2 , а длина — $5 \mu\text{m}$. Основное различие состояло в числе углеродных слоев. В случае Таунит-М оно изменялось от 6 до 10, в случае Таунит-МД — от 30 до 40. Естественно, средняя плотность данных МСУНТ также различна: $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Таунит-М) и $1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Таунит-МД).

Качество получаемой наножидкости контролировалось по оптической плотности (прозрачности) и стабильности. С этой целью использовались спектрофотометр UV-3600 и анализатор коллоидной устойчивости Turbiscan. Теплофизические свойства всех полученных наножидкостей сохранялись по крайней мере в течение нескольких недель.

Вязкость и реология наножидкостей изучались ротационным вискозиметром Брукфильда LVDV-II + Pro. Точность измерения не ниже 2%. Установлено, что наножидкости на основе ЭГ, ЭГ + ПВП, ИПС, В + ПВП, В + СДБС с ОСУНТ являются вязкопластическими и их реология хорошо описывается моделью Хершеля–Балкли: $\mu = \tau_0/\dot{\gamma} + k_v\dot{\gamma}^{n-1}$, где n — индекс жидкости, k_v — параметр консистентности, μ — коэффициент вязкости, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, τ_0 — предельное напряжение. Наножидкости на основе ЭГ, ЭГ + СДБС и ИПС с МСУНТ являлись также вязкопластическими, и их реология описывается моделью

Хершеля–Балкли, тогда как наножидкости с этими УНТ на основе В + ПВП, В + СДБС и ЭГ + ПВП оказались ньютоновскими.

В вязкой ньютоновской жидкости частицы диффундируют, и их MSD линейно растет со временем. Наклон соответствующей прямой прямо пропорционален вязкости образца. При движении частиц в идеально упругой среде MSD выходит на плато, соответствующее равновесию термической энергии и энергии упругого взаимодействия [11]. Зависимость MSD от времени для наножидкостей на основе ЭГ при двух весовых концентрациях w ОСУНТ (0.05 и 0.2%) приведена на рис. 1, a и b. Здесь, а также на рис. 2 кривые слева направо отвечают увеличивающемуся времени декорреляции, шаг по времени неравномерный, он изменялся от нескольких секунд в начале до десятков минут в конце. Кривые MSD от времени имеют и наклонный, и пологий участки, что соответствует вязкоупругому поведению. С ростом концентрации ОСУНТ участок упругого поведения наножидкости растет; напротив, участок вязкого поведения становится более пологим, что соответствует уменьшению коэффициента диффузии ОСУНТ.

На рис. 2, a, b показана эволюция MSD для наножидкостей также на основе ЭГ, но с МСУНТ при концентрациях, равных 0.05 и 1%. При меньшей концентрации фактически фиксируется вязкое поведение, а выраженные вязкоупругие свойства фиксируются лишь при концентрации 1% (рис. 2, b). Сопоставление рис. 1, b и 2, b показывает, что в обоих случаях наблюдаются близкие значения MSD, но весовая концентрация МСУНТ при этом в 5 раз выше. Это согласуется и с полученными экспериментальными данными по реологии.

Высота плато на кривой MSD(t) является характеристикой упругих свойств образца и описывается индексом упругости (elasticity index, EI). Снижение высоты плато соответствует увеличению упругости образца. Индекс упругости EI пропорционален модулю упругости G' на

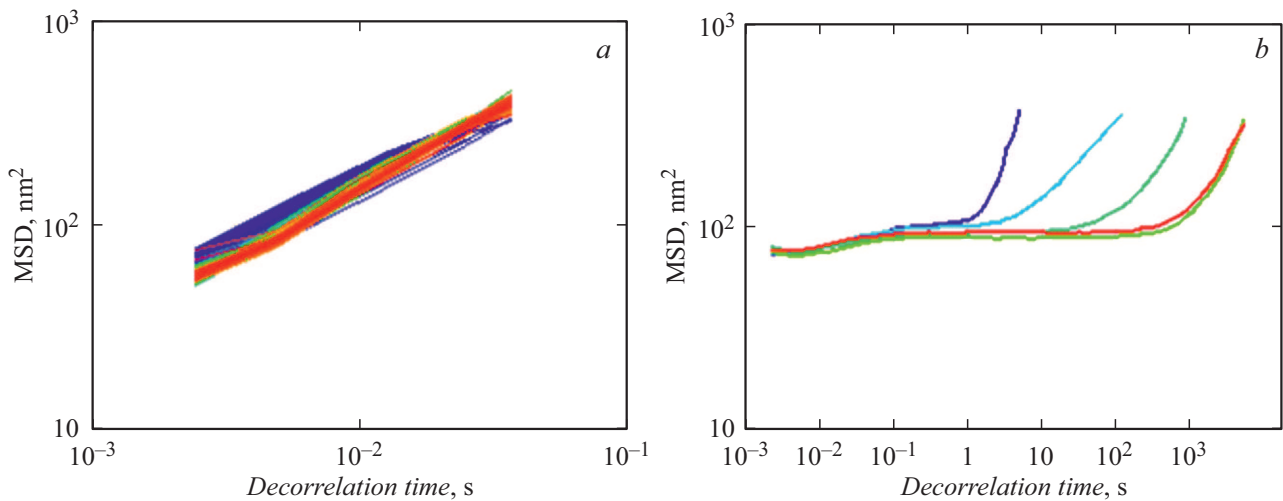


Рис. 2. Среднеквадратичное смещение МСУНТ в наножидкости на основе ЭГ при весовых концентрациях МСУНТ, равных 0.05 (a) и 1% (b).

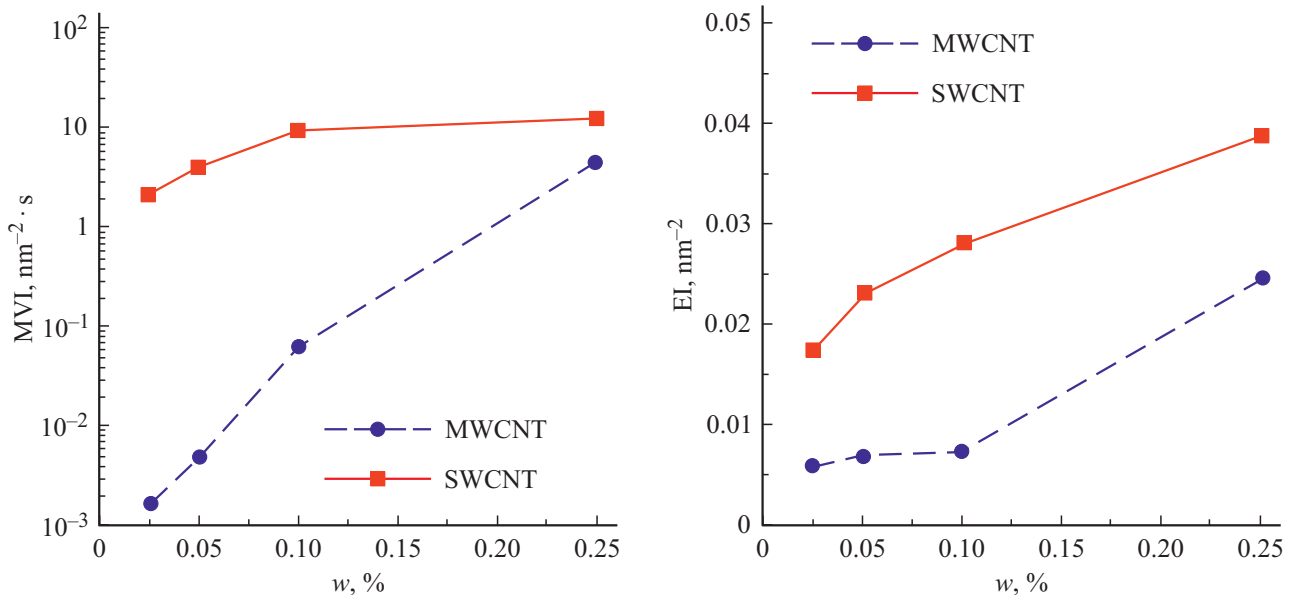


Рис. 3. Сопоставление индексов MVI и EI для наножидкостей на основе ИПС с ОСУНТ и МСУНТ при различных концентрациях УНТ.

плато и дает возможность наблюдать за изменением упругости образца со временем или сравнивать однотипные образцы по их упругости. С другой стороны, индексом, характеризующим вязкость образца, является индекс макроскопической вязкости (macroscopic viscosity index, MVI). Индекс MVI обратно пропорционален наклону кривой MSD в линейных координатах. Чем выше индекс MVI, тем выше вязкость образца. Индекс MVI пропорционален макроскопической вязкости образца и дает возможность наблюдать за изменением вязкости образца со временем. Еще одним индексом, характеризующим вязкие свойства флюида, является индекс текучести (fluidity index, FI). Это величина, обратная характерному времени декорреляции спекл-поля, изме-

ряется в Hz. Принято считать, что образец в основном упругий/твердый при низком FI (порядка 10^{-2} Hz и ниже) и вязкий/жидкий при высоком FI (порядка 10 Hz). В таблице приведены значения индексов EI, MVI и FI для ряда изученных наножидкостей. Эти данные позволяют сопоставить вязкоупругие свойства всех указанных здесь жидкостей и оценить влияние на эти свойства использовавшихся дисперсантов. Наглядное сопоставление типичных индексов MVI и EI для наножидкостей на основе ИПС с ОСУНТ и МСУНТ представлено на рис. 3. При всех концентрациях вязкость наножидкостей с ОСУНТ существенно выше, чем у наножидкостей с МСУНТ. Следует отметить, однако, что индекс MVI у наножидкостей с МСУНТ возрастает при этом более

Значения индексов EI, MVI и FI для наножидкостей при различной концентрации УНТ

Наножидкость	$w, \%$	EI, nm^{-2}	MVI, $\text{nm}^{-2} \cdot \text{s}$	FI, Hz
ОСУНТ/ЭГ	0.2	0.0028	78	0.000117
ОСУНТ/ЭГ	0.1	0.0026	15	0.0005
ОСУНТ/ЭГ	0.05	0.0026	2	0.0015
ОСУНТ/ЭГ + ПВП	0.2	0.011	227	0.000348
ОСУНТ/ЭГ + СДБС	0.2	0.0032	7	0.0004
ОСУНТ/В + ПВП	0.2	0.011	100	0.00036
ОСУНТ/В + СДБС	0.2	0.006	3	0.009
МСУНТ/ЭГ	1.0	0.012	24	0.00064
МСУНТ/ЭГ	0.2	0.0085	5.6	0.002
МСУНТ/ЭГ	0.1	0.0072	0.32	0.05
МСУНТ/ЭГ	0.05	0.006	0.0001	87
МСУНТ/ЭГ + ПВП	0.2	0.0047	4	0.015
МСУНТ/ЭГ + СДБС	0.2	0.0115	8	0.002
МСУНТ/В + ПВП	0.2	0.0052	0.00034	80
МСУНТ/В + СДБС	0.2	0.004	0.00026	80

чем на три порядка, тогда как у наножидкостей с ОСУНТ он увеличивается примерно в 5 раз.

Наблюдаемое существенное различие вязкости наножидкостей с ОСУНТ и МСУНТ и их вязкоупругих свойств связано с различной их структурой. И те, и другие УНТ характеризуются большим аспектным отношением (отношением длины к диаметру). Помимо этого УНТ активно взаимодействуют друг с другом [12]. Начиная с некоторой критической концентрации УНТ в наножидкости образуют перколяционную решетку. Оценки показывают, что эта критическая концентрация в наножидкостях с ОСУНТ примерно на порядок ниже, чем в наножидкостях с МСУНТ. При этом для ОСУНТ она составляет величину порядка 0.01%. Кроме того, полезно отметить, что появление вязкоупругих свойств в наножидкостях с УНТ и обычными сферическими частицами имеет разную физическую природу. Изменение реологии в наножидкостях со сферическими частицами связано в первую очередь со структурированием около наночастиц базовой жидкости и формированием псевдорешетки наночастиц, образование которой зависит существенно и от размера частиц, и от их концентрации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-19-00043).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Saced, Ibrahim, Carbon Lett., **14** (3), 131 (2013). DOI: 10.5714/CL.2013.14.3.131

- [2] C. Espinosa, I.C. Ortiz-Trujillo, J.A. Carlos-Cornelio, R.D. Zapata-Hernández, L.M. Hoyos-Palacio, DYNA, **84** (203), 24 (2017). DOI: 10.15446/dyna.v84n203.64132
- [3] Hanif, G. Saxena, J. Raj, Int. J. Eng. Management Res., **7** (1), 304 (2017).
- [4] I.M. Alarifi, J. Mater. Res. Technol., **8** (5), 4863 (2019). DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.08.019
- [5] V. Rudyak, A. Minakov, M. Pryazhniko, J. Mol. Liq., **329** (1), 115517 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115517
- [6] V.Ya. Rudyak, D.S. Tret'yakov, J. Eng. Phys. Thermophys., **94** (5), 1208 (2021). DOI: 10.1007/s10891-021-02401-x
- [7] V. Rudyak, G. Dashapilov, A. Shupik, J. Phys.: Conf. Ser., **1211**, 91117 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012117
- [8] D.A. Weitz, D.J. Pine, in *Dynamic light scattering*, ed. by W. Brown (Clarendon Press, N.Y., 1993), p. 652.
- [9] T.G. Mason, H. Gang, D.A. Weitz, J. Opt. Soc. Am. A, **14** (1), 139 (1997). DOI: 10.1364/JOSAA.14.000139
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, Am. Chem. Soc., **60** (2), 309 (1938). DOI: 10.1021/ja01269a023
- [11] T.G. Mason, Rheolog. Acta, **39** (4), 371 (2000). DOI: 10.1007/s003970000094
- [12] A. Cwirzen, K. Habermehl-Cwirzen, V. Penttala, Adv. Cem. Res., **20** (2), 65 (2008). DOI: 10.1680/adcr.2008.20.265