

**А. П. Завьялов¹, В. В. Сызранцев¹, К. В. Зобов¹, И. Г. Тананаев²
Д. Ю. Труфанов¹, С. П. Бардаханов¹**

¹ *Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Дальневосточный федеральный университет
ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091, Россия*

Zav_Alexey@list.ru

МОДЕЛЬ ПРИСОЕДИНЕННОГО СЛОЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЯЗКОСТИ НАНОЖИДКОСТИ *

Представлена механистическая модель для объяснения экспериментальных данных по вязкости наножидкостей, состоящая в предположении наличия на поверхности наночастиц слоя жидкости, составляющего с ними механически цельные включения. Это позволяет дополнить формулу Бетчелора параметром, подбор которого позволяет добиться ее удовлетворительного согласия с экспериментальными данными.

Также представлены независимые способы оценки толщины присоединенного слоя по экспериментальным данным. Его величина оказывается порядка 10 нм, что подтверждается работами по течениям жидкостей в тонких гидрофильных кварцевых капиллярах. Физической причиной формирования слоя предполагается структурирующее действие поверхности наночастиц, которое выражается в упорядочении молекул воды в приповерхностных слоях по направлениям их дипольных моментов.

Это приводит к отличию оптических свойств прилежащих к частице слоев воды и объемной воды, что позволяет дать объяснение кардинально различным результатам измерения размеров наночастиц в жидкости различными оптическими методами как между собой, так и в сравнении с удельной поверхностью наночастиц.

Предложены методы прямого влияния на функцию распределения частиц по размерам, позволяющие верифицировать предположение о возможности объединения различных нанопорошков в единую группу и введения в ней единой параметризованной функции распределения частиц по размерам, на которое существенным образом опирается рассматриваемая механистическая модель присоединенного слоя.

Ключевые слова: наножидкость, вязкость, структурированная вода.

Введение

Известно, что значение вязкости наножидкости значительно выше, чем у жидкостей, содержащих такую же объемную концентрацию микрочастиц [1]. Большая, но

противоречивая экспериментальная база не дает полного понимания этого явления [1–3], в то время как вязкость жидкости с микрочастицами подробно изучена [4; 5]. Данные экспериментов, представленные в [6–9], также говорят и о влиянии размеров и ме-

* Д. Ю. Труфанов выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку в рамках гранта № 16-31-60076.

А. П. Завьялов и С. П. Бардаханов выражают благодарность Российскому научному фонду за частичную поддержку в рамках гранта № 17-19-01389.

Завьялов А. П., Сызранцев В. В., Зобов К. В., Тананаев И. Г., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П. Модель присоединенного слоя для описания вязкости наножидкости // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, № 2. С. 85–99.

тогда синтез наночастиц на вязкость наножидкости, что для жидкостей с микрочастицами не имеет места.

Наножидкости как коллоидные растворы разносторонне рассмотрены в [10]. Особые свойства наножидкостей обусловлены особенностями взаимодействия жидкости-носителя с поверхностью наночастиц. Структурирование жидкости вплоть до нескольких диаметров наночастиц от их поверхности продемонстрировано численным моделированием в работе [8] даже для такой слабо-взаимодействующей системы, как литиевые сферические частицы в аргоновой жидкости.

Указания на структурирование воды вблизи кварцевой гидрофильной поверхности можно найти в работах [11–15]. Экспериментально показано, что расход воды через тонкие гидрофильные кварцевые капилляры ниже в сравнении с классическим течением Пуазейля с использованием значения вязкости для объемной воды, что было объяснено через увеличение вязкости слоев воды вблизи вогнутых стенок канала из-за их структурирующего действия. Аналогичные механизмы структурирования воды должны проявляться вблизи выпуклой гидрофильной поверхности наночастиц диоксида кремния [16], использующихся для создания наножидкостей в экспериментах [6; 7].

В работе [6] показано, что формула Бетчелора, хорошо описывающая вязкость суспензии со сферическими микрочастицами, может быть применена для случая наножидкости, если в расчетах использовать увеличенный размер частиц (объемную концентрацию). Согласно представленной механистической модели дополнительный объем считается частью объема несущей жидкости, составляющей с наночастицами механически цельную систему. В настоящей работе эта модель дополнена способами оценки толщины присоединенного слоя, обсуждаются физические основы модели, с ее привлечением объясняются оптические явления в наножидкостях [17], а также приведены способы верификации положений модели.

Результаты и обсуждение

Модель вязкости

с эффективной объемной концентрацией

Существует широко применяемая для жидкостей со сферическими микрочастицами формула Бетчелора [4], описывающая зависимость относительного увеличения вязкости η от объемной концентрации сферических частиц θ_0 :

$$\eta = 1 + 2,5\theta_0 + 6,25\theta_0^2. \quad (1)$$

Коэффициент при квадратичном члене в различных случаях может быть принят от 5 до 7,6, однако для целей настоящего исследования его конкретная величина не имеет большого значения, поскольку вязкость наножидкостей существенно превышает получаемые согласно формуле Бетчелора величины, а потому в формуле (1) выбрана удобная для расчетов величина в указанном диапазоне.

Предполагая, что часть жидкости находится в связанном состоянии на поверхности наночастиц, составляя с ними механически цельную систему, формула (1) была модифицирована в работе [6] для успешного описания экспериментальных данных:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + 2,5\theta_{\text{eff}} + 6,25\theta_{\text{eff}}^2 = \\ &= 1 + 2,5K\theta_0 + 6,25K^2\theta_0^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где K – коэффициент, отвечающий за увеличение объемной доли частиц.

Структура коэффициента K

Согласно модельным представлениям часть жидкости находится в связанном на поверхности наночастиц состоянии, образуя слой толщиной δ . Поэтому в формуле Бетчелора (1) необходимо использовать вместо θ_0 концентрацию механически цельных включений θ_{eff} , состоящих из ядра – наночастицы – и покрывающего ее слоя жидкости:

$$\theta_{\text{eff}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{\Sigma}} = \frac{N_{\text{part}}}{V_{\Sigma}} \frac{\pi}{6} \int_0^{+\infty} (d + 2\delta(d))^3 f(d) dd =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N_{\text{part}}}{V_{\Sigma}} \frac{\pi}{6} E_3 \left(1 + \frac{6}{E_3} \int_0^{+\infty} d^2 \delta(d) f(d) dd + \frac{12}{E_3} \int_0^{+\infty} d \delta^2(d) f(d) dd + \frac{8}{E_3} \int_0^{+\infty} \delta^3(d) f(d) dd \right) = \\
&= \theta_0 \left(1 + 6\delta_0 \frac{E_2}{E_3} + 12\delta_0^2 \frac{E_1}{E_3} + 8\delta_0^3 \frac{1}{E_3} - 6\delta_0 \frac{E_2^g}{E_3} + 12\delta_0^2 \frac{E_1^{g^2} - 2E_1^g}{E_3} - 8\delta_0 \frac{E_0^{g^3} - 3E_0^{g^2} + 3E_0^g}{E_3} \right) \quad (3)
\end{aligned}$$

В выражении (3) использовано предположение о том, что малые частицы не способны удерживать на поверхности слой той же толщины, что и крупные частицы, для которых его величина практически равна толщине слоя на поверхности бесконечной плоской пластины того же материала δ_0 . Математически это предположение выражено введением функции $g(d)$ следующим образом:

$$\begin{aligned}
\delta(d) &= \delta_0(1 - g(d)), \\
g(d) &\xrightarrow{d \rightarrow +\infty} 0, \\
g(d) &\xrightarrow{d \rightarrow 0} 1.
\end{aligned} \quad (4)$$

Геометрически, видимо, нужно сравнивать кривизну поверхности $\chi = 2/d$ с толщиной слоя. Если $\chi\delta_0 \ll 1$, то $\delta \approx \delta_0$; если $\chi\delta_0 \geq 1$, то $\delta \sim 1/\chi$. Таким образом, $1 - g(d)$ должна иметь основную область возрастания $d/2 \leq \delta_0$.

Кроме того, в выражении (3) использовано сокращенное выражение для обозначения интегралов

$$E_k^t = \int_0^{+\infty} d^k t(d) f(d) dd,$$

которое переходит в k -е моменты распределения частиц по размерам E_k при $t(d) = 1$.

Выражение (3) дает определение коэффициенту K , структура которого выглядит так:

$$\begin{aligned}
K &= 1 + Z - \Delta Z, \\
Z &= 6\delta_0 \frac{E_2}{E_3} + 12\delta_0^2 \frac{E_1}{E_3} + 8\delta_0^3 \frac{1}{E_3}, \\
\Delta Z &= 6\delta_0 \frac{E_2^g}{E_3} - 12\delta_0^2 \frac{E_1^{g^2} - 2E_1^g}{E_3} + \\
&+ 8\delta_0^3 \frac{E_0^{g^3} - 3E_0^{g^2} + 3E_0^g}{E_3}.
\end{aligned} \quad (5)$$

Для крупных частиц толщина слоя δ_0 много меньше их размеров, а потому Z и ΔZ очень малы и $K = 1$, что обеспечивает пере-

ход рассматриваемой модели к формуле Бетчелора, хорошо применимой для микро-частиц. Величина Z представляет модель, в которой толщина присоединенного слоя одинакова для всех размеров частиц $\delta = \delta_0$, а отрицательная поправка $-\Delta Z$ учитывает уменьшение δ для малых частиц. Влияние последней должно быть значительным только для частиц, размеры которых сопоставимы или менее величины δ_0 . Величина $Z - \Delta Z$ всегда положительна, так как представляет объем присоединенного слоя на поверхности частиц.

В (5) фигурируют моменты функции распределения частиц по размерам. В общем случае можно положить, что ее моменты пропорциональны друг другу в соответствующих степенях. На основе моментов можно ввести некоторый характерный размер и все интегралы в (5) считать пропорциональными ему. В качестве такого размера удобно ввести величину $d_{\text{char}} = E_3/E_2$, которая напрямую связана с легко измеряемой интегральной размерной характеристикой нанопорошков – их удельной поверхностью $S_{\text{sp}} = 6E_2/\rho E_3 = 6/\rho d_{\text{char}}$. Коэффициенты пропорциональности между моментами определяются только конкретным видом функции $f(d)$. Для интегралов, содержащих $g(d)$, вообще говоря, нельзя делать такое однозначное заявление, и в общем случае они зависят от d_{char} . Тогда выражение (5) примет следующий вид:

$$\begin{aligned}
K &= 1 + Z - \Delta Z, \\
Z &= \delta_0 \rho S_{\text{sp}} + B_f (\delta_0 \rho S_{\text{sp}})^2 + C_f (\delta_0 \rho S_{\text{sp}})^3, \\
\Delta Z &= A'_{f,g} [\rho S_{\text{sp}}] \delta_0 \rho S_{\text{sp}} - \\
&- B'_{f,g} [\rho S_{\text{sp}}] (\delta_0 \rho S_{\text{sp}})^2 + \\
&+ C'_{f,g} [\rho S_{\text{sp}}] (\delta_0 \rho S_{\text{sp}})^3.
\end{aligned} \quad (6)$$

Оценка толщины присоединенного слоя

Выражение (2) позволяет получить хорошие аппроксимации экспериментальных

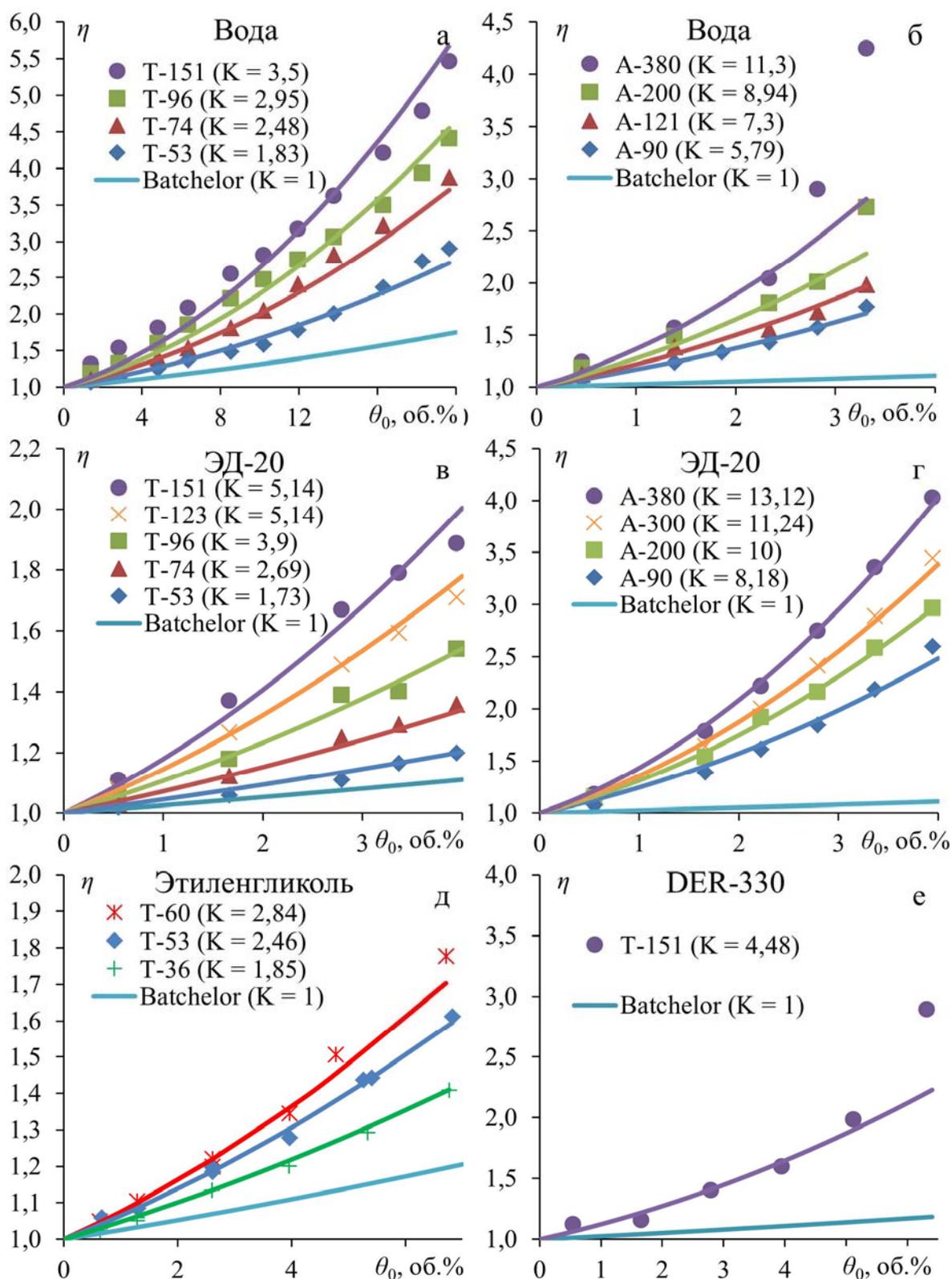


Рис. 1. Экспериментальные зависимости от объемной концентрации наночастиц диоксида кремния θ_0 относительной вязкости наножидкостей η на основе дистиллированной воды (а, б), эпоксидной смолы ЭД-20 (в, г), этиленгликоля (д) [9], эпоксидной смолы DER-330 (е). Буквенное обозначение серии определяет марку нанопорошка – Таркосилы (Т) и Аэросилы (А). Численное обозначение серии – удельная поверхность нанопорошка (m^2/g)

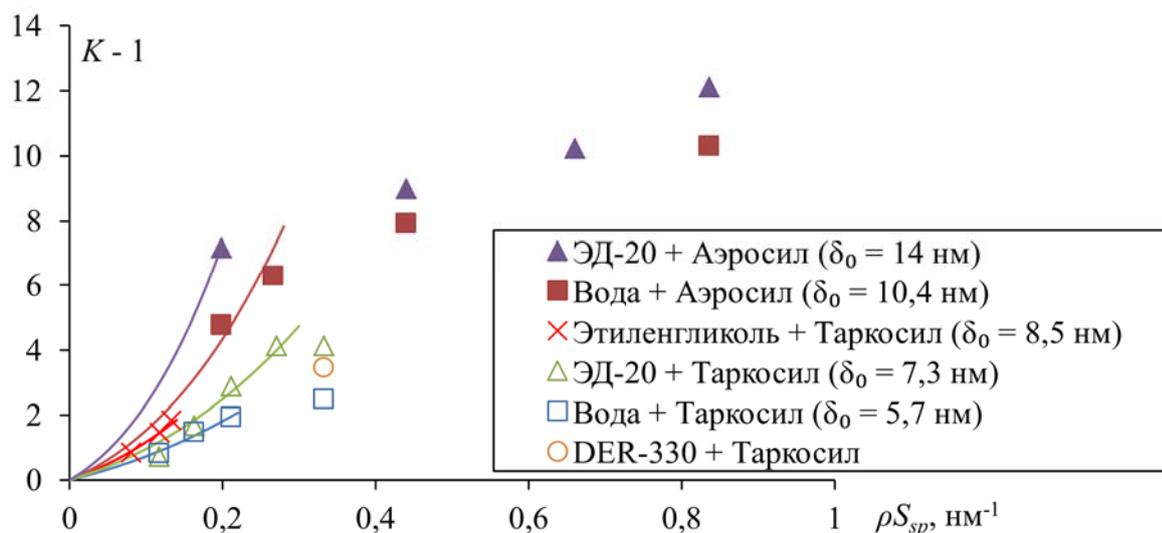


Рис. 2. Зависимость $K - 1$ от ρS_{sp} . Точки – расчет по экспериментальным данным работ [6; 9]. Сплошные линии – аппроксимации начального участка по формуле (6) в предположении Рэлеевского распределения частиц по размерам

данных путем подбора коэффициента K (рис. 1). На их основе можно провести оценку толщины присоединенного слоя по выражению (6).

Согласно (6), начальный участок зависимости $K(\rho S_{sp}) - 1$ должен описываться возрастающим полиномом третьей степени, для которого коэффициент перед линейным членом описывает толщину присоединенного слоя $A = \delta_0$ и совместно с двумя другими коэффициентами дает представление о моментах реальной функции распределения частиц по размерам: $E_1 = (2/3)(AB_f/C_f)/\rho S_{sp}$, $E_2 = (4/3)(A^3/C_f)/(\rho S_{sp})^2$ и $E_3 = 8(A^3/C_f)/(\rho S_{sp})^3$.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости $K(\rho S_{sp}) - 1$. К сожалению, экспериментальных данных недостаточно для уверенной аппроксимации начального участка полиномом третьей степени с положительными коэффициентами, а для некоторых систем, очевидно, большая часть данных лежит в диапазоне существенного влияния члена $-\Delta Z$ в выражении (6). Последнее позволяет оценить порядок величины присоединенного слоя в исследованных системах.

Действительно, согласно комментариям к выражениям (4) и (5), величина $-\Delta Z$ имеет существенный вклад в величину K , когда кривизна поверхности наночастиц сопоставима с обратной величиной характерной толщины присоединенного слоя δ_0 . Для большинства представленных на рис. 2 систем наблюдается отличие от уверенного

роста при значениях $\rho S_{sp} > 0,3 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует значению $S_{sp} > 136 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d_{char} < 20 \text{ нм}$. Характерная кривизна поверхности наночастиц $\chi_{char} \sim 0,1 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует величине $\delta_0 \sim 10 \text{ нм}$. Таким образом, опираясь лишь на общий характер зависимости K от ρS_{sp} , можно оценить порядок величины присоединенного слоя в рассмотренных системах.

Для аппроксимации начальных участков представленных на рис. 2 зависимостей необходимо сделать предположение относительно вида функции распределения частиц по размерам, чтобы определить коэффициенты B_f и C_f .

Для аппроксимации распределения частиц по размерам часто используется логнормальное распределение. Однако, как показывает электронная микроскопия, для использованных нанопорошков точность аппроксимации двухпараметрическим логнормальным распределением и однопараметрическим распределением Рэля почти одинакова. При этом параметр распределения Рэля можно вычислить из удельной поверхности нанопорошков, чего нельзя так просто сделать для логнормального распределения. По этой причине для построения аппроксимаций начальных участков экспериментальных данных на рис. 2, позволяющих сделать оценку величины δ_0 в рассматриваемых системах по формуле (6), использовалось именно распределение Рэля, для которого $B_f = \pi/8$, а $C_f = \pi/48$. Значе-

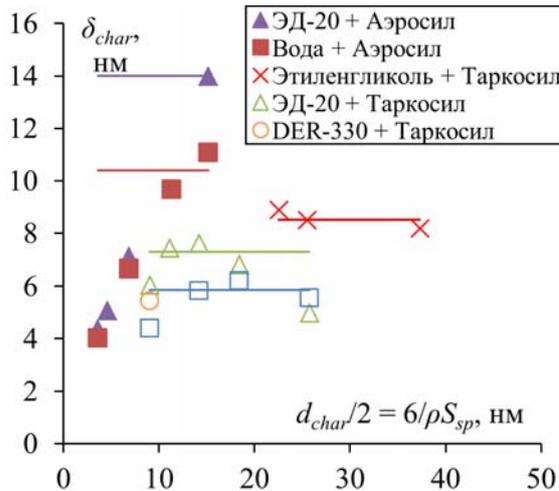


Рис. 3. Оценка толщины присоединенного слоя по выражению (6) в предположении Рэлеевского распределения частиц по размерам

ния δ_0 представлены в легенде на рис. 2. По ним можно заключить, что величина присоединенного слоя для Аэросилов выше, чем для Таркосилов той же удельной поверхности при использовании одинаковых жидкостей-носителей. Это, видимо, связано с особенностями строения поверхностей этих нанопорошков, что обусловлено различиями в способах их получения. Так, на поверхности Аэросилов в основном находятся атомы кислорода O, а у Таркосилов менее активные атомы кремния Si [16].

Для оценки величины присоединенного слоя в наножидкостях с величиной $\rho S_{sp} > 0,3 \text{ нм}^{-1}$ воспользуемся выражением (6) с коэффициентами $B_f = \pi/8$ и $C_f = \pi/48$. Принимая некоторые дополнительные соотношения на коэффициенты в определении величины ΔZ , можно ввести среднюю по всем наночастицам величину присоединенного слоя δ_{char} , зависящую от d_{char} , и разрешить выражение (6) как кубическое уравнение относительно нее. Результаты такой оценки, в сравнении с полученными ранее величинами δ_0 представлены на рис. 3.

Видно, что для более мелких нанопорошков средняя величина присоединенного слоя меньше, чем для более крупных, и не превышает характерных радиусов их частиц ($\chi\delta \leq 1$). Это согласуется с представлениями о зависимости величины присоединенного слоя от размеров наночастиц (4).

Другой способ оценки толщины присоединенного слоя основан на факте отклоне-

ния экспериментальных данных от аппроксимаций (2). Для воды с Аэросилами А-380 и А-200 и эпоксидной смолы DER-330 с Таркосилом Т-151 (самые мелкие из исследованных нанопорошков) экспериментальные данные по вязкости при концентрациях выше 2,34, 2,82 и 5,12 об.% соответственно превышают предлагаемые модельные зависимости и не могут быть описаны квадратичным полиномом. Если пересчитать объемную концентрацию первичных частиц θ_0 в эффективную объемную концентрацию $\theta_{eff} = K\theta_0$, окажется, что эти значения соответствуют эффективной концентрации в 26,4, 26,6 и 19,3 об.% соответственно. Несмотря на то, что квадратичный полином хорошо описывает другие экспериментальные данные до $\theta_{eff} \sim 50$ об.%, применимость закона Бетчелора при таких концентрациях не вполне очевидна. Возможно при таких значениях концентрации зависимость $\eta(\theta_0)$ требует учета более высоких степеней по θ_0 . Однако изменение характера вязкости довольно резкое, что позволяет предположить кардинальные изменения в системе при достижении некоторого порога концентрации θ_0^{crit} – пересечение присоединенных на поверхности частиц слоев.

Расстояние h между поверхностями сферических частиц характерного диаметра $d_{char} = 6/\rho S_{sp}$ при равномерном распределении в среде задается выражением

$$h = \frac{6}{\rho S_{sp}} \left(\sqrt[3]{\frac{P}{\theta_0}} - 1 \right), \quad (7)$$

где P – средняя плотность упаковки решетки, образуемой наночастицами в жидкости.

Концентрация, при которой происходит изменение характера зависимости вязкости, соответствует расстоянию между частицами, равному двойной толщине присоединенных слоев. Поэтому выражение (7) позволяет независимо от аппроксимации (2) способом оценить толщину присоединенного слоя по экспериментальным данным, если сделать предположение относительно плотности упаковки P (см. таблицу).

Если же опираться на аппроксимацию (2) и принять в качестве плотности упаковки эффективную объемную концентрацию при достижении критической объемной концентрации первичных частиц $P = \theta_{eff}^{crit} = K \cdot \theta_0^{crit}$, то получаемые по формуле (7) значения

Оценка толщины присоединенного слоя по формуле (7)
для различных наножидкостей

d_{char} , нм	θ_0^{crit} , об. %	$\theta_{\text{eff}}^{\text{crit}}$, об. %	Плотность упаковки P				$P = \theta_{\text{eff}}^{\text{crit}}$, нм
			$\pi/\sqrt{18}$ ГЦК, нм	$\pi\sqrt{3}/8$ ОЦК, нм	$\pi/6$ К, нм	$\pi\sqrt{3}/16$ КА, нм	
Вода + А-380			7,7	7,45	6,5	5,16	4,47
7,17	2,34	26,4					
Вода + А-200			13,5	12,9	11,2	8,82	7,33
13,6	2,82	26,6					
DER-330 + Т-151			13	12,4	10,6	7,95	5,85
18	5,12	19,3					

Обозначения различных типов упаковки: ГЦК – гранцентрированная кубическая; ОЦК – объемно-центрированная кубическая; К – кубическая; КА – кубическая алмазная.

толщины присоединенного слоя (последний столбец таблицы) оказываются наиболее близки к полученным выше оценкам в соответствии с формулой (6). При этом оценки по формулам (6) и (7) остаются независимыми, хотя обе опираются на аппроксимацию по формуле (2).

Если принять $P = \theta_{\text{eff}}^{\text{crit}} = K \cdot \theta_0^{\text{crit}}$, то $\theta_0 = \theta_0^{\text{crit}}$ при $h = 2\delta$, и под корнем в выражении (7) оказывается просто сам коэффициент K . Однако использовать его определение (6) для (7), чтобы получить соотношение на коэффициенты B_f и C_f , категорически нельзя, поскольку эти выражения получены в разных приближениях. Так, выражением (6) учитывается полиразмерность частиц, в то время как выражение (7) получено в простом приближении моноразмерного нанопороска с диаметром частиц $d_{\text{char}} = 6/\rho S_{\text{sp}}$.

Подход $P = \theta_{\text{eff}}^{\text{crit}} = K \cdot \theta_0^{\text{crit}}$ позволяет получить оценку толщины присоединенного слоя по формуле (7) для всех прочих экспериментальных данных, хотя и не позволяет определить сами величины θ_0^{crit} , которые, видимо, лежат вне диапазона экспериментальных значений объемных концентраций для большинства исследованных наножидкостей. Оценка толщины присоединенного слоя этим способом больше приведенных на рис. 3 величин на 3–12 %.

Оценки различными способами дают близкие значения толщины присоединенного слоя, что делает полученные выше выводы о величине присоединенного слоя общими.

*Физические основы
модели присоединенного слоя*

Освещенные выше результаты опираются на представления о том, что на поверхности наночастиц существует связанный с ней слой жидкости, что приводит к эффективному увеличению концентрации механически цельных включений. В отношении экспериментов с эпоксидной смолой ЭД-20 это вполне соответствует действительности, поскольку полимерные жидкости практически всегда обладают тиксотропией, и в условиях проведенных экспериментов вблизи поверхности наночастицы, где напряжения сдвига ниже критического значения, действительно может формироваться механически связанный с наночастицей слой. Однако в отношении экспериментов с более простыми жидкостями (вода и этиленгликоль) это не так.

Присоединенный неподвижный слой толщиной около 8 нм на поверхности кварцевых стекол был предложен в качестве модели по результатам исследования течений в узких кварцевых капиллярах в работах [11–13]. В рамках экспериментов данных работ это означает существование у воды предельного напряжения сдвига более 50 дин/см². В дальнейшем тщательные эксперименты установили, что у воды отсутствует предельное напряжение сдвига более 10⁻⁷ дин/см² [18]. Поэтому увеличение сопротивления в тонких кварцевых каналах авторами было связано с увеличенной вязкостью вблизи кварцевой поверхности [14–15]. Характерная толщина слоя с измененными физическими

свойствами согласно этим работам составляет около 16 нм.

Согласно современным представлениям о микроструктуре воды она обладает более плотной упаковкой в граничных слоях – происходит уменьшение числа пустот, как в случае объемной воды под высоким давлением [15]. При этом теория ДЛФО не способна описать явления в поверхностных водных слоях ни в задачах смачивания кварцевой поверхности [19], ни в вопросах устойчивости жидких пленок на гидрофильных поверхностях [20]. Дерягиним развит подход, который позволяет успешно применять уравнения ДЛФО, полученные для плоских поверхностей, в задачах устойчивости дисперсных систем с частицами коллоидных размеров, кривизна поверхности которых χ менее $0,01 \text{ нм}^{-1}$. Разработанный Соболевым и Чураевым подход [21] позволяет применять уравнения ДЛФО и для наноразмерных частиц ($\chi > 0,01 \text{ нм}^{-1}$). Их подход вместе с максимальным расширением области применимости уравнений ДЛФО четко определяет и ее границы.

Так, во всех трех перечисленных задачах существенную роль играет структурный фактор – упорядочение воды вблизи гидрофильных поверхностей. Аналогичными объектами являются и поверхности частиц использованных в экспериментах нанопорошков. Теория ДЛФО учитывает только электростатические и дисперсионные силы, а потому не способна дать приемлемые результаты в задачах, где роль структурного фактора высока. В [21] также отмечается, что провести количественные оценки влияния структурных сил существенно сложнее, поскольку вопрос о структуре граничных слоев воды вблизи поверхности наночастиц и силах, возникающих при перекрытии граничных слоев воды, еще недостаточно изучен, и необходимо получить сведения о строении и толщине граничных слоев воды на частицах с большой кривизной поверхности.

Представление о структуре слоев воды на кварцевой поверхности могут дать результаты экспериментов по регистрации ИК-спектров, возбужденных лучом оптического лазера в условиях полного внутреннего отражения [22]. Так, оказывается, что вблизи гидрофобной поверхности молекулы воды выстраиваются таким образом, чтобы их дипольные моменты были направлены

вдоль поверхности, а вблизи гидрофильной поверхности, напротив, направлены от нее.

Таким образом, становится ясно, что в случае полимерных жидкостей, присоединенный слой является физическим и обусловлен тиксотропией таких жидкостей. В то время как для наножидкостей на основе воды и частиц кремнезема он, видимо, остается лишь модельной величиной, отражая эффективное изменение размеров частиц в задачах вязкого течения, как в случае [11–13] слой толщиной 8 нм характеризует эффективное уменьшение гидродинамического сечения кварцевых каналов. Хотя характерная величина слоя с увеличенной вязкостью в работах [14–15] по порядку величины совпадает с представленными в настоящей работе оценками, использовать их результаты можно лишь для качественного объяснения результатов экспериментов с наножидкостями. Так как в задачах с тонкими каналами цилиндрическая поверхность обладает отрицательной кривизной, а в задачах течений наножидкостей – сферическая поверхность с положительной кривизной, то это должно кардинальным образом влиять на структурные силы в поверхностных слоях воды.

Оптические исследования наножидкостей

В настоящий момент существует множество оптических методов, декларирующих возможность измерения размеров частиц в жидкой среде. Одним из широко используемых для этого методов является метод динамического рассеяния света (ДРС). Физические основы его заключаются в том, что рассеянный частицами среды свет испытывает флуктуации интенсивности, связанные с броуновским движением частиц. Для монодисперсных частиц размером d автокорреляционная функция сигнала рассеянного света $C(t)$ есть

$$C(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B. \quad (8)$$

Коэффициент в экспоненте определяется выражением

$$\Gamma = Dq^2, \quad D = \frac{k_B T}{3\pi\mu d}, \quad (9)$$

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda_0} 2 \sin(\alpha / 2),$$

где D – коэффициент диффузии, а q – волновой вектор флуктуаций концентрации, μ – вязкость среды, λ_0 – длина волны рассеянного света, n – показатель преломления среды, α – угол рассеяния света.

В более сложном случае полидисперсных частиц выражение (8) заменяется интегралом, превращаясь в преобразование Лапласа функции распределения частиц $G(\Gamma)$ по их параметру Γ :

$$C(t) = \int G(\Gamma) e^{-2\Gamma t} d\Gamma. \quad (10)$$

Выражение (10) потенциально позволяет получить информацию о распределении частиц по размерам, используя связь (9) параметра Γ с размерами частиц. Однако практически выполнить обратное преобразование Лапласа от экспериментально измеренной функции $C(t)$ является сложной задачей. В лучшем случае, пользуясь методом кумулянтного анализа, можно разложить экспоненту в (10) в ряд Тейлора и аппроксимировать экспериментальную функцию $C(t)$ полиномом по степеням t . Таким методом с хорошей точностью можно аппроксимировать только линейный и квадратичный члены, которые представляют собой средний (по параметру Γ) размер частиц и дисперсию распределения по Γ . Далее приходится делать предположение о функции распределения частиц по размерам, параметры которой подбирать в соответствии с вычисленными коэффициентами.

В обсуждении применимости данного метода к исследованию вязкости ключевую роль играет возможность использовать выражение (9) для связи параметра Γ с размерами частиц. Поэтому на рис. 4 представлены данные работы [17], полученные по простой модели (8) в экспериментах с наножидкостями на основе дистиллированной воды с нанопорошками диоксида кремния.

Как видно, получаемые методом ДРС значения размеров частиц в среде $d_{\text{ДРС}}$ оказываются на порядок больше характерных размеров, вычисленных по удельной поверхности нанопорошков d_{char} . Первый вывод, который напрашивается из этих результатов, заключается в том, что частицы сильно агломерированы в жидкости. Одна-

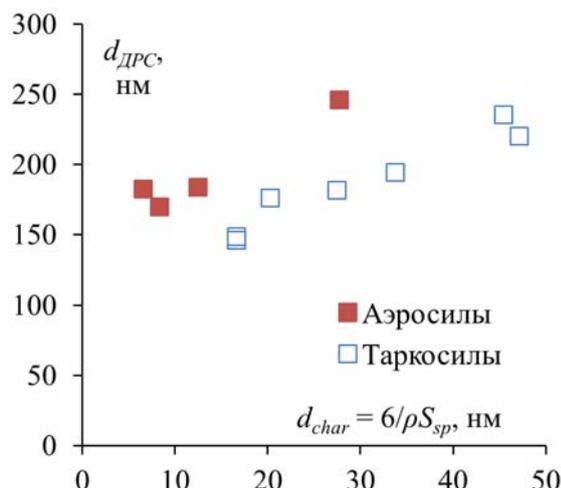


Рис. 4. Получаемые по модели (8) методом ДРС значения размеров частиц $d_{\text{ДРС}}$ в наножидкостях на основе дистиллированной воды с нанопорошками диоксида кремния в сравнении с характерными геометрическими размерами d_{char} , вычисленными по удельной поверхности этих нанопорошков

ко, как показывает приведенное выше рассмотрение структуры жидкости вблизи поверхности наночастиц, такой вывод является поспешным, и глубинные причины полученного отличия заключаются именно в возможности интерпретировать данные в соответствии с простыми представлениями (9).

Вязкость жидкости вблизи поверхности наночастицы выше, чем в объеме среды. Поэтому реальные наночастицы кремнезема в воде обладают меньшей подвижностью (коэффициентом диффузии D) в сравнении с моделью, которая не учитывает эффекта повышенной вязкости вблизи поверхности наночастиц. Однако именно такая модель (9) используется в интерпретации экспериментальных результатов. Как будет показано далее, наночастицы в исследованных системах обладают также и низкой рассеивающей способностью q^2 , что также не учитывается в (9). Поэтому измеренное невысокое значение величины Γ интерпретируется в соответствии с (9) как низкое значение коэффициента диффузии и большой размер частиц. В целом в методе ДРС существует и фундаментальная проблема. Теория метода опирается на модель броуновского движения Эйнштейна – Смолуховского, согласно которой дисперсия $\langle x^2 \rangle$ плотности распределения броуновских сферических частиц

$\rho(x, t)$ в объеме жидкости пропорциональна времени t :

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (11)$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt.$$

Между тем реальное броуновское движение частиц является немарковским процессом, и при значениях времени порядка 10^{-3} с дисперсия может быть пропорциональна квадрату времени [23; 24]. Характерное время спада экспериментально определяемой функции $C(t)$ имеет именно такой масштаб. Поэтому способ интерпретации данных в методике ДРС требует значительного пересмотра теоретических оснований. В дальнейшем подход Морозова и Скрипкина был подвергнут критике [25]. Однако в целом не возникает сомнений, что малая частица, движущаяся в среде, имеет характерное время перемещения, сравнимое со временем релаксации возмущений, вносимых ее движением в среду. Поэтому ее движение должно обладать эффектом памяти, и требуется выработка конкретных физических критериев для использования теории Эйнштейна – Смолуховского при интерпретации данных в методике ДРС.

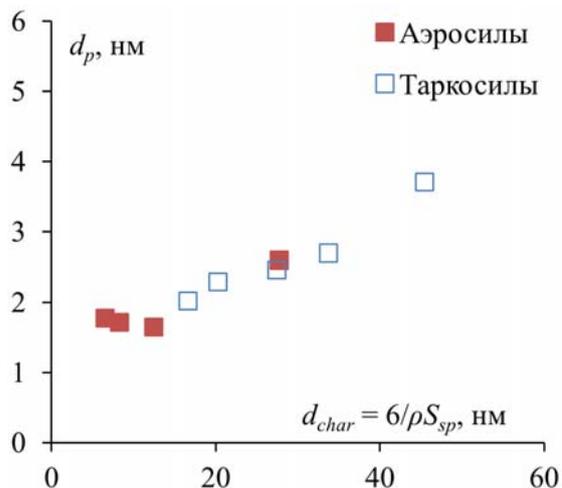


Рис. 5. Получаемые согласно (13) характерные размеры частиц d_p в экспериментах по ослаблению интенсивности светового пучка наножидкостями на основе дистиллированной воды с нанопорошками диоксида кремния в сравнении с характерными геометрическими размерами d_{char} , вычисленными по удельной поверхности этих нанопорошков

Второй оптический метод определения размеров частиц основан на измерении уменьшения интенсивности проходящего через среду света, которое описывается общим экспериментальным законом для мутных сред Бугера – Ламберта – Бера:

$$\ln(I / I_0) = -\gamma\theta_0 l, \quad (12)$$

где l – расстояние, пройденное световым пучком в среде (толщина поглощающего слоя среды), а γ – коэффициент поглощения (величина, определяемая природой вещества, длиной волны света и не зависящая от концентрации частиц).

В экспериментах использовался лазер с длиной волны $\lambda = 650$ нм. Характерные размеры наночастиц (7–50 нм) много меньше его длины волны. Кроме того, и материал наночастиц (SiO_2), и несущая среда (дистиллированная вода) не поглощают свет этой длины волны, что позволяет использовать при интерпретации экспериментальных данных решение задачи Рэля о рассеянии света на сферических частицах диаметром d_p для определения коэффициента γ :

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{d_p^6}{\lambda^4}, \quad (13)$$

где ε_0 и ε_1 – диэлектрическая проницаемость частицы и среды соответственно.

Отдельно исследовалась обратная пропорциональная зависимость коэффициента γ от четвертой степени длины волны проходящего света λ^4 [17], что окончательно дает основания для использования решение задачи Рэля.

Выражение (13) позволяет по экспериментально измеренным значениям коэффициента γ определить размеры частиц в системе d_p . Шестая степень зависимости γ от d_p делает существенным полидисперсность наночастиц. Интерпретация экспериментальных данных проводилась с учетом полидисперсности наночастиц, которая аппроксимировалась функцией Рэля [17].

Как видно из рис. 5, получаемый согласно (13) характерный размер частиц d_p на порядок меньше их характерного геометрического размера d_{char} , вычисленного по удельной поверхности нанопорошка. Такой результат следует интерпретировать как пониженная рассеивающая способность час-

тиц в среде, что связано с упорядочением структуры воды вблизи поверхности наночастиц. В [22] показано, что молекулы воды вблизи гидрофильной поверхности кварца ориентируются дипольными моментами от нее. Используемые нанопорошки диоксида кремния также являются гидрофильными. Таким образом, можно заключить, что ввиду упорядочения молекул воды вблизи поверхности наночастицы формируется слой с отличными от объемной воды оптическими свойствами.

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^5 \varepsilon_0^2 \left(\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + (d_{p+1}/d_p)^3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon_2) + (d_{p+1}/d_p)^3 (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_2)} \right)^2 \frac{d_p^6}{\lambda^4},$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость покрывающего частицу слоя; d_{p+1} – диаметр частицы вместе с покрывающим ее слоем.

Величина γ , рассчитанная по (14), может оказаться меньше, чем при вычислениях по (13), при тех же значениях d_p , ε_0 и ε_1 . В частности, числитель в выражении (14) может обратиться в ноль при положительных значениях всех входящих в него величин, что сделает такую среду вообще не рассеивающей свет. Таким образом, интерпретация небольших измеряемых величин γ согласно выражению (13), не учитывающему наличие слоя воды на поверхности частицы с отличными от объемной фазы оптическими свойствами, приводит к заниженным в сравнении с реальными размерам частиц в среде.

К сожалению, полученные в предыдущих разделах сведения о распределении частиц по размерам и величине присоединенного слоя носят оценочный характер и не могут быть использованы для получения достоверных данных о величине диэлектрической проницаемости слоя жидкости вблизи поверхности наночастиц по выражению (14).

*Методы прямого влияния
на распределение наночастиц
по размерам*

Развиваемая выше модель вязкости наножидкостей неявно опирается на предположение о том, что распределения частиц по

Задача о рассеянии света в постановке Рэлея давно была решена в общем виде для многослойных сферических частиц [26]. Доподлинно не известно, является ли слой воды на поверхности частиц оптически прозрачным для длины волны используемого в эксперименте лазерного излучения. Однако предполагая это, из общего решения можно получить выражения для коэффициента γ для частицы, покрытой слоем жидкости с отличной от объемной жидкости диэлектрической проницаемостью:

размерам различных нанопорошков можно объединить в одно семейство и единообразно описывать функцией общего вида с различной величиной ее параметра для различных нанопорошков. В качестве параметра выбран характерный размер частиц нанопорошка, который можно вычислить по результатам измерения его удельной поверхности $d_{\text{char}} = 6/\rho S_{\text{sp}}$. В частности, для функции Рэлея при аппроксимации распределения частиц по размерам параметр подбирается в соответствии с удельной поверхностью. Однако в действительности для такой параметризации оснований не достаточно.

В экспериментах используется группа различных образцов нанопорошка, не связанных общей историей происхождения. Поэтому нет априорных оснований считать характеристики образцов плавно меняющимися внутри их группы, упорядоченной по удельной поверхности. Особые сомнения вызывает сравнение нанопорошков, полученных различными способами – Таркосилов (газофазным [27]) и Аэросилов (пирогенным [28]). Однако есть методы, предполагающие естественную параметризацию распределения частиц по размерам. Суть их заключается в непосредственном изменении распределения частиц по размерам в процессе воздействия на наножидкости.

Первый метод заключается в воздействии лазерным излучением на наножидкости [29; 30]. Информация о распределении частиц по размерам получена методом ДРС. При всей условности применимости этого

метода, освещенной выше, его вполне можно использовать для обнаружения качественных изменений в системе.

В первом случае начальная наножи́дкость содержала частицы размерами 85–90 нм и незначительное количество частиц ~ 200 нм. Облучение ее 40 лазерными импульсами привело к фрагментации наночастиц – дисперсионный состав теперь представлен размерами ~ 50, ~ 110 и 200–300 нм. Облучение наножи́дкости еще 140 импульсами привело к формированию одномодального распределения с максимумом ~ 100 нм и областью размеров 70–110 нм.

Во втором случае начальная наножи́дкость содержала частицы размерами 50–60 нм и 100–110 нм, а после облучения ее 100 импульсами произошла фрагментация частиц и образовалась наножи́дкость с частицами ~ 20, ~ 30, ~ 60 и ~ 100 нм.

Другим способом непосредственного воздействия на распределение частиц по размерам является центрифугирование наножи́дкостей [31; 32]. Более крупные наночастицы быстро седиментируют в осадок, а в наножи́дкости остаются более мелкие частицы.

При центрифугировании наножи́дкости на основе дистиллированной воды и нанопорошка Таркосил с удельной поверхностью $140 \text{ м}^2/\text{г}$ было выявлено [31], что полученное методом просвечивающей электронной микроскопии распределение по размерам остающихся после центрифугирования в наножи́дкости частиц примерно вдвое уже, чем у первоначального нанопорошка, а средний размер уменьшился в 1,34 раза. В осадке, напротив, наблюдается увеличение среднего размера частиц примерно в 1,19 раза. Такое же отличие между наночастицами, оставшимися в наножи́дкости и выпавшими в осадок, наблюдается и при использовании нанопорошка Таркосил с удельной поверхностью $59 \text{ м}^2/\text{г}$. Для этого нанопорошка метод ДРС качественно также показал более крупные частицы в осадке. К сожалению, в этой работе представлены лишь единичные исследования.

В работе [32] проведены систематические исследования влияния режимов центрифугирования не на распределение частиц по размерам, а на удельную поверхность остающихся в наножи́дкости частиц. В частности, она может достигать более $200 \text{ м}^2/\text{г}$ при использовании нанопорошка Таркосил с

удельной поверхностью $S_0 = 140 \text{ м}^2/\text{г}$ для создания первичной наножи́дкости. Путем вариации ускорения центрифугирования a и времени центрифугирования t было выявлено, что в условиях метода можно ввести следующую параметризацию:

$$S_{\text{sp}} = S_0 + 2 \cdot 10^{-5} a t^{2/3}.$$

Представленные в работе [31] данные о единичном исследовании также согласуются с этой параметризацией.

Третий способ заключается в акустическом воздействии на наножи́дкости [33], нанесенные на поверхность пластины. Более крупные частицы концентрируются в узлах акустических колебаний пластины с нанесенной на ее поверхность наножи́дкостью, образуя фигуры Хладни, в то время как более мелкие частицы концентрируются в областях пучностей акустических колебаний, образуя инверсные фигуры Хладни. Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии распределения частиц по размерам в образцах наножи́дкости, взятых из областей пучностей и узлов акустических колебаний пластины, демонстрируют явные отличия. В узлах акустических колебаний ширина распределения выше, как и средний размер, чем в пучностях. Так, для наножи́дкостей на основе дистиллированной воды и нанопорошков Таркосил с удельной поверхностью 59 и $140 \text{ м}^2/\text{г}$ величина средних размеров частиц в пучностях составила 44 и $29,4$ нм соответственно, а в пучностях – $60,7$ и $44,7$ нм соответственно. К сожалению, систематические исследования изменения формы распределения частиц не проведены.

Таким образом, существуют методы воздействия на наножи́дкость, позволяющие непосредственно влиять на распределение частиц по размерам. Они позволяют также ввести естественную параметризацию для функции распределения частиц по размерам, что позволит непосредственно проверить справедливость используемых в модели для описания вязкости наножи́дкости формул.

Выводы

Механистическая модель наножи́дкости, в которой на поверхности наночастиц предполагается существование присоединенного слоя жидкости некоторой толщины, состав-

ляющего с частицей механически цельную систему, позволяет дополнить классическую формулу Эйнштейна – Бетчелора параметром, путем подбора которого можно добиться ее удовлетворительного согласия с экспериментальными данными.

Модель позволяет по экспериментально определяемому параметру провести оценку толщины присоединенного слоя. Оценки независимыми способами совпадают в рамках используемых предположений. Также они совпадают по порядку величины с предлагаемыми ранее значениями в экспериментах по исследованию течения воды в тонких гидрофильных кварцевых капиллярах. Ясно, однако, что в отношении наножидкости на основе воды и нанопорошков диоксида кремния рассматриваемый в модели слой является эффективной характеристикой, а физически имеет место структурирование воды вблизи поверхности наночастиц, что приводит к росту ее вязкости и изменению ее оптических свойств в этой области. Толщина слоя (величина области влияния поверхности наночастиц на воду) различна для нанопорошков, полученных разными способами, что говорит о влиянии особенностей структуры поверхности наночастиц. Для Аэросилов обнаружена зависимость толщины слоя от размеров наночастиц.

Предположение об отличии оптических свойств воды вблизи поверхности наночастиц позволяет дать объяснение радикальному несоответствию измеряемых различными оптическими методами размеров частиц как между собой, так и в сравнении с удельной поверхностью использованных для создания наножидкостей нанопорошков.

Предложенные методы непосредственного влияния на распределение частиц по размерам в наножидкости открывают возможность верифицировать неявное предположение о возможности объединения различных нанопорошков в единую группу и введения в ней единой параметризованной функции распределения частиц по размерам, на которое существенным образом опирается рассматриваемая механистическая модель.

Список литературы

1. *Mahbubul I. M., Saidur R., Amalina M. A.* Latest developments on the viscosity of

nanofluids // *Int. J. of Heat and Mass Transfer.* 2012. Vol. 55. P. 874–885.

2. *Masoumi N., Sohrabi N., Behzadmehr A.* A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. Pt 5. P. 055501 (6 p).

3. *Kole M., Dey T. K.* Effect of aggregation on the viscosity of copper oxide–gear oil nanofluids // *Int. J. Therm. Sci.* 2011. Vol. 50. Pt 9. P. 1741–1747.

4. *Batchelor G. K.* The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles // *J. Fluid Mech.* 1977. Vol. 83. Pt 1. P. 97–117.

5. *Laskowski J. S.* Coal flotation and fine coal utilization. Amsterdam: Elsevier, 2001. 384 p.

6. *Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P.* The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // *Int. J. of Heat and Mass Transfer.* 2014. Vol. 72. P. 501–506.

7. *Сызранцев В. В., Завьялов А. П., Бардаханов С. П.* Присоединенный слой и вязкость наножидкостей // Докл. РАН. Физика. 2015. Т. 460, № 3. С. 290–292.

8. *Rudiyak V. Ya.* Viscosity of Nanofluids – Why It Is Not Described by the Classical Theories // *Advances in Nanoparticles.* 2013. Vol. 2. P. 266–279.

9. *Рудяк В. Я., Димов С. В., Кузнецов В. В., Бардаханов С. П.* Измерение коэффициента вязкости наножидкости на основе этиленгликоля с частицами двуоксида кремния // Докл. РАН. 2013. Т. 450, № 1. С. 1–4.

10. *Mewis J., Wagner N. J.* Colloidal suspension rheology. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 393 p.

11. *Churaev N. V., Sobolev V. D., Zorin Z. M.* Thin liquid films and boundary layers. London, New York: Academic Press, 1971. 213 p.

12. *Дерягин Б. В., Железный Б. В., Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* Сборник. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. 236 с.

13. *Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* Измерение капиллярного давления и вязкости жидкостей в кварцевых микрокапиллярах // *ДАН СССР.* 1970. Т. 193, № 4. С. 630–633.

14. *Киселева О. А., Соболев В. Д., Старов В. М., Чураев Н. В.* Изменение вязкости воды вблизи поверхности кварца // *Коллоидный журнал.* 1979. Т. 41, № 2. С. 245–250.

15. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
16. Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Kuskasnov N. K., Mjakin S. V. Surface Functionality Features of Nanosized Silica Obtained by Electron Beam Evaporation at Ambient Pressure // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 2010. P. 241695 (5 p).
17. Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. Особенности измерения размеров частиц в гидрозольях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика*. 2016. Т. 11, вып. 4. С. 68–77.
18. Муратов Ч. Б., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Течение воды в капилляре при очень малых градиентах давления // *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53, № 1. С. 131–134.
19. Чураев Н. В., Соболев В. Д. Вклад структурных сил в смачивание поверхности кварца растворами электролитов // *Коллоидный журнал*. 2000. Т. 62, № 2. С. 278–285.
20. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки // Шелудко А. Коллоидная химия. София: Наука и искусство, 1983. Дополнение 2. С. 285–301.
21. Чураев Н. В., Соболев В. Д. Поверхностные силы в нанодисперсиях // *Коллоидный журнал*. 2005. Т. 67, № 6. С. 839–843.
22. Du Q., Freysz E., Shen Y. R. Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity // *Science*. 1994. Vol. 264, № 5160. P. 826–828.
23. Morozov A. N., Skripkin A. V. Spherical particle Brownian motion in viscous medium as non-Markovian random process // *Physics Letters A*. 2011. Vol. 375. Issue. 46. P. 4113–4115.
24. Морозов А. Н., Скрипкин А. В. Применение интегральных преобразований для описания броуновского движения как немарковского случайного процесса // *Изв. вузов. Физика*. 2009. № 2. С. 66–74.
25. Lisy V., Tothova J. Comment on «Spherical particle Brownian motion in viscous medium as non-Markovian random process» [Phys. Lett. A 375 (2011) 4113] // *Physics Letters A*. 2013. Vol. 377. Issue. 34–36. P. 2251–2252.
26. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
27. Bardakhanov S. P., Korchagin A. I., Kuskasnov N. K., Lavrukhin A. V., Salimov R. A., Fadeev S. N., Cherepkov V. V. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator // *Materials Science and Engineering: B*. 2006. Vol. 132, № 1–2. P. 204–208.
28. AEROSIL fumed silica and SIPERNAT in sealants. Technical Bulletin Fine Particles 63. 2003. 34 p.
29. Казилин Е. Е., Ролдугин В. И., Фолманис Г. Э., Коваленко Л. В., Федотов М. А., Волченкова В. А., Тананаев И. Г. Влияние лазерного облучения на морфологию частиц селена в коллоидном растворе // *Перспективные материалы*. 2016. № 8. С. 31–36.
30. Тананаев И. Г., Ролдугин В. И., Фолманис Г. Э., Коваленко Л. В., Казилин Е. Е., Федотов М. А., Волченкова В. А. Фрагментация дисперсной фазы селена лазерными импульсами // *Физика и химия обработки материалов*. 2016. № 5. С. 23–26.
31. Калашиников С. В., Романов Н. А., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. Дифференциация наночастиц диоксида кремния по размерам в поле центробежных сил // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9, № 9–10. С. 75–77.
32. Бардаханов С. П., Говердовский В. Н., Труфанов Д. Ю., Павленко А. М., Михаэлис М. В. Разделение наноразмерных частиц в суспензии под действием объемной силы // *Изв. вузов. Строительство*. 2013. № 8. С. 97–103.
33. Калашиников С. В., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. Использование метода инверсных фигур Хладни для разделения частиц по размерам // *Физика и химия обработки материалов*. 2014. № 4. С. 68–73.

**A. P. Zavjalov¹, V. V. Syzrantsev¹, K. V. Zobov¹, I. G. Tananaev²
D. Yu. Trufanov¹, S. P. Bardakhanov¹**

¹ *Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

² *Far Eastern Federal University
8 Sukhanov Str., Vladivostok, 690091, Russian Federation*

Zav_Alexey@list.ru

PHYSICAL BASE OF ASSOCIATED LAYER MODEL APPLIED TO NANOFLUID VISCOSITY DESCRIPTION

The paper presents the mechanistic model for explaining the experimental data on the nanofluids viscosity, which is based on the assumption about the layer of liquid on the nanoparticles surface, which associates with them the mechanical solid inclusions. This allows us to supplement the Batchelor formula with the parameter whose selection allows us to fit it with the experimental data.

Independent methods of estimating the associated layer thickness from experimental data are also presented. Its value is ~ 10 nm, which is in agreement with the papers on the flows of fluids in thin hydrophilic quartz capillaries. The physical cause of this layer formation is supposed in the structuring action of the nanoparticles surface, which is expressed in the ordering of the water molecules dipole momentum directions in the near-surface layers.

This leads to the difference in the optical properties of the adjacent to the particles water layers and the bulk water, which allows one to explain the fundamentally different results of measuring the dimensions of nanoparticles in a liquid by various optical methods, both among themselves and in comparison with the nanoparticles specific surface.

The methods of direct influence on the particles size distribution are also proposed which can allow us to verify the assumption (on which the considered associated layer mechanistic model essentially relies) of the possibility to group different nanopowders and introducing into the group a general parameterized function of the particle size distribution.

Keywords: nanofluid, viscosity, structured water.