



МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ

MODELING OF THE PROPERTIES OF INDIVIDUAL COLLOIDAL SILICON OXIDE NANOPARTICLES

П.Г.Кудрявцев*, д.х.н., проф., заместитель директора по исследованиям и разработкам,
(ORCID: 0000-0002-0729-0958) /pgkudr89@gmail.com

P.G.Kudryavtsev*, Doct. of Sc. (Chemistry), Prof., Deputy Director for Research and Development

DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.6.372.382

Получено: 21.09.2020 г.

Настоящая статья посвящена описанию взаимодействия частиц дисперсной фазы в коллоидном растворе и, в частности, наночастиц оксида кремния, находящихся в растворе электролита. Предлагаемое теоретическое рассмотрение этого взаимодействия является развитием теории ДЛФО. При создании модели принято, что наночастицы оксида кремния, находящиеся в растворе электролита, представляют собой совокупность заряженных частиц, но при этом являются электронейтральными частицами. При описании взаимодействия этих систем принято приближение о малости размеров заряженных частиц по сравнению с расстоянием между ними. В настоящей работе была предпринята попытка описания взаимодействия коллоидных частиц в рамках модели взаимодействия точечных зарядов. Для этого предлагается простая модель, описывающая взаимодействие двух систем электрических зарядов, находящихся на произвольных расстояниях друг от друга. Проведенный анализ полученных потенциальных зависимостей от "жесткости" коллоидных частиц показал наличие трех особых точек. Эти точки связаны с качественным изменением вида взаимодействия частиц между собой, что позволяет выделить четыре типа коллоидных частиц, находящихся в растворах электролитов. Проведенные расчеты указывают на возможное существование сверхмягких коллоидных систем с дальнедействующими силами взаимодействия частиц между собой. В подобных системах возможно формирование дальнедействующих гиперструктур, то есть агрегатов без ближнего взаимодействия между частицами. На основе анализа полученных результатов предложена система классификации коллоидных частиц. Для жестких коллоидных систем получено выражение для вязкости коллоидного раствора в зависимости от объемной доли дисперсной фазы и от параметра, характеризующего закон притяжения при взаимодействии коллоидных частиц.

This article describes interaction between dispersed phase particles in colloidal solution and, particularly, nanoparticles of silicon oxide contained in an electrolyte solution. The proposed theoretical analysis of this interaction develops the DLVO theory. In the frame of the theory it was assumed that silicon oxide nanoparticles in the electrolyte solution are the assembly of the charged particles but, at the same time, they are electrically neutral. It was assumed that charged particle sizes are much smaller in comparison with the distance between them. This paper attempts to describe interaction of colloidal particles in the framework of the point charges model interaction. We suggest a simple model describing interaction of two systems of electric charges placed at arbitrary distances from each other. The conducted analysis of the obtained potential dependencies versus "rigid" colloidal particles revealed presence of three singular points. These points are associated with a qualitative change in the type of particle interaction with each other, which makes it possible to distinguish four types of colloidal particles found in electrolyte solutions. The calculations indicate a

* KUD Industries PN LTD, Хайфа, Израиль / KUD Industries P.N LTD, Haifa, Israel Technological Research Center, Israel.



possibility of ultrasoft colloidal systems existence with long-range forces of interaction of particles with each other. In such systems formation of long-range hyper structures, in other words, formation of aggregates without short-range interaction between particles is possible. A system of colloidal particles classification is proposed on the basis of analysis of obtained results. A formula that describes viscosity of a colloidal solution depending on the volume part of the disperse phase and the parameter characterizing the law of attraction in the interaction of colloidal particles in case of "rigid" colloidal systems was obtained.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы оксида кремния, находящиеся в растворе электролита, представляют собой совокупность заряженных частиц, но при этом, как и все мицеллы, являются, в целом, электронейтральными частицами. При описании взаимодействия нейтральных систем электрических зарядов основным приближением является допущение о малости размеров заряженных частиц по сравнению с расстоянием между ними [1]. Такое утверждение является строгим только в разреженных газах.

Подобная теория была разработана в 1937–1943 годах независимо друг от друга Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау в СССР и Э.Фервеем и Дж.Т.Овербеком в Голландии. В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО [7–10].

Согласно данной теории, коллоидные частицы в растворе, вследствие броуновского движения,

могут беспрепятственно сближаться друг с другом, пока не соприкоснутся своими диффузными оболочками или слоями. При этом между ними не возникает никаких сил взаимодействия. Для дальнейшего сближения частицы должны деформировать свои диффузные оболочки, чтобы произошло их взаимное перекрывание (или проникновение друг в друга). Но жидкости плохо сжимаются, и в ответ на деформацию с их стороны появляются так называемые силы расклинивающего давления, препятствующие осуществлению данного процесса. Причем чем больше размеры диффузного слоя, тем значительнее силы расклинивающего давления.

В основе теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) лежит предположение о том, что в силу термодинамической неустойчивости лиофобных золь их агрегатная устойчивость может иметь лишь кинетический характер, а устойчивое состояние следует трактовать как "замороженное"

INTRODUCTION

Silicon oxide nanoparticles in an electrolyte solution form an aggregate of charged particles but, like all micelles, they are electrically neutral particles. When describing the interaction of neutral systems of electric charges, the basic approach is an assumption that the sizes of charged particles are much smaller than a distance from each other [1]. This assumption is strict for dilute gases only.

A similar theory was developed in 1937–1943 by B.V. Deryagin and L.D. Landau in the USSR and E. Vervay and J.T. Overbeck in Holland independently of each other. Accordingly to first letters of authors' surnames the theory is called DLVO [7–10].

According to this theory, colloidal particles in a solution, due to the Brownian motion, can freely move closer to each other until the moment when their diffuse shells or layers touch. In so doing, no interaction forces arise between them. For further convergence, the particles must deform their diffuse shells so that they overlap (or penetrate into each other). But liquids are poorly compressed and, in response to deformation, the so-called wedging pressure forces appear, which impedes implementation of this process. Moreover, the larger the size of the diffuse layer, the greater the force of the wedging pressure.

The Deryagin – Landau – Verwey – Overbeck (DLVO) theory is based on the assumption that, due to the

thermodynamic instability of lyophobic sols, their aggregate stability can only be kinetic, and the steady state should be interpreted as a "frozen" state with a low coagulation rate. The reason for this stability is that in colloidal solutions, in contrast to ordinary molecular solutions, long-range forces are capable, under certain conditions, of creating a sufficiently high potential barrier, which sharply reduces the likelihood of particles approaching. Therefore, the DLVO theory assigns the most important place in solving the problem of the stability of a lyophobic sol to the analysis of force and potential curves obtained by the superposition of electrostatic repulsion and molecular attraction.

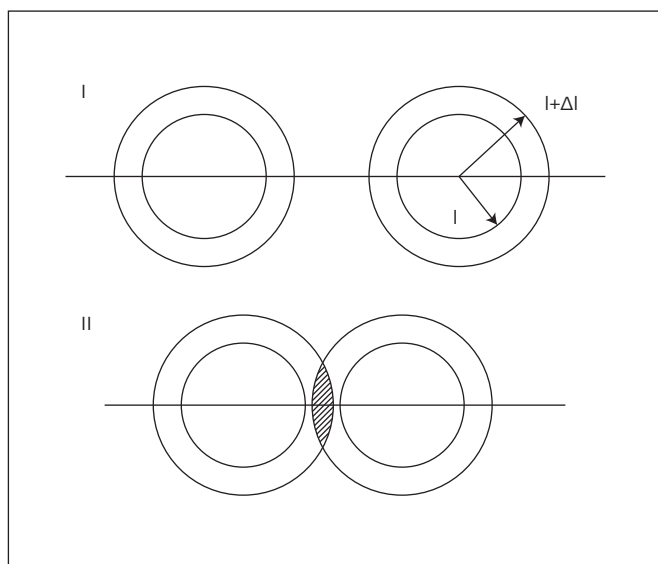


Рис.1. Модель взаимодействия двух коллоидных частиц до (I) и после столкновения (II);

l – жесткий радиус частицы, $\Delta l \ll l$ – толщина двойного электрического слоя

Fig.1. Model of interaction of two colloidal particles before (I) and after collision (II);

l – rigid radius of the particle, $\Delta l \ll l$ – thickness of the electric double layer

состояние с малой скоростью коагуляции. Причиной такой устойчивости является то, что в коллоидных растворах, в отличие от обычных молекулярных растворов, дальнедействующие силы способны при определенных условиях

создавать достаточно высокий потенциальный барьер, резко уменьшающий вероятность сближения частиц. Поэтому важнейшее место в решении задачи об устойчивости лиофобного золя теория ДЛФО отводит анализу силовых и потенциальных кривых, получаемых суперпозицией электростатического отталкивания и молекулярного притяжения.

В настоящей работе была предпринята попытка описания взаимодействия коллоидных (в рамках модели взаимодействия) точечных зарядов. Для этого предлагается простая модель, описывающая взаимодействие двух систем электрических зарядов, находящихся на произвольных расстояниях друг от друга.

Будем рассматривать коллоидные частицы как сферические, с равномерно распределенным по поверхности зарядом одного знака, заряд же противоположного знака считается сосредоточенным в центре иона, образующего двойной электрический слой. Частицы считаем нейтральными, и пусть плотность поверхностного заряда (или электрический потенциал) убывает по экспоненциальному закону.

Представим процесс взаимодействия двух коллоидных частиц согласно рис.1. Потенциальная энергия взаимодействующих по закону Кулона частиц равна [1]:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\rho_i \Delta V \rho_j \Delta V}{r_{ij}}, \quad (1)$$

In this work, an attempt was made to describe the interaction of colloidal (within the framework of the interaction model) point charges. For this end, a simple model is proposed that describes interaction of two systems of electric charges located at arbitrary distances from each other.

We will consider colloidal particles as spherical, with a charge of the same sign uniformly distributed over the surface, while the charge of the opposite sign is considered to be concentrated in the center of the ion which forms a double electric layer. The particles are assumed to be neutral,

and let the surface charge density (or electric potential) decrease exponentially.

We will consider the process of interaction of two colloidal particles according to Fig.1. The potential energy of particles interacting according to the Coulomb's law is [1]:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\rho_i \Delta V \rho_j \Delta V}{r_{ij}}, \quad (1)$$

here ρ_i , ρ_j – charge density at points i and j of the interacting particles, $r_{i,j}$ is the distance between the interacting elements of the particle charges, ΔV is the volume element.

Consider, for simplicity, the one-dimensional model shown in Fig.2.

The potential energy for this case can be written as:

$$U = \frac{e_-^2}{R} + \frac{e_+^2}{R + 2l} + \frac{e_+^2 m^2}{R - 2l} + \frac{2me_+^2}{R} - 2 \left(\frac{me_+ e_-}{R - l} + \frac{e_+ e_-}{R + l} \right) - 8 \left(\frac{m \epsilon e_+^2}{R - 2l} + \frac{\epsilon e_+^2}{R + 2l} - \frac{\epsilon e_+ e_-}{R} \right). \quad (2)$$

Since colloidal particles are considered neutral, it is possible to write:

$$2e_- + 2e_+ + 2me_+ + 2\epsilon e_+ = 0. \quad (3)$$

где ρ_i, ρ_j – плотности заряда в точках i и j взаимодействующих чапстиц; $r_{i,j}$ – расстояние между взаимодействующими элементами зарядов чапстиц; ΔV – элемент объема.

Рассмотрим для простоты одномерную модель, изображенную на рис.2.

Потенциальная энергия для этого случая может быть записана в виде:

$$U = \frac{e_-^2}{R} + \frac{e_+^2}{R+2l} + \frac{e_+^2 m^2}{R-2l} + \frac{2me_+^2}{R} - 2\left(\frac{me_+e_-}{R-1} + \frac{e_+e_-}{R+1}\right) - 8\left(\frac{me_+e_+^2}{R-2l} + \frac{e_+e_+^2}{R+2l} - \frac{e_+e_+e_-}{R}\right). \quad (2)$$

Поскольку коллоидные частицы считаются нейтральными, можно записать:

$$2e_- + 2e_+ + 2me_+ + 2\epsilon e_+ = 0. \quad (3)$$

Безразмерные переменные m и ϵ , согласно рис.2, связываем условием:

$$1 - m = \epsilon. \quad (4)$$

Подставляя e_- из (3) в (2), с учетом (4), с помощью простых преобразований получаем:

$$U = \frac{e_-^2}{lx} + \frac{e_+^2}{(lx+2l)} + \frac{e_+^2(1-\epsilon)^2}{(lx-2l)} + \frac{2(1-\epsilon)e_+^2}{lx} - \frac{2(1-\epsilon)e_+e_-}{lx-1} - \frac{2e_+e_-}{lx+1} - \frac{8(1-\epsilon)\epsilon e_+^2}{lx-2l} - \frac{8\epsilon e_+^2}{lx+2l} + \frac{8\epsilon e_+e_-}{lx}, \quad (5)$$

Dimensionless variables m and ϵ , according to Fig.2, are related by the condition:

$$1 - m = \epsilon. \quad (4)$$

Substituting e_- from (3) into (2) with account taken of (4) with the help of simple transformations we obtain:

$$U = \frac{e_-^2}{lx} + \frac{e_+^2}{(lx+2l)} + \frac{e_+^2(1-\epsilon)^2}{(lx-2l)} + \frac{2(1-\epsilon)e_+^2}{lx} + \frac{2(1-\epsilon)e_+e_-}{lx-1} - \frac{2e_+e_-}{lx+1} - \frac{8(1-\epsilon)\epsilon e_+^2}{lx-2l} - \frac{8\epsilon e_+^2}{lx+2l} + \frac{8\epsilon e_+e_-}{lx}, \quad (5)$$

here $x = \frac{1}{R}$ is the relative distance between particles.

The amount of surface charge can be defined as:

$$e_+ = \sigma 4\pi l^2, \quad (6)$$

where σ is surface charge density.

Figure 3 shows variants of the dependence of function (5) on x . Presence of the second "weak" minimum can be obtained by introducing the interaction of the colloidal particle with the medium. The parameters of the model under consideration are the value of the positive surface charge e_+ and the dimensionless

constant ϵ characterizing the colloidal particle and the charge distribution density in the region between two interacting particles. We called the value ϵ the rigidity of the given colloidal system. When $\epsilon \rightarrow 0$, the system is considered to be maximally "rigid", and when $\epsilon \rightarrow 1$ it is considered maximally "super soft".

Depending on the "rigidity" parameter of the colloidal particle, four regions are distinguished, characterized by a different nature of the interaction of colloidal particles. The first region A exists in the range $0 < \epsilon < 0.08425$ and is characterized by complete repulsion

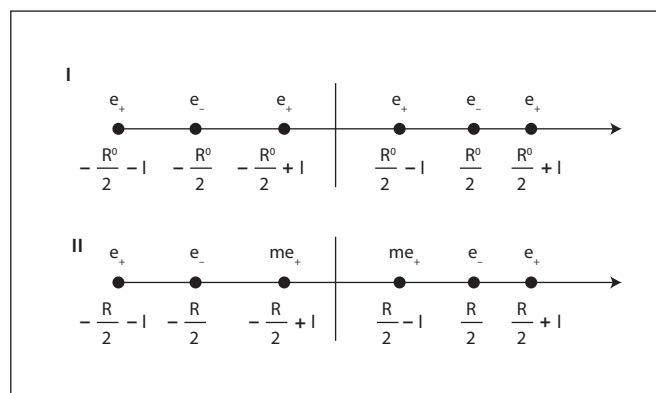


Рис.2. Одномерная модель взаимодействия двух коллоидных частиц;

I – момент взаимодействия до столкновения, II – момент взаимодействия после столкновения

Fig.2. One-dimensional model of interaction of two colloidal particles;

I – the moment of interaction before the collision, II – the moment of interaction after the collision

где $x = \frac{1}{R}$ – относительное расстояние между частицами.

Величина поверхностного заряда может быть определена, как

$$e_+ = \sigma 4\pi l^2, \quad (6)$$

где σ – плотность поверхностного заряда.

На рис.3 приведены варианты зависимости функции (5) от x . Наличие второго "слабого" минимума

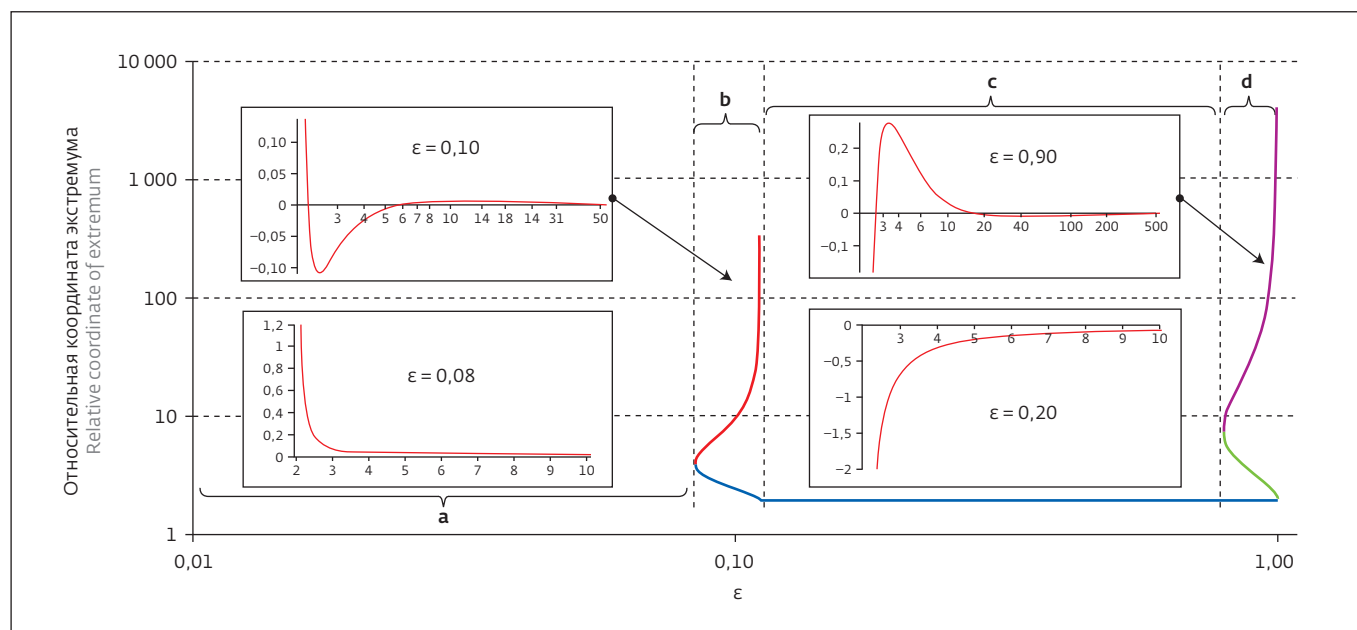


Рис.3. Диаграмма положения особых точек на зависимостях потенциальной энергии взаимодействия двух коллоидных частиц от расстояния между их центрами в зависимости от параметра ε в уравнении (5): голубая кривая – положение минимума на потенциальных зависимостях; коричневая кривая – положение максимума потенциального барьера; зеленая кривая – положение максимума потенциального барьера; фиолетовая линия – положение минимума на потенциальных зависимостях. На вставках представлен типичный вид зависимостей потенциальной энергии взаимодействия двух коллоидных частиц в относительных единицах от расстояния между их центрами. Вставка для области: А – слева внизу; В – слева вверху; С – справа внизу; D – справа вверху. Описания областей А, В, С и D представлены в табл.1

Fig.3. Diagram of the position of singular points on the dependences of the potential energy of interaction of two colloidal particles on the distance between their centers, depending on the parameter ε in equation (5): blue curve is the position of the minimum on the potential dependences; brown curve is the position of the maximum of the potential barrier; green curve is the position of the maximum of the potential barrier; purple line is the position of the minimum on the potential dependences. The insets show a typical form of the dependences of the potential energy of interaction of two colloidal particles in relative units on the distance between their centers. Inset for the area: A – bottom left; B – top left; C – bottom right; D – top right. Descriptions of areas A, B, C and D are presented in the Table 1

of interacting particles. Colloidal solutions with such "rigidity" parameters are completely aggregation stable. The second section B in the presented diagram refers to the classical version of colloidal solutions, characterized by presence of a potential barrier at their interaction. This potential barrier prevents their aggregation, but its overcoming leads to falling into the potential well and sticking of interacting particles. The potential barrier position changes depending on the "rigidity" parameter of the colloidal particle, and it changes in the range of the relative distance between

particles $4.0606 < x < \infty$. The position the potential well minimum also shifts and changes in the range $2 < x < 3.98493$. This area exists in the range of changes in the "rigidity" of colloidal particles $0.08425 < \varepsilon < 0.111$.

The third section, which is present in the calculated diagram, is characterized by the range of "rigidity" of colloidal particles $0.111 < \varepsilon < 0.7966$. This range is characterized by complete attraction of colloidal particles. Colloidal solutions with such characteristics are completely aggregation unstable. The last range $0.7966 < \varepsilon < 1$ is very interesting. In this range there is

a potential barrier, which position changes in the range of the relative distance between particles $2.0741 < x < 7.665$. This barrier prevents the aggregation of colloidal particles very strongly and stabilizes the entire dispersed system. However, in this case, such particles also have a small local minimum in the range of the relative distance between particles $7.7989 < x < \infty$. The presence of this minimum indicates a possible long-range interaction of the forces of interaction between particles and, as a consequence, a possibility of the formation of long-range structures, that is, the



может быть получено путем введения взаимодействия коллоидной частицы со средой. Параметрами рассматриваемой модели являются величина положительного поверхностного заряда e_+ и безразмерная постоянная ϵ , характеризующая коллоидную частицу и плотность распределения заряда в области между двумя взаимодействующими частицами. Величину ϵ мы назвали жесткостью данной коллоидной системы. При $\epsilon \rightarrow 0$ система считается максимально "жесткой", а при $\epsilon \rightarrow 1$ максимально "мягкой".

В зависимости от параметра "жесткости" коллоидной частицы выделяются четыре области, характеризующиеся различным характером взаимодействия коллоидных частиц. Первая область А существует в диапазоне $0 < \epsilon < 0,08425$ и характеризуется полным отталкиванием взаимодействующих частиц. Коллоидные растворы с такими параметрами "жесткости" являются полностью агрегативно-устойчивыми. Второй участок В на представленной диаграмме относится к классическому варианту коллоидных растворов, характеризующихся наличием потенциального барьера при их взаимодействии. Этот потенциальный барьер препятствует их агрегации, но его преодоление приводит к попаданию в потенциальную яму и слипанию взаимодействующих частиц. Положение потенциального барьера меняется в зависимости от параметра "жесткости" коллоидной частицы, и оно изменяется в диапазоне относительного расстояния между

частицами $4,0606 < x < \infty$. Положение минимума потенциальной ямы также смещается и изменяется в диапазоне $2 < x < 3,98493$. Этот участок существует в диапазоне изменений "жесткости" коллоидных частиц $0,08425 < \epsilon < 0,111$.

Третий участок, имеющийся на рассчитанной диаграмме, характеризуется диапазоном "жесткости" коллоидных частиц $0,111 < \epsilon < 0,7966$. Этот диапазон характеризуется полным притяжением коллоидных частиц. Коллоидные растворы с такими характеристиками являются полностью агрегативно-неустойчивыми. Весьма интересным является последний диапазон $0,7966 < \epsilon < 1$. В этом диапазоне имеется потенциальный барьер, положение которого меняется в диапазоне относительного расстояния между частицами $2,074 < x < 7,665$. Этот барьер весьма сильно препятствует агрегации коллоидных частиц и стабилизирует всю дисперсную систему. Однако при этом у подобных частиц наблюдается и малый локальный минимум в диапазоне относительного расстояния между частицами $7,7989 < x < \infty$. Наличие этого минимума указывает на возможное дальное действие сил взаимодействия частиц между собой и, как следствие, на возможность формирования дальнедействующих структур, то есть формирования агрегатов без ближнего взаимодействия между частицами. На возможность такого дальнего действия указывал еще Э.Фервей и Дж.Т.Овербек в своей работе [11]. Однако они видели такое дальнее действие на значительно меньших расстояниях.

formation of aggregates without short-range interaction between particles. A possibility of such long-range action was pointed out by E.Vervey and J.T.Overbeck in their work [11]. However, they saw such long-range action at much shorter distances.

The analysis of the obtained potential dependences on the "rigidity" of colloidal particles showed a presence of three singular points. These points are associated with a qualitative change in the type of interaction of particles with each other, which makes it possible to distinguish 4 types of colloidal particles found

in the electrolyte solutions. The classification of colloidal particles proposed on the basis of the calculated data is presented in Table 1.

The results obtained can be used to describe the rheological behavior of the colloidal solution, namely, to understand the dependence of the colloidal solution viscosity on its concentration. In view of the complexity of the application of the obtained model to all types of the described colloidal systems, we chose only the variant of elastic colloidal particles to describe the viscosity of a colloidal solution.

Viscosity (η) of a colloidal solution is called the internal friction between its layers moving relative to each other, which reflects the resistance to flow under the influence of external forces. Viscosity results from intermolecular interaction, and it is the higher, the greater the forces of intermolecular attraction. The viscosity of a colloidal solution varies greatly compared to the solvent in which it is prepared. In addition, it additionally changes as a result of the presence of substances dissolved in it. Viscosity of most hydrophobic sols and suspensions at low concentrations differs little from viscosity of



Таблица 1. Классификация коллоидных частиц

Table 1. Classification of colloidal particles

	A	B	C	D
Диапазон изменения жесткости ϵ коллоидных частиц Range of change in rigidity ϵ of colloidal particles	$0 < \epsilon < 0,08425$	$0,0843 < \epsilon < 0,111$	$0,111 < \epsilon < 0,7966$	$0,7966 < \epsilon < 1$
Тип взаимодействия коллоидных частиц Interaction type of colloidal particles	Сильное отталкивание Strong repulsion	Слабое переменное взаимодействие Weak variable interaction	Сильное притяжение Strong attraction	Слабое дальнodelействующее взаимодействие Weak long-range interaction
Характер поведения коллоидных частиц The behavior of colloidal particles	Агрегативно-устойчивые Aggregation stable	Переменный Alternative	Агрегативно-неустойчивые Aggregation unstable	Возможность образования гиперструктур Possibility of formation of hyperstructures
Тип коллоидных частиц (Рус.) Type of colloidal particles (Eng.)	Жесткие Rigid	Вязкоупругие Viscoelastic	Мягкие Soft	Сверхмягкие Super soft

Проведенный анализ полученных потенциальных зависимостей от "жесткости" коллоидных частиц показал наличие трех особых точек. Эти точки связаны с качественным изменением вида взаимодействия частиц между собой, что позволяет выделить четыре типа коллоидных частиц, находящихся в растворах электролитов. Предложенная на основе рассчитанных данных классификация коллоидных частиц представлена в табл.1.

Полученные результаты можно применить для описания реологического поведения

коллоидного раствора, а именно для понимания зависимости вязкости коллоидного раствора от его концентрации. Ввиду сложности приложения полученной модели ко всем типам описанных коллоидных систем мы выбрали для описания вязкости коллоидного раствора только вариант жестких коллоидных частиц.

Вязкостью (η) коллоидного раствора называют внутреннее трение между его слоями, движущимися относительно друг друга, которое представляет собой сопротивление течению под действием внешних сил. Вязкость является результатом

a pure solvent. As the concentration of the dispersed phase increases, the viscosity of the colloidal solution increases. This is due to the fact that the particles of the dispersed phase interact with each other and with the molecules of the dispersion medium. They themselves and their solvation shells provide hydrodynamic resistance to the layers of the moving liquid phase. As a result of the flow around the particles, the trajectory of the liquid phase flow curves. This effect is enhanced if the particles have a shape other than spherical, because they can rotate around their axes under the action of the flowing liquid phase.

Einstein established a dependence of the viscosity of a colloidal solution on the concentration of suspended particles. The following assumptions were made in creating this equation:

- particles of the dispersed phase are distanced from each other;
- particles of the dispersed phase have the same size and shape;
- there are no interactions between the particles of the dispersed phase;
- the particle size is much larger than the solvent molecules.

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \phi), \quad (7)$$

here α – is a coefficient that depends on the shape of the particles. For round particles $\alpha = 2,5$; for elongated particles $\alpha > 2,5$. ϕ – is the volume fraction of the dispersed phase, η_0 – is the dispersion medium viscosity.

Therefore, Einstein's equation is applicable for sols and dilute suspensions in which particles of the dispersed phase do not interact with the dispersion medium (i.e., for lyophobic systems) [5].

As is known, the colloidal solution viscosity of a at values of the volume fraction of the solid phase $\phi < 0,25$, taking into account the interparticle interaction, is described by the modified Einstein equation [6]:



межмолекулярного взаимодействия, и она тем выше, чем больше силы межмолекулярного притяжения. Вязкость коллоидного раствора сильно изменяется по сравнению с растворителем, в котором он приготовлен. Кроме того, она дополнительно меняется в результате присутствия растворенных в нем веществ. Вязкость большинства гидрофобных золь и суспензий при малых концентрациях незначительно отличается от вязкости чистого растворителя. По мере увеличения концентрации дисперсной фазы вязкость коллоидного раствора увеличивается. Это объясняется тем, что частицы дисперсной фазы взаимодействуют между собой и с молекулами дисперсионной среды. Они сами и их сольватные оболочки оказывают гидродинамическое сопротивление слоям движущейся жидкой фазы. В результате обтекания частиц траектория течения жидкой фазы искривляется. Этот эффект усиливается, если частицы имеют форму, отличную от сферической, так как они могут вращаться вокруг своих осей под действием движущейся жидкой фазы.

Эйнштейном установлена зависимость вязкости коллоидного раствора от концентрации взвешенных частиц. При создании этого уравнения были сделаны следующие допущения:

- частицы дисперсной фазы удалены друг от друга;
- частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер и форму;
- между частицами дисперсной фазы отсутствуют взаимодействия;
- размер частиц значительно больше размера молекул растворителя.

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \phi), \quad (7)$$

где α – коэффициент, зависящий от формы частиц (для частиц круглой формы $\alpha=2,5$; для удлиненных частиц $\alpha>2,5$); ϕ – объемная доля дисперсной фазы; η_0 – вязкость дисперсионной среды.

Поэтому уравнение Эйнштейна применимо для золь и разбавленных суспензий, у которых частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с дисперсионной средой (т.е. для лиофобных систем) [5].

Известно, что вязкость коллоидного раствора при значениях объемной доли твердой фазы $\phi < 0,25$ и с учетом межчастичного взаимодействия описывается модифицированным уравнением Эйнштейна [6]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \phi + \beta \phi^2), \quad (8)$$

где значения коэффициентов соответственно равны $\alpha=2,5$ и $\beta=10,05$. Здесь β – коэффициент, который учитывает эффект межчастичного взаимодействия в коллоидном растворе.

Коллоидный раствор представляет собой систему сферических коллоидных частиц радиуса r , равномерно распределенных в дисперсной среде [4]. В сильно разбавленных растворах можем считать, что частицы совершают трансляционные и ориентационные броуновские движения. Среднее время между двумя последовательными переориентациями может быть записано в виде [2]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \phi + \beta \phi^2), \quad (8)$$

where the values of the coefficients are respectively equal to $\alpha=2,5$ and $\beta=10,05$. Here β – is a coefficient that takes into account the effect of interparticle interaction in a colloidal solution.

A colloidal solution is a system of spherical colloidal particles of radius r , uniformly distributed in a dispersed medium [4]. In highly diluted solutions, we can assume that particles perform translational and orientational Brownian motions. The average time between two successive reorientations can be written in the form [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (9)$$

where τ_0 is the half-period of rotational vibrations, U is the rotation activation barrier characterizing the potential energy of interaction of a colloidal particle with a dispersion medium and a dispersion phase, T is the temperature.

The half-period of rotational oscillations, in its turn, is equal to:

$$\tau_0 = \pi \left(\frac{U}{I}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

where I is the moment of inertia of the particle.

For a spherical particle of mass m :

$$I = \frac{2mr^2}{5}. \quad (11)$$

According to [2], the time between two successive rotational reorientations of a Brownian particle can also be related to the coefficient of viscous friction:

$$\tau = \frac{\xi}{2kT}. \quad (12)$$

Equating (9) and (12), we obtain, taking into account (10), the formula (11):

$$\xi = 2\pi kT \left(\frac{2m}{5u}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (13)$$



$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (9)$$

где τ_0 – полупериод вращательных колебаний; U – барьер активации вращения, характеризующий потенциальную энергию взаимодействия коллоидной частицы с дисперсионной средой и дисперсионной фазой; T – температура.

Полупериод вращательных колебаний, в свою очередь, равен:

$$\tau_0 = \pi \left(\frac{U}{I}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

где I – момент инерции частицы.

Для сферической частицы массы m :

$$I = \frac{2mr^2}{5}. \quad (11)$$

Согласно [2] время между двумя последовательными вращательными переориентациями броуновской частицы может быть также связано с коэффициентом вязкого трения:

$$\tau = \frac{\xi}{2kT}. \quad (12)$$

Приравнявая (9) и (12), получим, с учетом (10), формулу (11):

$$\xi = 2\pi kT r \left(\frac{2m}{5U}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (13)$$

Коэффициент вязкого трения для сферических частиц связан с вязкостью жидкости η соотношением [2]:

$$\eta = \frac{\xi}{8\pi r^3}. \quad (14)$$

Подставляя (13) в (14), получим:

$$\eta = \frac{kT}{4} r^{-2} \left(\frac{2m}{5U}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (15)$$

Запишем барьер активации в виде слагаемых:

$$U = U_1 + U_2, \quad (16)$$

где U_1 характеризует потенциальную энергию взаимодействия коллоидной частицы с дисперсионной средой; U_2 – потенциальную энергию взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой. Для сильно разбавленных растворов $U_1 \gg U_2$, и можно записать:

$$U_1 = U_2 (R_0/R)^n, \quad (17)$$

где R – среднее расстояние между коллоидными частицами в растворе; R_0 – равновесное расстояние между коллоидными частицами при коагуляции, то есть соответствует минимуму на зависимости потенциала взаимодействия двух частиц от расстояния между ними; n – целое положительное число, характеризующее закон притяжения коллоидных частиц друг к другу.

The viscous friction coefficient for spherical particles is related to the fluid viscosity η by the relation [2]:

$$\eta = \frac{\xi}{8\pi r^3}. \quad (14)$$

Substituting (13) into (14), we get:

$$\eta = \frac{kT}{4} r^{-2} \left(\frac{2m}{5U}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (15)$$

The activation barrier is:

$$U = U_1 + U_2, \quad (16)$$

where U_1 characterizes the potential energy of interaction

of a colloidal particle with a dispersion medium, U_2 is the potential energy of interaction of particles of a dispersed phase with each other. For highly diluted solutions $U_1 \gg U_2$, and it is possible to write:

$$U_1 = U_2 (R_0/R)^n, \quad (17)$$

where R is the average distance between colloidal particles in solution, R_0 is the equilibrium distance between colloidal particles during coagulation, i.e., it corresponds to the minimum on the dependence of the interaction potential of

two particles on the distance between them; n is a positive integer characterizing the law of attraction of colloidal particles to each other.

Expanding the exponential term of expression (15) in a

series in $x = \frac{U_2}{U_1} \ll 1$ and, leaving

the terms of the series up to the second order in x inclusive, we get:

$$\eta = \frac{kT}{4r^2} \left(\frac{2m}{5U}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) \left[1 + \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2\right]. \quad (18)$$



Раскладывая экспоненциальный член выражения (15) в ряд по $x = \frac{U_2}{U_1} < 1$ и оставляя члены ряда

до второго порядка по x включительно, получим:

$$\eta = \frac{kT}{4r^2} \left(\frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) \left[1 + \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \right]. \quad (18)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \frac{kT}{4r^2} \left(\frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right), \\ \alpha &= \frac{U_2(R_0)}{2U_1} \left(\frac{R_0}{2r} \right)^n, \\ \beta &= \frac{3}{2}\alpha^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Приняв, что $\phi = (r/R)^3$, подставим (19) в (18) и получим окончательное выражение для вязкости коллоидного раствора в зависимости от объемной доли дисперсной фазы (ϕ) и от параметра, характеризующего закон притяжения при взаимодействии коллоидных частиц (n):

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \alpha\phi^{\frac{n}{3}} + \beta\phi^{\frac{6}{2n}} \right). \quad (20)$$

Таким образом, если принять, что $\frac{U_2(R_0)}{U_1} = 1$, $\frac{R_0}{2r} = 1,7$, $n=3$, получим: $\alpha=2,5$; $\beta=9,3$.

Этот результат удовлетворительно согласуется с выводами, сделанными в работе [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная статья посвящена описанию взаимодействия наночастиц дисперсной фазы в коллоидном растворе и, в частности, наночастиц оксида кремния в растворе электролита. Предлагаемое теоретическое рассмотрение этого взаимодействия является развитием теории ДЛВО. При создании модели предполагалось, что наночастицы оксида кремния, находящиеся в растворе электролита, представляют собой совокупность заряженных наночастиц, но в то же время они являются электронеутральными наночастицами. При описании взаимодействия этих систем используется приближение относительно малости размера заряженных наночастиц по сравнению с расстоянием между ними. В настоящей работе сделана попытка описать взаимодействие коллоидных наночастиц в рамках модели взаимодействия точечных зарядов. Для этого предложена простая модель, описывающая взаимодействие двух систем электрических зарядов, находящихся на произвольных расстояниях друг от друга. Анализ полученных потенциальных зависимостей от "упругости" коллоидных наночастиц показал наличие трех особых точек. Эти моменты связаны с качественным изменением типа взаимодействия наночастиц между собой, что позволяет различать четыре типа коллоидных наночастиц в растворах электролитов. Расчеты указывают на возможность

After that we introduce the notation:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \frac{kT}{4r^2} \left(\frac{2m}{5U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right), \\ \alpha &= \frac{U_2(R_0)}{2U_1} \left(\frac{R_0}{2r} \right)^n, \\ \beta &= \frac{3}{2}\alpha^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Assuming that $\phi = (r/R)^3$, we substitute (19) into (18) and obtain the final expression for the viscosity of the colloidal solution depending on the volume fraction of the dispersed phase - ϕ and on the parameter characterizing the law of

attraction in the interaction of colloidal particles - n :

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \alpha\phi^{\frac{n}{3}} + \beta\phi^{\frac{6}{2n}} \right). \quad (20)$$

Hence, on assumption that

$$\frac{U_2(R_0)}{U_1} = 1, \quad \frac{R_0}{2r} = 1,7, \quad n=3 \quad \text{we}$$

obtain: $\alpha=2,5$; $\beta=9,3$.

This result is in satisfactory agreement with the conclusions made in [3].

CONCLUSIONS

This article is devoted to description of the interaction of

dispersed phase nanoparticles in a colloidal solution and, in particular, silicon oxide nanoparticles in an electrolyte solution. The proposed theoretical consideration of this interaction is a development of the DLVO theory. When creating the model, it was assumed that silicon oxide nanoparticles in an electrolyte solution present a collection of charged nanoparticles, but at the same time they are electrically neutral nanoparticles. When describing interaction of these systems, the approximation is used that the size of charged nanoparticles is small compared



существования сверхмягких коллоидных систем с дальнедействующими силами взаимодействия между наночастицами. В таких системах возможно образование дальнедействующих гиперструктур, то есть образование агрегатов без ближнего взаимодействия между наночастицами. На основе анализа полученных результатов предложена система классификации коллоидных наночастиц. Для жестких коллоидных систем получено выражение для вязкости коллоидного раствора в зависимости от объемной доли дисперсной фазы и параметра, характеризующего закон притяжения при взаимодействии коллоидных наночастиц.

Автор выражает свою благодарность господину Omer Yagel, VP Business Development and Training DigiSec Ltd., официальному представителю компании Maplesoft, отделения Waterloo Maple Inc. в Израиле, за предоставленную возможность пользоваться программным продуктом этой компании – программой аналитических вычислений Maple.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.Н. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. 398 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие в 10 т., т. VI, Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. 736 с.
3. Бреннер Г. Реология двухфазных систем // В сб.: Реология суспензий. – М.: Мир, 1975. С. 11–67.
4. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of hardening processes, in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, v. 5, no. 1, 2015, pp. 1–49, ISSN 2299-3843, <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1>
5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник / 2-е изд., испр. – СПб: Лань, 2011. 659 с.
6. Frisch H.L., Simha R. The viscosity of colloidal suspensions and macromolecular solutions, Chap. 14 in Rheology, Theory and Applications, v. 1, pp. 525–613, Ed. Eirich F.R., Academic Press, Inc., New York (1956).
7. Derjaguin B. A theory of interaction of particles in presence of electric double-layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems, Acta Physicochimica U.R.S.S., 1939, v. 10, p. 333–346.
8. Derjaguin B. and Landau L.D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta Physicochimica U.R.S.S., 1941, v. 14, p. 633–662.
9. Verwey E.J.W. and Overbeek J.T.G. with the collaboration of K. van Ness. Theory of Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Particles Having an Electric Double Layer. Elsevier, New York-Amsterdam, 1948, 216 p.
10. Verwey E.J.W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Journal of Physical and Colloid Chemistry 1947, v. 51, no. 3, pp. 631–636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>.
11. Verwey E.J.W. and Overbeek J.T.G. Long distance forces acting between colloidal particles. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, pp. B117–B123, <https://doi.org/10.1039/TF946420B117>.

to the distance between them. In this work, an attempt is made to describe interaction of colloidal nanoparticles within the framework of the model of interaction of point charges. For this end, a simple model is proposed that describes interaction of two systems of electric charges located at arbitrary distances from each other. Analysis of the obtained potential dependences on the "elasticity" of colloidal nanoparticles showed a presence of three singular points. These moments are associated with a qualitative change in the type of interaction of nanoparticles with

each other, which makes it possible to distinguish between 4 types of colloidal nanoparticles in electrolyte solutions. Calculations indicate a possibility of existence of super soft colloidal systems with long-range interaction forces between nanoparticles. In such systems, the formation of long-range hyperstructures is possible, that is, the formation of aggregates without short-range interaction between nanoparticles. Based on the analysis of the obtained results, a classification system for colloidal nanoparticles is proposed. For rigid

colloidal systems, an expression is obtained for the viscosity of a colloidal solution depending on the volume fraction of the dispersed phase and a parameter characterizing the law of attraction at interaction of colloidal nanoparticles. ■

The author expresses his gratitude to Mr. Omer Yagel, VP Business Development and Training DigiSec Ltd., the official representative of Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc. in Israel, for the opportunity to use the software product of this company – the program of analytical calculations Maple.



РОССИЙСКАЯ НЕДЕЛЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ RUSSIAN HEALTH CARE WEEK

Ежегодно входит в план научно-практических мероприятий Министерства здравоохранения РФ

7–11 декабря 2020



За здоровую жизнь

XI Международный форум по профилактике
неинфекционных заболеваний и формированию
здорового образа жизни



Здравоохранение

30-я юбилейная международная выставка
«Медицинская техника, изделия медицинского
назначения и расходные материалы»



Здоровый образ жизни

14-я международная выставка «Средства реабилитации
и профилактики, эстетическая медицина, фармацевтика
и товары для здорового образа жизни»

7–10 декабря 2020



MedTravelExpo

Санатории. Курорты. Медицинские центры

4-я международная выставка медицинских
и оздоровительных услуг, технологий оздоровления
и лечения в России и за рубежом



www.zdravo-expo.ru

Реклама



Организаторы:

- Государственная Дума ФС РФ
- Министерство
здравоохранения РФ
- АО «ЭКСПОЦЕНТР»

При поддержке:

- Совета Федерации ФС РФ
- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российской академии наук
- ТПП РФ
- Федерального агентства по туризму (Ростуризм)

 ЭКСПОЦЕНТР



Россия, Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

12+