

На правах рукописи

Токарев Андрей Михайлович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ КАПЕЛЬ
И НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ ДИСПЕРСИОННЫХ
СРЕДАХ МЕТОДОМ ДИНАМИКИ ЛАНЖЕВЕНА**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии и наноматериалов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Королева Марина Юрьевна,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева, профессор
кафедры нанотехнологии и наноматериалов

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Левачев Сергей Михайлович,
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова,
химический факультет,
доцент кафедры коллоидной химии

доктор химических наук
Федотов Петр Сергеевич,
Институт геохимии и аналитической химии имени
В.И. Вернадского РАН,
ведущий научный сотрудник
лаборатории концентрирования

Ведущая организация: Российский государственный университет нефти и
газа имени И.М. Губкина

Защита состоится «24» декабря 2013 г. в 12.30 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.11 при Российском химико-технологическом университете имени
Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9., каб. гуманитарных знаний
(ауд. 431).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Российского
химико-технологического университета.

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.204.11



Мурашова Н. М.

Актуальность темы

Широкое использование нанодисперсных материалов и многофазных дисперсных систем в производстве инновационных продуктов требует повышения эффективности проведения научно-исследовательских работ. Актуальность расширения компьютерного моделирования кинетики процессов в коллоидных системах, начиная от синтеза и заканчивая разрушением, определяется требованием снижения себестоимости проводимых исследований. Неотъемлемым требованием, предъявляемым к «виртуальному» решению практических задач, является соответствие получаемых результатов моделирования существующим экспериментальным результатам исследования изучаемых систем. Следовательно, методология решения задачи по созданию программного обеспечения компьютерного моделирования процессов, происходящих в дисперсных системах, должна предусматривать: экспериментальное исследование рассматриваемых систем, выбор метода моделирования, создание математической модели, программного обеспечения, оптимизацию алгоритма расчета и выполнение требования по минимизации материальных расходов процесса компьютерного моделирования.

При синтезе наночастиц в жидкой среде, при стабилизации эмульсий наночастицами часто происходит образование агрегатов, состоящих из нескольких единиц или десятков наночастиц. Визуализация таких агрегатов представляется достаточно сложной задачей, так как при использовании электронной микроскопии при подготовке образца происходит изменение структуры агрегатов. Методы, основанные на рассеянии света, рентгеновских лучей или нейтронов, позволяют определить размер агрегатов, дают представление об их фрактальной размерности, но не позволяют визуализировать форму образующихся агрегатов и структуру расположения в них наночастиц.

Математическое моделирование агрегации наночастиц позволяет определить структуру агрегатов частиц и капель дисперсной фазы в эмульсиях, структуры межфазных слоев при стабилизации эмульсий твердыми наночастицами, в нефтяных эмульсиях и др. Поэтому актуальной задачей является разработка математической модели и компьютерной программы на ее основе для моделирования агрегации в многофазных коллоидных системах.

В настоящее время для моделирования дисперсных систем используются методы молекулярной динамики, броуновской динамики, методы Монте-Карло и др. В литературе описано моделирование: стабилизации капель масла глобулярными белками, агрегации частиц полистирола, Al_2O_3 и др. методами броуновской динамики в двух- и трехмерном пространстве. Сведения о моделировании агрегации наночастиц и капель в эмульсиях крайне ограничены. Структура агрегатов в таких дисперсных системах непостоянна, быстро изменяется с течением времени, агрегаты трудно визуализировать существующими в настоящее

время экспериментальными методами. Поэтому в данной работе было проведено моделирование агрегации наночастиц и капель в прямых и обратных эмульсиях.

Преимуществом методов броуновской динамики и динамики Ланжевена по сравнению с молекулярной динамикой является то, что они позволяют моделировать дисперсные системы с необходимой точностью, но меньшими затратами машинного времени. Метод динамики Ланжевена является более точным, чем метод броуновской динамики, т. к. учитывает инерцию частиц; при этом нет ограничений, накладываемых методом на временной шаг при условии обеспечения математической стабильности численных расчетов. Поэтому в данной работе метод динамики Ланжевена был выбран для моделирования агрегации наночастиц в водных дисперсиях, наночастиц и капель в прямых и обратных эмульсиях.

Цель и основные задачи исследования

Целью работы является математическое моделирование кинетики агрегации наночастиц SiO_2 , Au, сажи и капель в водных и углеводородных дисперсионных средах методом динамики Ланжевена, определение стабильности прямых и обратных эмульсий при адсорбции твердых наночастиц на поверхности капель дисперсной фазы.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

1. Разработана математическая модель кинетики агрегации водных дисперсий SiO_2 , Au, агрегации в прямых и обратных эмульсиях; написаны программы для проведения расчетов кинетики агрегации наночастиц и капель в трехмерном пространстве.
2. С использованием разработанных программ проведено моделирование кинетики агрегации наночастиц SiO_2 и Au в водной фазе, выполнено сравнение полученных результатов с данными по устойчивости дисперсий вышеуказанных наночастиц, синтезированных в экспериментальных условиях.
3. На основании результатов моделирования кинетики агрегации наночастиц SiO_2 и капель органической фазы в прямых эмульсиях определены диапазоны параметров (ζ -потенциал, ионная сила дисперсионной среды, концентрация наночастиц и др.), при которых протекает коагуляция и последующая коалесценция капель дисперсной фазы. Построены диаграммы состояния эмульсионных систем, стабилизированных наночастицами SiO_2 .
4. Установлены условия, обеспечивающие устойчивость эмульсионных капель при использовании в качестве стабилизаторов наночастиц, что даёт возможность получать коллоидосомы SiO_2 в случае использования капель органической фазы прямой эмульсии в качестве темплата.
5. На основании построенной математической модели и проведенного моделирования эволюции многофазной системы определена наиболее вероятная структура адсорбционного слоя наночастиц сажи на поверхности водных капель в обратной эмульсии.

6. Установлены диапазоны значений объемной доли дисперсной фазы в обратных эмульсиях, при которых происходит формирование перколяционного агрегата. Определена структура и основные параметры таких агрегатов. Сопоставлены условия образования перколяционных агрегатов с устойчивостью обратных эмульсий.

Научная новизна

Развиты подходы к математическому моделированию агрегации наночастиц и капель в полярных и неполярных средах методом динамики Ланжевена. Разработаны компьютерные программы для моделирования кинетики агрегации наночастиц и капель в эмульсиях.

На основании результатов моделирования установлены диапазоны параметров (ионная сила дисперсионной среды, ζ -потенциал и концентрация наночастиц SiO_2), при которых в эмульсиях с твердыми наночастицами протекает коагуляция и коалесценция капель дисперсной фазы. Определены условия формирования на поверхности капель дисперсной фазы одинарного слоя наночастиц, стабилизирующих эмульсию.

Установлены диапазоны долей дисперсной фазы, при которых происходит образование перколяционных агрегатов в обратных эмульсиях. Проанализированы параметры перколяционных агрегатов и выявлена связь с седиментационной устойчивостью таких дисперсных систем.

Практическая значимость

Разработана математическая модель и создано программное обеспечение, обеспечивающее корреляцию полученных расчетных параметров и экспериментальных данных по кинетике процессов агрегации в многофазных многокомпонентных дисперсных системах на примере обратных эмульсий, стабилизированных ПАВ, прямых и обратных эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 и сажи, водных дисперсий наночастиц SiO_2 и золота. Созданная компьютерная модель процессов агрегации позволяет прогнозировать устойчивость дисперсий наночастиц и капель в жидких дисперсионных средах к агрегации и последующей седиментации.

Созданное программное обеспечение компьютерного моделирования стабилизации и агрегации в дисперсных системах было использовано для демонстрации устойчивости и агрегации наночастиц в рамках курса «Процессы получения наночастиц и наноматериалов в жидких средах», читаемого студентам 5 курса специальности «Наноматериалы» в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных методов моделирования и экспериментальных исследований, воспроизводимостью результатов моделирования и экспериментов.

Интерпретация результатов моделирования и экспериментальных исследований основана на современных представлениях о физико-химических свойствах дисперсий наночастиц и эмульсий. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих свойства наночастиц и эмульсий.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXIV – XXVII Междунар. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2010», «МКХТ-2011», «МКХТ-2012», «МКХТ-2013» (Москва, 2010-2013), на II Всерос. школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тем. направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2011), на IV Всерос. конф. по хим. технологии, Всерос. молодежной конф. по хим. технологии, Всерос. школе по хим. технологии для молодых ученых и специалистов (Москва, 2012), на III Всерос. молодежной конф. с элементами науч. школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), на IV Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012), на Междунар. молодежной школе «Компьютерное моделирование новых материалов» (Москва, 2012), на 5-м Всерос. семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2013), на конф. «IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics» (Moscow, 2013), на 15-й межвузовской учебно-методической конф. «Актуальные проблемы химико-технологического образования» (Москва, 2013).

Публикации

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 15 научных работ, в том числе 1 статья в отечественном журнале из списка ВАК РФ, 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в создании компьютерной программы, разработке и планировании расчетов, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов расчетов и экспериментов, в формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 68 рисунков и 3 таблицы, введение, 3 главы, выводы и список используемых источников (139 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** приводится литературный обзор, в котором даются общие представления о современных методах моделирования агрегации коллоидных частиц. Показаны преимущества броуновской динамики и динамики Ланжевена по сравнению с молекулярной динамикой для моделирования систем с размером частиц от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Обосновываются достоинства метода динамики Ланжевена по сравнению с броуновской динамикой для моделирования агрегации наночастиц и капель в жидких дисперсионных средах.

Во **второй главе** приводится описание реактивов для синтеза НЧ золота и получения обратных эмульсий. Описаны методы исследования синтезированных НЧ и эмульсий и использованные для этих целей приборы.

Третья глава посвящена описанию разработанного программного обеспечения для моделирования кинетики процессов агрегации, обсуждению результатов моделирования и исследования агрегации наночастиц и капель в жидких дисперсионных средах.

Математическая модель и программное обеспечение компьютерного моделирования кинетики агрегации в многофазных многокомпонентных дисперсных системах

Описана построенная математическая модель и разработанная на ее основе компьютерная программа для моделирования агрегации в многофазных многокомпонентных дисперсных системах. В модели учитывались силы молекулярного притяжения, электростатического отталкивания, сила трения, сила тяжести, броуновская сила.

Силы притяжения и отталкивания между частицами рассчитывались на основе классической теории ДЛФО, при этом для сил отталкивания использовались уравнения с учетом соотношения толщины диффузной части двойного электрического слоя и радиуса частицы. Взаимодействие частиц в составе агрегата рассчитывались с использованием алгоритма RATTLE. Для предотвращения нестабильности расчетов на малых расстояниях вводились конечные нормальные и тангенциальные силы, которые находились итерационно для всех пар соприкасающихся частиц до достижения заданной точности межчастичного расстояния и взаимной скорости. В данной работе алгоритм RATTLE был модифицирован для применения в сочетании с алгоритмом Langevin impulse для интегрирования уравнения Ланжевена.

Для расчета траектории частицы производилось численное интегрирование уравнения Ланжевена:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_{прим} + F_{отм} + F_{тяж} - \gamma v + R_{nd} \quad (1)$$

m – масса частицы, t – время, $F_{прим}$ – сила притяжения, $F_{отм}$ – сила отталкивания, $F_{тяж}$ – сила тяжести, R_{nd} – броуновская составляющая, γ – коэффициент трения, x – координата, v – скорость.

В соответствии с алгоритмом Langevin impulse проводилось итерационное нахождение координат и скоростей частиц по следующим уравнениям:

$$v_{t+\frac{1}{2}\Delta t} = v_t + \frac{F_t}{2m} \Delta t \quad (2)$$

$$x_{t+\Delta t} = x_t + \frac{m}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m} \Delta t} \right) v_{t+\frac{1}{2}\Delta t} + \frac{1}{\gamma} \sqrt{2kT\gamma} R_{2,t+\Delta t} \quad (3)$$

$$v_{t+\Delta t} = v_{t+\frac{1}{2}\Delta t} e^{-\frac{\gamma}{m} \Delta t} + \frac{1}{m} \sqrt{2kT\gamma} R_{1,t+\Delta t} + \frac{F_{t+\Delta t}}{2m} \Delta t \quad (4)$$

F – сумма сил, действующих на частицу, k – постоянная Больцмана, определяемый законом Стокса ($\gamma = 6\pi\eta r$), r – радиус частицы, η – динамическая вязкость дисперсионной среды, R_1 и R_2 – случайные составляющие.

Генерация ансамбля частиц проводилась случайным образом в модельной ячейке кубической формы с размерами сторон до 12 мкм. В зависимости от типа моделируемой системы объемная доля частиц (ϕ) составляла от 0,001 до 0,5. Распределение частиц по размерам, ζ -потенциал и др. параметры определялись экспериментально. Образование агрегатов происходило при сближении частиц на расстояние, меньшее расстояния коагуляции. В агрегате сумма сил притяжения и отталкивания для каждой пары контактирующих частиц принималась равной сумме данных сил на расстоянии коагуляции и считалась неизменной при их сближении. При увеличении расстояния между парой частиц в агрегате более расстояния коагуляции происходил распад пары. Расчет сил между контактирующими частицами в агрегате проводился с помощью алгоритма RATTLE, который в данной работе был модифицирован для применения в сочетании с алгоритмом Langevin impulse.

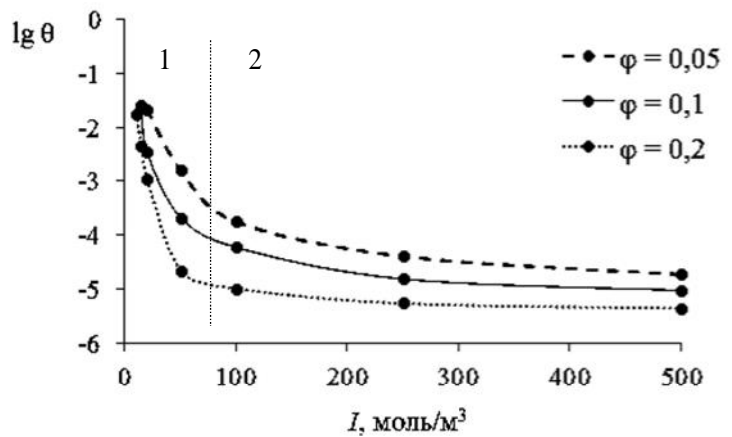


Рис. 1. Зависимость времени половинной коагуляции от ионной силы дисперсионной среды при различных ϕ

В результате выполнения данной работы были созданы и зарегистрированы компьютерные программы, работающие в Linux и Windows, и позволяющие проводить вычисления в несколько потоков.

Моделирование и экспериментальное исследование агрегации наночастиц в водных дисперсиях

Описано моделирование образования агрегатов наночастиц SiO_2 и золота в водной среде, а также осаждения наночастиц SiO_2 в центробежном поле.

При моделировании агрегации наночастиц SiO_2 диаметром (d) 50 нм было показано, что при ионных силах дисперсионной среды $I < \sim 80$ моль/м³ время половинной коагуляции (θ) резко уменьшается с ростом I , при $I > 100$ моль/м³ зависимость не такая резкая (рис. 1). Это связано с уменьшением высоты потенциального барьера при увеличении I .

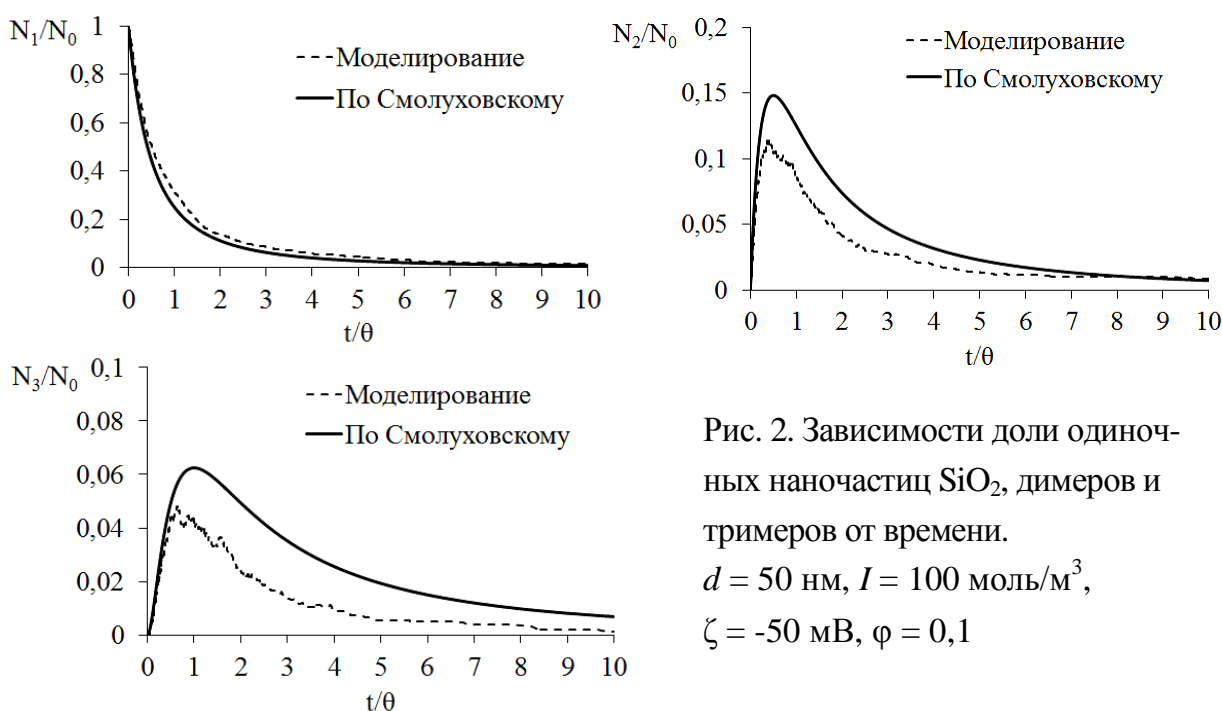


Рис. 2. Зависимости доли одиночных наночастиц SiO_2 , димеров и тримеров от времени. $d = 50$ нм, $I = 100$ моль/м³, $\zeta = -50$ мВ, $\varphi = 0,1$

Было проведено сравнение скорости агрегации наночастиц SiO_2 при моделировании и по уравнению Смолуховского. При $I = 100$ моль/м³ скорость изменения числа мономеров в модельной ячейке хорошо описывается уравнением Смолуховского (рис. 2). Для димеров и тримеров наблюдались некоторые отличия от зависимостей, рассчитанных по уравнению Смолуховского. Положения максимума на зависимостях соответствовало теоретическим зависимостям, но доля капель была меньше. Это связано с тем, что в моделируемых системах существовала вероятность одновременного столкновения трех или более наночастиц, происходили столкновения агрегатов значительно различающихся по размерам, что и приводило к увеличению скорости коагуляции.

При ионной силе дисперсионной среды < 80 моль/м³ скорость изменения числа мономеров не может быть описана уравнением Смолуховского. Зависимость изменения доли

мономеров вдвинута вправо по оси времени. Максимумы на зависимостях числа димеров и тримеров от времени также сдвинуты в область больших времен, т.е. агрегация протекает более медленно. Это обусловлено наличием потенциального барьера $> 10-20 kT$ на кривых парного взаимодействия частиц SiO_2 .

В процессе синтеза наночастиц золота в жидкой среде может происходить их агрегация, образование квазистабильных агрегатов. Размер агрегатов зависит от соотношений прекурсоров и условий проведения синтеза.

В данной работе синтез наночастиц золота проводился по методу Туркевича:



В этом методе для предотвращения агрегации наночастиц золота в реакционную среду добавляется избыток цитрата натрия. Ионная сила в получаемой водной дисперсии наночастиц золота составляла 20 моль/м^3 . Средний размер наночастиц составлял 15 нм . ζ -потенциал наночастиц золота был равен -55 мВ . Агрегация в таких системах не наблюдалась (рис. 3а).

Если в водную дисперсию наночастиц золота добавить избыток электролита ($I = 100 \text{ моль/м}^3$), то будет происходить агрегация наночастиц с образованием крупных агрегатов размером несколько сотен нанометров (рис. 3б).

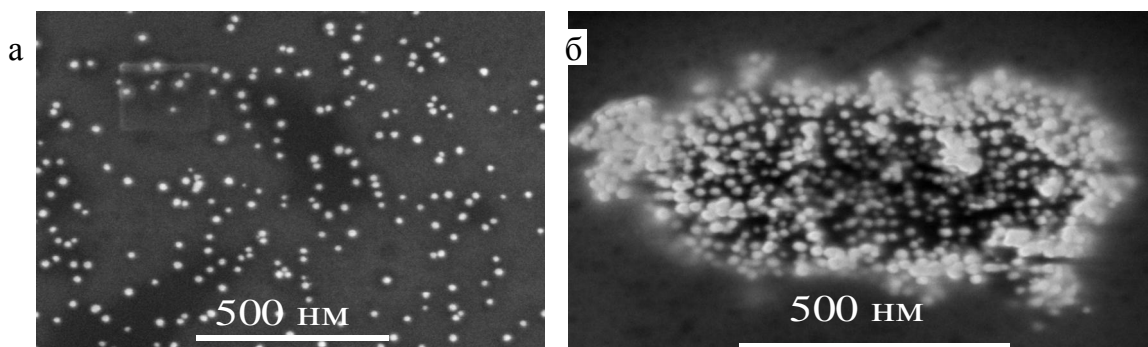


Рис. 3. Микрофотографии наночастиц и агрегатов золота.

а) $I = 20 \text{ моль/м}^3$, б) $I = 100 \text{ моль/м}^3$

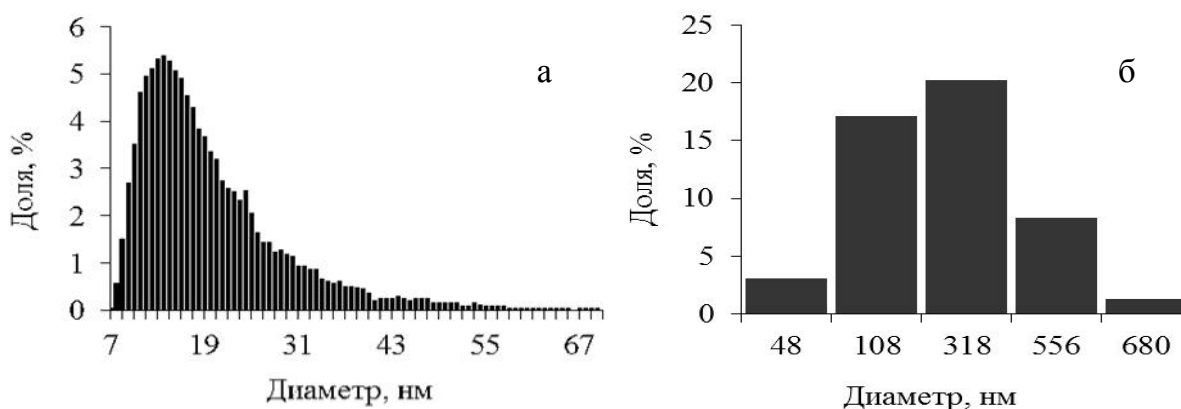


Рис. 4. Распределения наночастиц золота и их агрегатов по размерам, полученные при моделировании агрегации в течение 10^{-3} с : а) $I = 20 \text{ моль/м}^3$, б) $I = 100 \text{ моль/м}^3$

При моделировании агрегации наночастиц золота ионная сила дисперсионной среды принималась равной 20 и 100 моль/м³. Распределение наночастиц по размерам и ζ -потенциал были взяты из экспериментальных данных.

В результате моделирования агрегации в таких дисперсных системах было продемонстрировано, что в случае низкой ионной силы дисперсионной среды агрегаты не образовывались, распределение частиц по размерам соответствовало экспериментальному (рис. 4а). При $I = 100$ моль/м³ происходило образование агрегатов из десятков и сотен наночастиц (рис. 4б), что согласуется с экспериментальными данными.

Моделирование осаждения частиц SiO₂ в центробежном поле показало, что наибольшая плотность упаковки получается при ζ -потенциале частиц в диапазоне -10 – -20 мВ и ускорении 10000 g, дальнейшее увеличение ускорения оказывает незначительное влияние на плотность упаковки частиц.

Моделирование стабилизации прямых и обратных эмульсий твердыми наночастицами

Приводятся результаты моделирования стабилизации прямых и обратных эмульсий твердыми наночастицами. Согласно литературным данным, стабилизирующий слой может быть трех видов: одинарный слой наночастиц, двойной слой наночастиц или разветвленная сетка агрегатов. Однако экспериментально во многих случаях трудно идентифицировать структуру слоев твердых наночастиц, на поверхности капель дисперсной фазы в эмульсии.

Интенсивно развивающимся направлением в последнее время является получение коллоидосом на основе прямых и обратных эмульсий. Для получения таких частиц необходимо, чтобы на поверхности капель дисперсной фазы в эмульсии образовался одинарный слой наночастиц с упаковкой, близкой к гексагональной. При этом капли дисперсной фазы с адсорбированными наночастицами не должны коагулировать друг с другом. Математическое моделирование агрегации в таких системах помогает установить скорость адсорбции наночастиц на поверхности капель дисперсной фазы и прогнозировать структуру образующегося стабилизирующего слоя на поверхности капель.

В данной работе проводилось моделирование стабилизации прямых эмульсий при адсорбции на поверхности капель масла наночастиц SiO₂. Коагуляция наночастиц SiO₂ с каплями масла условно считалась необратимой, так как при значении поверхностного натяжения на границе раздела вода-масло $\sigma = 40$ мН/м и диаметре наночастиц 50 нм энергия отрыва наночастиц от поверхности капель масла составляет $7 \cdot 10^4 kT$. Кроме того, потенциальный барьер в случае взаимодействия капли масла с наночастицами SiO₂ при $I > 10$ моль/м³ не превышает $10 kT$.

Моделировались прямые эмульсии с диаметром капель дисперсной фазы –1 мкм, ζ

= -10 мВ. Диаметр наночастиц SiO_2 составлял 50 нм, $\zeta = -50$ мВ. Число наночастиц, необходимое для образования одинарного сплошного слоя на поверхности капли масла, составляло 1600, при моделировании рассматривались две капли масла, соответственно, число частиц - 3200. Предполагалось, что в дисперсионной среде эмульсий содержался 1-1 электролит с различной концентрацией, соответственно варьировалась ионная сила дисперсионной среды.

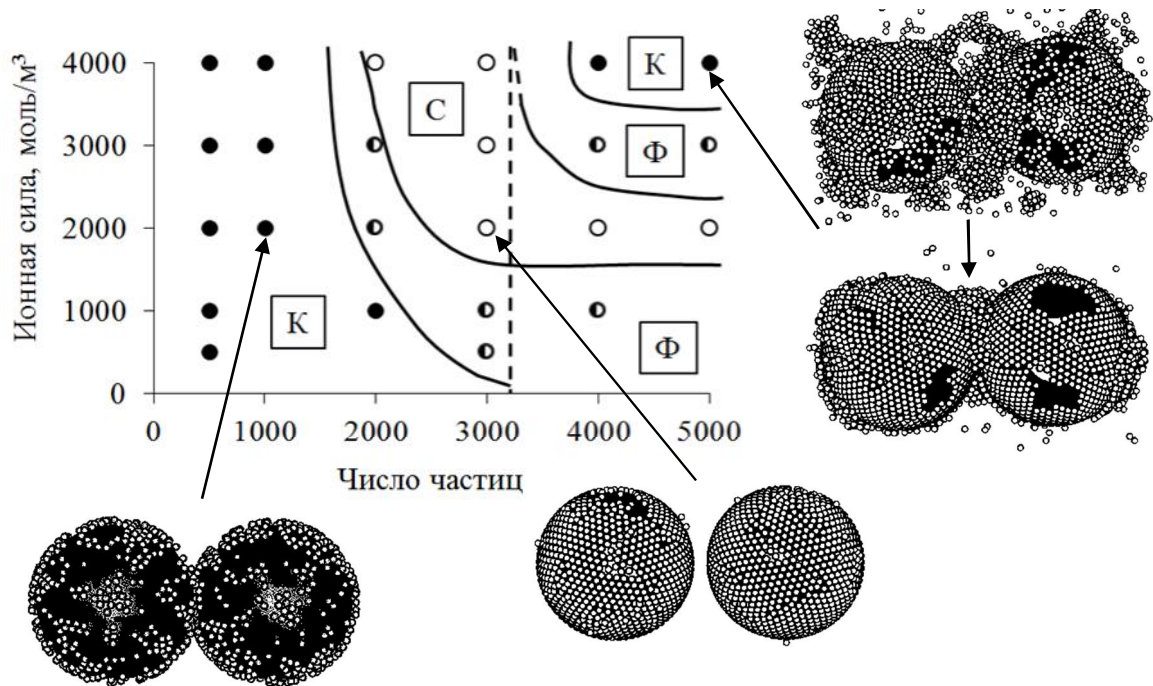


Рис. 5. Диаграмма стабильности системы и изображения капель с наночастицами в зависимости от ионной силы дисперсионной среды и числа наночастиц SiO_2 .

С, Ф и К – стабильная эмульсия, в эмульсии протекает флокуляция и коалесценция

На рис. 5 показаны области, характеризующие эффективность стабилизации эмульсий в зависимости от ионной силы дисперсионной среды и количества наночастиц SiO_2 (пунктиром обозначено количество наночастиц, необходимых для образования одинарного слоя с плотной упаковкой на поверхности капель масла).

Эмульсия наиболее стабильна при числе наночастиц $\text{SiO}_2 > 2000$. При меньшем числе наноча-

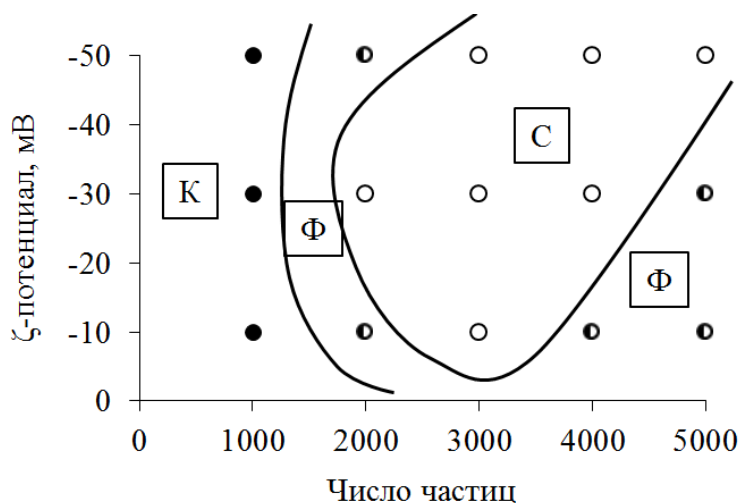


Рис. 6. Диаграмма стабильности системы в зависимости от ζ -потенциала и числа наночастиц SiO_2 . $I = 2000$ моль/ м^3

стиц их недостаточно для образования стабилизирующего слоя на поверхности капель масла. С другой стороны, при большом числе наночастиц и при высокой ионной силе происходит быстрое образование агрегатов наночастиц. На поверхности капель не образуется сплошного слоя наночастиц, и эмульсии нестабильны.

Эффективность стабилизации прямых эмульсий зависит в том числе и от ζ -потенциала наночастиц SiO_2 . При числе наночастиц, необходимом для заполнения всей поверхности капель, стабилизация происходила при значениях ζ -потенциала (от -10 до -50 мВ) (рис. 6). В области, обозначенной буквой С на рис. 5 и 6, флокуляция капель дисперсной фазы в эмульсиях не протекала. Поэтому капли масла в таких системах могут быть использованы в качестве темплата при получении коллоидосом.

В работе было проведено сравнение скорости адсорбции наночастиц SiO_2 на поверхности капель дисперсной фазы в прямых эмульсиях и наночастиц сажи в обратных эмульсиях со скоростью образования агрегатов наночастиц. В прямых эмульсиях агрегация наночастиц SiO_2 друг с другом незначительна, среднее число наночастиц в агрегате было < 3 (рис. 7а). При этом скорость адсорбции НЧ на поверхности капель масла была высокой, поэтому такие эмульсии были стабильны к флокуляции и коалесценции. Наночастицы сажи агрегируют друг с другом быстрее, чем адсорбируются на поверхности капель дисперсной фазы, что препятствует образованию сплошного слоя наночастиц и, следовательно, делает стабилизацию неэффективной (рис. 7б).

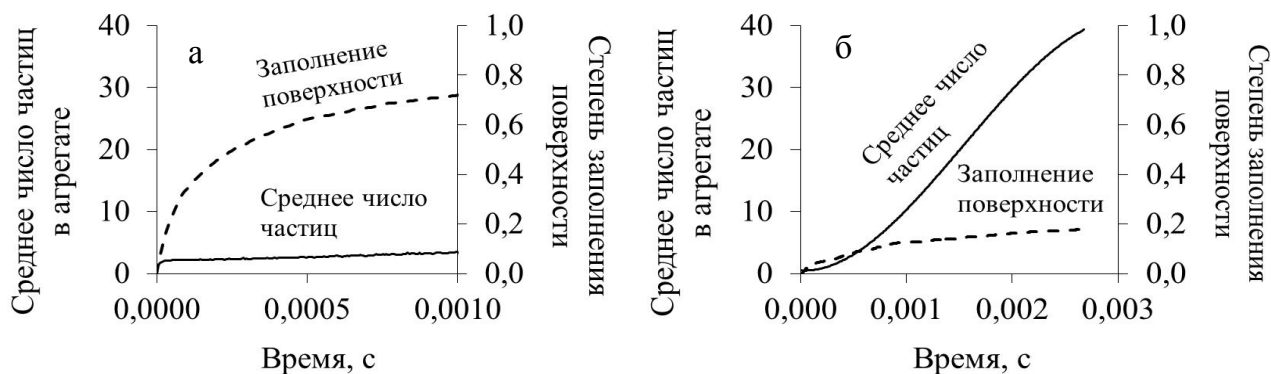


Рис. 7. Скорость адсорбции и степени заполнения поверхности капель наночастицами SiO_2 в прямой эмульсии (а) и наночастицами сажи в обратной эмульсии (б).

Число наночастиц – 3000. В прямой эмульсии: $I = 2000$ моль/ м^3 , $\zeta = -50$ мВ

Таким образом, обратные эмульсии с наночастицами сажи нестабильны к агрегации. Необходимо стабилизировать такие дисперсные системы не только наночастицами, но и дополнительно ПАВ, что согласуется с литературными данными.

Моделирование и экспериментальное исследование флокуляции в обратных эмульсиях

Приводятся экспериментальные и расчетные данные по флокуляции капель дис-

персной фазы в обратных эмульсиях, стабилизированных ПАВ. Обратные эмульсии неустойчивы к агрегации, поскольку в органической неполярной фазе заряды на поверхности капель дисперсной фазы отсутствуют. В таких дисперсных системах протекает флокуляция и последующая седиментация капель дисперсной фазы.

Структура флокул капель дисперсной фазы в обратных эмульсиях может быть различной: разветвленная сетка агрегатов, занимающая практически весь объем эмульсии; глобулярные флокулы и промежуточные структуры (рис. 8).

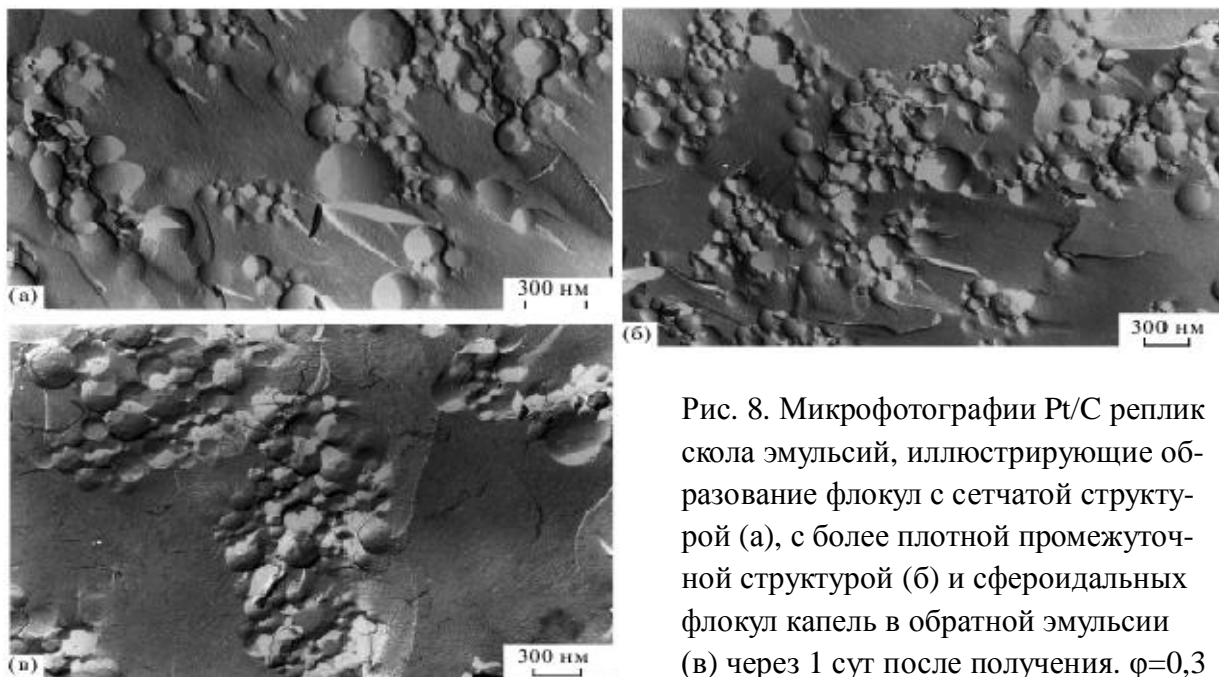


Рис. 8. Микрофотографии Pt/C реплик скола эмульсий, иллюстрирующие образование флокул с сетчатой структурой (а), с более плотной промежуточной структурой (б) и сфероидальных флокул капель в обратной эмульсии (в) через 1 сут после получения. $\phi=0,3$

Было проведено экспериментальное исследование скорости отслаивания органической фазы из обратных эмульсий, стабилизированных сорбитанолеатом (рис. 9). На начальных стадиях скорость отслаивания органической фазы из эмульсий была высокой. С увеличением исходной доли дисперсной фазы скорость седиментации в начальные моменты времени резко снижалась. При постепенном отслаивании органической фазы из эмульсий доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части возрастала. При этом скорость седиментации значительно уменьшалась. В таких дисперсных системах происходило формирование сетчатой структура



Рис. 9. Экспериментальные зависимости скорости седиментации в обратных эмульсиях от доли дисперсной фазы

из флокул капель дисперсной фазы. Уплотнение сетки происходило с меньшей скоростью, соответственно, скорость седиментации была низкой.

Моделирование флокуляции капель дисперсной фазы в обратных эмульсиях позволило определить диапазон ϕ , в котором происходит формирование перколяционного агрегата.

На рис. 10 приведена зависимость времени достижения порога перколяции от доли дисперсной фазы. При высоких ϕ перколяционный агрегат формировался очень быстро, за доли секунды. При $\phi \geq 0,3$ скорость данного процесса снижалась, и время достижения порога перколяции увеличивалось. В эмульсиях с долей дисперсной фазы 0,1 образование перколяционного агрегата не происходило в течение нескольких десятков секунд. Это связано с тем, что в разбавленных эмульсиях агрегаты находились на больших расстояниях друг от друга, и под действием сил притяжения с течением времени трансформировались в сфероидные агрегаты, что затрудняло образование пространственной сетки агрегатов.

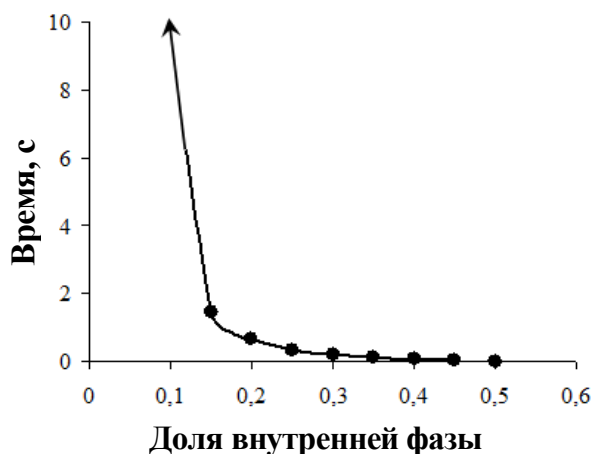


Рис. 10. Время образования перколяционного агрегата в зависимости от доли дисперсной фазы

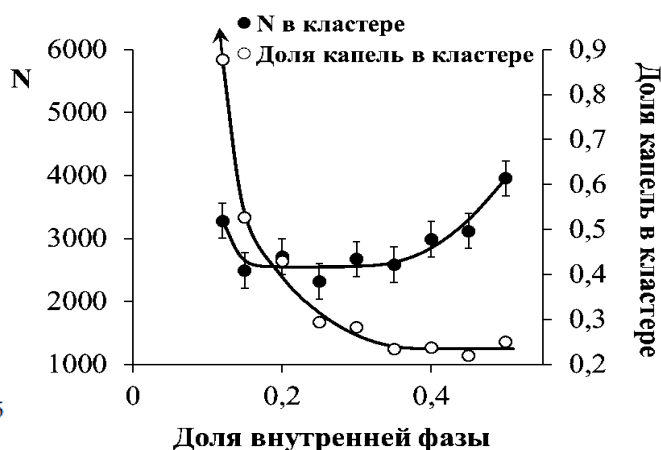


Рис. 11. Влияние доли дисперсной фазы на число капель и долю капель (от их общего числа) в перколяционном агрегате

Таблица 1. Диапазоны долей дисперсной фазы в обратной эмульсии, в которых происходило образование перколяционного агрегата

	$\phi \leq 0,1$	$0,1 < \phi \leq 0,3$	$\phi > 0,3$
Моделирование	ПА не образуется	ПА образуется за доли секунды	
		Число капель в ПА постоянно	Число капель в ПА резко возрастает с увеличением ϕ
Эксперимент	СС высокая	Непрочная сетчатая структура, СС средняя	Прочная и разветвленная сетчатая структура, СС низкая

*Прим.: ПА - перколяционный агрегат, СС - скорость седиментации

Количество капель в перколяционном агрегате снижалось при уменьшении

доли дисперсной фазы до 0,35, оставаясь практически неизменным в эмульсиях с $\phi = 0,15-0,35$ (рис. 11). Образование перколяционных агрегатов, содержащих большее количество капель при высоких ϕ , происходило из-за более плотного расположения капель в модельной ячейке и их быстрой агрегации.

По результатам моделирования и экспериментального исследования эмульсии были разделены на три группы (таблица 1), показывающие, что полученные при моделировании данные согласуются с экспериментальными.

Таким образом, моделирование агрегации наночастиц SiO_2 , золота, сажи и капель дисперсной фазы в прямых и обратных эмульсиях методом динамики Ланжевена позволяет прогнозировать устойчивость таких дисперсных систем к агрегации.

Выводы

1. Разработаны подходы к математическому моделированию агрегации наночастиц и капель в полярных и неполярных средах методом динамики Ланжевена. Разработана математическая модель и создано программное обеспечение, обеспечивающее корреляцию полученных расчетных параметров и экспериментальных данных по кинетике процессов агрегации в многофазных многокомпонентных дисперсных системах на примере обратных эмульсий, стабилизированных ПАВ, прямых и обратных эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO_2 и сажи, водных дисперсий наночастиц SiO_2 и золота.
2. Проведенное с использованием созданного программного обеспечения моделирование кинетики агрегации наночастиц SiO_2 и капель органической фазы в прямых эмульсиях позволило выявить диапазоны параметров (ионная сила дисперсионной среды, ζ -потенциал, концентрация наночастиц и др.), при которых протекает коагуляция и последующая коалесценция капель дисперсной фазы. Построены диаграммы состояния эмульсионных систем, стабилизированных наночастицами SiO_2 . Установлены условия, при которых могут быть получены коллоидосомы SiO_2 в случае использования капель органической фазы прямой эмульсии в качестве темплата.
3. Определена структура слоя наночастиц сажи на поверхности водных капель в обратной эмульсии. Показано, что обратные эмульсии невозможно стабилизировать наночастицами сажи без введения дополнительных ПАВ, так как процесс агрегации наночастиц сажи друг с другом протекает быстрее, чем их адсорбция на поверхности водных капель.
4. Установлены диапазоны долей дисперсной фазы в обратных эмульсиях, при которых происходит формирование перколяционного агрегата. По результатам моделирования изучаемые обратные эмульсии были разделены на три группы, позволяющие прогнозировать их устойчивость к седиментации, что подтверждено эксперименталь-

ными данными по седиментационной устойчивости таких дисперсных систем.

5. В результате моделирования осаждения коллоидных частиц SiO_2 при центрифугировании было установлено, что наибольшая плотность упаковки получается при ζ -потенциале частиц в диапазоне $-10 - -20$ мВ и ускорении $10000 g$, дальнейшее увеличение ускорения оказывает незначительное влияние на плотность упаковки частиц.
6. Созданное программное обеспечение для моделирования стабилизации и агрегации в дисперсных системах было модифицировано для учебных целей: добавлена визуализация процесса агрегации с возможностью интерактивного взаимодействия; вывод файлов с результатами расчетов (распределения агрегатов по размерам и по числу входящих в них наночастиц, фрактальная размерность агрегатов и др.), позволяющий импортировать их в другие приложения для дальнейшей обработки. Созданное программное обеспечение было использовано для демонстрации устойчивости и агрегации наночастиц в рамках курса «Процессы получения наночастиц и наноматериалов в жидких средах», читаемого студентам 5 курса специальности «Наноматериалы» в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Основное содержание работы изложено в статье:

1. Королева М.Ю., Токарев А.М., Юртов Е.В. Моделирование флокуляции в обратных эмульсиях методом динамики Ланжевена // Коллоидный журнал. Т. 75. № 6. 2013. с. 723–730.

...в свидетельствах о государственной регистрации программы для ЭВМ:

2. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013615519 "Программа для моделирования агрегации коллоидных частиц в двумерном пространстве". 2013.
3. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013619302 "Программа для моделирования агрегации и образования перколяционных структур наночастицами в трехмерном пространстве". 2013.
4. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013616085 "Программа для моделирования стабилизации эмульсий твердыми наночастицами". 2013.

...в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

5. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Синтез наночастиц сульфида кадмия с оболочкой из оксида кремния в жидкой фазе // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. Т. XXIV. № 7. С. 118–122.
6. Токарев А. М., Королева М. Ю. Моделирование образования кластеров наночастиц CdS // II Всерос. школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети

- ”Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 139–144.
7. Токарев А. М., Королева М. Ю. Определение фрактальной размерности кластеров наночастиц сульфида кадмия // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. Т. XXV. № 8. С. 32–35.
 8. Токарев А. М., Королева М. Ю. Математическое моделирование агрегации наночастиц золота в зависимости от величины электрокинетического потенциала // IV Всерос. конф. по химической технологии, Всерос. молодежная конференция по химической технологии, Всерос. школа по хим. технологии для молодых ученых и специалистов, Всерос. симпозиум по химии и технологии экстракции Т. 2. Москва: Тип-Топ, 2012. С. 149–152.
 9. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Математическое моделирование образования упорядоченных структур при осаждении частиц в центробежном поле // III Всерос. молодежная конф. с элементами научной школы ”Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Москва: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 568–569.
 10. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Математическое моделирование образования упорядоченных структур наночастиц в центробежном поле // IV Международная конф. с элементами научной школы для молодежи ”Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Суздаль: ИМЕТ РАН, 2012. С. 434–436.
 11. Токарев А. М., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Моделирование влияния ускорения на плотность упаковки при осаждении наночастиц в центробежном поле // Международная молодежная школа ”Компьютерное моделирование новых материалов”. Москва: МИСиС, 2012. С. 42–44.
 12. Токарев А. М., Королева М. Ю. Проявление размерного эффекта при моделировании агрегации наночастиц в водной дисперсии // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. Т. XXVI. № 7. С. 93–97.
 13. Tokarev A. M., Koroleva M. Yu., Yurtov E. V. Simulation of Flocculation and Emulsion Stabilization by Nanoparticles // IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow: Moscow State University, 2013, p. 116-117.
 14. Токарев А. М., Королева М. Ю. Визуализация агрегации наночастиц и образования квазистабильных кластеров в курсе ”Процессы получения наночастиц и наноматериалов” // 15-я межвузовская учебно-методическая конференция ”Актуальные проблемы химико-технологического образования”. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. с. 51.
 15. Токарев А.М., Доброжицкий Н.В., Королева М.Ю. Моделирование стабилизации прямых эмульсий наночастицами SiO₂ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. Т. XXVII. № 6. С. 125–128.