

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук

На правах рукописи



**Горбачева Светлана Николаевна**

**Дисперсные системы на основе целлюлозы, их  
реологические свойства и применение**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
кандидат химических наук  
Ильин Сергей Олегович

Москва – 2021

## Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1. Эмульсии. Общая характеристика.....	11
1.2. Суспензии. Общая характеристика .....	14
1.3. Реологическое поведение дисперсных систем .....	15
1.4. Устойчивость дисперсных систем.....	21
1.5. Способы придания устойчивости дисперсным системам.....	22
1.5.1. Способы придания термодинамической устойчивости .....	22
1.5.1.1. Поверхностно-активные вещества.....	22
1.5.1.2. Твердые частицы .....	24
1.5.1.3. Частицы Януса.....	26
1.5.2. Способы придания кинетической устойчивости.....	28
1.5.3. Использование целлюлозы для стабилизации дисперсных систем.....	29
1.6. Заключение.....	32
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	34
2.1 Объекты исследования .....	34
2.1.1. Исходные реактивы и материалы .....	34
2.1.2. Получение водонефтяных эмульсий, стабилизированных микрофибриллярной целлюлозой.....	35
2.1.3. Получение регенерированной целлюлозы .....	37
2.1.4. Приготовление смазочных композиций.....	38
2.1.5. Получение гелей на основе ацетобутирата целлюлозы.....	39
2.2. Методы исследования.....	39
2.2.1. Просвечивающая оптическая микроскопия.....	39
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия .....	40
2.2.3. Атомно-силовая микроскопия.....	40

2.2.3. Динамическое рассеяние света .....	40
2.2.4. Рентгеноструктурный анализ .....	40
2.2.5. Исследование противоизносных свойств.....	40
2.2.6. Исследование трибологических характеристик.....	41
2.2.7. Реологические исследования.....	42
<b>ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ.....</b>	<b>45</b>
3.1. Реология дисперсий микрофибриллярной целлюлозы.....	46
3.2. Эмульсии, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой .....	51
3.3. Эмульсии, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой и ПАВ.....	57
3.4. Потенциал использования эмульсий для транспортировки тяжелой нефти .....	63
3.5. Заключение.....	65
<b>ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ АМОРФИЗИРОВАННОЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....</b>	<b>67</b>
4.1. Дисперсии регенерированной наноцеллюлозы в водной и спиртовой средах .....	68
4.1.1. Размер частиц, их агрегативная устойчивость и кристалличность регенерированной целлюлозы .....	68
4.1.2. Реология дисперсий регенерированной целлюлозы .....	72
4.2. Смазочные материалы на основе регенерированной целлюлозы и триэтилцитрата.....	77
4.2.1. Реологическое поведение дисперсий регенерированной целлюлозы в базовом масле .....	78
4.2.2. Трибологические характеристики смазок на основе регенерированной целлюлозы.	81
4.3. Заключение.....	82
<b>ГЛАВА 5. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ .....</b>	<b>84</b>
5.1 Смазочные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы в диоктилсебацinate .....	85
5.2. Реологические свойства дисперсий глины в ДОС .....	87

5.3. Реология пластичных смазок, загущенных частицами целлюлозы .....	95
5.4. Трибологические характеристики смазочных композиций на основе глины и микрокристаллической целлюлозы .....	99
5.5. Заключение.....	109
ГЛАВА 6. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.	
6.1. Реологические свойства гелей на основе ацетобутирата целлюлозы .....	110
6.2. Трибологические характеристики гелей на основе ацетобутирата целлюлозы .....	114
6.3. Модифицирование гелей ацетобутирата целлюлозы добавками твердых частиц.....	116
6.4. Влияние твердых частиц на реологические свойства геля ацетобутирата целлюлозы.....	119
6.5. Влияние твердых частиц на трибологические свойства .....	121
6.6. Заключение.....	124
ВЫВОДЫ .....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

АБЦ – ацетобутират целлюлозы

АТБЦ – ацетилтрибутилцитрат

ДДС – додецилсульфат натрия

ДМСО – диметилсульфоксид

ДОС – ди(2-этилгексил)себацат

МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза

ММТ – органофицированный монтмориллонит

МФЦ – микрофибрилярная целлюлоза

ММО – *N*-метилморфолин *N*-оксид

РЦ – регенерированная наноцеллюлоза

ТЭЦ – триэтилцитрат

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Целлюлоза – нетоксичный и биоразлагаемый полимерный материал, обладающий возобновляемой сырьевой базой, что акцентирует внимание на разработке новых технологий, в основу которых положены современные экологические принципы рационального природопользования и материаловедения. Структура повторяющегося звена и высокомолекулярная природа целлюлозы позволяют перерабатывать ее через раствор, что дает возможность проведения полимераналогичных превращений с получением модифицированной целлюлозы. Это, в свою очередь, предоставляет химикам и технологам практически неограниченный арсенал для получения новых полимерных материалов.

Возможность создания дисперсий на основе целлюлозы расширяет область ее применения и инициирует фундаментальные исследования физико-химических свойств жидких композиций, в которых целлюлоза выступает в качестве дисперсной фазы с различной формой, размером и структурой частиц. При этом ограничения на применение дисперсий целлюлозы накладывает как стабильность преимущественно только ее водных дисперсий, так и короткое "время жизни" этих дисперсий в неизолированных условиях. В то же время, бесспорно, что устойчивые во времени дисперсные материалы на основе целлюлозы и нелетучих масляных сред могут быть перспективны в качестве текучих функциональных материалов различного назначения с широким температурным диапазоном стабильности и потенциалом применения, например, при создании биоразлагаемых пластичных смазок.

Пластичные смазки представляют собой легкодеформируемые твердые тела (гели), для которых характерно высокое содержание масляной дисперсионной среды и наличие поликристаллической дисперсной фазы. Реологические свойства смазок играют определяющую роль во всех областях их применения, что предопределило интенсивное развитие реометрических методов исследований дисперсных систем и выполнение основополагающих фундаментальных работ по реологии смазок в 30–60 гг. прошлого века (П.А. Ребиндер, М.П. Воларович, А.А. Трапезников, Г.В. Виноградов и др.). С учетом выводов из этих работ и анализа современного состояния вопроса можно ожидать, что замена дисперсной фазы с традиционных кристаллов литиевого или кальциевого мыла на кристаллы целлюлозы не только расширит возможности применения дисперсии как смазки при условии сохранения ею устойчивости и вязкопластичности, но и улучшит некоторые эксплуатационные характеристики. Например, по причине полимерной природы целлюлозы можно надеяться на улучшение противоизносных свойств дисперсии

из-за снижения твердости частиц дисперсной фазы вследствие их набухания в масле или благодаря предварительно проведенной аморфизации. Помимо этого, как было развито, прежде всего, в работах С.П. Папкова, полимеры могут формировать гели (называемые студнями) за счет незавершенного фазового распада полимерного раствора, когда структурный каркас дисперсной системы образован фазой, насыщенной полимером, твердость которой ничтожна по сравнению с твердостью частиц известных загустителей. Застудневание полимерных растворов как способ создания вязкопластичных систем с мягкой дисперсной фазой может дополнить инструментарий химмотологов вариантом создания смазочных материалов с улучшенными антифрикционными и противоизносными свойствами.

Анализ мировой литературы последних лет показывает, что к настоящему моменту для создания смазок почти не используют преимущества целлюлозы как полимера. Биоразлагаемые смазки разрабатывают на основе производных целлюлозы, частицы которых выступают в качестве обыкновенных коллоидных частиц, образующих гель вследствие коагуляционных межчастичных взаимодействий. Кроме того, нет примеров смазок на основе немодифицированной целлюлозы, не описаны устойчивые смазки, загущенные наноразмерной целлюлозой (наноцеллюлозой), и не рассмотрена возможность использования полимерного студня в качестве смазки.

Один из современных примеров использования дисперсий наноцеллюлозы с учетом физико-химических свойств – их применение как непрерывных водных сред для получения эмульсий Пикеринга, характеризующихся повышенной стабильностью. Работы в этой области носят преимущественно фундаментальный характер, при этом полученные результаты могут быть положены в основу решения актуальных, требующих внимания практических вопросов, например, снижения вязкости тяжелых углеводородов путем их эмульгирования с помощью наноцеллюлозы.

### **Цель и задачи работы**

**Цель работы** заключалась в анализе особенностей структуры, физико-химических взаимодействий и реологических свойств различных типов дисперсий целлюлозы с установлением практической области их применения. Для достижения поставленной цели требовалось решить **ряд задач**:

- установить круг объектов исследования, включающий целлюлозу и ее производные, различающиеся химическим строением, структурой, размером и формой частиц;
- определить условия формирования макромолекулами целлюлозы наноразмерных частиц в результате фазового распада раствора и изучить их структурные особенности;

- выявить коллоидно-химические факторы, способные определять стабильность дисперсных систем на основе целлюлозы различного строения, и установить границы стабильности;

- исследовать особенности структуры и реологии целлюлозных дисперсий различных типов на водной и масляной основе;

- - определить актуальные области применения дисперсий целлюлозы на основании их реологических характеристик.

### **Научная новизна**

- Обнаружено и объяснено образование наноразмерных частиц целлюлозы при фазовом распаде ее раствора в смеси *N*-метилморфолин *N*-оксида (ММО) и диметилсульфоксида (ДМСО), инициированном добавлением водного осадителя.

- Создан устойчивый бикомпонентный наноцеллюлозный олеогель, вязкопластичный в том числе при низких отрицательных температурах, и исследованы его реологические и трибологические свойства.

- Установлено влияние органомодифицированного монтмориллонита (ММТ) на диапазон устойчивости масляных дисперсий микрокристаллической целлюлозы и показано влияние размера частиц ММТ и концентрации целлюлозы на реологические и трибологические свойства продуктов.

- Выявлено застудневание сложноэфирного раствора ацетобутирата целлюлозы, и впервые оценены реологические и трибологические характеристики полученных студней, в том числе наполненных частицами графита, нитрида бора или политетрафторэтилена.

- Определены условия устойчивости высококонцентрированных эмульсий тяжелой нефти в присутствии микрофибрилл целлюлозы, исследованы морфологические и реологические особенности эмульсий, и впервые показано синергетическое влияние додецилсульфата натрия (ДДС) и целлюлозы на способность нефти эмульгироваться со снижением вязкости.

### **Практическая значимость работы**

- Разработан новый способ получения аморфизованной наноцеллюлозы для создания пластичных смазок на ее основе.

- Создан ряд низкотемпературных биоразлагаемых пластичных смазок с высокими противоизносными свойствами.

- Разработан новый вариант эмульсионного способа снижения вязкости тяжелой нефти, позволяющий до 13 раз снизить удельные затраты на ее транспортировку с использованием в качестве стабилизатора микрофибриллярной целлюлозы.



- Предложены новые области применения целлюлозы, что придает ценность отходам целлюлозной промышленности и обеспечивает возможность их утилизации путем создания пластичных смазок и водонепятных эмульсий.

#### **Методология и методы исследования**

Для достижения поставленной цели и решения задач были использованы различные как способы приготовления материала, так и физико-химические методы исследования с применением современного оборудования, включая смешение (диспергатор типа ротор-статор IKA T18 digital ULTRA-Turrax, Германия), исследование морфологии (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3030, Япония; атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver Bio (NT-MDT, Россия), реологии (ротационный реометр TA Instruments Discovery HR-2, США), трибологии (четырёхшариковая машина трения ЧМТ-1, Нефтехиммашсистемы, Россия; трибометр CETR-UMT, Bruker, США), структуры (дифрактометр Rigaku Rotaflex D-Max/RC, Япония), распределения частиц по интенсивности и их дзета-потенциал (анализатор Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Великобритания).

#### **Положения, выносимые на защиту**

- Вязкоупругость и вязкопластичность наноцеллюлозных дисперсий в водной и сложноэфирной средах, а также текучесть и пристенное скольжение при высоких сдвиговых скоростях дисперсий микрофибриллярной и аморфизованной наноцеллюлозы, соответственно.

- Аморфизованное состояние и наноразмерный характер частиц целлюлозы, образующейся путем регенерации (осаждения) ее из раствора в смеси ММО и ДМСО.

- Растворимость ацетобутирата целлюлозы в ацетилтрибутилцитрате при высокой температуре и застудневание раствора при охлаждении.

- Ключевая роль структурного каркаса, образованного в результате незавершенного фазового распада раствора ацетобутирата целлюлозы, в снижении износа трущихся тел.

- Устойчивость капель тяжелой нефти к коалесценции в водной среде благодаря стабилизирующему действию микрофибриллярной целлюлозы, и модификация микрофибрилл растворенным ДДС, усиливающая их эмульгирующую способность.

#### **Личный вклад автора**

Автором совместно с научным руководителем выполнена постановка цели и задач исследования, составление плана экспериментальных работ, обсуждение результатов и их интерпретация. Автор непосредственно участвовал в проведении работ, подготовке научных статей и заявок на изобретения и представлял устные и стендовые доклады на конференциях.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных и отсутствием противоречий. В рамках диссертационной работы получено 5 патентов РФ на изобретения.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: 13-ой ежегодной европейской реологической конференции "AERC2019" (Порторож, 2019), 28-ой международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2021" (Москва, 2021) и XII Международной конференции молодых ученых по химии "MENDELEEV 2021" (Санкт-Петербург, 2021).

**Основные результаты диссертационной работы** опубликованы в 4 статьях в ведущих международных научных журналах, представлены в тезисах 3 докладов на научных конференциях и 5 патентах РФ на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав основного текста (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), выводов и списка цитируемых литературных источников, включающего 301 наименование. Материал диссертации изложен на 150 страницах, содержит 3 таблицы и 77 рисунков.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Практически все существующее на Земле сырье и материалы, производимые на его основе, преимущественно встречается и используется не в чистом виде, а в составе дисперсных систем. Под *дисперсными системами* подразумевают гетерофазные многокомпонентные системы, состоящие из непрерывной дисперсионной среды и прерывистой дисперсной фазы, которая представляет собой частицы разной формы, размера и агрегатного состояния [1]. Дисперсные системы, дисперсная фаза которых находится в жидком виде, представляют собой эмульсии, а дисперсные системы, дисперсная фаза которых является твердыми частицами – суспензии. Особенностью дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость, а также существенное влияние внутренней структуры дисперсии на свойства конечной смеси. Исходя из этого, важным является определение корреляции между структурой и свойствами дисперсных систем, особенно во взаимосвязи с требуемыми функциями материала. Наиболее чувствительны к изменению структуры материала реологические свойства, которые также важны для его приготовления и, зачастую, использования. По этой причине рассмотрим общие характеристики дисперсных систем, их устойчивость и способы ее достижения, а также реологические свойства более подробно.

### 1.1. Эмульсии. Общая характеристика

Эмульсии являются термодинамически неустойчивыми системами, которые стремятся уменьшить поверхностное натяжение путем слияния дисперсных капель и разделения системы на два отдельных слоя. Как правило, такие системы образуются в присутствии молекул поверхностно – активных веществ (ПАВ), амфифильных полимеров или твердых частиц [2]. Авторы работы [3] определили эмульсию как квазистабильную суспензию мелких капель одной жидкости в другой.

Эмульгирование – процесс перемешивания двух или более несмешивающихся жидкостей с образованием гетерогенной системы. В литературе описаны два вида эмульгирования жидкостей: спонтанное эмульгирование – две жидкости эмульгируются без приложения какой-либо внешней энергии [4], и второй тип – вынужденное эмульгирование. В последнем случае эмульгирование происходит с использованием специальных веществ – эмульгаторов, а изменение свободной энергии, происходящее при получении эмульсий, либо незначительно и положительно, либо отрицательно [5].

В течение многолетних исследований было показано, что эмульсионные системы могут быть классифицированы в зависимости от характеристик как дисперсной фазы, так и эмульгирующего агента. Эмульсии подразделяют на устойчивые, метастабильные (переходное состояние между устойчивостью и неустойчивостью) и неустойчивые системы, причем они не обладают возможностью переходить из одного состояния в другое [6]. В зависимости от способности оставаться устойчивыми в течение времени эмульсии могут быть “рыхлыми” – расслаиваются в течение нескольких минут, средними – разделяются в течение 10 минут, и плотными – остаются стабильными до года и более [7]. Эмульсионные системы в соответствии с диаметром капель дисперсной фазы классифицируют на макроэмульсии с размером капель 1-10 мкм, микроэмульсии с размером капель менее 0.2 мкм и наноэмульсии с размером капель менее 300 нм [8]. В зависимости от природы используемого эмульгатора эмульсии могут быть прямыми и обратными [9]. К прямым эмульсиям относят эмульсии масло-в-воде, то есть с полярной (чаще всего водной) дисперсионной средой, а обратными эмульсиями называют системы вода-в-масле, дисперсионная среда которых имеет неполярную природу. Правило Банкрофта, которое гласит, что непрерывной средой является та, в которой эмульгатор лучше всего растворим [10], позволяет предсказать тип получаемой эмульсии. Однако помимо простых эмульсий типа вода-в-масле или масло-в-воде существуют также и тройные эмульсии, представляющие собой сложные полидисперсные системы, в которых одновременно существует эмульсия как масла в воде, так и эмульсия воды в масле (Рисунок 1.1) [11].

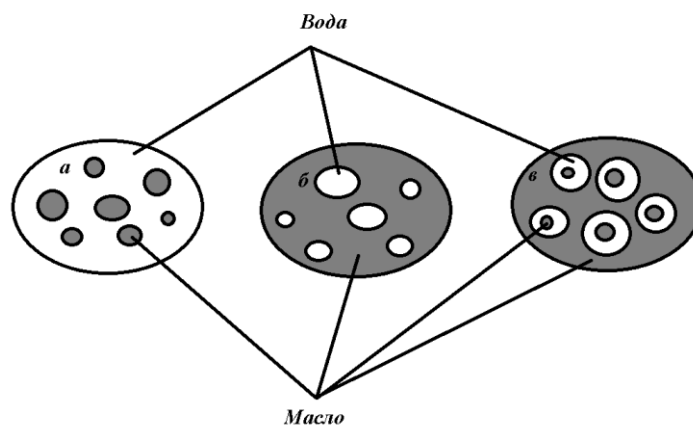


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение прямой (а), обратной (б) и тройной (в) эмульсий

Кроме того, на свойства и характеристики эмульсионных систем оказывают влияние факторы, такие как дисперсность, устойчивость системы во времени и

концентрация дисперсной фазы [12]. *Дисперсность эмульсий* определяется размером частиц дисперсной фазы. Если размеры частиц одинаковы, то такие системы называют монодисперсными, а если частицы отличаются друг от друга по размеру, то систему принято называть полидисперсной. Как правило, для полидисперсных систем строят диаграмму распределения частиц по размерам. Если говорить о такой характеристике, как *устойчивость эмульсий во времени*, то различают кинетическую и агрегативную устойчивость. Кинетическая (или седиментационная) устойчивость описывается уравнением Стокса (1.1), которое позволяет определить скорость седиментации сферической частицы радиуса  $r$  в непрерывной жидкой среде с вязкостью  $\eta$ , движение которой характеризуется разностью между плотностью частицы  $\rho$  и плотностью жидкости  $\rho_0$ , в которой она движется [13]:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (1.1)$$

Агрегативная (термодинамическая) устойчивость систем обеспечивается величиной критического межфазного натяжения  $\sigma_{\text{кр}}$ , рассчитываемого по уравнению Ребиндера–Щукина (1.2) [14]:

$$\sigma_{\text{кр}} = \gamma \frac{k_B T}{a^2}, \quad (1.2)$$

где  $\gamma$  – безразмерный коэффициент;  $k_B$  – константа Больцмана;  $a$  – средний размер частиц, а  $T$  – температура.

В зависимости от *концентрации дисперсной фазы* различают разбавленные, полуразбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии. Если концентрация дисперсной фазы не превышает 0.1 об. %, то эмульсия считается разбавленной, если концентрация дисперсной фазы увеличивается до 74 об. %, то эмульсию принято считать концентрированной, а если концентрация дисперсной фазы превышает 74 об. %, то эмульсия – высококонцентрированная [15].

Как известно, эмульсии являются термодинамически нестабильными системами, способными к расслаиванию, то есть изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при их формировании больше нуля [16]. Поскольку процесс разрушения эмульсий – деэмульгирование находит применение во многих отраслях промышленности [17], например, в процессе обезвоживания сырой нефти при ее добыче [18], то рассмотрим механизмы, приводящие к разрушению эмульсий (Рисунок 1.2).

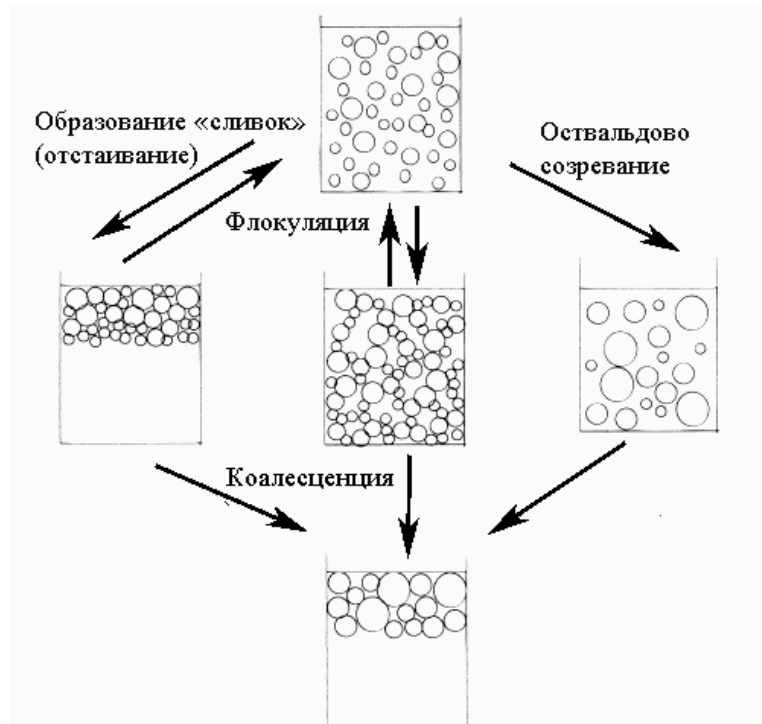


Рисунок 1.2 – Процессы, приводящие к разрушению эмульсий

Процесс седиментации или отстаивания характерен для кинетически неустойчивых эмульсий, в результате которого не происходит полного разделения эмульсии на два слоя, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсионной средой, а другая – дисперсной фазой [19]. Флокуляция представляет собой процесс слипания капель с течением времени с образованием агрегатов, способных легко разрушаться. Агрегация капель происходит вследствие того, что силы притяжения между каплями превышают силы отталкивания [20]. В процессе флокуляции агрегаты капель могут образовывать объемную сетку в среде непрерывной фазы, которая придает кинетическую устойчивость эмульсионной системе. Оствальдово созревание заключается в том, что рост одной капли происходит за счет уменьшения другой в результате разницы между химическими потенциалами дисперсионной среды и дисперсной фазы [21]. В результате коалесценции происходит самопроизвольное слияние капель, которое сопровождается уменьшением поверхностной энергии системы [22]; распределение капель по размерам в этом случае описывается распределением Лифшица–Слэзова [23]. При этом, процессы, такие как седиментация и флокуляция, могут приводить также к коалесценции капель.

## 1.2. Суспензии. Общая характеристика

Суспензии представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух фаз, только в отличие от эмульсий в роли дисперсной фазы выступают твердые частицы размером до нескольких десятков микрометров [24]. Так же как и эмульсии, суспензии можно классифицировать. В зависимости от типа дисперсионной среды суспензии

подразделяют на водные и органосуспензии. Также в зависимости от вида дисперсной фазы суспензии разделяют на приготовленные из гидрофильных (или лиофильных) частиц и приготовленные из гидрофобных (лиофобных) частиц. По методу приготовления суспензии можно классифицировать на созданные при помощи диспергирования и полученные методом конденсации [25]. Так же как и эмульсии, суспензии можно охарактеризовать концентрацией частиц дисперсной фазы, а именно разделить их на разбавленные (взвеси) и концентрированные (пасты). Разбавленные суспензии представляют собой двухфазную систему с взвешенными частицами, которые свободно перемещаются в дисперсионной среде и не способны к образованию структурной сетки вследствие их малой концентрации. В свою очередь, концентрированные суспензии характеризуются наличием пространственной перколяционной структуры, образованной частицами дисперсной фазы. Такие суспензии более устойчивы вследствие своих структурных особенностей, а их выделение основано на преобладании межчастичных взаимодействий и вязкопластичности [26].

Так же как и для эмульсий, устойчивость суспензий к расслаиванию зависит от ряда факторов, таких как размер частиц дисперсной фазы, кинетическая и агрегативная устойчивости [27], которые были рассмотрены выше.

### **1.3. Реологическое поведение дисперсных систем**

Реология – область механики, характеризующая поведение систем при их деформировании; она определяет зависимости, связывающие напряжение, деформацию и скорость деформации [28]. Понимание особенностей реологического поведения дисперсных систем во взаимосвязи с их структурой представляет собой сложно выполнимую задачу. Реологические характеристики дисперсных систем являются одними из их наиболее важных физических свойств.

Как правило, на реологическое поведение дисперсных систем оказывает влияние размер частиц дисперсной фазы, их концентрация и форма, а также их способность образовывать прочную структуру [29; 30]. В зависимости от концентрации дисперсной фазы реологическое поведение дисперсий будет различаться. Разбавленная дисперсия (например, эмульсия) своим поведением при течении напоминает ньютоновскую жидкость: ее вязкость не зависит от скорости сдвига (Рисунок 1.3), поскольку определяется вязкостью непрерывной среды [31; 32]. Полуразбавленные дисперсии представляют собой подкласс разбавленных систем, находящихся в диапазоне концентраций от разбавленных до концентрированных дисперсий. Данные системы при течении характеризуются наличием взаимодействий между элементами дисперсной фазы, а также могут иметь слабовыраженную трехмерную структурную сетку, которая может

приводить к появлению незначительного предела текучести. Характерным отличием полуразбавленных систем от разбавленных является отклонение концентрационной зависимости вязкости от линейного закона [33]. Переход от полуразбавленных систем к концентрированным является условным и зависит от характера дисперсной фазы. У концентрированных дисперсий также наблюдается неньютоновское поведение, при этом ярко выражен предел текучести, который делает данные системы устойчивыми к седиментации (или отстаиванию).

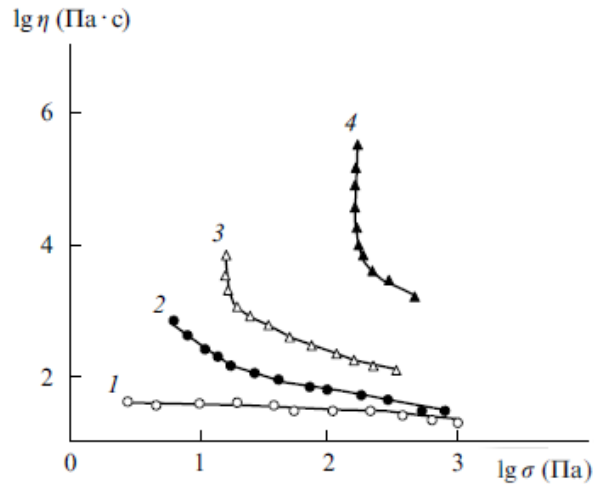


Рисунок 1.3 – Логарифмическая зависимость вязкости от напряжения сдвига для разбавленной (1), полуразбавленной (2), концентрированной (3) и высококонцентрированной эмульсии (4)

Концентрационная зависимость вязкости разбавленных дисперсных систем описывается законом Эйнштейна [34]:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi), \quad (1.3)$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды,  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы, а  $k$  – коэффициент формы, равный 2.5 для сферических частиц. Однако закон верен только для разбавленных дисперсий (эмульсий или суспензий), а для более концентрированных подходит уравнение Муни [35]:

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k\varphi}{[1 - (\frac{\varphi}{\varphi^*})]}, \quad (1.4)$$

где  $\varphi^*$  – величина предельной упаковки частиц.

Уравнение Муни хорошо описывает рост вязкости концентрированных дисперсий с повышением концентрации дисперсной фазы при приближении ее к величине предельной упаковки частиц (см. ниже). Более высококонцентрированные системы можно получить только для эмульсий, и они представляют собой дисперсии, в которых концентрация дисперсной фазы (капель) превышает критическую концентрацию  $\varphi^*$ , при



этом дисперсионная среда существует в виде тонких слоев между каплями эмульсии. Такие высококонцентрированные системы утрачивают подвижность структурных элементов, что приводит к потере текучести, но при этом они обладают свойствами гелей и характеризуются наличием высокого предела текучести [36]. Концентрация дисперсной фазы в таких системах может достигать 96 об. %. Согласно подходу, разработанному Принсеном [37], одним из способов получения высококонцентрированных эмульсий является приложение к системе внешнего давления, приводящего к сжатию капель и переформированию их из сферической формы в многогранную (Рисунок 1.4).

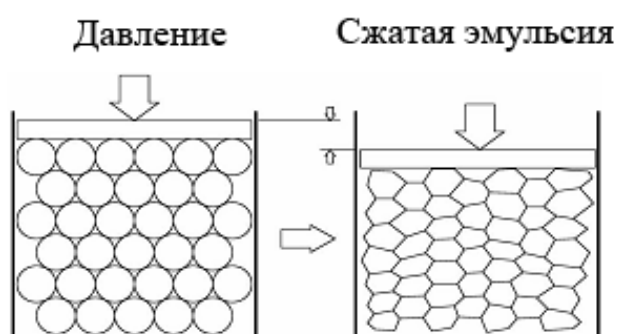


Рисунок 1.4 – Схема формирования гексагональной структуры капель высококонцентрированной эмульсии

Структурные особенности дисперсных систем зависят от природы компонентов, межфазных взаимодействий, формы и размера частиц дисперсной фазы. В зависимости от объемной концентрации дисперсной фазы ( $\phi$ ) поведение дисперсии может меняться от характерного для простой вязкой жидкости до присущего упругому (твердому) телу (Рисунок 1.5). Такой переход от коллоидного золя к концентрированному гелю, который сопровождается существенным повышением вязкости системы, носит название золь–гель перехода [38; 39].

В разбавленной системе при малых сдвиговых напряжениях частицы в случае эмульсии имеют сферическую форму. Упругость такой системы обусловлена межфазным натяжением, т.е. стремлением капель поддерживать сферическую форму. С повышением напряжения сдвига капли начинают удлиняться, принимая форму эллипсоида, в результате чего происходит увеличение их площади поверхности. При этом, при малой объемной доле капель их радиус значительно меньше расстояния между ними, поэтому, находясь только под действием броуновских сил, капли свободно перемещаются по всему

объему эмульсии. С увеличением концентрации капель между ними возникают гидродинамические взаимодействия, а броуновские силы в меньшей степени начинают влиять на их поведение вследствие близкого расположения капель – на первый план выходит способность капель взаимодействовать друг с другом. По мере того как объемная доля капель достигает значения  $\phi_g = 0.58$  (случайной рыхлой упаковки сферических частиц [40]), при котором происходит переход из вязкого состояния эмульсии в упругое, капли начинают образовывать плотную пространственную структуру. При дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы свыше  $\phi_c = 0.63-0.64$  (случайной плотной упаковки сферических частиц) капли начинают сжиматься в плотно упакованную многогранную структуру [33].

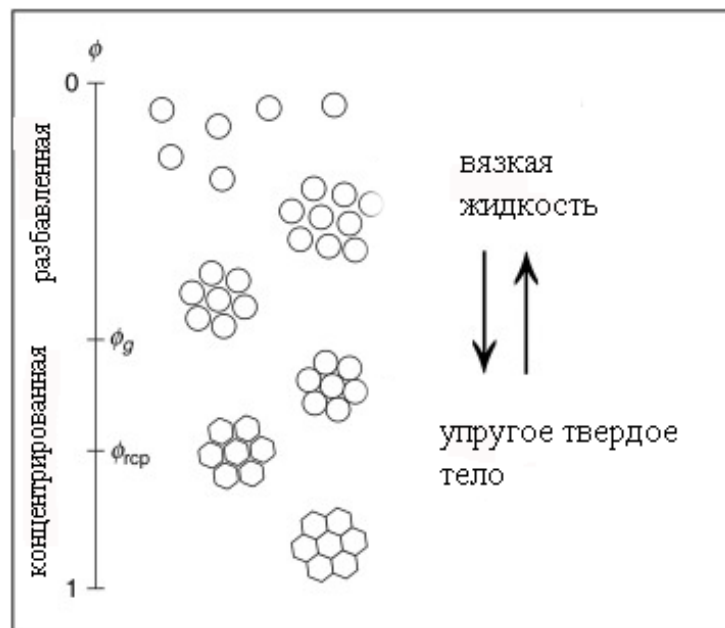


Рисунок 1.5 – Схематическое представление структуры частиц дисперсной фазы как функции их объемной доли  $\phi$ . Пояснения в тексте

На реологические свойства дисперсных систем оказывает влияние не только концентрация дисперсной фазы, но и размер ее частиц. Наиболее существенное влияние размера частиц дисперсной фазы на реологическое поведение дисперсных систем проявляется в том случае, когда между частицами не наблюдается гидродинамических взаимодействий, то есть когда системы являются разбавленными [41]. При этом с увеличением напряжения сдвига влияние размера элементов дисперсной фазы на вязкость становится менее выраженным, хотя увеличение размера капель дисперсной фазы приводит в общем случае к уменьшению относительной вязкости дисперсии (Рисунок 1.6) [42].

Помимо размера частиц дисперсной фазы на реологию дисперсий оказывает влияние полидисперсность. В концентрированных системах, в которых частицы неплотно

прилегают друг к другу, эффективный параметр упаковки  $\phi_c$  зависит от полидисперсности. Внутри дисперсии частицы меньшего размера могут упаковываться в пространства между крупными частицами, что приводит к увеличению эффективного параметра упаковки (Рисунок 1.7). Частицы дисперсной фазы могут упаковываться более плотно, когда они полидисперсны, и, следовательно, вязкость концентрированной полидисперсной системы будет меньше вязкости монодисперсной с той же объемной долей частиц [43]. Точно так же вязкость бимодальной системы меньше вязкости мономодальной с той же объемной долей дисперсной фазы.

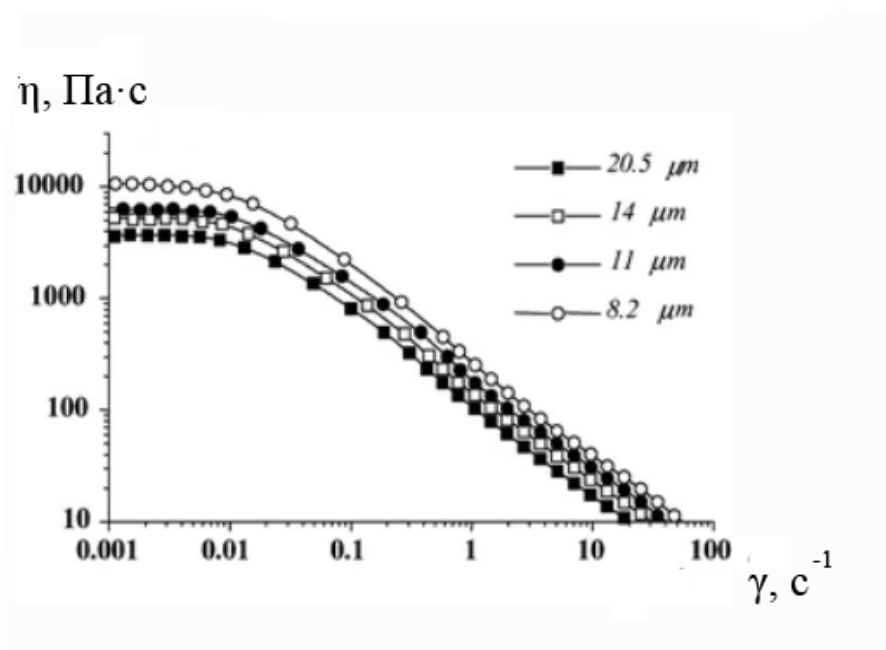


Рисунок 1.6 – Кривые течения эмульсии с каплями различного диаметра (размер капель указан в легенде)

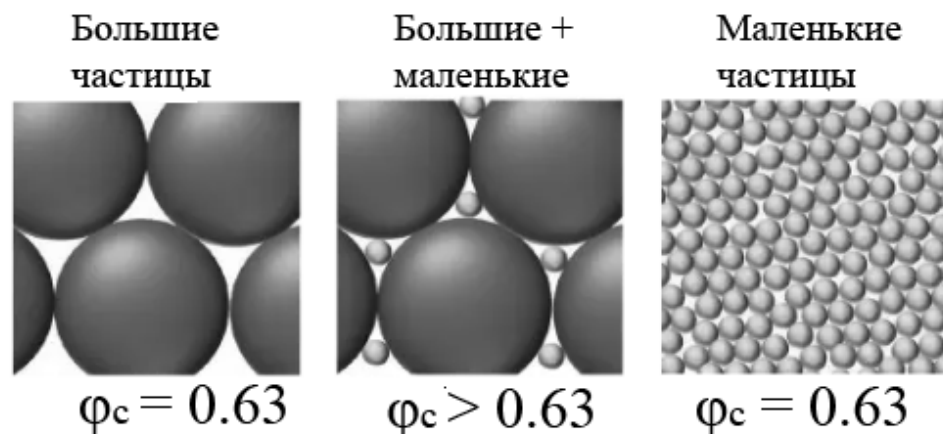


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение упаковки сферических частиц разного размера

На реологическое поведение концентрированных дисперсий существенное влияние оказывает форма дисперсной фазы. С учетом возможного отклонения формы дисперсной

фазы от сферической, концентрационную зависимость вязкости дисперсных систем выражают уравнением Кригера–Догерти [44]:

$$\eta_{\text{отн}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-[\eta]\phi^*}, \quad (1.5)$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость, а  $[\eta]$  – характеристическая вязкость (равная 2.5 в случае частиц сферической формы). Кроме того, при высоких сдвиговых скоростях поведение потока вещества вокруг сферической частицы отличается от поведения вокруг несферической, что существенно влияет на вязкость системы. Несферические частицы способны ориентироваться в пространстве непрерывной среды, и вязкость полученной системы будет зависеть от их ориентации. Форма частиц оказывает влияние и на их взаимодействие друг с другом – при одной и той же объемной доле взаимодействие несферических частиц будет больше, чем сферических [45]. В свою очередь сильное гидродинамическое взаимодействие твердых частиц анизометричной формы друг с другом приводит к тому, что вязкость полученной композиции сильно зависит от их концентрации. Эффект повышения вязкости при добавлении частиц уменьшается в следующем порядке формы частиц: стержень > > пластинка > > зерно > > сфера, что графически продемонстрировано на рисунке 1.8 [46].

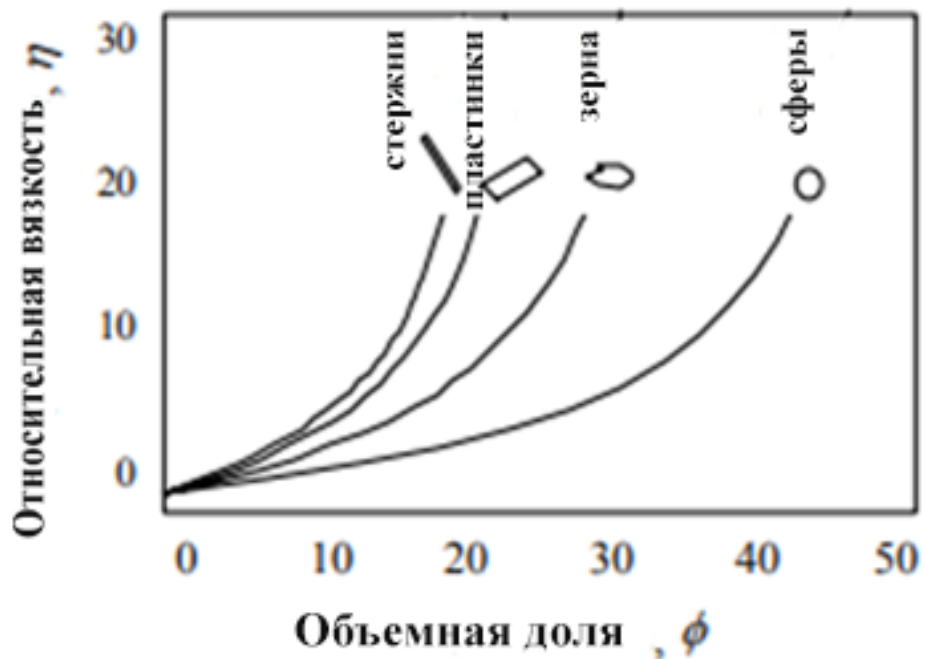


Рисунок 1.8 – Зависимость относительной вязкости суспензии от объемной доли частиц различной формы

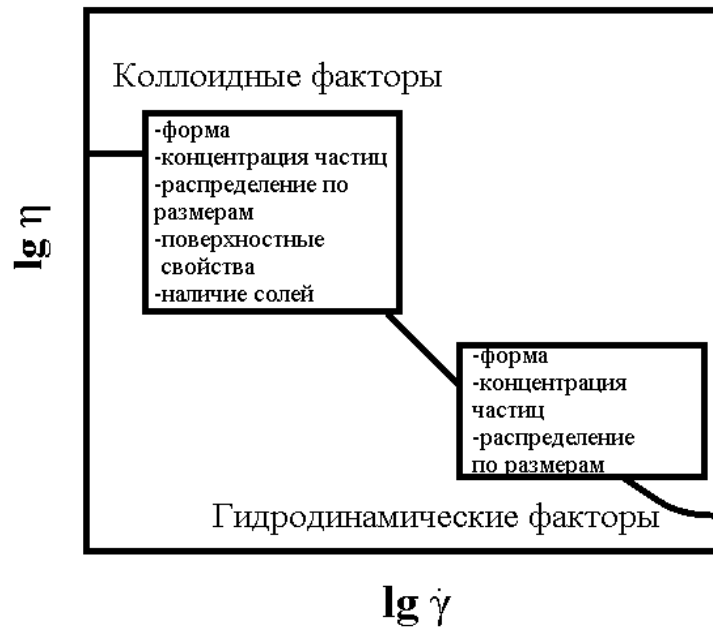


Рисунок 1.9 – Области доминирования коллоидных и гидродинамических факторов в определении формы кривой течения дисперсии

Таким образом, и коллоидные, и гидродинамические факторы оказывают влияние на вязкость дисперсных систем. При этом при низких скоростях сдвига большее влияние на реологические свойства оказывают коллоидные факторы, в то время как при высоких – гидродинамические (Рисунок 1.9) [47].

#### 1.4. Устойчивость дисперсных систем

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность таких систем сохранять неизменными размер частиц и их устойчивость к седиментации. Выделяют два типа устойчивости систем: агрегативную – предотвращение слипания частиц и, как следствие, сохранение неизменным их размера, и седиментационную – способность частиц дисперсной фазы сопротивляться действию силы тяжести. При этом нарушение агрегативной устойчивости сопровождается потерей устойчивости к седиментации. Рассмотрим факторы, которые влияют на агрегативную устойчивость.

Одним из термодинамических факторов устойчивости является *электростатический фактор*, который обусловлен наличием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц. Заряд, который создается на поверхности частиц, характеризуемый  $\xi$ -потенциалом, способствует их отталкиванию друг от друга, то есть работает противоположно силам Ван-дер-Ваальса, что делает невозможным слипание частиц и рост их размеров.

Еще одним фактором устойчивости систем является *адсорбционно-сольватный фактор*, который выражается в уменьшении поверхностной энергии в результате

смачивания частиц дисперсной фазы дисперсионной средой, что создает сольватную оболочку, препятствующую слипанию частиц.

При адсорбции молекул ПАВ или ВМС (высокомолекулярных соединений) на поверхности частиц или капель дисперсных систем образуются прочные адсорбционные слои, которые препятствуют слипанию частиц и их росту. Такой фактор устойчивости называется *структурно-механическим*.

В результате броуновского движения частицы дисперсной фазы распределяются равномерно в объеме среды, происходит повышение хаотичности системы, которая характеризуется увеличением энтропии  $\Delta S$ . Высокая энтропия систем, в свою очередь, определяет их термодинамическую устойчивость в соответствии со снижением энергии Гиббса:  $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ . Это и есть так называемый *энтропийный фактор*.

В слишком вязких средах частицы дисперсной фазы не могут двигаться с большими скоростями, их кинетической энергии не хватает для преодоления потенциального барьера отталкивания, что приводит к устойчивости дисперсных систем, а сам фактор является *гидродинамическим*. Однако, чаще всего для получения устойчивых систем недостаточно только одного фактора, что приводит к комбинации нескольких факторов устойчивости.

## **1.5. Способы придания устойчивости дисперсным системам**

Как было показано выше, дисперсные системы термодинамически неустойчивы, что обуславливает их самопроизвольное разрушение. Для получения устойчивых дисперсных систем, способных оставаться стабильными в течение долго времени, им, как правило, придают термодинамическую устойчивость путем введения поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностное натяжение [48]. Помимо агрегативной устойчивости дисперсным системам можно придать устойчивость кинетическую путем формирования в объеме дисперсионной среды определенной структуры. Такая структура способна удерживать частицы дисперсной фазы от седиментации, что, в свою очередь, и приводит к устойчивости системы [49]. Рассмотрим более подробно обозначенные методы стабилизации систем и используемые для этого соответствующие компоненты.

### **1.5.1. Способы придания термодинамической устойчивости**

#### **1.5.1.1. Поверхностно-активные вещества**

В настоящее время предложено несколько основных механизмов агрегативной устойчивости дисперсных систем, в частности, эмульсий. Во-первых, некоторые из них могут быть слабо стабилизированы адсорбированными ионами поверхностно-инактивных солей. Во-вторых, присутствие твердых частиц коллоидных зольей, частично смачиваемых обеими фазами эмульсии, способно привести к образованию механического барьера,

препятствующего контакту и слиянию капель. В-третьих, многие дисперсии стабилизируют молекулами полимеров, адсорбирующимися на границе раздела фаз, или, в-четвертых, молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Стабилизация при помощи ПАВ является наиболее распространенным способом. ПАВ представляют собой класс веществ, которые, самоассоциируясь в растворе, способны образовывать кластеры, называемые мицеллами. В свою очередь, молекулы ПАВ или их мицеллы адсорбируются на межфазной границе, что приводит к стабилизации эмульсий.

Предложено несколько классификаций поверхностно-активных веществ в зависимости от их природы. Так, ПАВ делят на ионогенные и неионогенные, а ионогенные, в свою очередь, подразделяют на анионные, катионные и амфотерные (Рисунок 1.10). Анионные ПАВ представляют собой вещества, в которых гидрофильная группа диссоциирует в водной среде, в результате чего ПАВ приобретает отрицательный заряд, а катионные ПАВ – вещества, которые диссоциируют, становясь положительно заряженными. В свою очередь, направление диссоциации амфотерных ПАВ зависит от водородного показателя раствора (рН), и они могут приобретать как положительный, так и отрицательный заряд. Неионогенные ПАВ не способны к диссоциации. Обычно к гидрофильным группам ионогенных поверхностно-активных веществ относят карбоксилатную ( $-\text{COO}^-$ ), сульфатную ( $-\text{OSO}_3^-$ ), сульфонатную ( $-\text{SO}_3^-$ ), карбоксибетаиновую ( $-\text{NR}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), сульфобетаиновую ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ ) и четвертично-аммониевую ( $-\text{R}_4\text{N}^+$ ) [50].

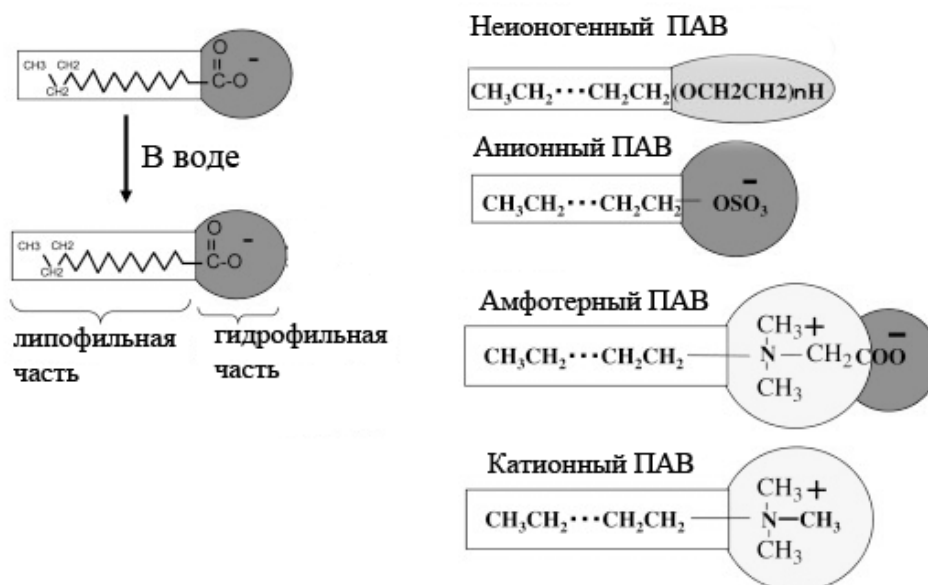


Рисунок 1.10 – Структура и классификация поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества также классифицируют в зависимости от их растворимости в той или иной среде, так гидрофильные ПАВ растворимы в воде, а

гидрофобные – в жирах. Ионогенные поверхностно-активные вещества относят к гидрофильным ПАВ, а неионогенные – могут быть либо гидрофильными, либо гидрофобными в зависимости от баланса гидрофильных и гидрофобных групп, то есть от способности неионогенных ПАВ растворяться в той или иной среде зависит от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Величина гидрофильно-липофильного баланса является средством подбора ПАВ для стабилизации дисперсных систем. В таблице 1 представлены значения ГЛБ в зависимости от назначения ПАВ, в том числе от способности стабилизировать прямые или обратные эмульсии.

Таблица 1.1 – Предназначение ПАВ в зависимости от значения ГЛБ [51]

Значение ГЛБ	Предназначение ПАВ
4-6	стабилизатор обратных эмульсий
7-9	смачивающий агент
8-18	стабилизатор прямых эмульсий
13-15	детергент, моющее средство
10-18	солюбилизатор

#### 1.5.1.2. Твердые частицы

Около века назад Пикеринг исследовал эмульсии парафина в воде, которые были стабилизированы твердыми частицами [52]. В результате он обнаружил, что коллоидные частицы образуют тонкую пленку на границе раздела двух несмешивающихся фаз, предотвращая слипание капель эмульсии [53; 54]. Позже эти эмульсии были названы эмульсиями Пикеринга, а для их получения используют микро- и наноразмерные частицы оксида железа [55], диоксида кремния [56; 57; 58], сульфата бария, глины [59; 60], углеродных нанотрубок [61], асфальтенов [62], а также частицы Януса [63]. Эмульсии Пикеринга могут представлять собой эмульсии как воды в масле, так и масла в воде, которые стабилизированы, как правило, твердыми частицами (рисунок 1.11).

При получении любой стабильной эмульсии основными критериями являются возможность эмульгирования системы и ее устойчивость во времени к любому виду дестабилизации. Приготовление эмульсий – это не только физический процесс, он также охватывает такие явления как адсорбция частиц и стабилизация капель адсорбированными частицами, которые, в свою очередь, влияют на процесс эмульгирования и реологические свойства образующихся систем [64].



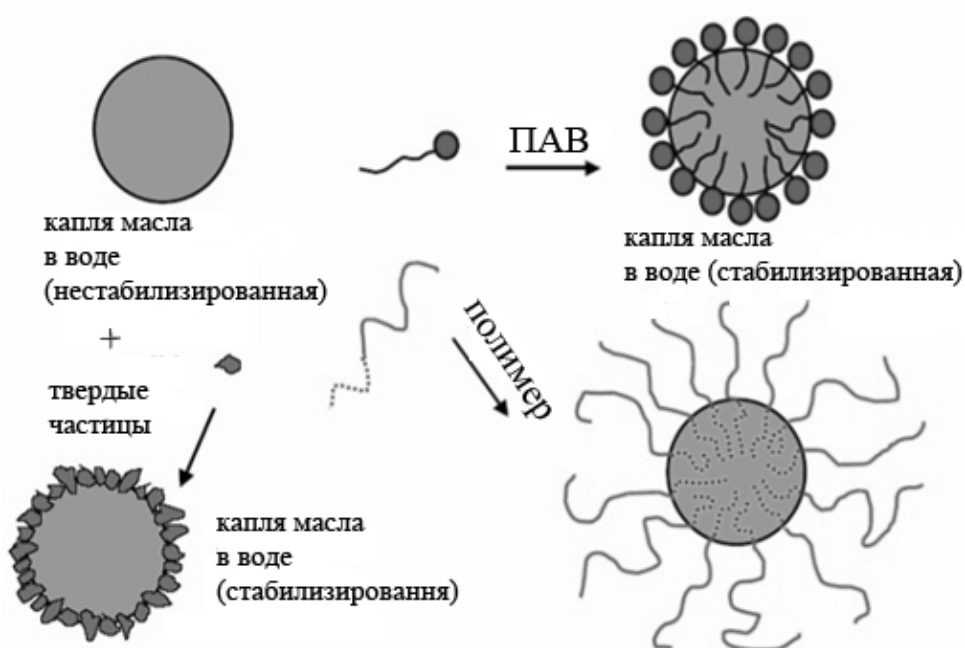


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение стабилизации эмульсий Пикеринга в сравнении с традиционными методами

По сравнению с обычными поверхностно-активными веществами твердые частицы обладают улучшенными стабилизирующими свойствами, т.е. они обеспечивают большую стабильность эмульсий, уменьшая способность капель к коалесценции. Помимо этого, твердые частицы способны придавать эмульсиям новые свойства, например, проводимость; а также по сравнению с традиционными ПАВ твердые частицы обладают меньшей токсичностью, что расширяет область применения полученных эмульсий. Основное отличие эмульсий Пикеринга от эмульсий, стабилизированных традиционными ПАВ, состоит в том, что на границе раздела двух жидких фаз находятся твердые частицы, способные придавать системе устойчивость, поэтому свойства полученных эмульсий во многом зависят от свойств твердых частиц.

Стабильность эмульсий, полученных при помощи твердых частиц, связана с углом контакта  $\Theta$  между поверхностью твердых частиц и системой масло/вода. Если  $\Theta < 90^\circ$ , то формируется прямая эмульсия, а если контактный угол больше  $90^\circ$ , то образуется эмульсия воды в масле (Рисунок 1.12) [65].



Рисунок 1.12 – Смачиваемость твердых частиц на межфазной границе вода/масло в зависимости от контактного угла  $\Theta$

Эмульсии Пикеринга находят широкое применение в различных областях промышленности [66; 67]. Так, эмульсии могут быть стабилизированы биоразлагаемыми частицами, которые хорошо биосовместимы, поэтому такие системы используют в медицине для доставки лекарств, а также в пищевой индустрии [68]. Эмульсии Пикеринга часто применяют в составах многих косметических средств, поскольку их использование позволяет повысить устойчивость данных систем и увеличить их срок годности [69]. Также эмульсии Пикеринга находят свое применение в энергетической отрасли в качестве альтернативных источников энергии [70]. В настоящее время альтернативной областью применения эмульсий Пикеринга является получение устойчивых прямых эмульсий тяжелой нефти [71].

### 1.5.1.3. Частицы Януса

Частицы Януса получили свое название в честь двуликого романского бога, поскольку такие сферические частицы состоят из двух полусфер, обладающих разными физико-химическими свойствами [72]. Выделяют три основных способа получения частиц Януса (Рисунок 1.13) [73].

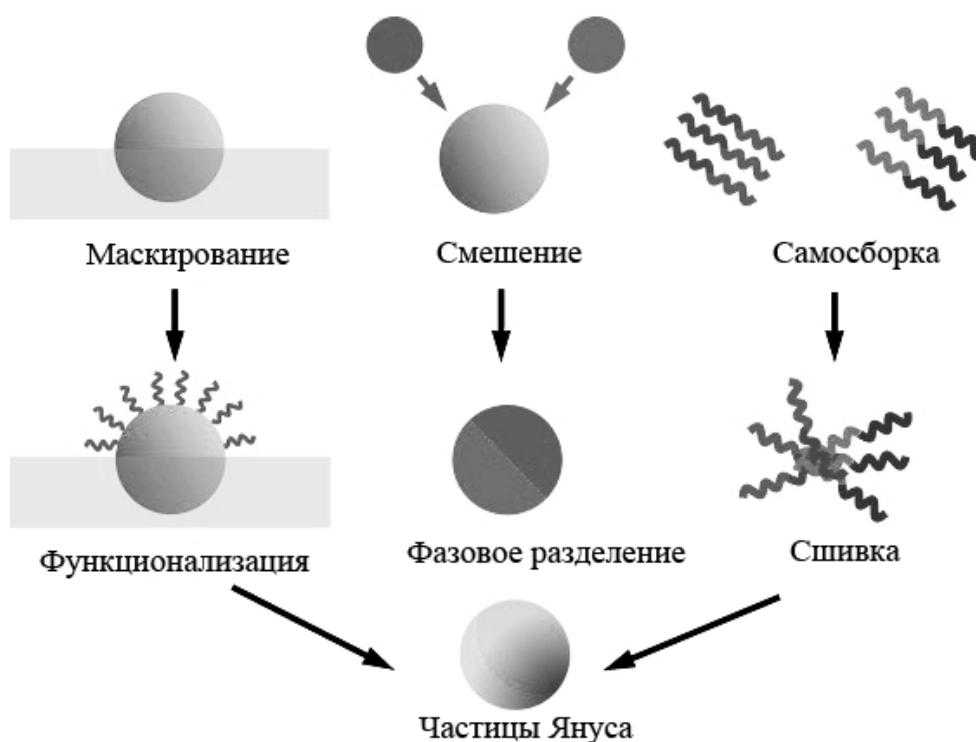


Рисунок 1.13 – Методы получения частиц Януса

*Маскирование* является одним из первых методов, разработанных для синтеза частиц Януса. Сначала однородные наночастицы располагают таким образом, чтобы только одно полушарие было открыто, затем открытое полушарие подвергают воздействию химического вещества, например нитрата серебра, далее полученные частицы функционализируют добавлением различных лигандов. Другой метод – *фазового*

*разделения* – включает в себя смешение двух несовместимых веществ, придании смеси сферической формы частиц с последующим фазовым распадом смесей в составе частиц. Еще одним методом получения частиц Януса является *самосборка*, этот метод включает в себя получение блок-сополимера с определенной архитектурой цепи, способствующей микрофазовому разделению, и его сшивку (Рисунок 1.13).

Для того чтобы частицы Януса были эффективными агентами, способными стабилизировать дисперсную систему, они должны правильно ориентироваться в пространстве: должны быть обращены гидрофильной частью к воде, а гидрофобной – к маслу. Рассмотрим поведение частиц Януса на границе раздела фаз масло/вода (Рисунок 1.14).

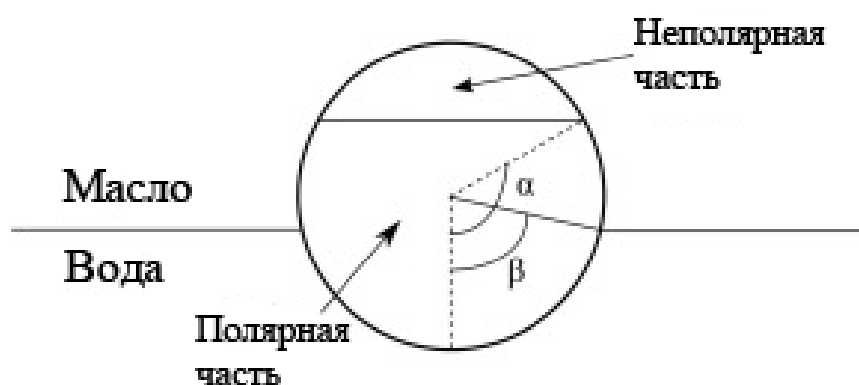


Рисунок 1.14 – Поведение частиц Януса на границе раздела масло-вода. Относительные области полярной и неполярной частей частицы характеризуются углом  $\alpha$ , а глубина погружения в одну из фаз – углом  $\beta$

Коллоидные частицы могут самопроизвольно адсорбироваться на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей, минимизируя при этом поверхностную энергию. Способность частиц стабилизировать систему зависит от их амфифильности, то есть способности одновременно обладать свойствами гидрофобного и гидрофильного вещества. Амфифильность частиц Януса можно варьировать путем изменения угла  $\alpha$  – параметра отношения полярной и неполярной областей, а также разностью контактных углов  $\Theta_A$  и  $\Theta_P$  неполярной и полярной областей частицы, адсорбированной на межфазной границе. Нулевая амфифильность соответствует  $\alpha = 0^\circ$  (или  $180^\circ$ ) и  $(\Theta_A - \Theta_P) = 0^\circ$ , тогда как самая выраженная амфифильность наблюдается, когда  $\alpha = 90^\circ$  и  $(\Theta_A - \Theta_P) = 180^\circ$ .

Вследствие своего неоднородного состава и необычных свойств частицы Януса используют в электротехнической области [74], но особую важность они представляют в качестве твердых стабилизирующих агентов для эмульсий Пикеринга, поскольку отлично адсорбируются на жидкой межфазной границе [75].

Однако частицы Януса характеризуются дороговизной и сложностью синтеза, поэтому для получения эмульсий Пикеринга в промышленных масштабах не применимы. Тем не менее, в природе встречаются объекты, представляющие собой частицы, отличающиеся наличием гидрофильных и гидрофобных участков поверхности, то есть способные играть роль стабилизаторов эмульсий. Например, таким универсальным биоразлагаемым веществом может стать целлюлоза [76].

### 1.5.2. Способы придания кинетической устойчивости

Помимо частиц, способных адсорбироваться на межфазной границе, тем самым предотвращая коалесценцию капель эмульсий, для придания дисперсным системам устойчивости в них вводят частицы, способные образовывать определенную структуру [77]. Такая структура способствует удерживанию частиц дисперсной фазы в объеме среды от седиментации. Как правило, полученные системы являются гелями.

По определению гель – это система, проявляющая свойства твердого тела при малых напряжениях и деформациях, и способная к течению при высоких напряжениях (выше предела текучести), разрушающих структуру. Твердообразное поведение выражается в том, что у гелей (как и у твердых тел) модуль упругости ( $G'$ ) не зависит от частоты деформации и существенно превышает модуль потерь ( $G''$ ). Описанное поведение демонстрируют как полимерные студни [78], так и коллоидные гели, образованные в результате взаимодействий между частицами дисперсной фазы. По этой причине с реологической точки зрения такое разделение на гели и студни является довольно условным, и часто оба типа систем называют гелями. Разделение можно объяснить различием в морфологии и природе сетки, которая придает системам твердообразные свойства. В гелях сетка представляет собой перколяционную структуру из элементов дисперсной фазы (Рисунок 1.15а), которая может быть как в виде твердых частиц, так и жидких капель [79], тогда как в студнях пространственная структура имеет полимерную природу.

Структура студня образуется, как правило, в результате незавершенного фазового распада раствора полимера, при этом фаза, обогащенная полимером, является непрерывной (Рисунок 1.15б). Вследствие высокой вязкости непрерывной фазы фазовый распад происходит не до конца, и система не распадается на два отдельных слоя. Наличие сетки из фазы, обогащенной полимером, придает системам вязкопластичность. Следует отметить, что часто гелями называют концентрированные, очень вязкие растворы полимеров, что является некорректным, так как они не имеют предела текучести, и для них не выполняется условие  $G' > G''$  и  $G' \approx const$  при низких угловых частотах [80].

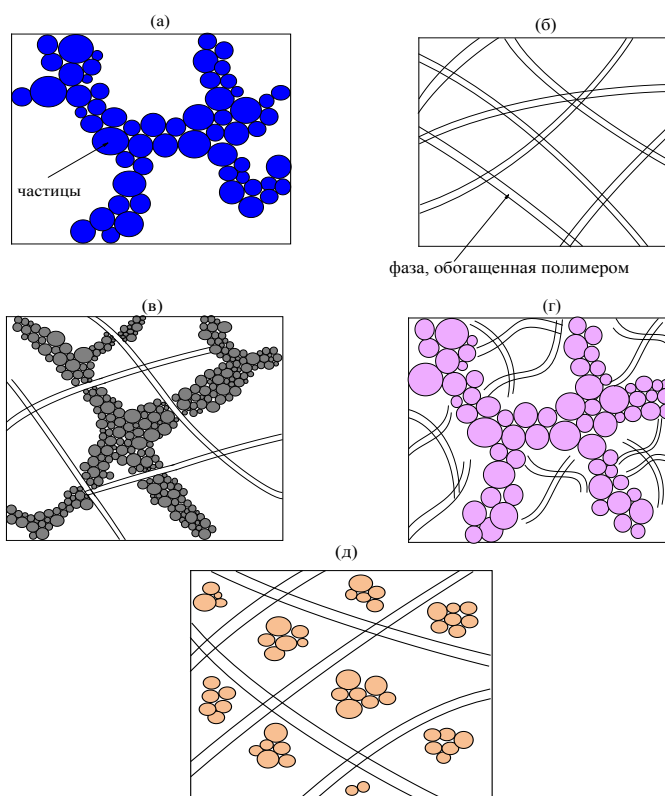


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение структуры геля, образованного твердыми коллоидными частицами (а) или в результате фазового распада полимерного раствора (б), а также содержащие твердые частицы, встраивающиеся в существующую сетку геля (в), образующие свою собственную сетку (г) или выступающие как наполнитель существующего геля (д)

### 1.5.3. Использование целлюлозы для стабилизации дисперсных систем

В общем случае дисперсные системы можно стабилизировать, создав в них определенную структуру, которая бы способствовала удержанию капель эмульсии или частиц суспензии в объеме дисперсионной среды. Частицы целлюлозы являются универсальным материалом, способным образовывать структурную сетку в объеме образца, которые к тому же могут адсорбироваться на межфазной границе, удерживая капли эмульсий от коалесценции и седиментации.

Впервые термин «целлюлоза» был введен французской академией после обнаружения волокнистого вещества во всех молодых растениях агрохимиком Пайеном в 1837-1842 гг [81]. Целлюлоза представляет собой самый распространенный полимерный материал на Земле, являясь при этом биоразлагаемой, нетоксичной, доступной и возобновляемой [82; 83; 84], что расширяет области ее применения для создания материалов на ее основе, способных к биоразложению. По своей структуре целлюлоза представляет собой линейный синдиотактический гомополимер [85]. Единицы глюкозы

собираются вместе 1-4-гликозидными связями, образуя димер, называемый целлобиоза, который и является основной единицей целлюлозы (Рисунок 1.16) [86].

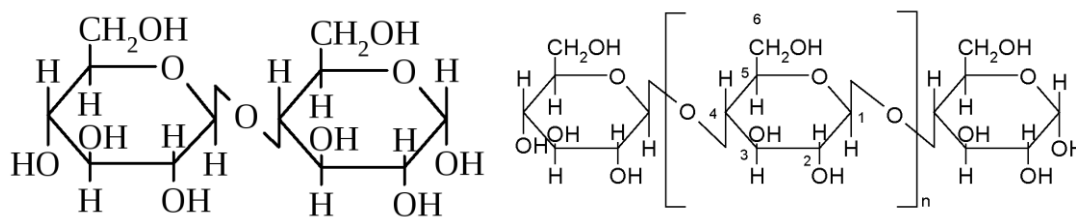


Рисунок 1.16 – Структура молекулы целлобиозы (слева) и макромолекулы целлюлозы (справа)

Существует шесть типов алломорфов целлюлозы, которые являются следствием изменения молекулярной ориентации и сети водородных связей в кристаллической области: целлюлоза I, II, III, IV, V и IV. Целлюлозы I и II, которые называют нативной и регенерированной целлюлозой, соответственно, являются наиболее распространенными алломорфными модификациями целлюлозы, представляющими интерес [87]. В частности, целлюлозу II получают мерсинезацией [88] или регенерацией [89] природной целлюлозы I, и обе целлюлозы I и II обладают различными характеристиками, в том числе механическими свойствами, гидрофильностью на границе раздела масло/вода [90] и способностью к адсорбции [91].

Одним из самых распространенных видов целлюлозы является микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), которую широко используют в косметической, пищевой и медицинской отраслях [92]. МКЦ в промышленных масштабах производят путем гидролиза хлопка и древесной целлюлозы с использованием разбавленных минеральных кислот. Что касается получения МКЦ, широко используемый процесс основан на кислотном гидролизе нативной целлюлозы. МКЦ можно производить непрерывным способом, а не периодическим, при этом используют ограниченное количество кислоты, и в результате образуются мелкие частицы. Ранби [93], который считается пионером в области гидролиза целлюлозы, в начале 1950-х годов получил устойчивые суспензии кристаллов целлюлозы коллоидного размера путем сернокислотного гидролиза древесины и хлопковой целлюлозы. Получение целлюлозы в микрокристаллической форме было впервые описано в нескольких статьях Батисты и Смита [94]. Они получили изолированные волокна МКЦ путем контролируемого кислотного гидролиза природных целлюлозных волокон до постоянной степени полимеризации. Принцип их метода заключался в пропускании разбавленной суспензии целлюлозной пульпы и воды через механический гомогенизатор, в котором в конечном итоге были получены небольшие фрагменты агломерированных микрокристаллов. МКЦ

характеризуется высокой степенью кристалличности, которая обычно находится в диапазоне от 55% до 80% [95].

Помимо МКЦ из природной целлюлозы также получают наночастицы, которые широко применяют в различных отраслях промышленности. *Наноцеллюлоза* является биоразлагаемым волокном или нанокристаллами, которые можно извлечь из целлюлозы, а поскольку целлюлоза содержит гидрофильные и гидрофобные фрагменты, то частицы на ее основе могут потенциально быть применены для получения эмульсий Пикеринга. В настоящий момент известно два основных метода получения наноцеллюлозы: физико-химический и физический (механический). Физико-химический метод получения наноцеллюлозных волокон из целлюлозной пульпы заключается в растворении целлюлозы с ее последующим формованием в волокна [96]. Однако у этого метода есть существенный недостаток – подбор целлюлозного растворителя, поскольку целлюлоза нерастворима в подавляющем большинстве известных органических растворителей. Механический метод обработки целлюлозы заключается в воздействии на нее интенсивных механических сил с целью разрыва межфибриллярных водородных связей в аморфных доменах целлюлозы с отделением микрофибрилл друг от друга [97].

Получаемую наноцеллюлозу обычно подразделяют на три категории: нанокристаллическую [98], нанофибриллярную [99] и бактериальную наноцеллюлозу [100]. Несмотря на схожесть по химическому составу, наноцеллюлозы различаются морфологией, размером частиц и кристалличностью вследствие различных методов получения. Благодаря своим превосходным и уникальным свойствам наноцеллюлоза находит широкое применение в различных областях [101; 102; 103; 104], в том числе для получения эмульсий Пикеринга [105; 106]. Наноцеллюлоза обладает амфифильными свойствами, то есть способна поворачивать свои гидрофильные или гидрофобные части в зависимости от среды, а также ее длинные фибриллы могут образовывать прочную перколяционную сетку, и поэтому наноцеллюлоза является перспективным эмульгатором для получения устойчивых эмульсий.

Немодифицированная наноцеллюлоза (без привитых поверхностных групп) стабилизирует эмульсии типа масло-в-воде, которые обычно получают путем механической обработки смеси масла и водной дисперсии наноцеллюлозы. В этой дисперсии наноцеллюлоза адсорбируется на границе раздела масло/вода и придает каплям эмульсии устойчивость к коалесценции. Способность образовывать эмульсии Пикеринга не зависит существенно от источника целлюлозы (древесины, хлопка, бактерий), потому что во всех них целлюлоза характеризуется одинаковым кристаллическим алломорфом. Для того чтобы получить устойчивую эмульсию Пикеринга, должны выполняться два

условия: размер капель эмульсии должен быть больше размера частиц стабилизатора, и поверхность частиц должна смачиваться как маслом, так и водой. При концентрации наноцеллюлозы выше 1 мас. %, нанокристаллы целлюлозы имеют тенденцию к агрегации в водной среде вследствие взаимодействий по водородным связям. При этом агрегаты наноцеллюлозы имеют высокую энергию адсорбции на границе раздела масло/вода, т.е. сила притяжения агрегатов к межфазной границе доминирует над силой отталкивания. Адсорбированные агрегаты минимизируют межфазную свободную энергию, главным образом, за счет уменьшения межфазной площади между границами раздела масло/вода, что, в свою очередь, позволяет получать устойчивые эмульсии Пикеринга, способные найти применение в областях с повышенными требованиями к экологичности, безопасности и биоразлагаемости выпускаемой продукции.

### **1.6. Заключение**

Поиск новых способов стабилизации дисперсных систем, а также стабилизирующих агентов является актуальной задачей. Для создания дисперсных систем все большее распространение получает использование твердых, в том числе, наноразмерных частиц, поскольку это позволяет не только создавать системы с повышенной устойчивостью, но и придавать им новые свойства. Наилучшие стабилизирующие качества проявляют частицы Януса, которые могут быть заменены на частицы с энергетически неоднородной поверхностью для удешевления систем. К таким частицам можно отнести частицы наноцеллюлозы. Тем не менее, нужно не только создать устойчивую дисперсную систему, но и найти ей применение. При рассмотрении возможных функций дисперсных систем следует руководствоваться актуальными задачами и вызовами, стоящими перед Россией, которые связаны с повышением эффективности использования энергии и энергетических ресурсов.

Актуальной задачей является переход к энергосберегающим биоразлагаемым технологиям, которые могут быть обеспечены соответствующей материальной базой. К таким материалам можно отнести консистентные смазки на основе биоразлагаемых компонентов, способные работать в условиях отрицательных температур, что позволяет использовать их в регионах вечной мерзлоты. Кроме того, все более актуальной становится добыча и последующая транспортировка тяжелой нефти, которая сложно осуществима и крайне энергозатратна вследствие очень высокой вязкости тяжелой нефти. Это делает разработку специальных добавок и функциональных материалов, способных снизить вязкость нефти, актуальной задачей. В то же время эмульгирование является одним из способов снижения вязкости тяжелой нефти, т.е. актуальным является получение эмульсии нефть-в-воде, для чего можно провести инверсию фаз добываемой



водно-нефтяной эмульсии, стабилизированной природными ПАВ – асфальтенами. Для этого принципиально возможно использовать наноцеллюлозу, представляющую собой биоразлагаемый, нетоксичный и возобновляемый материал, который используют как стабилизирующий агент для создания композиций, удовлетворяющих принципам "зеленой" химии. Если наноцеллюлоза вытеснит асфальтены с межфазной границы вода/нефть, то это обратит фазы водно-нефтяной эмульсии и снизит ее вязкость. Как смазки, так и эмульсии тяжелой нефти представляют собой дисперсные системы, получение и использование которых может способствовать решению частных задач, обусловленных надвигающимся энергетическим кризисом.

Поскольку кинетическая устойчивость рассматриваемых дисперсных систем (смазок и эмульсий) определяется наличием предела текучести (созданием в объеме системы определенной структуры), то реологические свойства таких дисперсных систем являются определяющими. Исследование реологических свойств дисперсных систем позволяет определить их критерии устойчивости, а также возможности переработки и последующего применения. Исходя из этого, можно сделать следующие основные выводы:

- универсальным способом достижения устойчивости дисперсных систем, в том числе грубодисперсных, является создание в них определенной пространственной структуры, придающей им свойства геля и удерживающей отдельные частицы как от агломерации, так и седиментации;
- эта структура может быть создана путем взаимодействий частиц дисперсной фазы, образующих сетку геля, или методом незавершенного фазового распада полимерного раствора, приводящего к образованию студня;
- устойчивость каплям эмульсии к коагуляции может быть придана адсорбцией частиц на межфазной границе капель с последующим их взаимодействием с образованием пространственной структуры в объеме непрерывной фазы, которая удерживает капли от всплытия или седиментации;
- частицы целлюлозы по своей природе универсальны: они способны как адсорбироваться на межфазной границе вода/масло, препятствуя коалесценции капель, так и образовывать гель в объеме образца, придавая системе устойчивость;
- реометрия является универсальным способом оценки структурных особенностей дисперсий и возможности их применения на практике.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная глава содержит описание объектов исследования, методик экспериментов и оборудования, используемого для проведения анализов.

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1. Исходные реактивы и материалы

Для получения устойчивых водонефтяных эмульсий в качестве стабилизирующего агента использовали микрофибриллярную целлюлозу Celish KY100S (Daicel FineChem, Япония), которая представляла собой 25%-ную дисперсию в воде волокон диаметром от 0.01 до нескольких микрометров и длиной 0.1–1 мм. Выбор данной целлюлозы для приготовления эмульсий обусловлен ее относительной дешевизной, малыми размерами частиц (их устойчивостью к седиментации) и производством в промышленных масштабах. Помимо целлюлозы для стабилизации эмульсий использовали додецилсульфат натрия (Sigma-Aldrich, Германия) и *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фениловый эфир полиэтиленгликоля Triton X-100 (AppliChem Panreac, Испания). В качестве дисперсной фазы использовали тяжелую нефть Ашальчинского месторождения.

Регенерированная (осажденная из раствора) целлюлоза была получена с использованием микрокристаллической целлюлозы марки Flocel 102 (Gujarat Microwax Ltd, Индия) со средним размером частиц 45 мкм, степенью полимеризации 200 и содержанием влаги не более 6%. В качестве растворителя использовали 30%-ый раствор моногидрата *N*-метилморфолин *N*-оксида (ММО, Демохем, Китай,  $T_{\text{плав}} = 75^{\circ}\text{C}$ ) в диметилсульфоксиде (ДМСО, Panreac, Испания), в котором растворяли целлюлозу при  $100^{\circ}\text{C}$  с получением 5 мас. %-ного раствора. Использование раствора ММО обусловлено желанием снизить его температуру кристаллизации и вязкость с сохранением растворяющей способности по отношению к целлюлозе. Процедура осаждения подробно описана ниже в разделе 2.1.2.

Для приготовления смазочных композиций в качестве базового масла и загустителя использовали ДОС (ООО «Купер», Россия) и микрокристаллическую целлюлозу Flocel 102, которую выбрали из-за низкой стоимости и доступности (широко применяется в фармацевтической отрасли). Для придания седиментационной устойчивости частицам целлюлозы использовали органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 20A (Southern Clay Products, США), содержащий бромид диметилдиоктодециламмония (95 мэкв/100 г глины) и имеющий средний размер частиц 6

мкм. Выбор модифицированной глины обусловлен осаждением природной монтмориллонитовой глины (Cloisite Na<sup>+</sup>, Southern Clay Products) в среде ДОС.

Для получения геля, обладающего антифрикционными свойствами, в качестве гелеобразующего агента пробовали использовать различные производные целлюлозы, а именно: ацетобутират целлюлозы (АБЦ, САВ-553-0.4, Eastman Chemical Company, США) со среднечисленной молекулярной массой  $2 \times 10^4$  г/моль и содержанием ацетильных групп 2 мас. %, бутиратных групп 47 мас. % и гидроксильных групп 4.8 мас. %); метилцеллюлозу (А4М, DOW, США) со среднечисленной молекулярной массой  $8.6 \times 10^3$  г/моль, степенью полимеризации 460, содержанием метоксильных групп 27 мас.%, гидроксипропилметилцеллюлозу (Methocel E5, DOW) с содержанием метоксильных групп не более 30 мас. %, гидроксипропоксильных групп не более 12 мас. % и среднечисленной молекулярной массой  $22 \times 10^3$  г/моль, ацетат фталат целлюлозы (Sigma Aldrich, США) с молекулярной массой  $2.534 \times 10^3$  г/моль; гидроксипропил целлюлозу (Klucel LF, Hercules, США) с молекулярной массой  $9.5 \times 10^3$  г/моль, диацетат целлюлозы (Sigma Aldrich, США) со степенью замещения 2.45 и среднечисленной молекулярной массой  $30 \times 10^3$  г/моль и триацетат целлюлозы (Sigma Aldrich, США) со степенью замещения 2.92 и молекулярной массой  $50 \times 10^3$  г/моль, карбоксиметилцеллюлозу (Sigma Aldrich, США) с молекулярной массой  $4.21 \times 10^5$  г/моль; этилцеллюлозу (марка К, Hercules, США) с содержанием этокси групп не более 50 мас. % и молекулярной массой  $59 \times 10^3$  г/моль. В роли непрерывной фазы пробовали применять различные биоразлагаемые полярные масла с низкой температурой кристаллизации: диоктилсебацинат (ООО «Купер», Россия), дибутилфталат (Merck, Германия), диизооктилфталат (Sigma Aldrich, США), диизооктиладипинат, трибутилфосфат (Sigma Aldrich, США), ацетилтрибутилцитрат (АТБЦ, Morflex Inc., США) и Nycobase 5750 (сложный эфир смеси линейных насыщенных кислот со смесью монопентаэритритола или дипентаэритритола, NYCO, Франция). Ацетобутират целлюлозы использовали в качестве загустителя. Для улучшения трибологических свойств смазок, в качестве модификаторов использовали микрокристаллический (аморфизованный) графит с размером частиц 2.5–6 мкм (Графит Сервис, Россия), гексагональный нитрид бора (БН) с размером частиц 1.5–5 мкм (ООО «Дефендер», Россия) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) с размером частиц 0.42–0.88 мкм (ООО НПП ИСМ, Россия).

### **2.1.2. Получение водонефтяных эмульсий, стабилизированных микрофибриллярной целлюлозой**

В качестве стабилизаторов эмульсий использовали водную дисперсию микрофибриллярной целлюлозы Celish KY100S и два типа поверхностно-активных

веществ, додецилсульфат натрия (ДДС) и Triton X-100. Оказалось, что использование традиционных поверхностно-активных веществ приводит к образованию нестабильных эмульсий, которые в течение дня распадаются на два отдельных слоя (Рисунок 2.1). В системе, содержащей Тритон X-100, верхний слой представлял собой тяжелую нефть с объемной долей 27%, тогда как нижним слоем была 3 об. % эмульсия типа масло-в-воде. В случае использования ДДС нижний слой представлял собой водную фазу, а верхний – 73 об. %-ную эмульсию масло-в-воде (общим объемом 41 об. %). Эмульсия нефти в среде 1%-ной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы оставалась стабильной в течение, по крайней мере, шести месяцев. Таким образом, в случае стабилизации с помощью Triton X-100 нефтяные капли не устойчивы к коалесценции, тогда как использование ДДС обеспечивает каплям устойчивость к коалесценции, но они остаются неустойчивыми к отстаиванию; только использование микрофибриллярной целлюлозы позволило получить эмульсии, устойчивые как к коалесценции, так и к седиментации/отстаиванию.

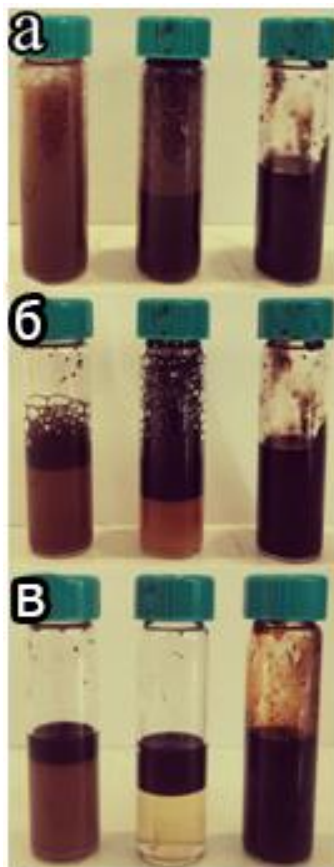


Рисунок 2.1 – Фотографии 30 об. %-ной эмульсий тяжелой нефти в водной среде, содержащей 5 мас. % Triton X-100 (слева), 5 мас. % додецилсульфата натрия (в середине), или 1 мас. % микрофибриллярной целлюлозы (справа). Фотографии были получены сразу (а), через 1 (б) или 24 часа после приготовления эмульсии (в)

Для определения оптимального содержания микрофибрилл целлюлозы в водной непрерывной фазе были приготовлены и исследованы дисперсии целлюлозы следующих

концентраций: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 10 и 20 мас. %. Дисперсии смешивали на диспергаторе ИКА Ultra-Turrax T18 со скоростью вращения ротора 12000 об/мин в течение 3 мин при 25°C. Результаты показали предпочтительность систем, содержащих 0.5-1% целлюлозы (см. раздел 3.1)

Были получены три серии эмульсий. Первую серию эмульсий получали смешением 1%-ной дисперсии целлюлозы с тяжелой нефтью с использованием диспергатора ИКА Ultra-Turrax T18 (17500 об/мин, 3 мин, 25°C) для получения систем со следующей концентрацией нефти: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 об. %. Эмульсии двух других серий содержали в качестве стабилизаторов одновременно как микрофибриллы целлюлозы, так и додецилсульфат натрия. Во второй серии содержание тяжелой нефти в среде 1%-ной дисперсии целлюлозы составляло 30 об. %, а содержание ДДС в непрерывной фазе варьировали от 0 до 5 мас. %. В третьей серии содержание целлюлозы и ДДС в водной среде составляло 1 и 5 мас. %, соответственно, а концентрацию тяжелой нефти варьировали от 10 до 80 об. %.

### **2.1.3. Получение регенерированной целлюлозы**

Осажденную целлюлозу получали двумя способами. Первый способ заключался в медленном охлаждении целлюлозного раствора со 100 до 20 °C для инициирования фазового распада с последующим двукратным разбавлением его подщелоченной водой (с водородным показателем  $\text{pH}^{\circ} = 10$ ) и перемешивании системы на диспергаторе ИКА Ultra-Turrax T18 (при скорости 24000 об/мин в течение 5 минут) (Рисунок 2.2). Второй способ заключался в добавлении к горячему целлюлозному раствору (нагретому до 100°C) 5-ти кратного избытка осадителя при интенсивном перемешивании системы на диспергаторе Ultra-Turrax T18 (24000 об/мин, 5 минут). Для осаждения целлюлозы использовали метиловый и бутиловый спирты (Химмед, Россия), а также дистиллированную воду, содержащую 0.0001 моль/л NaOH ( $\text{pH}^{\circ} = 10$ ). Использование подщелоченной воды обусловлено стабилизацией образующихся частиц целлюлозы в щелочной среде, что приводит к формированию наночастиц целлюлозы (в обычных условиях образуются микрочастицы [158]). Регенерированную целлюлозу промывали избытком осадителя для удаления остатков ММО и ДМСО на стеклянном фильтре с диаметром пор 16 мкм. После промывки регенерированную целлюлозу разбавляли осадителем для получения дисперсий определенной концентрации: 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2 и 3.2 мас. % (дисперсии, полученные в результате фазового распада при охлаждении раствора, промывали и разбавляли водой с  $\text{pH} = 10$ ).

Для получения пластичных смазок регенерированную целлюлозу промывали сначала избытком ацетона для удаления ММО и ДМСО, а затем избытком

триэтилцитрата (ТЭЦ, Merck, Германия). После этого дисперсию целлюлозы в ТЭЦ нагревали до 80°C и выдерживали в течение 6 часов для удаления остатков ацетона, а затем разбавляли ТЭЦ для получения смазок, содержащих 1, 3, 5, 7, 10 и 15 мас. % целлюлозы. Выбор регенерированной целлюлозы для производства пластичных смазок обусловлен малым размерами частиц и, соответственно, их устойчивостью к седиментации, а также их аморфизированной природой, т.е. низкой твердостью, что должно благоприятствовать снижению износа трущихся тел.



Рисунок 2.2 – Диспергирующее устройство ИКА Ultra-Turrax

#### **2.1.4. Приготовление смазочных композиций**

Смазочные композиции на основе органофицированной глины Cloisite 20A, микрокристаллической целлюлозы и ДОС были приготовлены смешением компонентов на диспергаторе Ultra-Turrax T18. Для получения композиций использовали два метода смешения: при низкой (комнатной) и высокой (200°C) температурах. В первом случае целлюлозу при 25°C вводили в базовое масло и перемешивали в течение минуты при скорости вращения ротора 17500 об/мин (примерно 8400 с<sup>-1</sup>), и затем к полученной смеси добавляли глину и перемешивали в течение 3 мин с той же скоростью, пока система не достигнет видимой однородности. Для высокотемпературного перемешивания целлюлозу вместе с глиной добавляли в ДОС, а затем оставляли при 200°C на 30 мин, после смесь перемешивали в горячем состоянии при скорости вращения ротора диспергатора 24000 об/мин (~11500 с<sup>-1</sup>) в течение 3 мин. Было приготовлено четыре серии композиций. Первая и вторая представляли собой дисперсии органофицированной глины в базовом масле с концентрацией твердых частиц 5, 9, 13, 17, 20, 23, 25, 29 и 33 мас. %; эти серии различались методом смешения (при 25 или 200 °C). В третьей (высокотемпературной) и четвертой (низкотемпературной) сериях содержание целлюлозы в вязкопластичной среде образцов составляло 5 и 25 мас. %, соответственно,

тогда как концентрацию глины варьировали от 5 до 30 мас. % с шагом 5%. Следует отметить, что невозможно было получить стабильную дисперсию микрокристаллической целлюлозы в среде ДОС без добавления в нее глины вне зависимости от используемого метода смешения.

### **2.1.5. Получение гелей на основе ацетобутирата целлюлозы**

Производное целлюлозы в количестве 5 мас. % помещали в масло и выдерживали в течение суток при 25°C. Затем при отсутствии видимого эффекта набухания частиц или их растворения систему нагревали до 100°C и выдерживали в течение 3 часов, затем при отсутствии изменений нагревали до 200°C и выдерживали еще 3 часа. В большинстве случаев не было ни заметного набухания частиц производных целлюлозы, ни их растворения, за исключением смеси АБЦ с АТБЦ или трибутилфосфатом. АБЦ растворялся в обоих указанных растворителях при высокой температуре, однако при охлаждении до 25°C раствор в АТБЦ претерпевал фазовый распад, а раствор в трибутилфосфате оставался стабильным. Исходя из этого, для получения гелей и смазок на их основе использовали смесь АБЦ и АТБЦ.

Для получения смазочных композиций были приготовлены две серии смесей. Первую серию готовили введением ацетобутирата целлюлозы концентрацией 3, 5, 7, 10, 12 и 15 мас. % в АТБЦ при нагревании до 100°C с перемешиванием на магнитной мешалке. В процессе растворения при 100°C смесь становилась однородным и прозрачным раствором, который при охлаждении до комнатной температуры превращался в студень – система становилась густой и слегка мутноватой. Вторая серия смесей была приготовлена введением твердых частиц (графита, нитрида бора или политэтрефторэтилена) в готовый 10%-ный студень АБЦ в АТБЦ при 25°C и перемешиванием на диспергаторе типа ротор-статор ИКА Ultra-Turrax T18 со скоростью перемешивания 24000 об/мин в течение 5 мин. Концентрацию твердых частиц варьировали от 10 до 30 мас. % с шагом 10%.

## **2.2. Методы исследования**

### **2.2.1. Просвечивающая оптическая микроскопия**

Морфологию композиций исследовали по микрофотографиям, полученным при помощи просвечивающей оптической микроскопии. Для получения микрофотографий смесей, описанных в предыдущем разделе, использовали объектив с увеличением в 3.5, 4 и 10 раз и цифровую камеру с сенсором Sony IMX226 (1/1.7 дюйма, 12 мегапикселей). Обработку фотографий производили с помощью программы ImageJ.

### 2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия<sup>1</sup>

Для исследования поверхности износа использовали сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) Hitachi TM-3030Plus (Япония) и Phenom XL G2 (Thermo Scientific, Нидерланды). Также на приборе Hitachi TM-3030Plus выполняли энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС) поверхности образца. Перед исследованием поверхность образца покрывали тонким слоем (5–10 нм) золота на напылителе 108 auto sputter (Cressington Scientific Instruments, Великобритания).

### 2.2.3. Атомно-силовая микроскопия<sup>2</sup>

Изображение частиц наноцеллюлозы в ее 3.2%-ной дисперсии получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Bio (NT-MDT, Россия) с помощью кремниевого зонда с радиусом острия менее 10 нм в полуконтактном режиме.

### 2.2.3. Динамическое рассеяние света

Распределение частиц по размерам в 0.1%-ных дисперсиях оценивали при 25°C методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с использованием лазера с длиной волны 632.8 нм и углом детектирования 173° или 13°, а также на данном приборе определяли дзета-потенциал дисперсий регенерированной целлюлозы методом электрофореза. Частицы целлюлозы исследовали в воде или соответствующих спиртах, использованных для осаждения, а анализ размера частиц глины выполняли в среде ДОС.

### 2.2.4. Рентгеноструктурный анализ<sup>3</sup>

Дифрактограммы дисперсий, а также структура высушенных образцов регенерированной целлюлозы были получены с использованием рентгеновского дифрактометра Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония), снабженного вращающимся медным анодом и горизонтально расположенным гониометром. Дифрактограммы образцов регистрировали в диапазоне углов 2.5–70 по 2 $\Theta$  с шагом 0.04° и скоростью записи 4°/мин.

### 2.2.5. Исследование противоизносных свойств<sup>4</sup>

Противоизносную активность пластичных смазок определяли при помощи четырехшариковой машины трения ЧМТ-1 (Нефтехиммашсистемы, Россия) (Рисунок 2.3) при 25°C по ГОСТ 9490-75. Диаметр пятна износа был измерен после испытаний на трение стальных шаров диаметром 12.7 мм (шероховатость поверхности  $R_a^{\circ=90}$  нм) при

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Д. С. Бахтину (ИНХС РАН) за получение СЭМ-изображений поверхностей износа, а так же выполнение энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

<sup>2</sup> Автор благодарит к.ф.-м.н. С. П. Молчанова (ИНХС РАН) за получение АСМ-изображения.

<sup>3</sup> Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. И. С. Левину (ИНХС РАН) за регистрацию дифрактограмм

<sup>4</sup> Автор выражает благодарность Ю. М. Ярмуш (ИНХС РАН) за помощь в определении противоизносных свойств



скорости вращения 1460 об/мин (примерно 0.49 м/с) и нагрузке 20 кгс (контактное давление 1190 МПа) в течение 1 ч. Для оценки противозадирных свойств (точки сварного шва) испытание проводили при нагрузке 40, 60 и 80 кгс (1500, 1720 и 1890 МПа, соответственно). Суть метода заключалась в следующем: три стальных шара помещали в чашу и смазывали исследуемой смазочной композицией, а четвертый шар помещали сверху в зазор между шарами. Этот шар вращался относительно трех шаров с заданной скоростью, причем нагрузку увеличивали с определенным шагом, пока вращающийся шар не приваривался к трем неподвижным шарам.



Рисунок 2.3 – Четырехшариковая машина трения ЧМТ-1

### 2.2.6. Исследование трибологических характеристик

Коэффициенты трения и износа были определены на трибометре CETR-UMT (Bruker, США) (Рисунок 2.4) с использованием пары трения шар-диск, где шар описывает круг диаметром 35–55 мм на поверхности диска, который смазан исследуемым образцом. Тестируемый слой смазки составлял в толщину 1 мм. При этом шар (сталь 440С, диаметр 6.35 мм,  $R_a = 60$  нм) перемещался с линейной скоростью 0.15 м/с под нагрузкой 100 Н (контактное давление 2850 МПа) по стальной поверхности ( $R_a = 250–300$  нм) в течение 20 мин. Этого времени было достаточно для выхода на установившийся режим трения, тогда как большую продолжительность испытания (60 мин) не применяли, так как она приводила к большему износу поверхности шара, большей площади контакта и, следовательно, к увеличению контактного давления и изменению условий эксперимента.

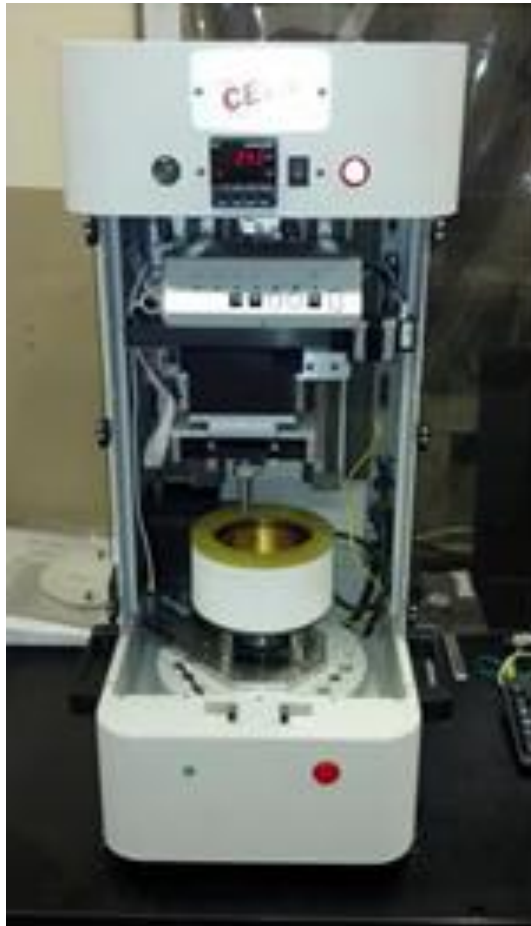


Рисунок 2.4 – Трибометр SETR-UMT с узлом трения шар-диск

Коэффициенты трения ( $f$ ) и износа ( $k$ ) рассчитывали по формулам (2.1) и (2.2), соответственно:

$$f = \frac{\sqrt{F_x^2 + F_y^2}}{F_z} \quad (2.1)$$

$$k = \frac{3Hm}{F_z vt \rho} \quad (2.2)$$

где  $F_x$ ,  $F_y$ ,  $F_z$  – средние латеральная, тангенциальная и нормальная силы, соответственно,  $\rho$  и  $H$  – плотность и твердость стали по Бринеллю,  $v$  – линейная скорость стального шара,  $m$  – снижение массы стальной пластины в результате износа и  $t$  – продолжительность испытания.

### 2.2.7. Реологические исследования

Реологические исследования проводили на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, USA), который представлен на рисунке 2.5.

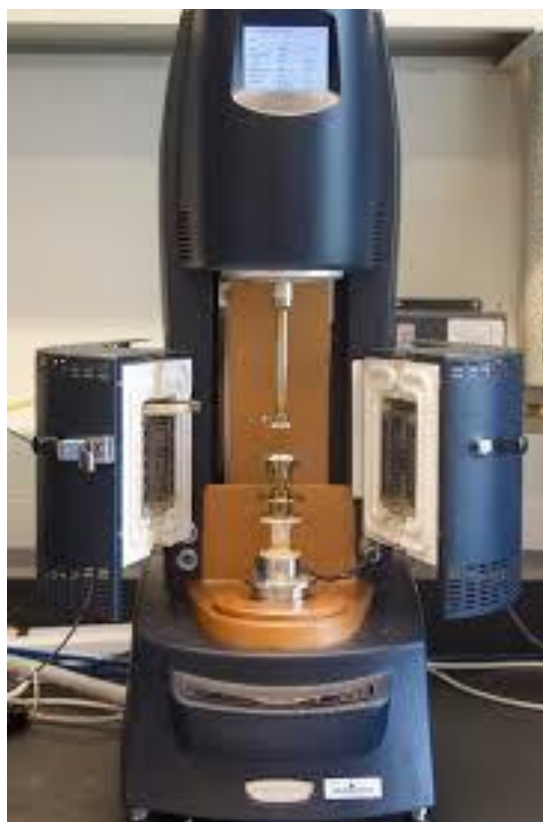


Рисунок 2.5 – Ротационный реометр DHR-2

Для получения кривых течения жидких образцов использовали измерительный узел конус-плоскость с диаметром конуса 40 мм, углом между образующей конуса и плоскостью  $2^\circ$  и величиной усечения конуса 53 мкм. Для снятия кривых течения высоковязких образцов использовали измерительный узел конус-плоскость с диаметром конуса 25 мм, углом между образующей конуса и плоскостью  $2^\circ$  и величиной усечения конуса 51 мкм. Для получения кривых течения жестких вязкопластичных образцов применяли измерительный узел плоскость-плоскость с диаметром пластин 8 мм и расстоянием между ними 500 мкм (Рисунок 2.6).

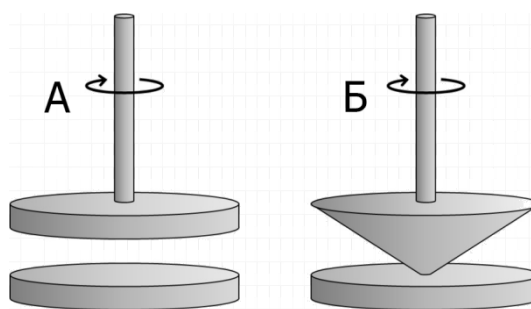


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение измерительных узлов плоскость-плоскость (а) и конус-плоскость (б)

Реологические исследования эмульсионных систем и смазочных композиций на основе МКЦ и АТБЦ проводили при  $25^\circ\text{C}$ , а реологические свойства смазок на основе РЦ в ТЭЦ получали как при  $25^\circ\text{C}$ , так и при охлаждении от  $25^\circ\text{C}$  до  $-80^\circ\text{C}$  при скорости

сдвига  $0.01 \text{ c}^{-1}$  и скоростью изменения температуры  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Измерение реологических характеристик при  $25^\circ\text{C}$  выполняли в трех режимах: (1) получение кривых течения при ступенчатом увеличении скорости сдвига от  $10^{-4}$  до  $3000 \text{ c}^{-1}$ ; (2) регистрация частотных зависимостей модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  при амплитуде деформации  $\gamma = 0.1\%$  и ступенчатом повышении угловой частоты  $\omega$  от  $0.0628$  до  $628 \text{ рад}\cdot\text{c}^{-1}$ ; (3) исследование линейной вязкоупругости при постоянной амплитуде деформации  $0.1\%$  и при изменении угловой частоты от  $0.0628$  до  $628 \text{ c}^{-1}$ .

### ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ\*

Среди эмульсий особое положение занимают эмульсии Пикеринга, характеризующиеся повышенной устойчивостью по сравнению с обычными эмульсиями, стабилизированными низкомолекулярными ПАВ. В качестве стабилизирующей добавки для эмульсий Пикеринга может использоваться наноцеллюлоза, которая, адсорбируясь на межфазной границе масло/вода, способна образовывать прямые эмульсии. Такое свойство наноцеллюлозы обуславливает возможную область назначения получаемых на ее основе эмульсий Пикеринга.

В настоящее время истощение запасов легкой нефти приводит к разработке месторождений тяжелой нефти, которая, в свою очередь, характеризуется высокой вязкостью, что обуславливает повышение расходов на ее транспортировку. Для снижения вязкости тяжелых нефтей их эмульгируют в водной среде с образованием прямых эмульсий, в том числе с использованием нефтей отечественного происхождения (см., например [107; 108; 109]). Однако эмульсии нефти, полученные с добавлением традиционных ПАВ, часто проявляют неустойчивость во времени. В то же время эмульсии масло/вода, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой, частицы которой, адсорбируясь на межфазной границе, предотвращают коалесценцию капель, характеризуются повышенной устойчивостью. Исходя из этого, можно полагать, что использование микрофибриллярной целлюлозы для эмульгирования тяжелой нефти может быть перспективным методом снижения ее вязкости, однако данный метод стабилизации до сих пор не был применен к эмульсиям тяжелой нефти. В данной главе будет рассмотрено реологическое поведение водных дисперсий микрофибриллярной целлюлозы, а также эмульсий тяжелой нефти в воде, стабилизированных ее дисперсиями, с целью оценить эффективность эмульгирования с точки зрения снижения энергозатрат на транспортировку тяжелой нефти.

---

\* Результаты, приведенные в данной главе, опубликованы в следующей статье: Gorbacheva S.N., Pyin S.O. Morphology and rheology of heavy crude oil/water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 38. – N 8. – pp. 6527-6540. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02797>

### 3.1. Реология дисперсий микрофибриллярной целлюлозы

Поскольку реологические свойства дисперсий могут сильно зависеть от размера и формы частиц, рассмотрим реологические свойства водных дисперсий микрофибриллярной целлюлозы, которую также часто называют нанофибриллярной. Дисперсии микрофибриллярной целлюлозы представляют собой неньютоновские жидкости: с повышением скорости сдвига их вязкость снижается (Рисунок 3.1а). Все кривые течения имеют качественно схожий вид и характеризуются тангенсом угла наклона приблизительно равным -1. Это означает, что вне зависимости от скорости сдвига все образцы текут при примерно постоянном напряжении, т.е. проявляют вязкопластичность (имеют предел текучести [110]). Такое поведение типично для суспензий микрофибриллярной целлюлозы и связано с образованием физически запутанной фибриллярной сети [111]. При перестроении кривых течения в координатах “вязкость от напряжения сдвига” все кривые течения образцов с концентрацией целлюлозы выше 3% представляют собой практически вертикальные линии (Рисунок 3.1б). Эти образцы не способны течь при высоких напряжениях сдвига (превышающих предел текучести, т. е. даже при разрушенной структуре микрофибрилл), а вместо этого разрушаются и теряют целостность, тем самым напоминая мокрый песок. Отсутствие течения при высоких напряжениях сдвига – важная особенность дисперсий наноцеллюлозы, которая упускается из виду во многих существующих исследованиях, поскольку они обычно рассматривают только зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига.

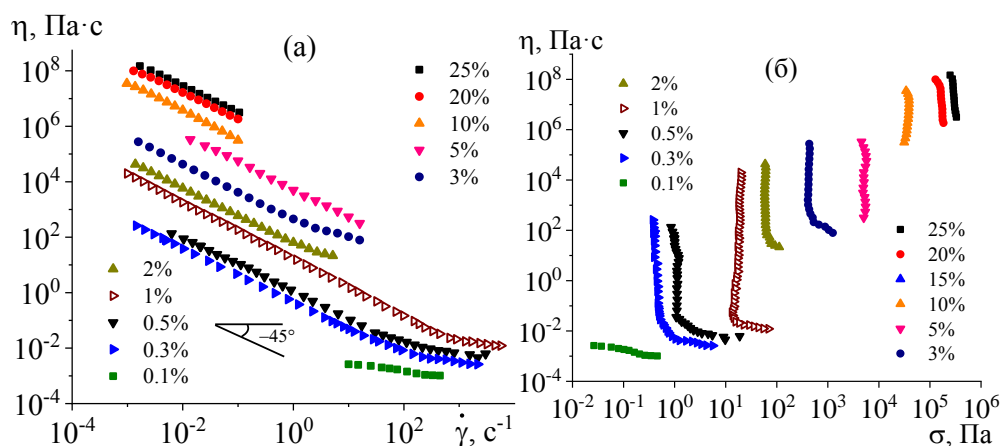


Рисунок 3.1 – Зависимость эффективной вязкости от скорости (а) и напряжения сдвига (б) для водных дисперсий микрофибриллярной целлюлозы при 25°C

В то же время, кривые течения умеренно концентрированных дисперсий имеют тенденцию выхода на плато постоянной вязкости в области высоких сдвиговых напряжений. Для 2 и 3%-ных дисперсий область относительного постоянства вязкости

занимает незначительный интервал напряжений сдвига, в то время как при более высоких напряжениях происходит разрушение образцов. Для менее концентрированных дисперсий целлюлозы течение возможно при более высоких скоростях сдвига и напряжениях. Более того, при уменьшении концентрации целлюлозы до 0.1% предел текучести исчезает.

При высоких скоростях сдвига возможен переход от течения образца к его пристенному скольжению или послойному течению [112; 113; 114]. Общим реологическим методом идентификации перехода от течения к пристенному скольжению или послойному течению является варьирование соотношения объема образца к его поверхности при исследовании его реологических свойств. Кривые течения не должны зависеть от геометрии потока, в частности, от формы и размера измерительного узла, например, от зазора между параллельными пластинами с неподвижными и вращающимися плоскостями. Согласно теории крутящий момент  $M$  при использовании пары пластин для измерения вязкости выражается следующим образом [115; 116]:

$$Mh = \frac{\pi R^4 \Omega \eta}{2}, \quad (3.1)$$

где  $R$ ,  $h$  и  $\Omega$  обозначают радиус пластин, расстояние между ними и скорость вращения одной из пластин, соответственно. Если неподвижный (нетекучий) слой в образце отсутствует, произведение  $Mh$  должно быть единой функцией от  $\Omega$  для всех значений  $h$  [110]. Согласно экспериментальным данным (Рисунок 3.2) это произведение не зависит от величины зазора между пластинами, т.е. дисперсии целлюлозы текут однородно. Однако следует отметить, что пристенное скольжение, как правило, более выражено, когда зазор между пластинами небольшой. Более того, постепенно уменьшая размер зазора до значения, близкого к нулю, можно рассчитать существующую скорость пристенного скольжения и найти корректную вязкость образца, введя соответствующие поправки на его скольжение [117; 118; 119]. К сожалению, в нашем случае невозможно провести испытания при меньших значениях величины зазора, так как он должен быть заметно больше размера частиц дисперсной фазы, а длина микрофибрилл целлюлозы составляет несколько сотен микрометров (Рисунок 3.3, верхний).

Наличие предела текучести (даже при относительно низкой концентрации целлюлозы – около 0.3%) приводит к тому, что все рассматриваемые системы являются концентрированными. Дисперсии микрофибриллярной целлюлозы по своей природе представляют собой коллоидные суспензии, состоящие из анизотропных частиц, которые способны образовывать агрегаты даже при маленькой концентрации [120]. Наличие агрегатов, а также фибриллярная (т.е. кристаллическая) структура целлюлозы подтверждается микрофотографией, полученной при использовании скрещенных

поляроидов (Рисунок 3.3, нижний). Увеличение концентрации целлюлозы приводит к росту как предела текучести, так и эффективной вязкости, что является результатом увеличения концентрации микрофибрилл, которые, связываясь вместе, образуют структурную перколяционную сетку [121].

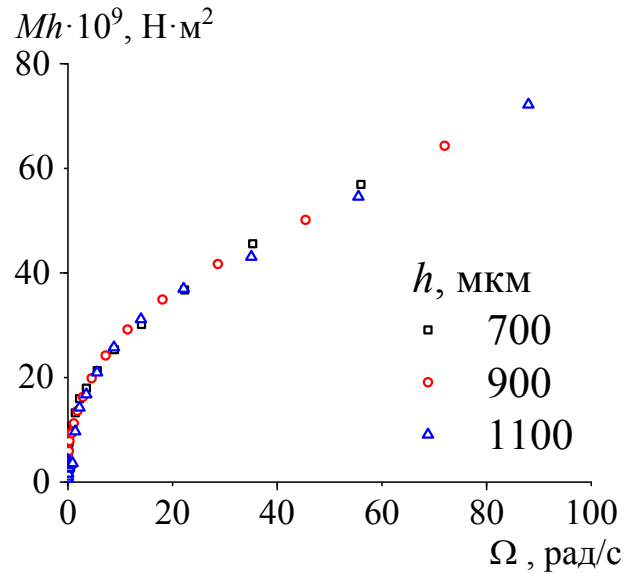


Рисунок 3.2 – Зависимость произведения крутящего момента на зазор между параллельными пластинами от скорости вращения ротора реометра для 1%-ной водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы, испытанной при разных величинах зазора между параллельными пластинами при 25°C

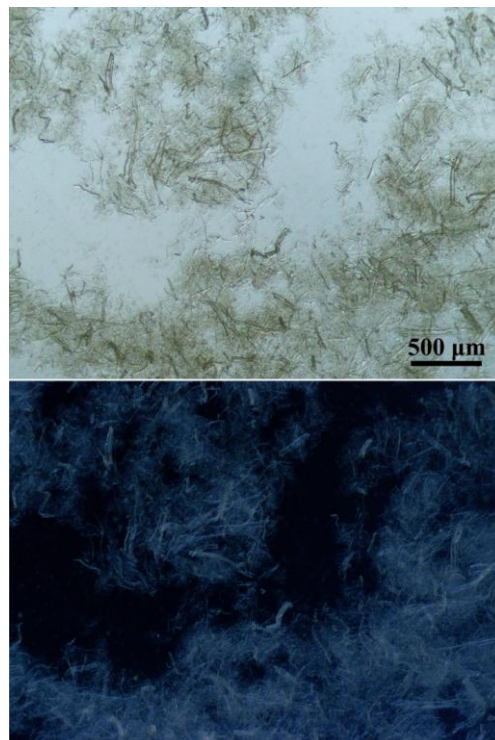


Рисунок 3.3 – Микрофотографии 1 мас. %-ой водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы, полученной с (снизу) и без скрещенных поляроидов (сверху)



Дисперсии анизометрических частиц имеют предел текучести, когда их концентрация близка к плотности беспорядочной рыхлой упаковки [122]. В свою очередь, плотность упаковки  $\phi$  зависит от анизометричности частиц, т.е. от отношения их длины к диаметру  $r$ :

$$\phi = \alpha/r, \quad (3.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, равный 3.2 или 5.4, для расчета случайной рыхлой или плотной упаковок частиц соответственно [123]. В нашем случае случайная рыхлая упаковка целлюлозных микрофибрилл составляет примерно 0.3 мас. % (0.2 об. %), что соответствует очень высокой анизометричности частиц с  $r = 1600$ . Очевидно, это неверная оценка: судя по фотографии микрофибрилл целлюлозы (Рисунок 3.3), их анизометричность намного меньше –  $r$  равно около 12–60.

Максимальное содержание микрофибриллярной целлюлозы в водной среде составляет порядка 25 мас. % (18.2 об. %), что соответствует  $r = 30$  согласно уравнению (3.2). Таким образом, микрофибриллы целлюлозы склонны к сильным взаимодействиям между частицами, что приводит к значительному (50-кратному) снижению их эффективной плотности случайной упаковки. Вероятно, сильные взаимодействия заставляют отдельные частицы, слипшиеся вместе, вести себя как одна, но более длинная (и/или разветвленная) частица. Это, в свою очередь, приводит к вязкопластичности даже относительно низкоконтрированных дисперсий, даже в случае низкой анизометричности исходных частиц целлюлозы.

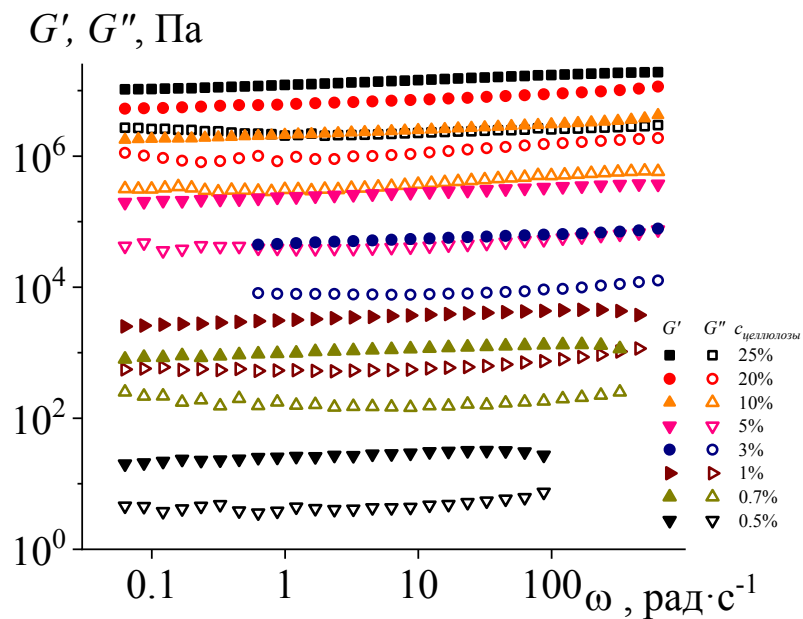


Рисунок 3.4 – Частотные зависимости модулей упругости (затемненные символы) и потерь (полные символы) для водных дисперсий микрофибриллярной целлюлозы при 25°C

Чтобы оценить влияние концентрации целлюлозы на вязкоупругие свойства полученных водных дисперсий, рассмотрим частотные зависимости линейных модулей упругости и потерь (Рисунок 3.4). Эти данные получены в области линейной вязкоупругости систем путем их деформации с постоянной малой амплитудой деформации (не разрушающей их структуру) и варьированием угловой частоты. Модуль упругости превышает модуль потерь, а также практически не зависит от угловой частоты на всем диапазоне частот, что свидетельствует о гелеобразном поведении дисперсий даже при низких концентрациях целлюлозы [124]. Аналогичное гелеобразное поведение было продемонстрировано ранее для дисперсий как обычной целлюлозы [125], так и микрофибриллярной [126].

По мере увеличения концентрации микрофибрилл модуль упругости растет, а его концентрационная зависимость линейризуется в логарифмических координатах (Рисунок 3.5). Концентрационная зависимость предела текучести линейризуется в аналогичных координатах и имеет почти такой же тангенс угла наклона ( $3.0 \pm 0.1$ ), что и зависимость модуля упругости ( $2.9 \pm 0.1$ ). Обе концентрационные зависимости для дисперсий микрофибриллярной целлюлозы обычно описываются следующими степенными законами:  $G' \sim \phi^3$  и  $\sigma_Y \sim \phi^3$  [127; 128; 129; 130]; таким образом, водные дисперсии исследуемой микрофибриллярной целлюлозы вполне обычны.

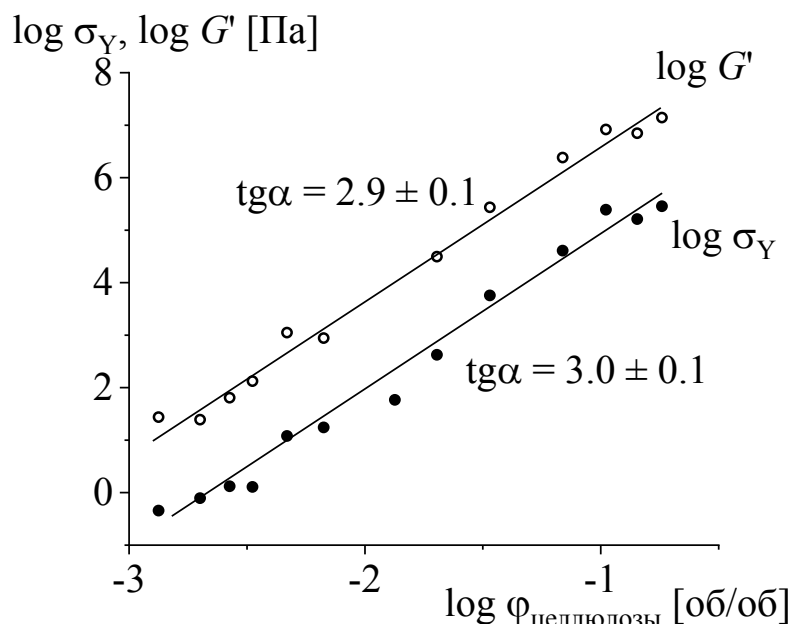


Рисунок 3.5 – Концентрационные зависимости модуля упругости (при  $\omega = 6.28 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и предела текучести водных дисперсий микрофибриллярной целлюлозы

Можно ожидать, что вязкость дисперсий будет определяться вязкостью сплошной среды (наряду с вязкостью дисперсной фазы и эластичностью поверхности раздела в случае материалов эмульсионного типа) [30; 131].

Таким образом, для приготовления текучих функциональных материалов при необходимости их последующей транспортировки следует использовать дисперсии целлюлозы, способные течь при высоких напряжениях сдвига, т.е. содержащие не более 1% микрофибриллярной целлюлозы.

### 3.2. Эмульсии, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой

Поскольку вязкость непрерывной среды будет в значительной мере определять вязкость эмульсий, для приготовления последних с целью их последующей транспортировки следует взять дисперсии микрофибриллярной целлюлозы, способные к течению при высоких скоростях и напряжениях сдвига, т.е. содержащие не более 1% микрофибрилл (см. раздел 3.1).

При эмульгировании 30 об. % тяжелой нефти в водной среде, содержащей 0.5, 0.7 или 1 % целлюлозы, оказалось, что только последние две концентрации позволяют получить устойчивые эмульсии, тогда как меньшая концентрация целлюлозы приводит к получению системы, склонной к отстаиванию (возможно, из-за недостаточно высокого предела текучести данной дисперсии). Для дальнейшего приготовления эмульсий в качестве дисперсионной среды было решено использовать 1%-ную дисперсию целлюлозы.

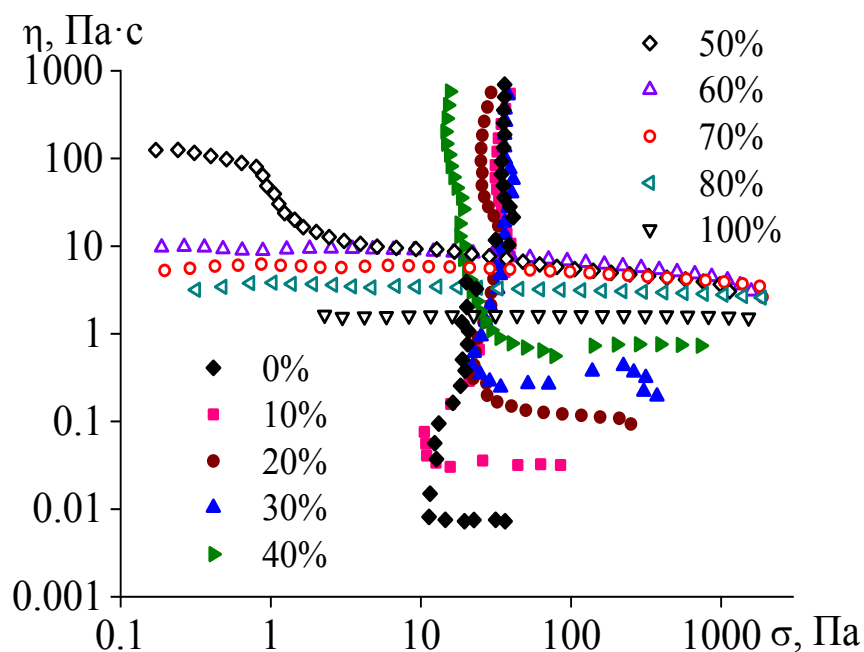


Рисунок 3.6 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для эмульсий, стабилизированных 1%-ной водной дисперсией микрофибриллярной целлюлозы.

Содержание нефти указано в легенде;  $T = 25^\circ\text{C}$

Тяжелая нефть является ньютоновской жидкостью с вязкостью равной 1.6 Па·с при 25°C. Введение тяжелой нефти в количестве, не превышающем 40 об. %, в 1%-ную

водную дисперсию целлюлозы позволяет получать устойчивые эмульсии типа масло-в-воде, кривые течения которых качественно схожи с кривой течения дисперсионной среды, т.е. дисперсии целлюлозы: при низких напряжениях системы не способны к течению, тогда как при высоких, превышающих предел текучести, текут с постоянной вязкостью, не зависящей от напряжения сдвига (Рисунок 3.6). Увеличение концентрации капель дисперсной фазы в эмульсионных системах приводит к повышению величины эффективной вязкости при высоких напряжениях сдвига и к небольшому снижению предела текучести. Рост вязкости обусловлен увеличением общего объема дисперсной фазы, которая в случае данных прямых эмульсий включает не только волокна целлюлозы, но и капли нефти (Рисунок 3.7а). Капли нефти при этом довольно велики, расположены отдельно друг от друга, а также характеризуются широким диапазоном размеров 10-100 мкм. Тем не менее, наличие предела текучести придает эмульсиям седиментационную устойчивость: системы не демонстрировали признаков разделения на два отдельных слоя, по крайней мере, в течение трех месяцев. При этом во всех случаях вязкость эмульсий при высоких напряжениях сдвига меньше вязкости эмульгированной тяжелой нефти.

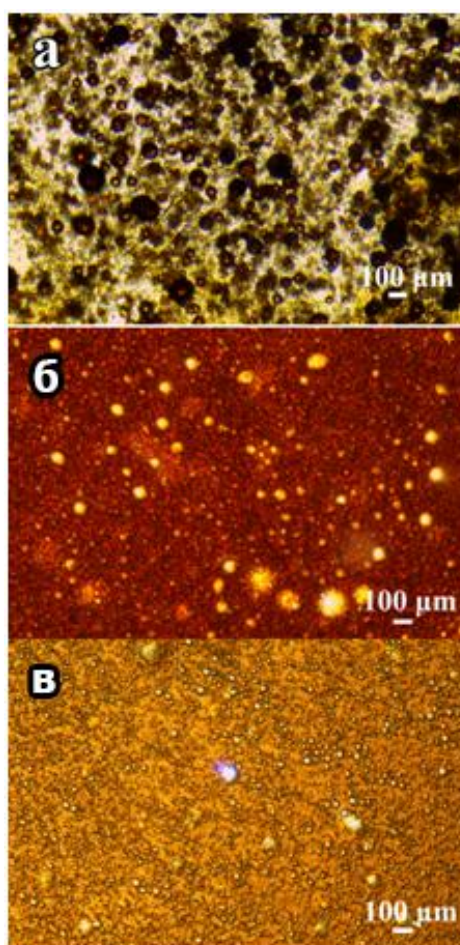


Рисунок 3.7 – Микрофотографии 20 (а), 50 (б) и 80 (в) %-ной эмульсии тяжелой нефти в 1%-ной водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы

Ситуация изменяется при эмульгировании 50 об. % нефти: полученная эмульсия не проявляет выраженного вязкопластичного поведения и течет в широкой области напряжений сдвига (Рисунок 3.6). При данной концентрации нефти происходит инверсия фаз [132] с переходом от эмульсий нефть-в-воде к эмульсиям вода-в-нефти. Это подтверждается сменой окраски капель с темно-коричневой на более светлую и потемнением непрерывной фазы; капли водной фазы при этом имеют размеры от 5 до 80 мкм (Рисунок 3.7б). В области низких сдвиговых напряжений у эмульсии наблюдается относительно высокая и почти постоянная вязкость, которая резко снижается при напряжении около 1 Па. Такое поведение (наличие небольшого предела текучести), вероятно, обусловлено большой концентрацией водных капель, образующих коагуляционную структуру, благодаря которой эмульсия демонстрирует седиментационную устойчивость. При дальнейшем повышении сдвиговых напряжений вязкость образца слабо снижается, возможно, из-за удлинения капель эмульсии [133; 134], но остается выше вязкости тяжелой нефти.

При концентрации тяжелой нефти 60 и более об. % в системе наблюдается полная потеря предела текучести. Вязкость таких систем уменьшается с повышением содержания тяжелой нефти, но все же остается больше вязкости последней. При небольших сдвиговых напряжениях эти эмульсии проявляют ньютоновское поведение, однако при повышении напряжения их вязкость становится зависимой от условий деформирования, что может быть связано с удлинением крупных капель дисперсной фазы [135; 136]. С повышением концентрации нефти размер дисперсных капель снижается до уровня 3-35 мкм (Рисунок 3.7в), что приводит к ослаблению неньютоновского поведения эмульсии в области высоких напряжений сдвига [42]. При этом капли равномерно распределены в объеме среды и не образуют агрегатов, которые могли бы придать системе вязкопластичность [47].

Увеличение концентрации дисперсной фазы (нефти или водной дисперсии целлюлозы в зависимости от рассматриваемой концентрационной области) в системе приводит к росту эффективной вязкости, как для прямых эмульсий, так и для обратных (Рисунок 3.8а). При этом концентрационная зависимость вязкости лианеризуется в полулогарифмических координатах и состоит из двух пересекающихся прямых линий. Первая, непрерывно растущая до концентрации тяжелой нефти 50 об. %, соответствует эмульсионным системам нефть-в-воде, при этом, поскольку тангенс угла наклона данной прямой значительно превышает 1.0 и равен 5.0, данные эмульсии являются концентрированными. Концентрированные эмульсии характеризуются наличием трехмерной перколяционной сетки, которая образована целлюлозными

микрофибриллами. Микрофибриллы целлюлозы стабилизируют эмульсию нефти из чего можно заключить, что они адсорбируются на межфазной границе нефть/вода. Кроме того, поскольку длина микрофибрилл может достигать 1 мм, то одна микрофибрилла может адсорбироваться на двух разных каплях, связывая их между собой. Иными словами, капли нефти могут встраиваться в перколяционную структуру микрофибрилл, изменяя ее свойства. В нашем случае это приводит к небольшому снижению предела текучести (см. рисунок 3.6). При этом при высоких напряжениях (при которых измеряли эффективную вязкость для построения рисунка 3.8) данная перколяционная структура разрушается с образованием отдельных целлюлозных агрегатов и капель нефти. Можно ожидать, что вязкость системы определяется эффективными размерами отдельных элементов дисперсной фазы (капель и микрофибрилл), которые могут оставаться связанными между собой вследствие адсорбции целлюлозы на межфазной границе нефть/вода. Это приводит к увеличению эффективного размера элементов дисперсной фазы и повышению эффективной вязкости. Схожее повышение вязкости наблюдается в других системах, например, в наполненных полимерах из-за одновременной адсорбции макромолекул на поверхности нескольких частиц наполнителя [129].

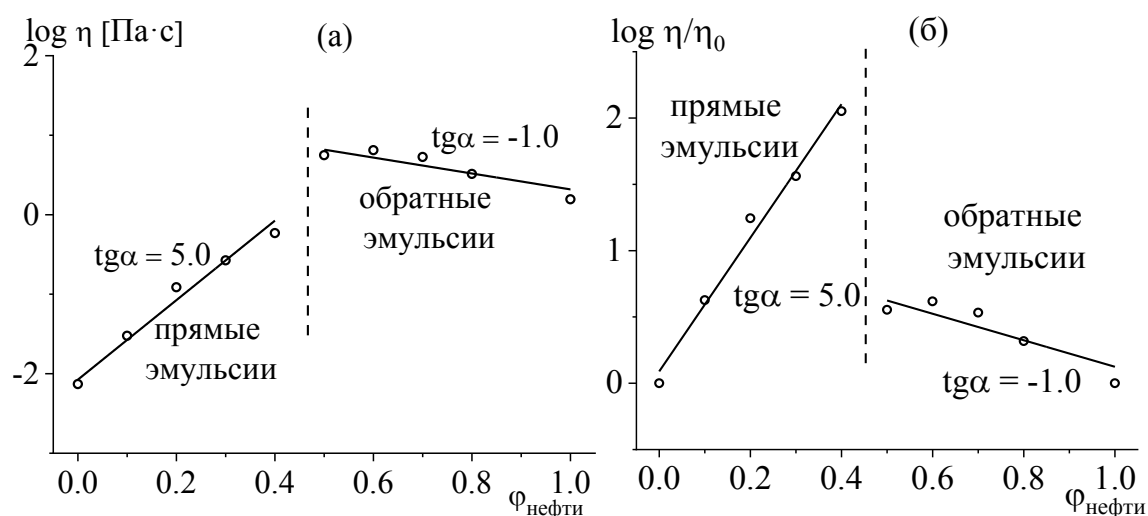


Рисунок 3.8 – Концентрационные зависимости эффективной (а) и относительной вязкости (б) при напряжении сдвига 100 Па для воднонефтяных эмульсий. Вязкость среды для расчета относительной вязкости эмульсий брали равной эффективной вязкости или тяжелой нефти (в случае  $\varphi_{\text{нефти}} \geq 0.5$ ) или 1%-ной водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы ( $\varphi_{\text{нефти}} < 0.5$ )

При достижении концентрации тяжелой нефти 50 об. % происходит инверсия фаз: нефть становится непрерывной фазой и вязкость рассматриваемых систем начинает уменьшаться с увеличением концентрации нефти [137]. При этом тангенс угла наклона концентрационной зависимости вязкости равен 1.0, что характеризует данные эмульсии

вода-в-нефти как разбавленные. Иными словами, ни капли воды, ни микрофибриллярная целлюлоза (которая, по всей видимости, не переходит из водной среды в нефтяную) не образуют перколяционную структуру в объеме непрерывной фазы.

Аналогичная картина наблюдается и для концентрационной зависимости относительной вязкости эмульсий (Рисунок 3.8б): зависимость распадается на два линейных участка, характеризующих прямые и обратные эмульсии, а тангенсы углов наклона прямых линий остаются теми же – 1.0 и 5.0 для разбавленных обратных и концентрированных прямых эмульсий, соответственно. При этом относительная вязкость разбавленных эмульсий оказывается существенно ниже вязкости концентрированных, как того и можно было бы ожидать, исходя из общих соображений.

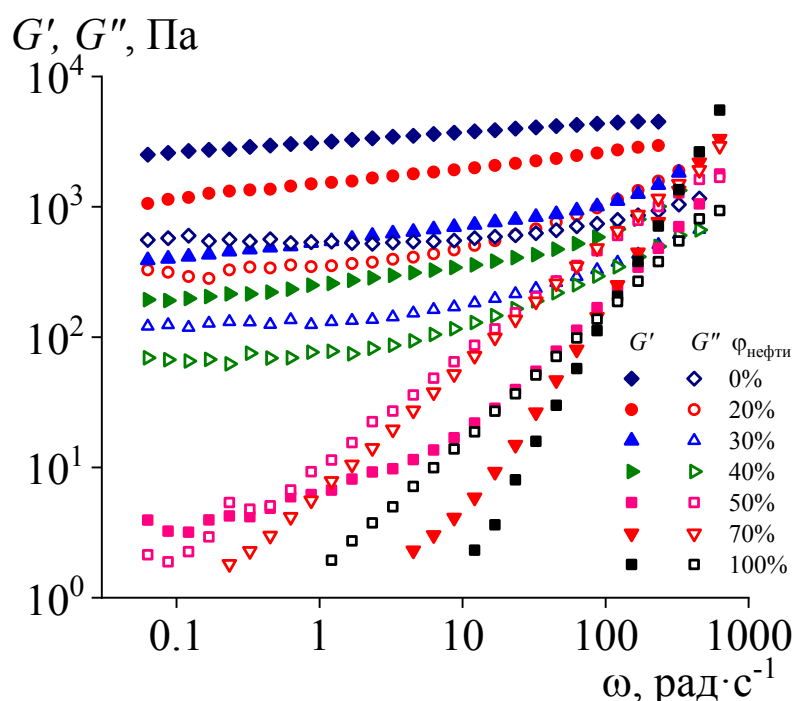


Рисунок 3.9 – Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь водонефтяных эмульсий при 25°C

Если рассмотреть частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для прямых эмульсий (Рисунок 3.9), то можно отметить, что введение тяжелой нефти до 40 об. % не приводит к качественному изменению вязкоупругих свойств, характерных для непрерывной фазы: образцы сохраняют гелеобразное поведение ( $G' > G''$ ,  $G' \approx const$ ). Тем не менее, модуль упругости при добавлении нефти снижается (так же как и предел текучести), что, вероятно, обусловлено встраиванием менее жестких капель нефти в перколяционную структуру целлюлозных микрофибрилл. При введении концентраций нефти, обуславливающих инверсию фаз и приводящих к образованию обратных эмульсий, системы, как и сама тяжелая нефть, проявляют схожие вязкоупругие свойства. Вязкоупругость тяжелых нефтей возникает вследствие наличия в их составе высокой

концентрации асфальтенов, тогда как эмульгирование воды в нефти приводит к незначительному повышению вязкоупругости образовавшихся эмульсий благодаря тому, что при деформации капли пытаются сохранить свою сферическую форму [138]. По этой причине, чем выше концентрация капель, тем выше вязкоупругость эмульсии. При этом для эмульсии, содержащей 50% нефти, в области низких угловых частот можно обнаружить тенденцию выхода значений модулей упругости и потерь на постоянные значения, что может быть связано с наличием коагуляционной структуры водных капель (приводящей также к небольшому пределу текучести, см. рисунок 3.6).

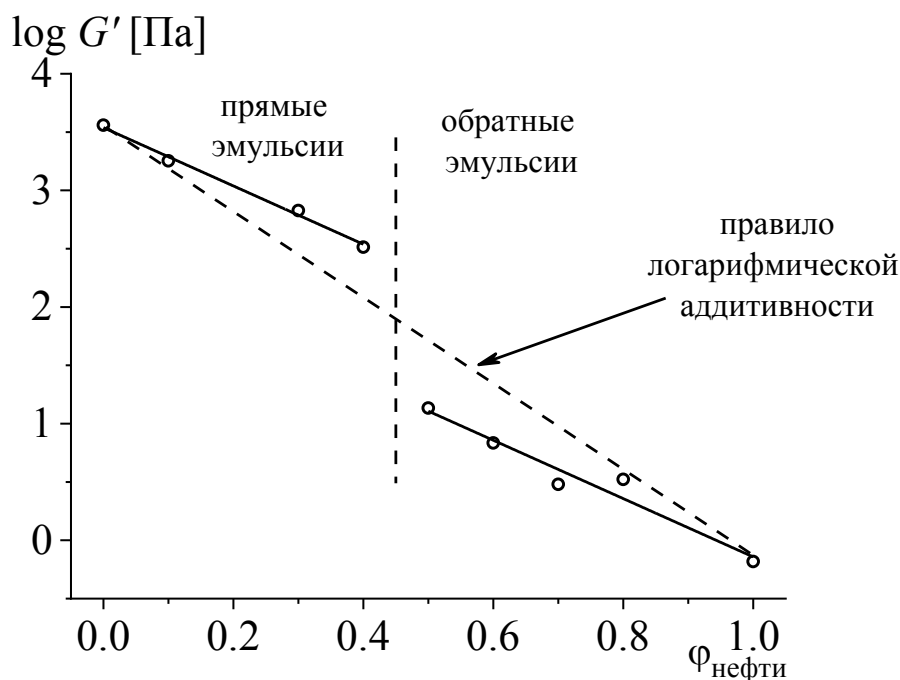


Рисунок 3.10 – Концентрационная зависимость модуля упругости водонефтяных эмульсий

Вязкоупругость эмульсии складывается из вязкоупругости непрерывной и дисперсной фаз, а также вязкоупругости межфазной границы [139]. Водная дисперсия целлюлозы характеризуется более высокими значениями модулей упругости и потерь по сравнению с тяжелой нефтью. По этой причине модуль упругости снижается с повышением концентрации нефти. При этом концентрационная зависимость  $G'$ , представленная в полулогарифмических координатах, близка к линейной (Рисунок 3.10), т.е. усреднение вязкоупругости компонентов эмульсии в первом приближении происходит согласно правилу логарифмической аддитивности [140; 141]. В области прямых эмульсий  $G'$  увеличивается с повышением количества целлюлозных микроволокон в системе, которые, создавая прочную трехмерную структуру, способствуют увеличению жесткости всей системы [142]. При этом положительное отклонение значений  $G'$  от правила логарифмической аддитивности может быть вызвано высокой вязкоупругостью межфазной границы благодаря адсорбированным микроволокнам. В концентрационной



области обратных эмульсий прирост вязкоупругости связан с вязкоупругостью капель, снижение содержания которых уменьшает модуль упругости. Отрицательное отклонение экспериментальных точек от правила логарифмической аддитивности может быть связано с тем, что при инверсии фаз происходит вытеснение целлюлозы с межфазной границы, что снижает вязкоупругость межфазной границы и, как результат, вязкоупругость всей системы.

Таким образом, микрофибриллярная целлюлоза позволяет получать устойчивые эмульсии тяжелой нефти в воде, но максимальное содержание нефти в них ограничено 40 об. %. С практической точки зрения такие эмульсии не интересны для транспорта нефти из-за низкой концентрации последней. Посмотрим, можно ли улучшить ситуацию, используя традиционное поверхностно-активное вещество как дополнительный компонент эмульсии.

### **3.3. Эмульсии, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой и ПАВ**

В качестве стабилизирующих агентов для получения устойчивых эмульсий нефть-в-воде чаще всего используют традиционные поверхностно-активные вещества [143; 144]. Использование Triton X-100 не приводит к получению эмульсии, стойкой к коалесценции капель нефти, из чего можно заключить об абсолютной неэффективности данного неионогенного ПАВ. Применение додецилсульфата натрия придает каплям устойчивость к коалесценции, но не к отстаиванию (см. рисунок 2.1). Это свидетельствует о том, что данный ПАВ имеет потенциал, который можно использовать. Однако введение ПАВ может изменить реологическое поведение дисперсии целлюлозы, являющейся непрерывной средой.

При введении додецилсульфата натрия в водную дисперсию микрофибриллярной целлюлозы происходит 10-ти кратное снижение предела текучести дисперсии и небольшое повышение ее эффективной вязкости при высоких напряжениях сдвига (Рисунок 3.11). Снижение предела текучести свидетельствует об ослаблении взаимодействий между целлюлозными микрофибриллами, вероятно, из-за экранирования гидрофобных участков целлюлозных макромолекул молекулами ПАВ. Рост вязкости дисперсии в условиях высоких напряжений (разрушающих перколяционную структуру микрофибрилл) может быть связан с дезагломерированием частиц целлюлозы благодаря влиянию ПАВ, что приводит к уменьшению их размера с одновременным увеличением их количества. Это должно способствовать уменьшению размера капель эмульсии при их стабилизации целлюлозой.

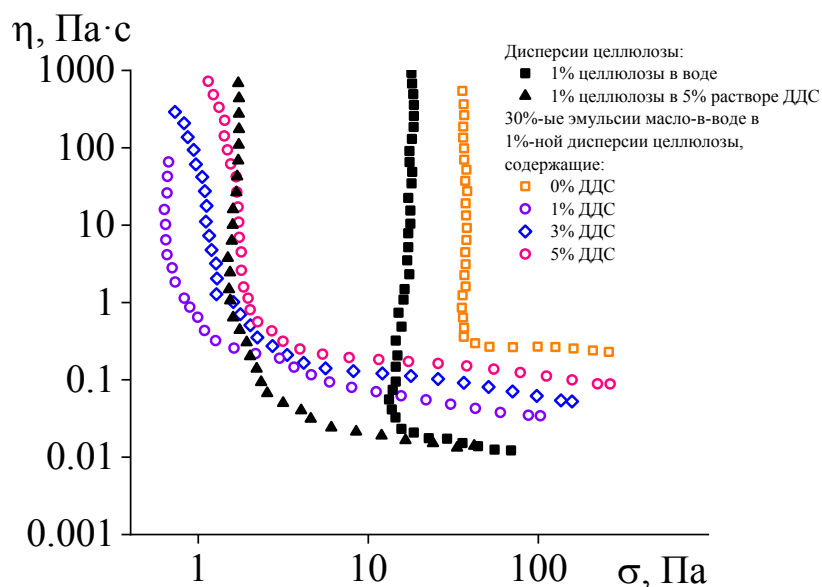


Рисунок 3.11 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для 1%-ной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы в чистой воде и в 5%-ном водном растворе додецилсульфата натрия, а также для 30%-ных эмульсий нефть-в-воде, стабилизированных 1%-ной водной дисперсией микрофибриллярной целлюлозы в присутствии разных концентраций додецилсульфата натрия

Добавление 1% додецилсульфата натрия к 30%-ной эмульсии нефть-в-воде приводит к уменьшению ее предела текучести почти на два десятичных порядка и приблизительно десятикратному снижению ее эффективной вязкости при высоких напряжениях сдвига. Однако данная эмульсия не устойчива к отстаиванию, и в ней образуется прослойка чистой воды в течение часа. Таким образом, низкая эффективная вязкость эмульсии может объясняться пристенным скольжением. Падение предела текучести эмульсии при добавлении ДДС соотносится с уменьшением предела текучести 1%-ной дисперсии целлюлозы (являющейся непрерывной фазой) при добавлении того же количества ДДС, т.е. обусловлено снижением взаимодействий между целлюлозными микрофибриллами в перколяционной сетке. Снижение предела текучести, в свою очередь, приводит к тому, что крупные капли нефти более не удерживаются структурой целлюлозных микроволокон (как это имело место в эмульсиях без ДДС) и отстаиваются. Кроме того, добавление ДДС приводит к агломерации капель (что, исходя из общих соображений, должно облегчать их всплытие) при сохранении ими примерно того же диаметра около 15-130 мкм (см. рисунок 3.12 б и в).

По сравнению с эмульсиями, стабилизированными традиционными способами, эмульсии, стабилизированные микрофибриллярной целлюлозой, имеют больший размер капель, что может быть связано с некоторыми особенностями частиц целлюлозы, например, их достаточно крупными размерами и/или недостаточной эластичностью для

принятия закругленной формы межфазной границы [145]. В общем случае размер капель эмульсии связан с капиллярным числом:

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} R \eta_{cp}}{\xi}, \quad (3.3)$$

где  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $R$  – радиус капле,  $\eta_{cp}$  – вязкость непрерывной среды и  $\xi$  – межфазное поверхностное натяжение, а точнее, с превышением им некоторого критического значения, зависящего от отношения вязкостей дисперсной и непрерывной фаз [146]. В нашем случае из-за высокой вязкости тяжелой нефти ее капли не растягиваются в водном потоке (из-за низкого  $Ca$ ), что приводит к получению эмульсий с очень большими каплями. В случае эмульгирования в среде 5% раствора ДДС размер капель нефти лежит в диапазоне 25-400 мкм (Рисунок 3.12а), что обуславливает неустойчивость этой эмульсии к отстаиванию. Эмульгирование нефти в среде дисперсии целлюлозы снижает диаметр ее капель до 15-130 мкм (Рисунок 3.12б), вероятно, из-за большей вязкости непрерывной среды (примерно в 10 раз в условиях высоких скоростей сдвига, имеющих место при диспергировании нефти), что приводит, при прочих равных условиях, к большему значению капиллярного числа.

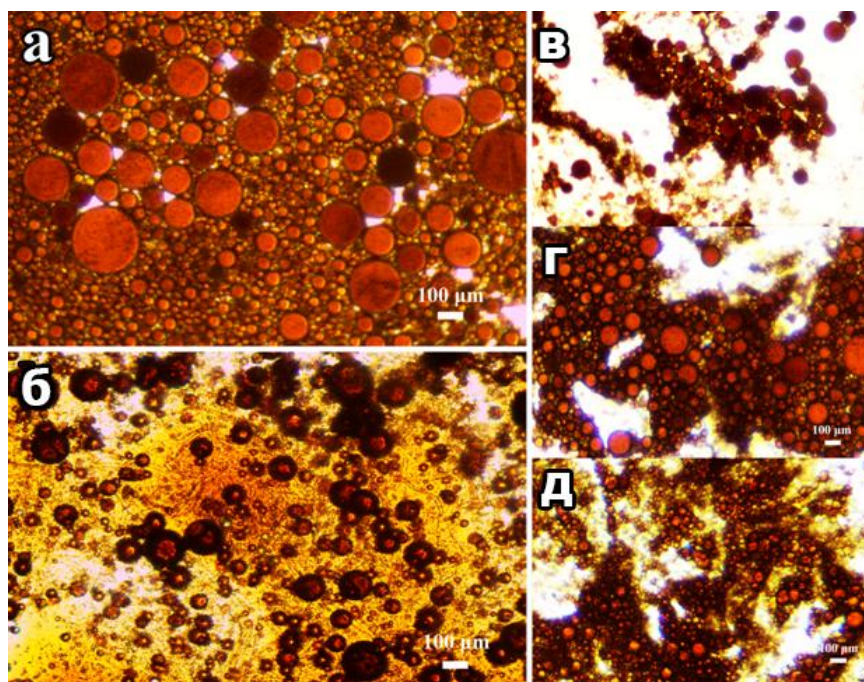


Рисунок 3.12 – Микрофотографии 30%-ных эмульсий нефть-в-воде, стабилизированных 5%-ным раствором додецилсульфата натрия (проба взята из верхнего слоя эмульсии после отстаивания) (а) и 1%-ной водной дисперсией микрофибриллярной целлюлозы, содержащей 0 (б), 1% (в), 3% (г) и 5% (д) додецилсульфата натрия

Сочетание целлюлозных микрофибрилл и додецилсульфата натрия приводит к агломерации капель нефти (Рисунок 3.12в), возможно, из-за взаимодействий между

макромолекулами целлюлозы и ДДС [147; 148; 149], адсорбированными на разных каплях. При этом с ростом содержания ДДС размер капель немного снижается (до 20-50 мкм (Рисунок 3.12 в-д), возможно, из-за повышения капиллярного числа вследствие снижения поверхностного натяжения, однако агломерация капель не пропадает.

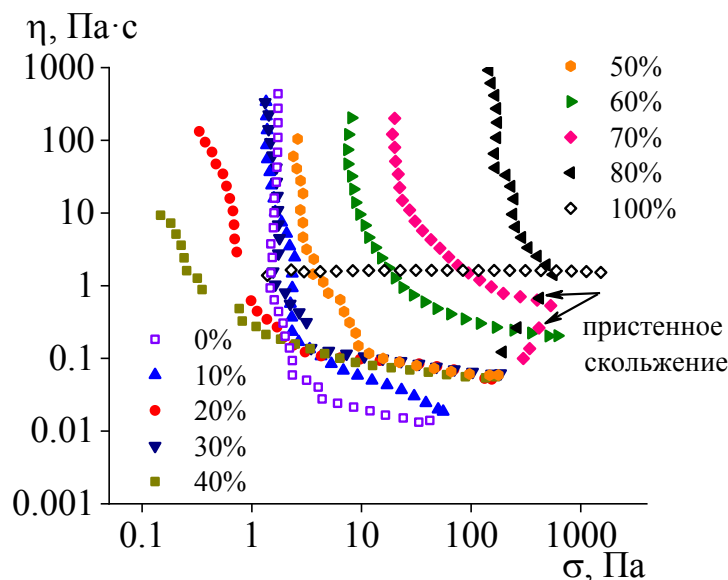


Рисунок 3.13 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига эмульсий нефть-в-воде в среде 1%-ной водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы в 5%-ном растворе додецилсульфата натрия. Концентрация тяжелой нефти указана в легенде

При повышении концентрации ДДС в непрерывной фазе от 1 до 5 % происходит снижение размера капель нефти в эмульсии, что приводит к повышению ее эффективной вязкости, измеренной при высоких напряжениях сдвига. Уменьшение размера капель приводит к увеличению их числа при той же объемной доле нефти, что приводит к увеличению числа коагуляционных контактов между каплями и, соответственно, к повышению предела текучести эмульсий [150]. Тем не менее, несмотря на то, что эффективная вязкость и предел текучести с повышением содержания ДДС возрастают, они не превышают таковых у исходной 30%-ной нефтяной эмульсии без ДДС. Однако при содержании ДДС 1 и 3 % со временем наблюдается отстаивание эмульсий, тогда как при 5%-ном содержании ДДС такого эффекта нет (вероятно, из-за уменьшения размера капель). Следовательно, можно считать, что 5% додецилсульфата натрия в среде 1%-ной дисперсии целлюлозы является минимальной концентрацией для приготовления устойчивых эмульсий нефть-в-воде.

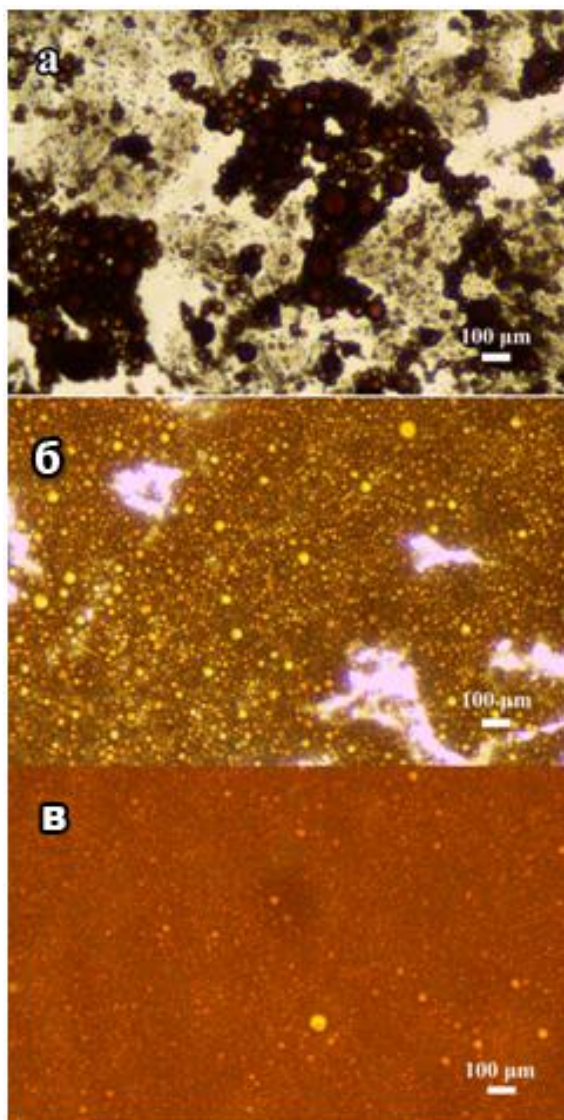


Рисунок 3.14 – Микрофотографии эмульсий нефть-в-воде в среде 1%-ной водной дисперсии микрофибриллярной целлюлозы в 5%-ном растворе додецилсульфата натрия с разным содержанием тяжелой нефти: 20 (а), 50 (б) и 70 об. % (в)

Для того чтобы определиться с максимальным объемом нефти, который можно эмульгировать для дальнейшей транспортировки [151], сравним вязкостные свойства эмульсий, содержащих различную концентрацию нефти, с вязкостью исходной тяжелой нефти (Рисунок 3.13). Добавление от 10 до 50 об. % нефти не изменяет или же слегка снижает предел текучести эмульсий, что можно связать с встраиванием капель нефти в перколяционную структуру микрофибриллярной целлюлозы. Эффективная вязкость при высоких напряжениях сдвига для систем при этом возрастает до определенного предела и почти не меняется при изменении концентрации нефти в диапазоне от 20 до 50 об. %. Капли данных эмульсий образуют агломераты (Рисунок 3.14а), которые по мере повышения концентрации нефти заполняют почти весь объем (Рисунок 3.14б). Одинаковая эффективная вязкость эмульсий свидетельствует об их послойном течении,

вероятно, по прослойкам, свободным от капель эмульсии. В пользу этого свидетельствует повышение предела текучести и эффективной вязкости эмульсий при повышении концентрации нефти свыше 50 об. %, в результате которого капли нефти заполняют весь объем образца (Рисунок 3.14в).

Максимальная концентрация тяжелой нефти, эмульгированной при комбинированном использовании микрофибриллярной целлюлозы и ДДС, составляет 80 об. %. Это является преимуществом данной стабилизирующей системы, поскольку применение обычных поверхностно-активных веществ не позволяет получать прямые эмульсии, содержащие более 60% тяжелой нефти, вследствие фазовой инверсии [152]. Синергетический эффект целлюлозы и ДДС в отношении получения более концентрированных эмульсий нефть-в-воде можно объяснить двумя возможностями. Во-первых, определенно существует взаимодействие между целлюлозой и ДДС. Вероятно, оно заключается в образовании водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и сульфатной группой ДДС. Кислород сульфатной группы заряжен отрицательно и поэтому водород гидроксильной группы целлюлозы образует более сильную водородную связь с этим кислородом, чем с кислородом простой эфирной группы или другой гидроксильной группой целлюлозы. В результате взаимодействие между микрофибриллами целлюлозы уменьшается (о чем свидетельствует падение предела текучести дисперсии целлюлозы при введении в нее ДДС, см. Рисунок 3.11), а некоторые из полярных групп целлюлозных микрофибрилл экранируются неполярными углеводородными хвостами ДДС. Иными словами, ДДС увеличивает поверхностную активность целлюлозных микрофибрилл вследствие адсорбции на их поверхности с частичной деполяризацией последней. Второе дополнительное объяснение синергетического эффекта ДДС и целлюлозы состоит в том, что микрофибриллы целлюлозы не могут покрывать всю поверхность раздела масло/вода из-за стерических препятствий, вызванных их довольно большими размерами и относительно небольшой гибкостью. Молекулы ДДС могут адсорбироваться в межфазных областях, не занятых целлюлозой, и, таким образом, уменьшать межфазное натяжение. В любом случае важно то, что эффективная вязкость и предел текучести эмульсий, стабилизированных целлюлозой, примерно идентичны таковым для других концентрированных эмульсий с такой же концентрацией капель масляной фазы [30]. Таким образом, использование целлюлозы для стабилизации концентрированных эмульсий не придает им более высокие значения эффективной вязкости.

### 3.4. Потенциал использования эмульсий для транспортировки тяжелой нефти

Вязкость 80%-ной эмульсии нефть-в-воде во всем рассматриваемом диапазоне напряжений сдвига превышает вязкость исходной тяжелой нефти, тогда как при более высоких напряжениях сдвига эта эмульсия начинает скользить по измерительной поверхности, что приводит к резкому падению измеряемого напряжения сдвига при ступенчатом увеличении скорости сдвига в процессе получения кривой течения (падение показано стрелками на рисунке 3.13). Таким образом, 80%-ная эмульсия не представляет интереса для использования в транспорте тяжелых нефтей. Однако вязкость менее концентрированных эмульсий в условиях высоких сдвиговых напряжений ниже, чем вязкость исходной тяжелой нефти. Небольшой предел текучести этих эмульсий позволяет использовать для их транспортировки обычные центробежные насосы средней мощности, обеспечивающие давление 0.4 МПа. На основании оценочного расчета можно полагать, что с помощью трубопровода радиусом 0.5 м можно транспортировать такие эмульсии (с пределом текучести около 20 Па) как минимум на 2500 км без образования пробки, вызванной падением давления ниже предела текучести, а это более чем достаточное расстояние, которое также можно увеличить в несколько раз путем увеличения мощности насоса или повышением диаметра трубопровода.

Центробежные насосы способны перекачивать жидкости с вязкостью не выше 520–760 сСт [153]. Полученные эмульсии нефть-в-воде являются неньютоновскими системами, благодаря чему их эффективная вязкость не должна быть слишком высокой в условиях воздействия лопастей насоса. Известно, что средняя скорость сдвига различна для каждой точки объема насоса и зависит от конструкции и скорости рабочего колеса [154]. Тем не менее, средняя скорость сдвига в объеме рабочего колеса может быть оценена на уровне 1000-1500 с<sup>-1</sup>[155]. В то же время, кинематическая вязкость полученных эмульсий при скорости сдвига 1000 с<sup>-1</sup> лежит в диапазоне 20–550 сСт. Таким образом, с реологической точки зрения ничто не должно препятствовать транспортировке этих эмульсий тяжелой нефти по обычным трубопроводам с использованием центробежных насосов.

Тем не менее, возникает вопрос об оптимальной концентрации тяжелой нефти в эмульсии с точки зрения минимизации затрат на транспортировку тяжелой нефти. Объемный расход жидкости в трубопроводе круглого сечения рассчитывается по уравнению Хагена-Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta p, \quad (3.4)$$

где  $R$  и  $l$  – радиус и длина трубы, соответственно,  $\eta$  – вязкость жидкости, а  $\Delta p$  – перепад давления на концах трубы. Таким образом, при прочих равных условиях,  $Q \sim 1/\eta$ . С учетом увеличения объема перекачиваемой жидкости вследствие эмульгирования нефти, объемный расход нефти в составе эмульсии пропорционален  $\varphi_{\text{нефти}}/\eta$ . Тогда, нормировав данное отношение на вязкость тяжелой нефти (возьмем эффективные вязкости эмульсий и нефти при высокой скорости сдвига, равной  $1000 \text{ с}^{-1}$ ), можно оценить увеличение объемного расхода нефти в результате ее эмульгирования с помощью следующего получившегося коэффициента

$$k = \frac{\varphi_{\text{нефти}} \eta_{\text{нефти}}}{\eta_{\text{эмульсии}}}. \quad (3.5)$$

При  $k > 1$  транспортирование нефти в эмульгированном состоянии является в  $k$ -раз более эффективным с точки зрения минимизации энергозатрат, чем транспорт исходной нефти, и наоборот.

В результате расчетов оказывается, что эмульгирование даже 10% тяжелой нефти позволяет снизить затраты на нефтетранспорт в 5-8 раз несмотря на десятикратное увеличение объема перекачиваемой среды (Рисунок 3.15). В случае эмульгирования нефти в среде дисперсии микрофибриллярной целлюлозы, не содержащей ПАВ, увеличение концентрации нефти снижает коэффициент эффективности, пока при концентрации нефти выше 40% в эмульсии не происходит инверсия фаз и сравнительные затраты на ее перекачку не начинают превышать затраты на перекачку чистой тяжелой нефти. Добавление ДДС позволяет повысить коэффициент эффективности, а также приводит к тому, что он повышается по мере увеличения концентрации эмульгированной нефти, проходя через максимум при ее 50%-ном содержании. Таким образом, для транспорта тяжелой нефти рационально использовать умеренно-концентрированную эмульсию с относительно низкой эффективной вязкостью, что позволяет повысить приблизительно в 13 раз объем перекачиваемой тяжелой нефти при тех же затратах на ее транспортировку.



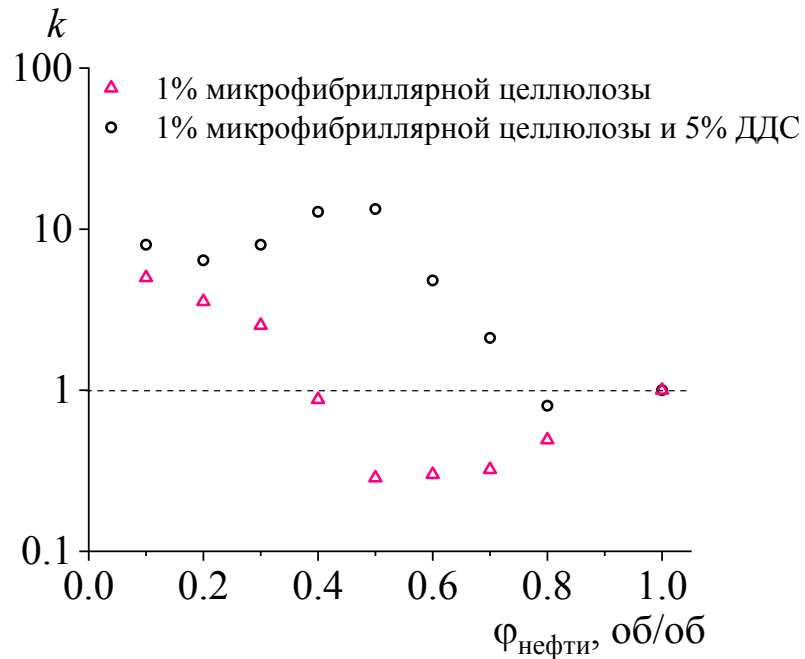


Рисунок 3.15 – Концентрационная зависимость коэффициента относительной эффективности эмульгирования тяжелой нефти с точки зрения снижения энергозатрат на ее транспортировку в средах разного состава при скорости сдвига  $1000 \text{ с}^{-1}$

### 3.5. Заключение

Из-за высокой вязкости тяжелой нефти предпочтительна ее транспортировка в виде эмульсии в воде. Однако высокое соотношение между вязкостью нефти и воды приводит к отсутствию удлинения и диспергирования нефтяных капель во время эмульгирования, в результате чего они имеют большие размеры, а содержащие их эмульсии склонны к расслаиванию при использовании обычных поверхностно-активных веществ в качестве стабилизаторов. Использование microfibrillarной целлюлозы вместо традиционных ПАВ позволяет получать эмульсии, устойчивые к отстаиванию, благодаря пространственной перколяционной структуре microfibrill, препятствующей всплыванию нефтяных капель. Эти эмульсии представляют собой вязкопластичные системы, то есть они характеризуются поведением твердого тела при малых деформациях и не текут при напряжениях ниже предела текучести. Однако исходная microfibrillarная целлюлоза не позволяет эмульгировать более 40 об. % тяжелой нефти в водной среде, поскольку более высокие концентрации нефти приводят к образованию обратных эмульсий. Введение додецилсульфата натрия в дополнение к целлюлозе меняет ситуацию и позволяет получать концентрированные эмульсии типа масло-в-воде, содержащие до 80 об. % тяжелой нефти; кроме того, получаемые эмульсии имеют более низкий предел текучести и эффективную вязкость.

Независимо от наличия ДДС, реология разбавленных эмульсий масло-в-воде (с концентрацией тяжелой нефти заметно ниже плотности случайной рыхлой упаковки сфер, т.е. не более 40–50 об. %) определяется в первую очередь реологией дисперсии микрофибриллярной целлюлозы, представляющей собой условную непрерывную среду; содержание нефтяных капель при этом влияет только на вязкость при высоких сдвиговых скоростях и напряжениях, при которых разрушается перколяционная структура целлюлозных микрофибрилл. В случае систем без ДДС и содержащих высокую концентрацию нефти, образуются эмульсии вода-в-масле, реология которых определяется, прежде всего, реологией тяжелой нефти, хотя увеличение содержания капель воды и приводит к умеренному увеличению вязкости и вязкоупругости эмульсий, как это было бы в случае обычных эмульсий без целлюлозы. При стабилизации эмульсий и целлюлозой и ДДС взаимодействие между нефтяными каплями с адсорбированными микрофибриллами целлюлозы имеет ключевое значение. Однако предел текучести и эффективная вязкость этих эмульсий примерно такие же, как у типичных эмульсий, стабилизированных обычными поверхностно-активными веществами, то есть взаимодействия между адсорбированными микрофибриллами не оказывают видимого влияния на реологию концентрированных систем масло-в-воде.

Оптимальная концентрация тяжелой нефти в эмульсии определяется сравнительным объемом перекачиваемой нефти в ее составе через трубопроводную линию при примерно тех же затратах энергии, которые зависят как от концентрации нефти в эмульсии, так и от эффективной вязкости последней. Учет обоих факторов позволяет сделать вывод, что перекачка тяжелой нефти в составе даже низкоконцентрированной эмульсии более выгодна, чем перекачка чистой тяжелой нефти, а использование 50%-ной эмульсии является наиболее оптимальным решением с точки зрения минимизации транспортных расходов.

#### ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ АМОРФИЗИРОВАННОЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ\*

Наноцеллюлоза представляет собой полукристаллический материал с наноразмерными частицами. Недавно был предложен новый способ получения наночастиц целлюлозы, а именно обработка целлюлозы водным смесевым раствором NaOH и мочевины для ее растворения с последующей регенерацией целлюлозы под воздействием подщелоченной воды и ультразвука. В результате получается регенерированная целлюлоза, которая по своим свойствам не похожа на другие типы. Регенерированная целлюлоза характеризуется низкой кристалличностью, что может быть преимуществом использования ее частиц в смазочных композициях, так как аморфизированная целлюлоза имеет меньшую твердость по сравнению с кристаллической целлюлозой, и по этой причине должна меньше изнашивать поверхности трения.

В настоящее время все более востребованы смазочные композиции на основе органических биоразлагаемых загустителей, способных придавать улучшенные свойства консистентным смазкам. Так, введение такого загустителя способствует увеличению эффективной вязкости и толщины эластогидродинамической пленки, что, в свою очередь, приводит к снижению коэффициента трения.

Данная глава посвящена получению дисперсий наночастиц целлюлозы из ее растворов, осадителями для которой выступают жидкости различной природы. Также в данной главе будет продемонстрирован подход к получению смазочных композиций на основе дисперсий регенерированной целлюлозы, рассмотрены их реологические и трибологические характеристики.

---

\* Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статье Gorbacheva, S.N., Yadykova, A.Y., Pyin, S.O. A novel method for producing cellulose nanoparticles and their possible application as thickeners for biodegradable low-temperature grease // Cellulose. – 2021. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04166-1>, а также двух патентах РФ на изобретение: (1) Ильин, С.О., Ядыкова, А.Е., Горбачева, С.Н., Антонов, С.В. Способ получения целлюлозного загустителя для пластичной смазки // Патент РФ № 2695665 – 2019; (2) Ильин, С.О., Ядыкова, А.Е., Горбачева, С.Н., Антонов, С.В. Способ получения биоразлагаемой низкотемпературной пластичной смазки // Патент РФ №2692090 – 2019.

#### **4.1. Дисперсии регенерированной наноцеллюлозы в водной и спиртовой средах**

Регенерированную целлюлозу получали методом температурно-индуцированного распада при охлаждении раствора, а также различные осадители (воду, метанол или бутанол).

##### **4.1.1. Размер частиц, их агрегативная устойчивость и кристалличность регенерированной целлюлозы**

На структурные особенности регенерированной целлюлозы существенное влияние оказывает способ ее получения [156; 157]. В нашем случае, при осаждении целлюлозы в результате охлаждения ее раствора в смеси ММО и ДМСО (или при добавлении к нему воды с водородным показателем  $\text{pH}^{\circ} \approx 6$ ) получают микроразмерные частицы с эффективным диаметром около 3.5 мкм (Рисунок 4.1). В тоже время, при регенерировании целлюлозы подщелоченной водой ( $\text{pH}^{\circ} \approx 10$ ) получают частицы со средним эффективным диаметром 100 нм, что согласуется с данными, полученными ранее при осаждении целлюлозы водой с разным уровнем pH из ее растворов в водной смеси NaOH и мочевины [158]. Образование наноцеллюлозы при осаждении в щелочной среде происходит благодаря формированию отрицательного заряда на гидроксильных группах макромолекул целлюлозы, что придает ее наночастицам устойчивость и препятствует их агрегации. При осаждении целлюлозы с использованием бутанола размер частиц возрастает и становится равным порядка 4 мкм, а самый большой средний размер (около 8 мкм) имеют частицы, полученные с использованием метанола. Таким образом, замена воды на спирт не позволяет получить частицы меньшего размера, что, вероятно, связано с агрегацией частиц целлюлозы в органической среде точно так же, как она происходит в водной среде с нейтральным pH.

Поскольку одним из факторов устойчивости дисперсных систем является электростатический, а именно высокое по абсолютной величине значение дзета-потенциала ( $\xi$ ). Из литературы известно [159], что при абсолютном значении  $\xi$ -потенциала 30 и более мВ, дисперсная система является устойчивой, поскольку заряд, образованный на частицах дисперсной фазы, не позволяет им коагулировать с последующим осаждением под действием сил тяжести. В литературе [160] также описана зависимость размера частиц от значения  $\xi$ -потенциала, в соответствии с которой чем выше значение  $\xi$ -потенциала, тем меньше размер частиц. Действительно, если рассмотреть размеры частиц регенерированной целлюлозы, осажденной в различных средах, то частицы, полученные с помощью подщелоченной воды имеют наименьший средний размер (Рисунок 4.1). Их

малый размер позволяет измерить дзета-потенциал, который составляет в среднем -43.9 мВ (Рисунок 4.2).

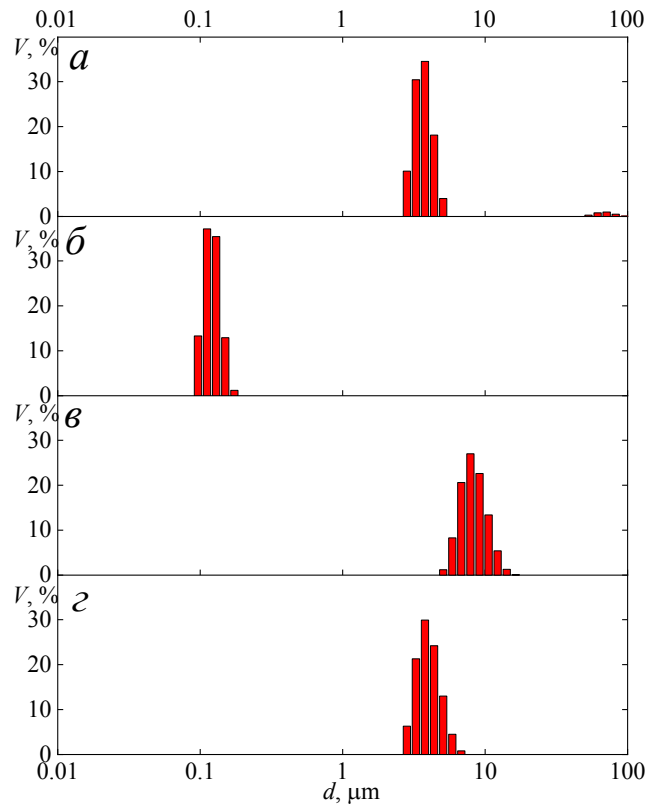


Рисунок 4.1 – Объемное распределение по размерам частиц целлюлозы, синтезированных фазовым распадом, инициированным снижением температуры (а) или добавлением подщелоченной воды (б), метанола (в) или бутанола (г)

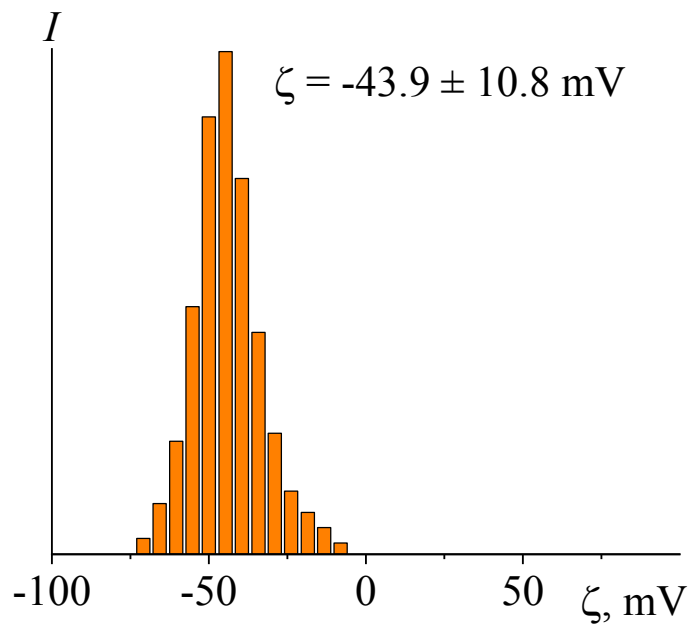


Рисунок 4.2 – Зависимость дзета-потенциала от интенсивности рассеяния света частицами наноцеллюлозы, полученными осаждением подщелоченной водой

Таким образом, можно прийти к выводу, что дзета-потенциал является фактором, влияющим на размер частиц, поскольку с повышением абсолютного значения  $\xi$  происходит уменьшение размеров частиц, и, как следствие, повышается устойчивость системы к седиментации. Иными словами, получение наночастиц целлюлозы ее осаждением подщелоченной водой происходит вследствие формирования отрицательного заряда на гидроксильных группах макромолекул целлюлозы, что придает наночастицам целлюлозы устойчивость и предотвращает их агломерацию. Принимая во внимание тот факт, что величина константы диссоциации целлюлозы составляет  $1.84 \times 10^{-14}$  [161], степень диссоциации гидроксильных групп целлюлозы в среде с данным рН равным 10 согласно оценочному расчету составляет приблизительно 0.02%, что, по всей видимости, является вполне достаточным для получения такого значения дзета-потенциала. К сожалению, нельзя измерить значение дзета-потенциала для микрочастиц целлюлозы, чтобы сравнить между собой полученные величины, поскольку они имеют тенденцию к седиментации в разбавленных дисперсиях.

В результате растворения и последующего осаждения природная целлюлоза (тип I), характеризующаяся параллельными конформациями цепей, может переходить в другую форму, так называемую регенерированную целлюлозу (тип II), которой присущи непараллельные конформации [162]. Особенности полиморфного перехода целлюлозы и степень ее кристалличности можно определить с помощью рентгеноструктурного анализа по положению характерных рефлексов и их интенсивностям. Микрокристаллическая целлюлоза представляет собой типичную целлюлозу I, которая характеризуется интенсивным рефлексом при  $22^\circ$  по  $2\Theta$  (Рисунок 4.3), более слабым рефлексом при  $15^\circ$  и минимумом при  $18^\circ$ , не достигающим базовой линии из-за присутствия аморфных областей целлюлозы (характеризующихся диффузионным гало) [163; 164]. Если рассмотреть дифрактограммы полученных образцов регенерированной целлюлозы, то становится очевидным, что целлюлоза I в процессе регенерации переходит в целлюлозу II, теряя при этом свою кристалличность: пропадает рефлекс при  $15^\circ$ , а диффузное гало становится более выраженным. Аморфизация структуры целлюлозы при этом обусловлена разрывом межмолекулярных водородных связей, происходящим в результате растворения целлюлозы, и невозможностью восстановления кристаллических областей целлюлозы при ее осаждении [165].

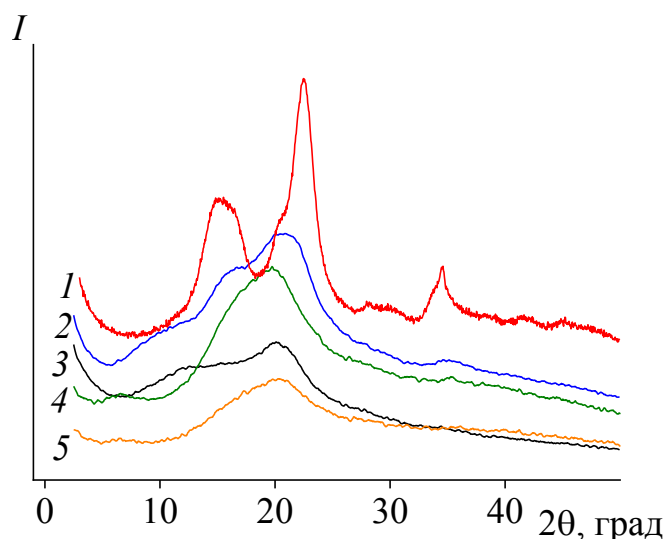


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы исходной микрокристаллической целлюлозы (1) и высушенной регенерированной целлюлозы, полученной различными методами из ее раствора: осаждением подщелоченной водой (2), медленным охлаждением раствора (3), осаждением бутанолом (4) или метанолом (5)

Малый размер частиц наноцеллюлозы, полученной осаждением подщелоченной водой, позволяет исследовать поверхность дисперсии, нанесенной на кремниевую подложку при помощи атомно-силовой микроскопии (Рисунок 4.4). Изображение поверхности дисперсии напоминает скопление облаков, каждое из которых является отдельной частицей со средним размером около 100 нм.

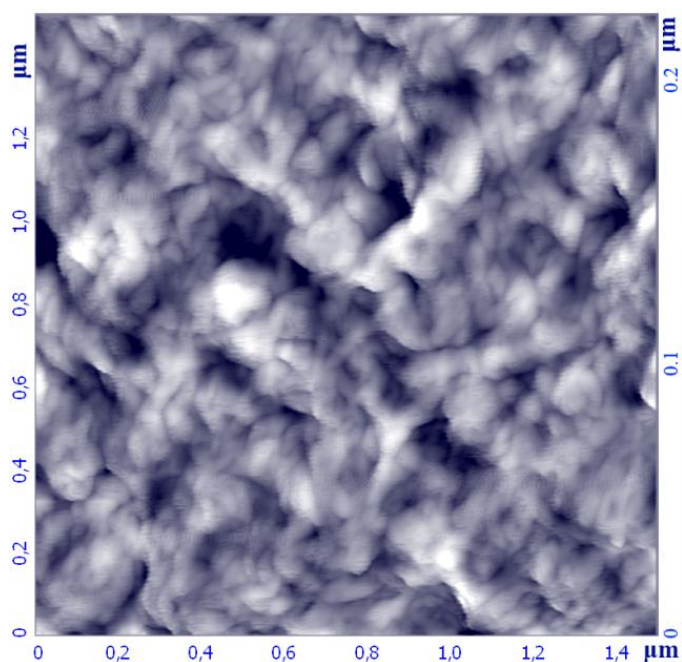


Рисунок 4.4 – АСМ-изображение 3%-ной дисперсии наноцеллюлозы, осажденной подщелоченной водой

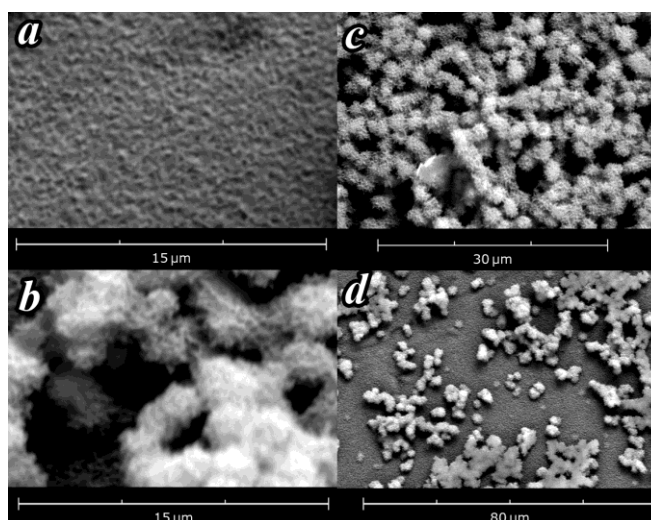


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображение поверхности образца дисперсий, полученной осаждением подщелоченной (а) или чистой (в-г) водой и высушенной тонким слоем на алюминиевой подложке (б).

Изучение отдельных нано- и микрочастиц целлюлозы методом АСМ оказалось невозможным вследствие высокой шерховатости образцов, тем не менее некоторые измерения можно провести при помощи метода СЭМ. При исследовании наночастиц изображение с максимально возможным разрешением в целом похоже на изображение, полученное с помощью АСМ (Рисунки 4.4 и 4.5а): невозможно различить отдельные наночастицы, однако можно отметить отсутствие крупных частиц. Напротив, микроразмерные частицы, полученные осаждением чистой водой четко различимы на СЭМ-изображениях (Рисунок 4.5 в-г; фотографии для дисперсий, полученных осаждением спиртами аналогичны). Стоит отметить, что частицы имеют округлую форму, шерховатую поверхность, их размер составляет около 2 мкм (т.е. в 1.75 раза меньше, чем по данным светорассеяния, вследствие потери частицами целлюлозы набухшего состояния), и агломерируют друг с другом.

#### 4.1.2. Реология дисперсий регенерированной целлюлозы

Отличительной особенностью наночастиц целлюлозы является их способность образовывать вязкие гелеподобные водные дисперсии, характеризующиеся сложным реологическим поведением [166; 167]. В нашем случае вне зависимости от размера частиц кривые течения дисперсий с одинаковой концентрацией целлюлозы имеют схожий вид (Рисунок 4.6). Все кривые характеризуются углом наклона, близким к  $-45^\circ$ , что может свидетельствовать о гелеобразном поведении систем [168]. Действительно, при перестроении полученных зависимостей в координатах «вязкость-напряжение сдвига» все образцы имеют ярко выраженный предел текучести (вкладка к рисунку 4.5). Более того, все дисперсии не способны к течению не только при низких напряжениях сдвига, но



также и при высоких напряжениях, которые вызывают скольжение образцов вдоль измерительных поверхностей реометра вместо их гомогенного течения. Все дисперсии имеют примерно одинаковый предел текучести, что указывает на то, что его величина не зависит от размера частиц, во всяком случае, при 2%-ной концентрации целлюлозы.

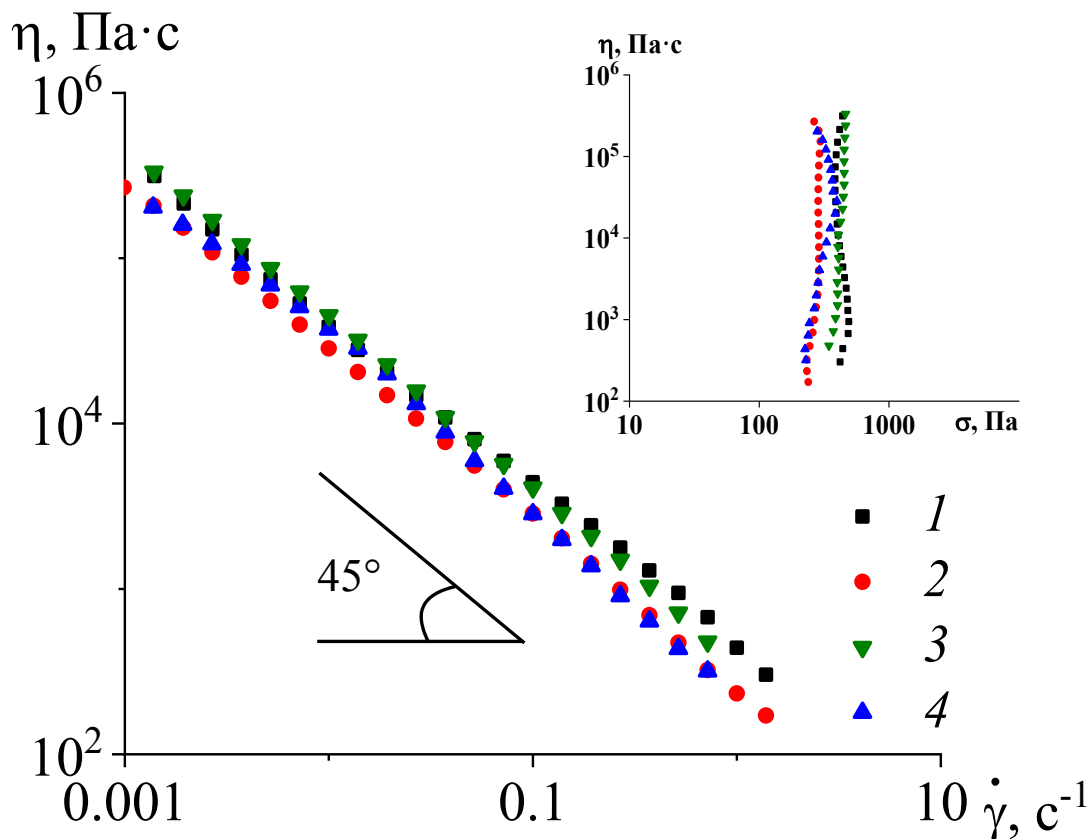


Рисунок 4.6 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для дисперсий, содержащих 2 мас. % регенерированной целлюлозы в среде осадителя. Регенерированная целлюлоза была получена медленным охлаждением (1), осаждением водой (2), метанолом (3) или бутанолом (4). На вкладке показаны те же кривые в координатах зависимости вязкость от напряжения сдвига

Рассмотрим более подробно, как влияет концентрация регенерированной целлюлозы на реологические свойства ее дисперсий. Вне зависимости от метода получения все дисперсии проявляли вязкопластичность даже при низких концентрациях целлюлозы (порядка 0.1–0.3 мас. %), как это было показано ранее для других дисперсий наноцеллюлозы [169]. Сравнение дисперсий частиц, различающихся методом получения (охлаждением или добавлением воды) в одной среде, выявляет большую способность микроразмерных частиц целлюлозы к приданию системе вязкопластичности (Рисунок 4.7). Для целлюлозы, полученной охлаждением, уже при концентрации 0.1% появляется предел текучести (Рисунок 4.7а), тогда как для целлюлозы, полученной при помощи подщелоченной воды, предел текучести появляется только при концентрации 0.3%

(Рисунок 4.7б). Обычно появление предела текучести связано с плохим взаимодействием между частицами и непрерывной средой, что вызывает агломерацию частиц и формирование из них перколяционной структуры [170]. Исходя из этого, можно заключить, что наноразмерные частицы целлюлозы лучше взаимодействуют с водной средой (возможно, вследствие образования большего количества водородных связей), что обуславливает их более слабую агломерацию между собой. В свою очередь, это приводит к тому, что с использованием наночастиц можно получить более концентрированную дисперсию. Например, наноразмерные частицы целлюлозы позволяют получить более концентрированную дисперсию с содержанием частиц в ней 3.2 мас. %, чего не удастся достичь при использовании микроразмерных частиц – максимально возможная концентрация дисперсии на их основе составляет около 2 мас. % (система с более высокой концентрации целлюлозы напоминает сухой, слегка смоченный порошок, крошащийся при деформировании).

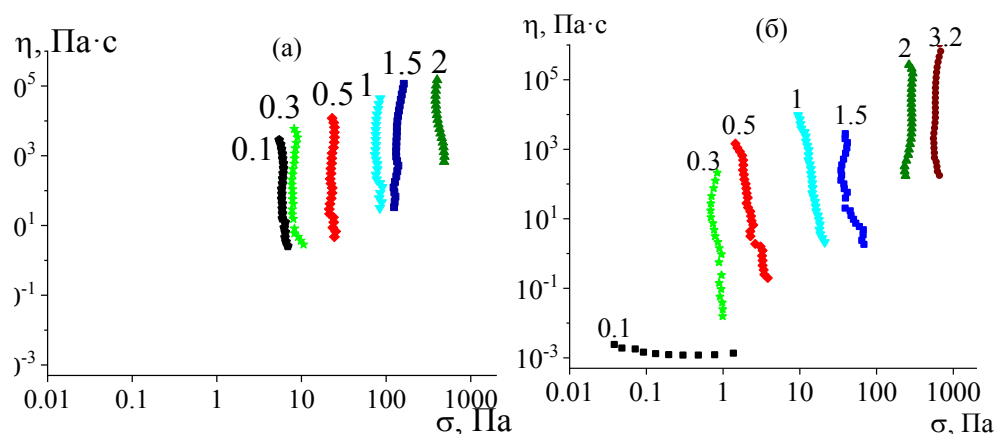


Рисунок 4.7 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для дисперсий регенерированной целлюлозы в воде, полученной медленным охлаждением (а) и осаждением подщелоченной водой (б). Концентрация целлюлозы (мас. %) указана у кривых

Концентрационная зависимость предела текучести дисперсий ( $\sigma_Y$ ) от объемной доли целлюлозы ( $\varphi$ ) линеаризуется в логарифмических координатах (Рисунок 4.8), т.е.  $\sigma_Y \sim \varphi^q$ . Угол наклона прямых ( $q$ ) различается для систем и характеризует способность целлюлозы повышать вязкость. Эта способность зависит от размера частиц и от природы дисперсионной среды. В водной среде наноразмерные частицы повышают вязкость более интенсивно ( $q = 2.9$ ) по сравнению с микроразмерными частицами ( $q = 1.9$ ), что было неоднократно показано ранее для частиц другой природы [171; 172]. Кроме того, целлюлоза более сильно повышает вязкость метанола ( $q = 3.1$ ) и бутанола ( $q = 4.0$ ). Это может быть связано с тем, что целлюлоза образует более слабые водородные связи с

молекулами спиртов, что вызывает усиление образования водородных связей между частицами целлюлозы.

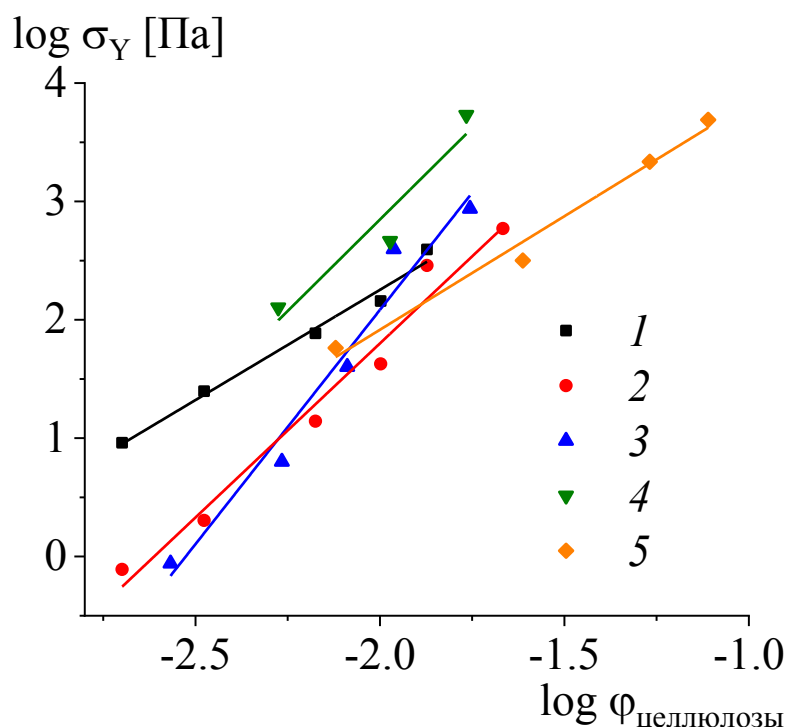


Рисунок 4.8 – Концентрационные зависимости предела текучести для дисперсий регенерированной целлюлозы в среде осадителя. Регенерированная целлюлоза была получена медленным охлаждением (1), осаждением подщелоченной водой (2), бутанолом (3) или метанолом (4); также на рисунке приведены данные для дисперсии наноцеллюлозы (осажденной подщелоченной водой) в ТЭЦ (5)

Все образцы демонстрировали схожее вязкоупругое поведение. Рассмотрим его на примере дисперсии наноцеллюлозы (т.е. регенерированной целлюлозы, осажденной подщелоченной водой) в воде. На рисунке 4.9а представлены амплитудные зависимости модулей упругости и потерь. В области малых относительных деформаций образцы проявляют линейную вязкоупругость: модули упругости и потерь не зависят от деформации, а  $G' > G''$ , что свидетельствует о твердообразном поведении образцов [173]. При достижении критической деформации 10% оба модуля начинают падать, при этом модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о переходе образца в жидкое состояние вследствие разрушения перколяционной структуры, образованной частицами целлюлозы [174]. Наличие в системе перколяционной структуры подтверждается частотными зависимостями модуля упругости и модуля потерь: на всем интервале частот модуль упругости превышает модуль потерь и оба модуля почти не зависят от угловой частоты (Рисунок 4.9б). Такое поведение является обычным для гелей [175].

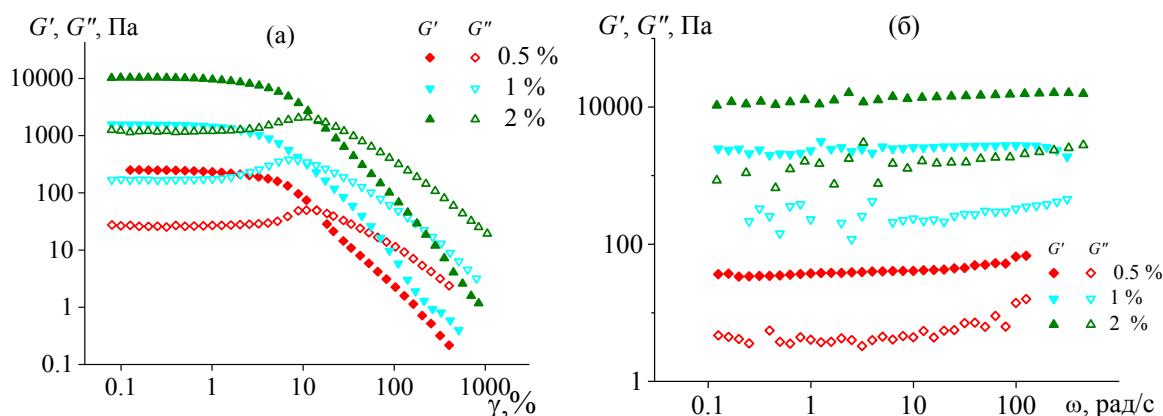


Рисунок 4.9 – Амплитудные (а) и частотные (б) зависимости модуля упругости и модуля потерь для дисперсий наноцеллюлозы, полученных осаждением подщелоченной водой. В легенде указана концентрация целлюлозы

Для растворов и расплавов полимеров хорошо известно эмпирическое правило Кокса–Мерца [176], которое гласит, что их стационарная вязкость совпадает с комплексной вязкостью при численном равенстве скорости сдвига и угловой частоты. Для коллоидных гелей, вязкоупругость в которых имеет неполимерную природу, общей реологической характеристикой является несоблюдение этого правила [177; 178; 179]. В нашем случае для дисперсий целлюлозы, полученных различными методами, правило Кокса–Мерца не выполняется во всей области сдвиговых скоростей и угловых частот (Рисунок 4.10). Это указывает, что вязкоупругость дисперсий обусловлена взаимодействием между коллоидными частицами, а не сеткой физических зацеплений макромолекул.

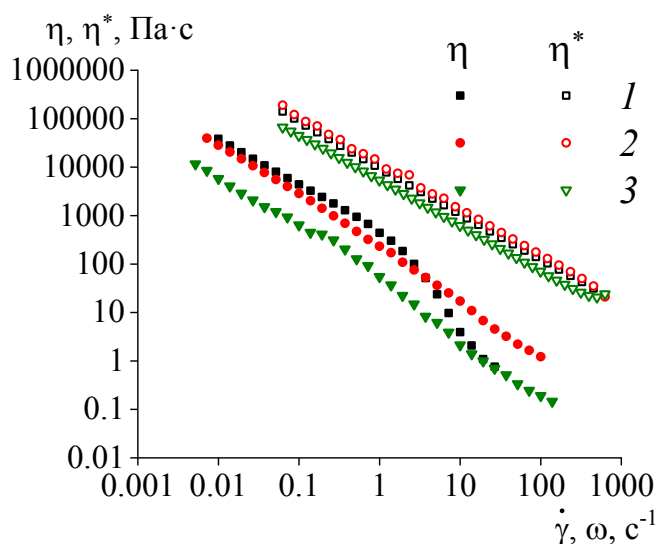


Рисунок 4.10 – Зависимость стационарной вязкости ( $\eta$ ) и комплексной вязкости ( $\eta^*$ ) от скорости сдвига и угловой частоты, соответственно, для 2%-ных целлюлозных дисперсий, полученных: медленным охлаждением (1), а также осаждением водой (2) или бутанолом

(3)

Таким образом, реологическое поведение дисперсий регенерированной целлюлозы является качественно очень схожим, несколько различаются только конкретные реологические показатели дисперсий, т.е. способность регенерированной целлюлозы выступать в качестве загустителя. С точки зрения создания смазочных материалов необходимым является не только повышение вязкости среды, но и наличие в объеме смазки достаточного количества модифицирующих частиц для формирования из них защитного слоя между трущимися поверхностями. По этой причине наноразмерные частицы целлюлозы выглядят предпочтительнее по сравнению с микроразмерными частицами для получения концентрированных систем, так как при тех же равных условиях (например, величине предела текучести, который определяет показатель пенетрации смазки и область ее применимости [180]), содержание наночастиц будет существенно больше, чем микрочастиц, как по количеству, так и по объему.

#### **4.2. Смазочные материалы на основе регенерированной целлюлозы и триэтилцитрата**

Регенерированная целлюлоза, полученная осаждением целлюлозы из ее раствора в смеси ММО и ДМСО добавкой подщелоченной воды и которую из-за малого размера частиц можно отнести к наноцеллюлозам [181], представляет собой аморфный материал с наноразмерными частицами. Несмотря на малый размер частиц, наноцеллюлоза сохраняет характерные физико-химические свойства исходной растительной целлюлозы, содержащей большое количество реакционноспособных групп на поверхности частиц [182].

Для того чтобы частицы наноцеллюлозы образовали дисперсию в базовом масле, оно должно хорошо с ними совмещаться. Поскольку целлюлоза является полярной, то загуститель на основе ее частиц можно эффективно использовать только с маслом полярной природы. Помимо хорошей совместимости с загустителем базовое масло должно быть биоразлагаемым, нелетучим и нетоксичным, поскольку важным является получение экологичных смазочных материалов. Кроме того, желательно, чтобы смазочные композиции были работоспособны в широком диапазоне температур, включая низкотемпературные условия Крайнего Севера и Арктики. Таким образом, необходимо подобрать биоразлагаемое базовое масло, температура кристаллизации которого будет заведомо ниже температур эксплуатации смазочных композиций. Из всех известных жидкостей оптимальными свойствами обладает триэтилцитрат (ТЭЦ), являясь полярным, нелетучим, биоразлагаемым, нетоксичным и с низкой температурой кристаллизации, равной  $-55^{\circ}\text{C}$  [183].

#### 4.2.1. Реологическое поведение дисперсий регенерированной целлюлозы в базовом масле

Консистентные смазки, представляющие собой дисперсию частиц загустителя в базовом масле, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, поскольку обладают рядом преимуществ [184]. Поскольку эксплуатационные характеристики смазочных композиций зависят от их реологических свойств, то рассмотрим, как влияет концентрация загустителя на вязкость полученных смазок. При введении в базовое масло (ТЭЦ) даже 1% наночастиц целлюлозы у системы появляется предел текучести (Рисунок 4.11). Наличие предела текучести в системе указывает на образование загустителем трехмерной структурной сетки, которая препятствует седиментации частиц загустителя (в случае введения в ТЭЦ микрокристаллической целлюлозы ее частицы седиментируют без формирования перколяционной структуры и система расслаивается; то же самое происходит при введении наноцеллюлозы в неполярное базовое масло, например, диоктилсебацат или диоктилфталат). При дальнейшем увеличении концентрации загустителя предел текучести сдвигается в сторону больших напряжений. При этом для всех рассмотренных дисперсий наблюдается отсутствие области течения при  $\sigma^0 > \sigma_Y$ , что обуславливается скольжением смазок при высоких сдвиговых напряжениях [185].

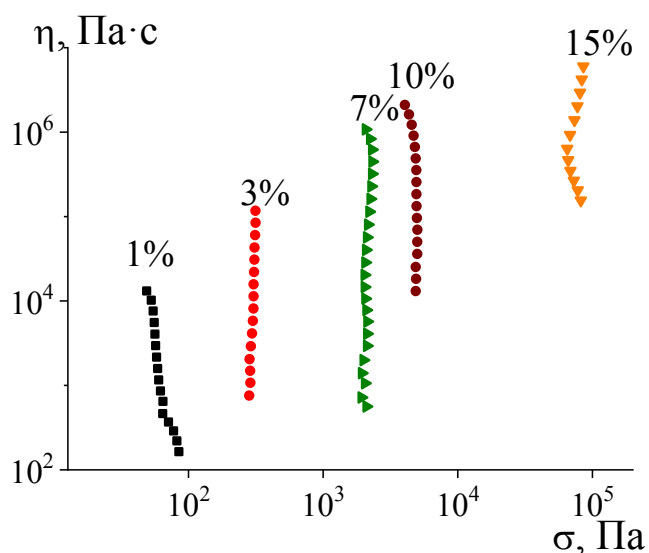


Рисунок 4.11 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для смазочных композиций на основе триэтилцитрата. Содержание регенерированной наноцеллюлозы указано у кривых

При этом оказывается, что наночастицы целлюлозы повышают вязкость триэтилцитрата не так интенсивно ( $q = 1.9$ ), как воды ( $q = 2.9$ , см. рисунок 4.7). Вероятно, это связано с тем, что триэтилцитрат, содержащий три сложноэфирные группы, является

хорошим акцептором протонов, что приводит к улучшению взаимодействия частиц целлюлозы с молекулами непрерывной среды (по сравнению с дисперсиями в воде) и ослабеванию взаимодействий между самими частицами.

Смена непрерывной среды с водной на триэтилцитратную не приводит к потере гелеобразного состояния дисперсий: для них выполняются условия  $G' \gg G''$  и  $G' \approx \text{const}$  (Рисунок 4.12а). Однако можно отметить, что повышение концентрации наноцеллюлозы приводит к менее сильному росту модуля накопления, по сравнению с имевшим место в водных дисперсиях (Рисунок 4.12б), точно также это было в случае с зависимостью предела текучести (см. рисунок 4.8). В свою очередь, это позволяет получать на базе триэтилцитрата более концентрированные дисперсии наноцеллюлозы, которые могут иметь преимущества с точки зрения снижения износа трущихся тел.

Достоинством триэтилцитрата является его низкая температура плавления ( $-55^\circ\text{C}$ ), что потенциально позволяет использовать смазочные композиции на его основе в арктических условиях. Снижение температуры с  $20$  до  $-55^\circ\text{C}$  приводит к росту эффективной вязкости смазки, содержащей  $7\%$  наноцеллюлозы, и, соответственно, ее предела текучести приблизительно в  $75$  раз (Рисунок 4.13а). Интересно, что вязкость чистого триэтилцитрата в этой же области температур меняется существенно сильнее – почти на  $6$  десятичных порядков. Таким образом, эффективная вязкость пластичной смазки определяется, прежде всего, взаимодействием частиц загустителя, а не вязкостью базового масла.

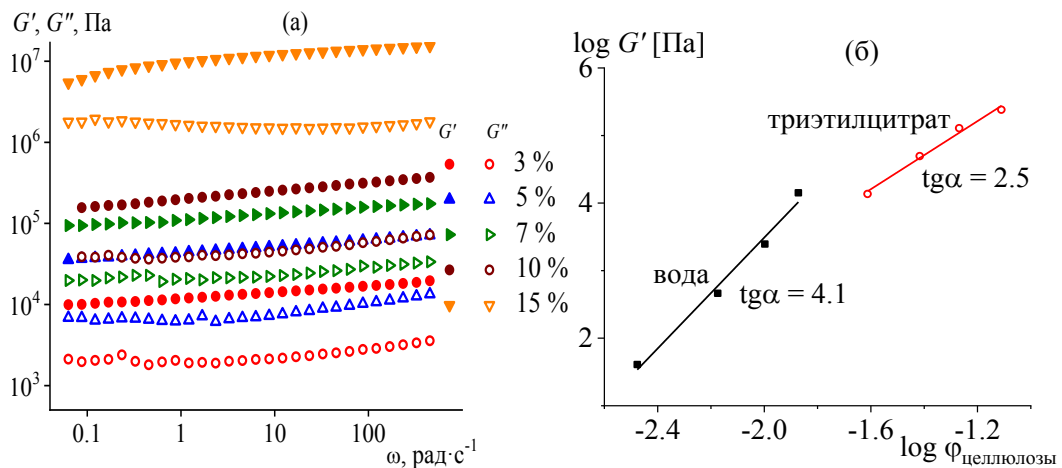


Рисунок 4.12 – Частотные зависимости модулей упругости и потерь для дисперсии наноцеллюлозы в триэтилцитрате (а) и концентрационные зависимости модуля упругости дисперсий наноцеллюлозы в воде и триэтилцитрате (б)

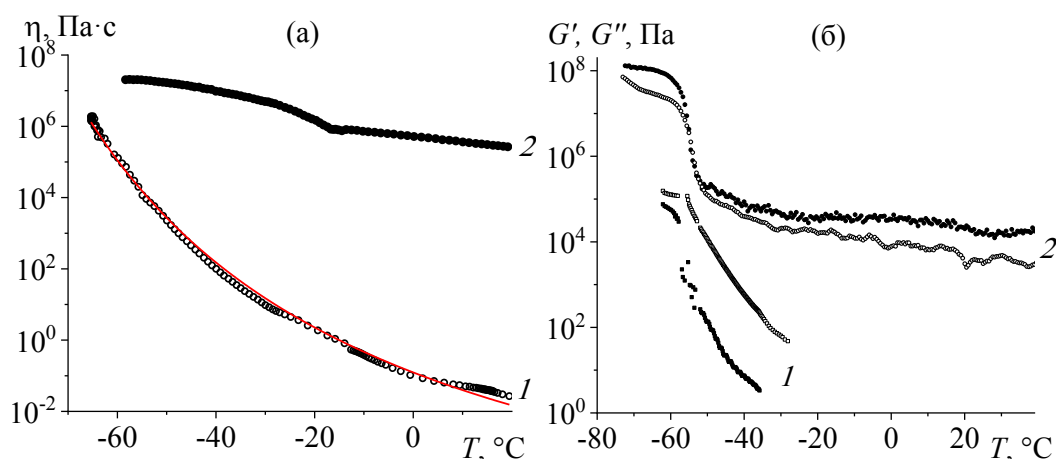


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости (а) эффективной вязкости и (б) модулей упругости (затемненные точки) и потерь (полые точки) для триэтилцитрата (1) и 7%-ной дисперсии наноцеллюлозы в триэтилцитрате (2). Кривые получены в режиме (а) охлаждения при скорости сдвига  $0.01 \text{ с}^{-1}$  и (б) нагревания с угловой частотой  $6.28 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$ , амплитудой деформации  $0.1\%$  и скоростью изменения температуры  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Точками показаны экспериментальные данные, тогда как линия демонстрирует результат аппроксимации данных уравнением (4.1)

Чистый триэтилцитрат не теряет текучести при охлаждении до температуры, по меньшей мере,  $-65^\circ\text{C}$ . Вероятно, заметное переохлаждение масла обусловлено его высокой вязкостью, существенно замедляющей кристаллизацию. При этом наноцеллюлозная смазка перестает течь при температуре  $-58^\circ\text{C}$ , т.е. наночастицы целлюлозы выступают центрами нуклеации и способствуют кристаллизации масла. Температурная зависимость вязкости триэтилцитрата имеет экспоненциальный вид (Рисунок 4.13, кривая 1). Вероятно, существенный рост вязкости связан с приближением к температуре стеклования триэтилцитрата. Вязкость стеклообразующих жидкостей предсказывается уравнением Вильямса-Ландела-Ферри [186]:

$$\eta = \eta_g \exp\left(\frac{-17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g}\right), \quad (4.1)$$

где  $\eta_g$  – вязкость жидкости в точке стеклования, а  $T$  и  $T_g$  температура испытания и температура стеклования жидкости, соответственно. Данное уравнение хорошо аппроксимирует температурную зависимость вязкости триэтилцитрата (кривая на Рисунок 4.13а, коэффициент детерминации  $R^2 = 0.997$ ) и позволяет определить температуру стеклования и вязкость переохлажденного (аморфного) триэтилцитрата:  $T_g = -78^\circ\text{C}$  и  $\log \eta_g = 9.6$ .

Стеклование триэтилцитрата при низких температурах подтверждается также появлением у него вязкоупругости при  $T < -36^\circ\text{C}$  (Рисунок 4.13б). С уменьшением



температуры оба модуля ТЭЦ растут по величине (повышаясь приблизительно на 4 десятичных порядка) пока при достижении  $-55^{\circ}\text{C}$  не выходят на постоянные значения из-за перехода аморфных областей в кристаллические. Рост модулей упругости и потерь для наноцеллюлозной смазки происходит менее выражено – в пределах одного порядка при изменении температуры от 40 до  $-50$ . При этом кристаллизация непрерывной фазы смазки приводит к росту ее модулей на 3 десятичных порядка. Таким образом, снижение температуры приводит к повышению жесткости наноцеллюлозной смазки, но она, тем не менее, остается текучей и способной выполнять свою функцию при понижении температуры до  $-55^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.2.2. Трибологические характеристики смазок на основе регенерированной целлюлозы**

Основная задача смазок – снижение коэффициентов трения и износа при использовании в узлах механических машин. Для улучшения качества смазочных композиций в них вводят твердые частицы в качестве загустителя. В нашем случае загустителем служит наноцеллюлоза, которая вследствие аморфного строения и способности набухать характеризуется меньшей твердостью и, следовательно, может в меньшей степени изнашивать поверхности трения. Для исследования трибологических свойств были взяты дисперсии, содержащие не меньше 7% наноцеллюлозы, так как менее концентрированные системы демонстрировали синерезис – появление слоя чистого базового масла сверху жидкости при их хранении в течение нескольких дней.

Коэффициент трения смазочных композиций является функцией времени (Рисунок 4.14). В первые минуты эксперимента поверхности шара и пластины притираются друг к другу, что сопровождается сильным трением. Однако затем происходит образование трибологической пленки [187], коэффициент трения снижается и постепенно выходит на плато [188]. При использовании триэтилцитрата как смазки коэффициент трения достигает постоянного значения примерно через 8 минут ( $f^{\circ}=0.092$ ). Кривая коэффициента трения масла, содержащего 7% наноцеллюлозы, лежит слегка выше ( $f^{\circ}=0.099$ ) и характеризуется большей стабильностью значений коэффициента. При этом коэффициент износа трущихся стальных поверхностей существенно снижается с  $2.4 \cdot 10^{-6}$ , наблюдающегося при использовании в качестве смазки чистого ТЭЦ, до  $0.74 \cdot 10^{-6}$ .

Ситуация изменяется при использовании более концентрированных дисперсий, содержащих 10-15% наноцеллюлозы. Для них коэффициент трения возрастает по мере притирания поверхностей до тех пор, пока через 5-9 минут не происходит полное прекращение движения шара по плоскости.

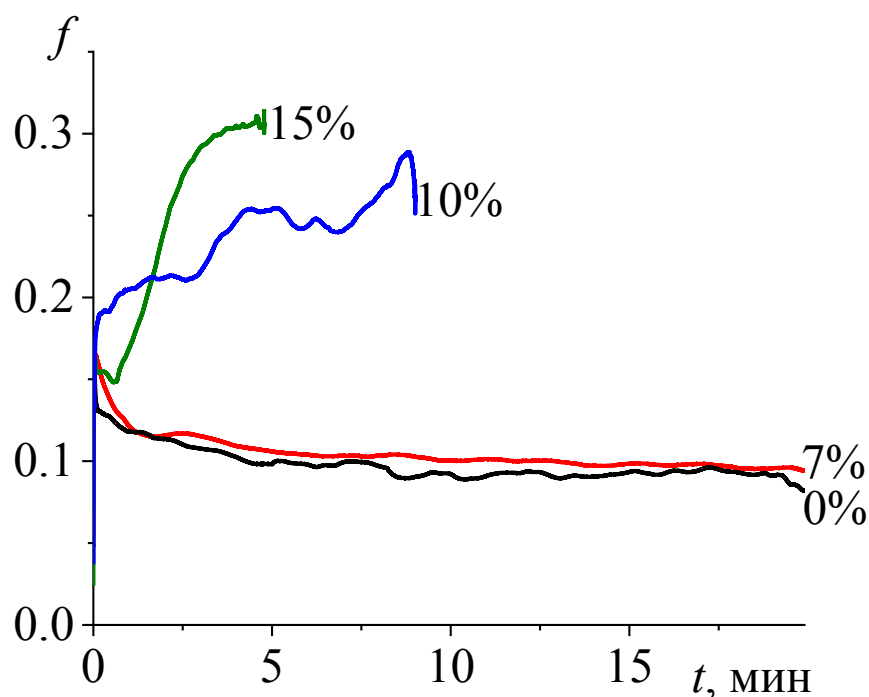


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента трения от времени для чистого триэтилцитрата и смазочных композиций, содержащих наноцеллюлозу, концентрация которой указана у кривых

Таким образом, повышение концентрации загустителя свыше 7% приводит к резкому росту коэффициента трения из-за придания смазкам слишком густой консистенции (показатель консистенции смазок, содержащих 10 и 15 % целлюлозы, согласно Национальному институту пластичных смазок США (класс NLGI) равен 5 и 6, соответственно). Это приводит к тому, что в качестве пластичных смазок подходят дисперсии, содержащие наноцеллюлозу в довольно узком диапазоне концентрации, около 7% (класс NLGI этой смазки равен 2). Менее концентрированные дисперсии неустойчивы при длительных временах наблюдения (класс NLGI для 5%-ной системы равен 1), тогда как более концентрированные не годятся в качестве смазочных композиций, по крайней мере, в условиях высокоинтенсивного трения под высокими нагрузками.

### 4.3. Заключение

Новый подход к созданию наноцеллюлозы позволил получить на основе полученного продукта биоразлагаемую нетоксичную пластичную смазку с высокими противоизносными свойствами. При этом варьируя условия осаждения и природу осадителя, можно получить частицы регенерированной целлюлозы с различными характеристиками, что дает возможность широкого применения полученных систем. С реологической точки зрения дисперсии синтезированной наноцеллюлозы проявляют гелеобразное поведение уже при незначительной концентрации около 0.1 мас. %, что делает возможным применять такие частицы в качестве загустителей для различных

систем полярной природы, например, на основе триэтилцитрата. Трибологические характеристики дисперсий целлюлозы в данном базовом масле позволяют сделать вывод о том, что частицы наноцеллюлозы существенно способствуют снижению величины износа в узлах трения, а коэффициент трения таких смазочных композиций соизмерим с коэффициентом трения чистого базового масла.

## ГЛАВА 5. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ\*

Пластичные смазки представляют собой дисперсии твердых частиц в базовом масле. Твердые частицы в составе смазочных композиций загущают систему и способны снижать износ материала. В качестве загустителя может выступать целлюлоза, частицы которой, как было показано в предыдущих главах, хорошо загущают непрерывную среду. В данной главе будет рассмотрено получение и свойства пластичных смазок на основе микрокристаллической целлюлозы, а кроме того, будут рассмотрены смеси, содержащие добавки наноразмерных частиц монтмориллонита в качестве дополнительных стабилизаторов структуры дисперсных систем.

В последние десятилетия окружающая среда подвержена усиливающемуся влиянию загрязняющих факторов. Увеличение количества перерабатываемых отходов и все большее использование ископаемых источников энергии представляют собой основные причины, приводящие к загрязнению окружающей среды [189]. Одним из способов решения указанной проблемы является использование биоразлагаемых и энергосберегающих материалов [190; 191]. Биоразлагаемые материалы, в том полимеры природного происхождения, на основе возобновляемых источников сырья представляют собой материалы будущего поколения [192]. Одним из таких материалов является целлюлоза, которая биоразлагаема [193; 194], имеет относительно невысокую стоимость [195], а также представляет собой самый распространенный полимерный материал на планете [196]. В настоящее время целлюлоза и ее производные используют во многих отраслях промышленности [101; 197; 198].

Одним из источников загрязнения окружающей среды являются смазочные материалы, представляющие собой разновидность функциональных материалов на основе минеральных и полиальфаолефиновых масел, используемые повсеместно и в огромных масштабах. В последние десятилетия все большую популярность набирают смазочные

---

\* По результатам, представленным в данной главе, опубликована статья Gorbacheva, S.N., Yarmush, Y.M., Pyin, S.O. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // Tribology International. – 2020. – Vol. 148. – ID 106318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>, а также получены два патента РФ на изобретения: (1) Ильин, С.О., Горбачева, С.Н., Лядов, А.С., Антонов, С.В. Низкотемпературная консистентная смазка // Патент РФ № 2697057 – 2019, (2) Ильин, С.О., Горбачева, С.Н., Ярмуш, Ю.М. Способ получения биоразлагаемой низкотемпературной консистентной смазки на основе целлюлозы // Патент РФ № 2716499 – 2020.

композиции на основе биоразлагаемых масел, способные при этом оставаться работоспособными в условиях экстремальных температур. В качестве базовых масел биоразлагаемых смазок используют сложные эфиры, которые загущают обычными загустителями, к биоразлагаемости которых не предъявляют повышенных требований. В то же время целлюлоза могла бы стать отличным экологичным загустителем для создания пластичных смазок. Благодаря нетоксичности [199] и способности сырьевой базы к регенерации [200] смазочные композиции на основе целлюлозы могли бы вполне удовлетворять современным стратегиям «зеленой» химии [201; 202]. Однако проблемой является то, что целлюлоза не растворима в базовых маслах, традиционно используемых для создания смазочных материалов, а ее частицы, введенные в эти масла, агрегируют и оседают. По этой причине в качестве загустителя для создания смазок используют производные целлюлозы [203], например, метил- [204] и этилцеллюлозу [205; 206; 207], а также изоцианат-функционализированные производные целлюлозы [208; 209; 210]. Однако производные целлюлозы имеют относительно высокую стоимость, и большим достижением стало бы использование немодифицированной, более дешевой и доступной целлюлозы для создания смазок.

### **5.1 Смазочные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы в диоктилсебацinate<sup>5</sup>**

За последние 70 лет наблюдается резкий скачок развития промышленности, однако ее масштабы приводят также к существенным загрязнениям окружающей среды. Для уменьшения количества загрязняющих факторов требуется переход к возобновляемому сырью. Такая тенденция просматривается для получения биоразлагаемых консистентных смазочных материалов. Сегодня различные синтетические сложные эфиры рассматриваются как экологически чистые материалы [211] в качестве основы для создания различных смазок [212]. Преимущество таких синтетических масел – более высокая биоразлагаемость по сравнению с минеральными и полиальфаолефиновыми маслами [213]. Кроме того, одним из частых требований при разработке смазочных материалов является возможность их использования в арктических регионах (например, для добычи нефти), т.е. при низких температурах порядка минус 50°C. Сложные эфиры, содержащие 2-этилгексилловые фрагменты, характеризуются температурой плавления ниже минус 50°C и подходят для получения биоразлагаемых дисперсионных сред, в том числе для низкотемпературных смазок [214].

---

<sup>5</sup> Смазочные композиции разрабатывались в рамках выполнения работ по Соглашению № 14.607.21.0181 под общим руководством д.х.н., проф. О.П. Паренаго.

Различные соединения синтетического и природного происхождения [215], полимочевины [185], углеродные нанотрубки [216; 217], графен [218], графит [219], диоксид кремния [220], дисульфид молибдена [221], фторопласт [222] используют в качестве загустителей для базовых масел. Большинство из них не способны к биологическому разложению с течением времени, что снижает общую способность смазок к биодеструкции [223]. Оптимальным решением для создания смазочных материалов нового поколения является использование органического природного загустителя [224; 225; 226; 227; 228], например, такого широко распространенного биополимера, как целлюлоза [229]. Однако макромолекулы целлюлозы характеризуются высокой полярностью и прочными межмолекулярными водородными связями [230], а сложные эфиры на основе 2-этилгексильного заместителя неполярны. В результате частицы целлюлозы, введенные в неполярное базовое масло, становятся неустойчивыми к агрегированию и седиментации. Смазки на основе такой пары масло/загуститель со временем расслаиваются. Одним из решений данной проблемы является получение производных целлюлозы, а другое – ферментация целлюлозосодержащего сырья [231]. Тем не менее, использование немодифицированной целлюлозы, которая намного дешевле, чем обычные загустители и базовые масла, для получения консистентных смазок является более предпочтительным.

Для придания дисперсной фазе устойчивости к седиментации [232] необходимо придать системе предел текучести [233], например, путем формирования перколяционной структуры с использованием твердых частиц дополнительного модификатора [234]. В то же время добавка, образующая перколяционную сетку в неполярной среде, должна быть неполярной по своей природе, чтобы исключить возможность ее седиментации [235]. Проблема в том, что подавляющее большинство частиц различных материалов имеет полярную поверхность. Среди наиболее распространенных частиц, имеющих неполярную поверхность, выделяют аллотропные модификации углерода. Однако частицы графита довольно большие (минимум 1-2 мкм), а углеродные нанотрубки, фуллерен и графен отличаются дороговизной. Гидрофобизированные минеральные частицы, например органомодифицированная глина [236], которая используется для наполнения неполярных полимеров [237], может быть использована в качестве такого загущающего компонента консистентных смазок. Преимуществом глины является ее дешевизна, большой объем промышленного производства и способность образовывать наночастицы вследствие отслаивания отдельных чешуек глины друг от друга при внедрении различных веществ в межслоевое пространство частиц глины, которое можно усилить повышением температуры [238; 239; 240]. Последнее справедливо для монтмориллонитовых глин,

которые характеризуются слоистой структурой и слабой связью между слоями. Различные ПАВ действуют как органический модификатор монтмориллонита, что позволяет получать глину для конкретной среды с определенной полярностью [241; 242; 243].

Таким образом, целью является получение консистентной смазки, которая имеет в своем составе биоразлагаемое базовое масло в виде диоктилсебационата (ДОС), а в качестве загущающего компонента – микрокристаллическую целлюлозу. Для придания устойчивости этой системе будет использован органомодифицированный монтмориллонит, который будет применен в исходном состоянии и после термической обработки с приложением высокоинтенсивного механического поля.

## **5.2. Реологические свойства дисперсий глины в ДОС**

Дисперсии глины в ньютоновской жидкости – ди-(2-этилгексил)себацинате – имеют неньютоновское поведение: их вязкость зависит от напряжения сдвига. Композиции, содержащие до 23% глины, обладают псевдопластическим поведением в случае их низкотемпературного перемешивания (Рисунок 5.1а): они способны течь с постоянной, относительно высокой вязкостью при низких напряжениях сдвига, тогда как с увеличением напряжения их эффективная вязкость уменьшается вследствие разрушения их структуры. Концентрация глины выше 25% приводит к вязкопластичности: до приложения напряжения, равного пределу текучести, композиции не текут. Наконец, при содержании глины 33% у дисперсий пропадает способность течь при высоких напряжениях сдвига: при напряжении, равном пределу текучести, образец способен только к разрушению с потерей сплошности или переходу от течения к скольжению при высоких скоростях сдвига. Последнее может проявляться в резком уменьшении напряжения сдвига с увеличением скорости сдвига, чего не происходит в случае использования измерительных узлов с шерховатыми поверхностями (которые, однако, завышают вязкость [244]). По этой причине получение кривых течения при ступенчатом увеличении скорости сдвига более предпочтительно, так как позволяет определить скорость, при которой происходит падение измеряемого напряжения, т.е. скорость, при которой образец теряет способность к течению. Кроме того, такой режим проведения испытания позволяет определять статический и динамический предел текучести. Эти характеристики можно интерпретировать следующим образом: статический предел текучести равен напряжению, которое должно быть приложено к образцу, чтобы разрушить его структуру и инициировать течение, а динамический – это напряжение, необходимое для поддержания течения образца с разрушенной структурой [245; 246].

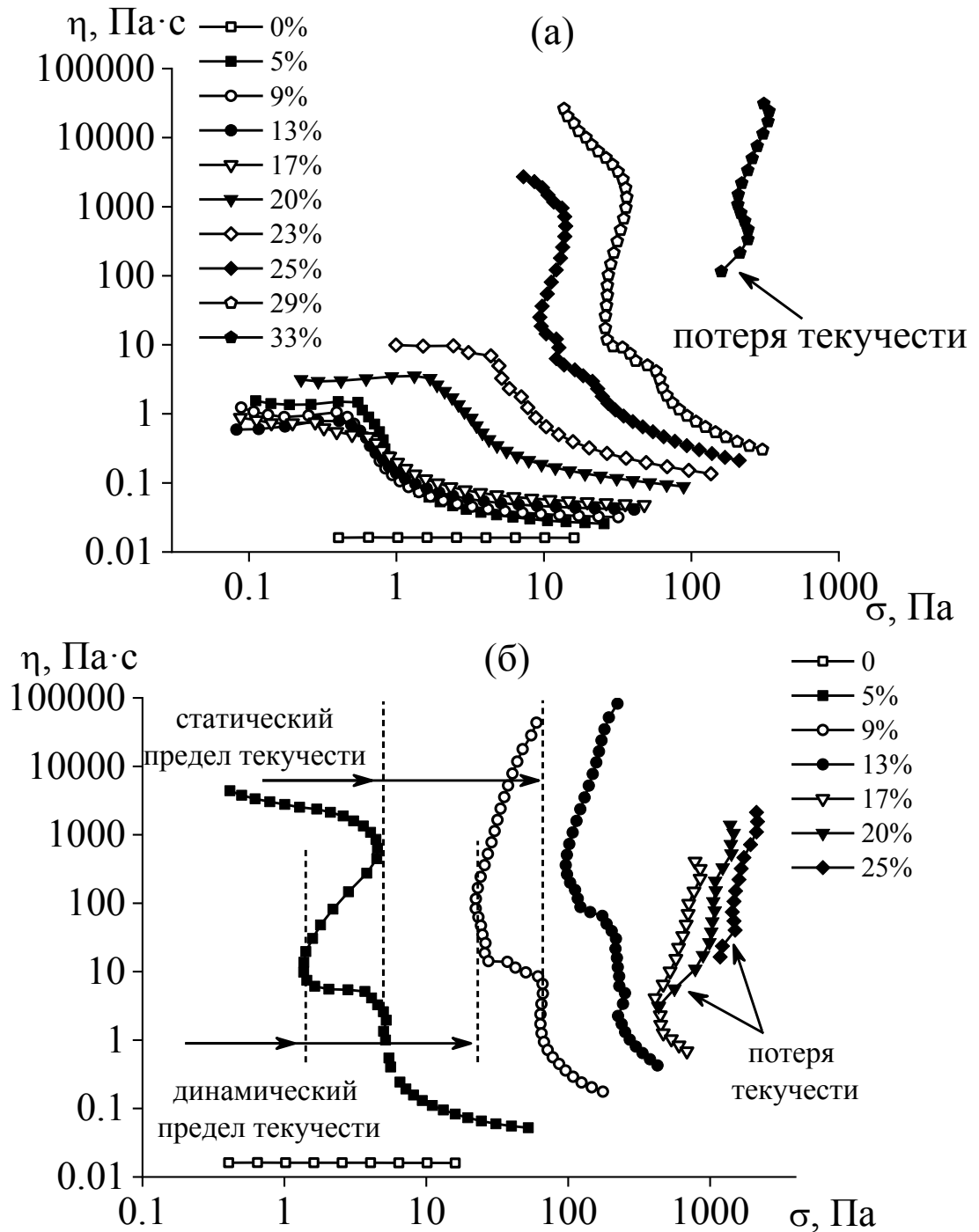


Рисунок 5.1 – Кривые течения дисперсий с различным содержанием частиц глины в диизооктилсебацinate. Дисперсии были приготовлены в режимах низко- (а) и высокотемпературного (б) смешения

Высокотемпературная обработка дисперсий приводит к более выраженному вязкопластическому поведению, проявляющемуся при более низком содержании глины (Рисунок 5.1б). Кривые течения имеют S-образную форму из-за существенно различающихся значений динамического и статического пределов текучести (следует отметить, что если бы кривые течения были получены путем изменения напряжения сдвига, они не были бы S-образными [31], а значение предела текучести было бы другим,



так как оно зависит от условий измерения [247; 248; 249]). Для смазок, работающих в гидродинамическом режиме (в случае высокого числа Херси: при высоких скоростях трения и малых нагрузках [240; 250]), это может быть недостатком: большая разница между двумя типами пределов текучести может привести к значительным автоколебаниям вязкости во времени [110], т. е. к нестабильности коэффициента трения смазки. Кроме того, хотя потеря текучести наблюдается при более низком содержании глины, она происходит при скоростях сдвига примерно в 50 раз больше. Поскольку (исходя из общих соображений) хорошая смазка должна скользить, это может косвенно указывать на худшие смазывающие свойства систем, смешанных при высокой температуре. Тем не менее, термообработка при перемешивании позволяет использовать меньше глины для загущения масла.

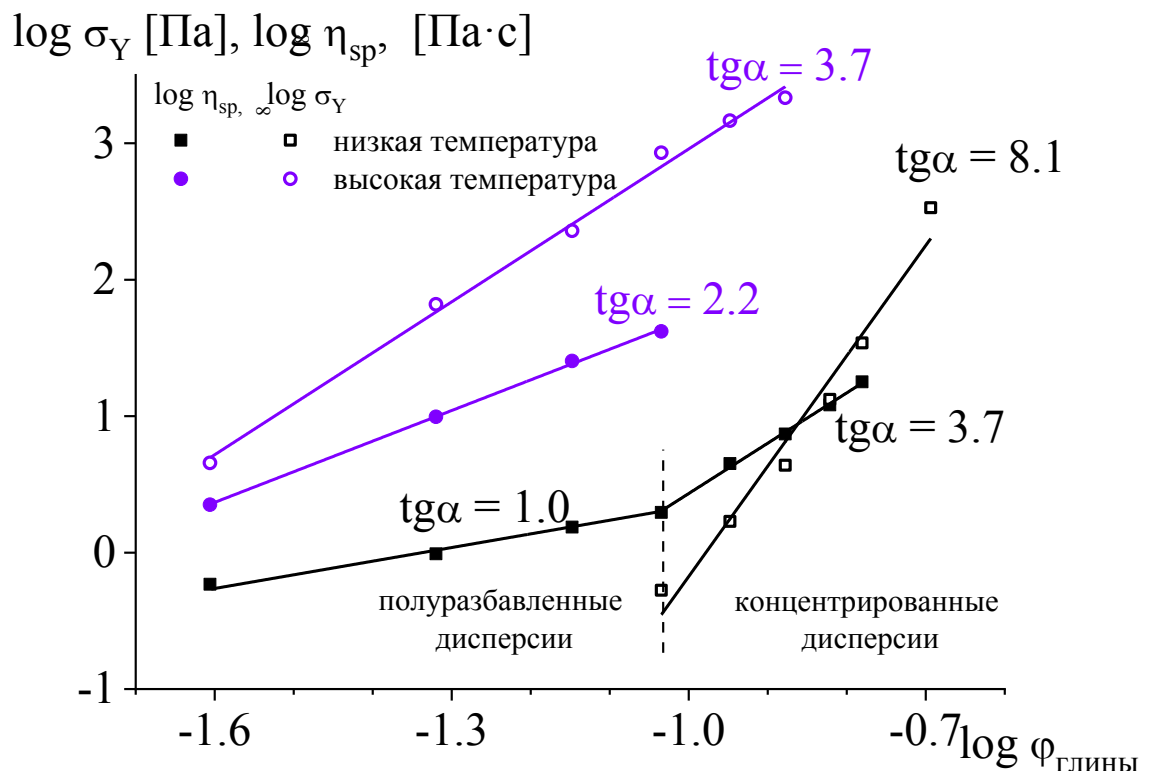


Рисунок 5.2 – Концентрационные зависимости статического предела текучести  $\sigma_Y$  (напряжение, вызывающее падение вязкости дисперсий) и удельной эффективной вязкости при высокой скорости сдвига ( $1000 \text{ c}^{-1}$ ) для дисперсий глины, приготовленных в диизооктилсебацinate при разных температурах

Увеличение концентрации глины приводит к повышению как предела текучести, так и наименьшей ньютоновской вязкости (далее по тексту это вязкость, измеренная при скорости сдвига  $1000 \text{ c}^{-1}$ ); последняя характеризует дисперсии с максимально разрушенной структурой. Концентрационные зависимости этих характеристик линеаризуются в логарифмических координатах и состоят из пересекающихся прямых в

случае пластичных смазок, приготовленных при низких температурах (Рисунок 5.2). Первая прямая соответствует полуразбавленным дисперсиям, вторая – концентрированным. Концентрированные дисперсии характеризуются трехмерной перколяционной структурой, образованной частицами глины. В полуразбавленных системах такой непрерывной структуры нет, хотя имеет место некоторая агломерация частиц глины. Для этих систем номинально определяемый предел текучести – это напряжение, вызывающее разрушение этих агломератов, и его величина не зависит от их концентрации. В то же время удельная вязкость дисперсий, измеренная при больших сдвиговых усилиях, линейно растет с увеличением объемной концентрации глины. Если, используя уравнение Эйнштейна (уравнение 1.3), оценить характеристическую вязкость глины, то она окажется равной 21.9, в то время как для разбавленных дисперсий сферических частиц она должна быть равной 2.5, что указывает на анизотропную форму используемых частиц глины [251]. Образование перколяционной структуры при более высоких концентрациях глины приводит к более интенсивному росту наименьшей ньютоновской вязкости ( $\eta_{sp,\infty} \sim \phi^{3.7}$ ), возможно, из-за того, что агломераты частиц глины не разрушаются полностью даже при высоких скоростях сдвига: в результате анизотропия частиц увеличивается по сравнению с таковой в полуразбавленных системах. При этом предел текучести дисперсий увеличивается более интенсивно, чем вязкость ( $\sigma_Y \sim \phi^{8.1}$ ), вероятно, из-за большего количества контактов между частицами глины в состоянии дисперсии с неповрежденной структурой.

Все глинистые дисперсии рассматриваемых концентраций, полученные при высокой температуре, были концентрированными. Их предел текучести и наибольшая ньютоновская вязкость увеличиваются с тангенсами угла наклона 3.7 и 2.2, соответственно. С одной стороны, рост этих параметров не такой интенсивный, как в случае концентрированных дисперсий, полученных при низкой температуре. С другой стороны, их вязкость и предел текучести на 1-2 порядка выше, чем у низкотемпературных дисперсий с аналогичной концентрацией глины. Вероятно, различное поведение дисперсий продиктовано увеличением объема частиц глины вследствие термической обработки, после которой требуется их меньшее количество для образования перколяционной сетки.

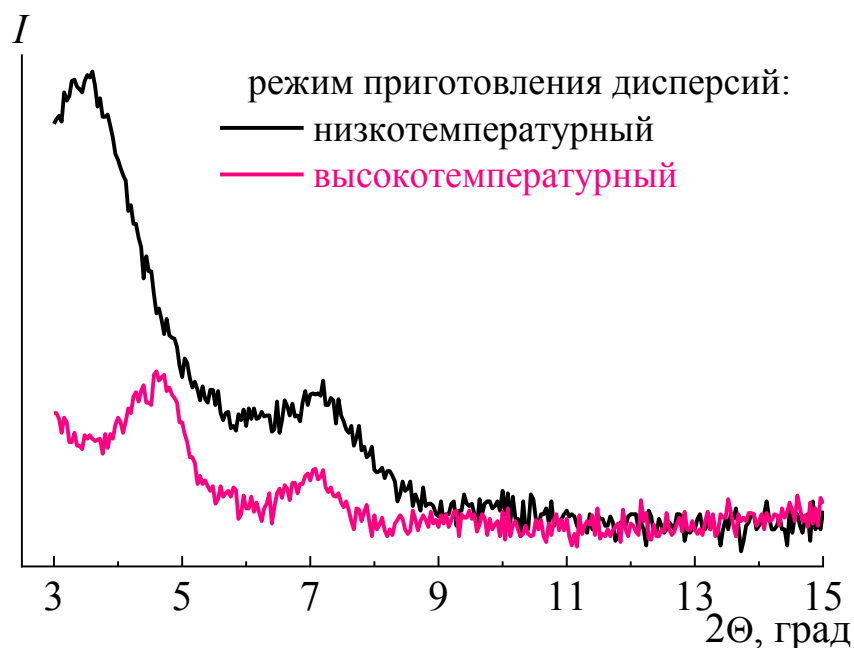


Рисунок 5.3 – Дифрактограммы дисперсий глины, полученных с использованием низко- и высокотемпературного смешения в диизооктилсебацинате

Согласно данным рентгеноструктурного анализа перемешивание при высокой температуре позволяет преобразовать часть частиц органоглины из микро- в наноразмерные. На дифрактограмме глинистой дисперсии, полученной при низкой температуре (Рисунок 5.3), можно обнаружить два пика: в области 3.5 и 7 градусов по  $2\theta$ , что соответствует межплоскостным расстояниям 25.7 и 12.4 Å. Последнее значение соответствует межплоскостному расстоянию монтмориллонитовой глины и указывает на ее неполную модификацию четвертичной аммониевой солью, использованной производителем для модификации глины и увеличивающей межплоскостное расстояние до 25.7 Å. Из-за высокотемпературного перемешивания интенсивность пика, соответствующего межплоскостному расстоянию 12.4 Å, уменьшается, т.е. ДОС внедряется в межслоевое пространство глины. Это приводит к появлению пика в районе 4.6°, что соответствует межплоскостному расстоянию 19.3 Å. Другими словами, ДОС проникает в немодифицированную глину и раздвигает ее слои, увеличивая расстояние между ними с 12.4 до 19.3 Å. Таким образом, набухание частиц глины действительно происходит. Кроме того, в результате высокотемпературного интенсивного перемешивания пик при 3.5° исчезает, что свидетельствует об отслоении глинистых чешуек друг от друга – их эксфолиации [252]. Поскольку толщина отдельных глинистых чешуек составляет 0.96 нм, образуются анизометрические наночастицы, что является еще одним фактором, влияющим на реологию дисперсий.

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются распределением частиц глины по размерам в дисперсиях, полученных в разных температурных режимах (Рисунок

5.4). Как можно увидеть, после режима низкотемпературного смещения в дисперсии наблюдаются только микроразмерные частицы глины со средним эффективным диаметром 3.1 мкм. В то же время, для частиц дисперсии, смешанной в условиях высокой температуры, ситуация меняется – частицы глины под воздействием температуры и интенсивного сдвига расслаиваются, и часть из них из микроразмерных переходит в наноразмерные с эффективным диаметром 73 нм. Оставшаяся же небольшая часть частиц наоборот увеличивается в размерах, и их средний эффективный диаметр достигает значения 4.5 мкм. Таким образом, действительно, происходит набухание частичек глины под воздействием температурной обработки.

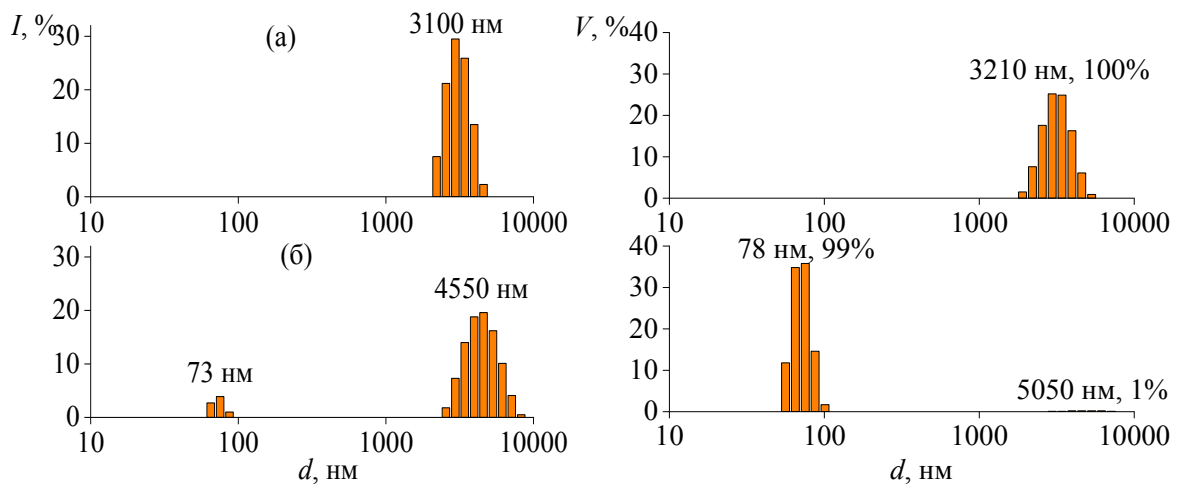


Рисунок 5.4 – Распределение частиц глины по интенсивности рассеяния света (слева) и по объему (справа) в дисперсиях, полученных в режиме низко- (а) и высокотемпературного смещения в диизооктилсебацinate (б)

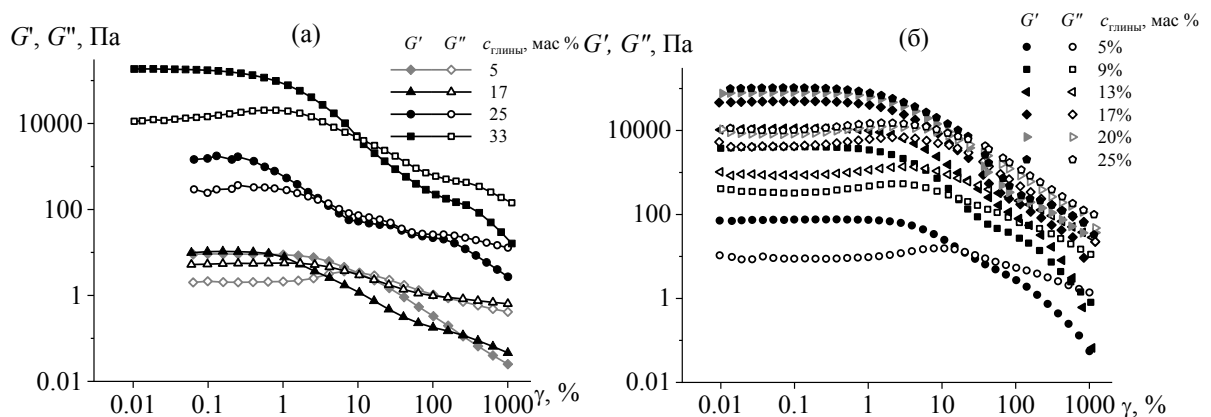


Рисунок 5.5 – Амплитудные зависимости модулей упругости и потерь для дисперсий глины, полученные в режиме низко- (а) и высокотемпературного (б) смещения в диизооктилсебацinate

Дисперсии глины проявляют вязкоупругость вследствие агломерации частиц (Рисунок 5.5). Модуль упругости образцов превышает модуль потерь при малых деформациях, что свидетельствует о твердообразном поведении систем. Структура

агломератов частиц разрушается при некоторой амплитуде деформации, что приводит к падению обоих модулей и к тому, что модуль потерь начинает превышать модуль упругости. В случае низкотемпературного перемешивания концентрированные системы сохраняют линейность механического поведения (остаются в состоянии с неповрежденной структурой) до амплитуды деформации 0.3%. Малая протяженности области линейности механических свойств обусловлена наличием в образцах жесткой перколяционной структуры. Неожиданным оказывается то, что полуразбавленные дисперсии также проявляют вязкоупругость. С увеличением концентрации глины происходит рост модуля потерь, а модуль упругости не изменяется (как и предел текучести, см. рисунок 5.1a). Вязкоупругость полуразбавленных дисперсий, вероятно, обусловлена флуктуационными контактами между агломератами частиц глины. Для дисперсий, приготовленных при высокой температуре, оба модуля выше по величине, и разрушение перколяционной структуры происходит при больших деформациях, которые достигают примерно 1-3%. Кроме того, точка равенства модулей упругости и потерь, соответствующая переходу от твердообразного к жидкообразному поведению дисперсий смещается в сторону бóльших деформаций: от 1-10% до 15-30%. Таким образом, перемешивание при высокой температуре приводит к получению образцов с одновременно более жесткой и менее хрупкой перколяционной структурой.

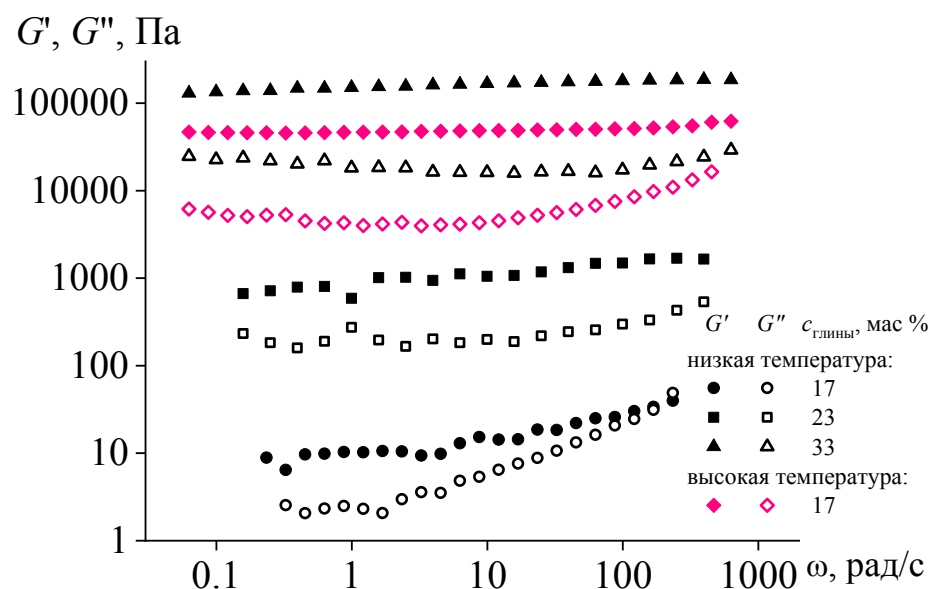


Рисунок 5.6 – Частотные зависимости модулей упругости и потерь для дисперсий глины в диизооктилсебацinate

Концентрированные дисперсии глины представляют собой гели [253], а именно при малых деформациях ведут себя как твердые тела: их модуль упругости не зависит от частоты деформации, а также превышает модуль потерь в широком диапазоне частот (Рисунок 5.6). Смешивание при высокой температуре приводит к гелеобразованию

дисперсий при более низкой концентрации глины и к получению гелей с более высокими значениями обоих модулей. Для полуразбавленных систем  $G' \gg G''$  и  $G' \approx \text{const}$  только в низкочастотном диапазоне, тогда как на высоких частотах оба модуля зависят от частоты и принимают примерно одинаковые значения. Такая разница в реологии обусловлена различием в структуре полуразбавленных и концентрированных дисперсий. Концентрированные дисперсии ведут себя как твердые тела при любой частоте, тогда как полуразбавленные – только при низких частотах, т. е. при длительных временах наблюдения, превышающих срок жизни флуктуационных контактов между агломератами.

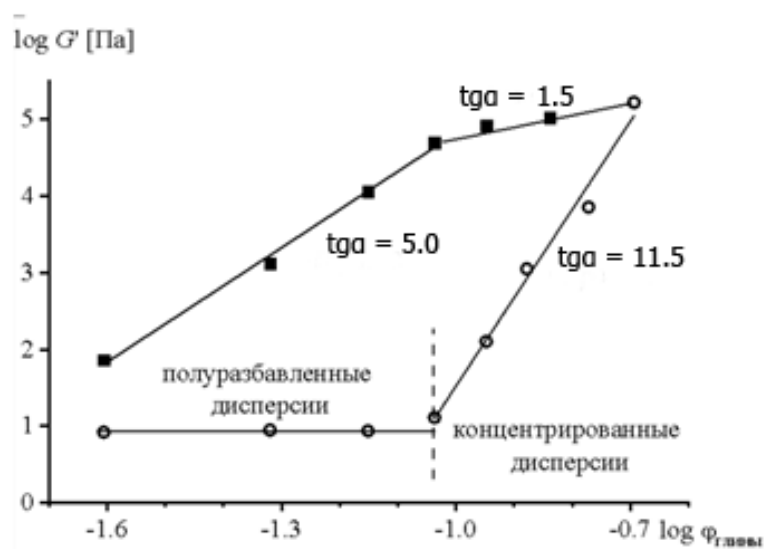


Рисунок 5.7 – Концентрационные зависимости модуля упругости для дисперсий глины, полученных в режимах низко- (светлые символы) и высокотемпературного (темные символы) смешения в диизооктилсебацinate

Модуль упругости растет с увеличением концентрации глины только в случае концентрированных дисперсий (Рисунок 5.7). Для дисперсий, смешиваемых при низкой температуре,  $G' \sim \varphi^{11.5}$ . В случае формирования фрактальной агрегативной структуры из сферических частиц  $G' \sim \varphi^{4.0 \pm 0.5}$  [254], тогда как для анизометрических частиц показатель степени при  $\varphi$  выше [31]. В обобщенном виде концентрационная зависимость модуля упругости может быть выражена с учетом фрактальной размерности агрегатов частиц:  $G' \sim \varphi^{1/(3-D)}$ , где  $D$  – фрактальная размерность частиц [255]. В нашем случае фрактальность составляет 2.91, что выше обычных значений 2.7–2.8 для частиц различной природы. Вероятно, это связано с анизометрией частиц глины или с наличием в дисперсиях первичных агрегатов частиц глины, изолированных друг от друга, которые могут образовывать непрерывную пространственную структурную сетку при высокой концентрации.

Высокотемпературное смешение, вероятно, разрушает первичные агрегаты, что приводит к менее интенсивному увеличению модуля упругости:  $G' \sim \phi^{5.0}$ , что соответствует фрактальности частиц, равной 2.8. Однако интенсивность роста модуля упругости с повышением концентрации глины замедляется, когда последняя достигает 17 мас. %, то есть примерно при той же концентрации глины, которая вызывает переход от полуразбавленных к концентрированным дисперсиям в случае использования низкотемпературного смешения. Другими словами, высокая концентрация глины препятствует эффективному перемешиванию при высоких температурах. При содержании глины около 33 мас. % выбор режима смешения перестает влиять на вязкоупругость дисперсий.

Дисперсия с содержанием глины 33% имеет наибольший модуль упругости. Однако более концентрированные системы не могут быть получены вследствие недостаточной смачиваемости частиц глины базовым маслом вследствие его адсорбции на частицах: более концентрированные образцы напоминали сырой песок.

Таким образом, дисперсия, содержащая 25% глины, наиболее пригодна в качестве основы для приготовления целлюлозосодержащих смазок с использованием режима низкотемпературного смешения. Эта концентрация является граничной, разделяющей области псевдопластичного и вязкопластичного поведения дисперсий, поэтому она может обеспечить системе предел текучести с минимальной при этом эффективной вязкостью для создаваемых целлюлозных смазок с таким содержанием глины. Можно ожидать, что перколяционная структура частиц глины придаст частицам микрокристаллической целлюлозы устойчивость как к агрегации, так и к седиментации. В случае использования высокотемпературного перемешивания 5% глины достаточно для придания вязкопластичности среде сложноэфирного базового масла. Исходя из тех же общих соображений, эта концентрация глины в дисперсии является оптимальной для дальнейшего ее загущения частицами целлюлозы.

### **5.3. Реология пластичных смазок, загущенных частицами целлюлозы**

Введение частиц микрокристаллической целлюлозы в дисперсию глины приводит к резкому увеличению модулей упругости и потерь (Рисунок 5.8). Кроме того, протяженность области линейной вязкоупругости уменьшается, а точка перехода от твердого состояния к жидкообразному (при котором  $G' = G''$ ) смещается в сторону меньших деформаций (Рисунок 5.8а). Таким образом, введение частиц целлюлозы делает перколяционную структуру частиц глины более хрупкой, но не приводит к ее разрушению: модуль упругости системы по-прежнему не зависит от частоты деформации и существенно превышает модуль потерь (Рисунок 5.8б). Более того, можно сделать

вывод, что частицы целлюлозы усиливают перколяционную структуру, так как приводят к росту модуля упругости. Наибольшая концентрация целлюлозы, которая может быть введена в дисперсию с содержанием глины 25%, составляет 30%, т. е. в сумме всего 55% твердого вещества. Это гораздо большее содержание твердого вещества, чем при использовании для загущения ДОС только глины (33%), т. е. с использованием целлюлозы можно получить более концентрированные смазки. Дисперсия, содержащая 5% глины и подвергшаяся высокотемпературной обработке, не имеет такие же высокие значения модулей, как 25%-ная дисперсия глины, смешанная при низкой температуре. Тем не менее, эта дисперсия также позволяет вводить много целлюлозы – до 25%.

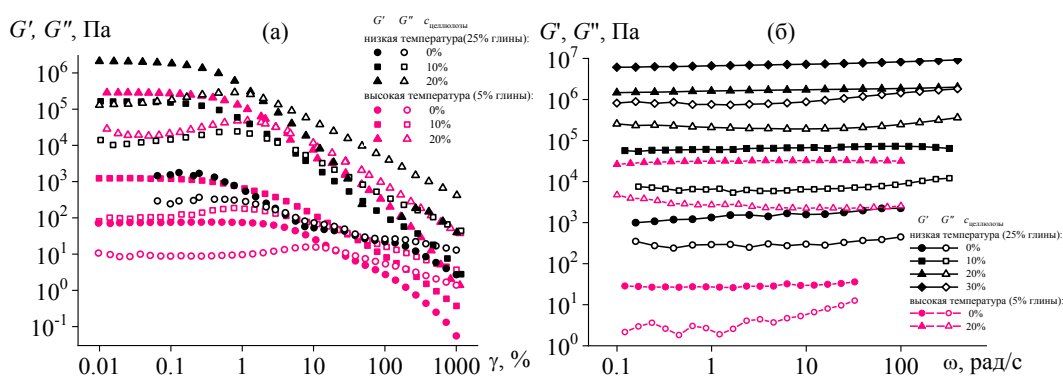


Рисунок 5.8 – Амплитудная (а) и частотная (б) зависимости модулей упругости и потерь для пластичных смазок, полученных в различных режимах смешения и с различным содержанием микрокристаллической целлюлозы

Введение частиц целлюлозы приводит к росту предела текучести пластичных смазок. В случае высокотемпературного перемешивания и концентрации глины более 10% истинного течения образцов при напряжениях ниже предела текучести не происходит, как и при напряжениях, превышающих предел текучести (в последнем случае движущаяся измерительная поверхность реометра начинает скользить по неподвижному слою смазки). В координатах «вязкость – скорость сдвига» кривые течения пластичных смазок представляют собой прямые линии с углом наклона  $-45^\circ$  (Рисунок 5.9а). Отсутствие истинного течения не обязательно является плохим признаком, поскольку смазочные материалы могут не только течь между поверхностями трения, но и скользить по ним. Фактически скольжение часто наблюдается во время реологических испытаний, когда напряжение сдвига становится больше предела текучести (скольжение весьма вероятно даже при более низких напряжениях [256]). В случае введения целлюлозы в 5%-ную дисперсию глины смазки сохраняют возможность течь при высоких скоростях сдвига (Рисунок 5.9б). Как и ожидалось, предел текучести и наибольшая ньютоновская вязкость увеличиваются с увеличением содержания целлюлозы. Вероятно, что потеря текучести консистентными смазками, содержащими целлюлозу и 25% глины, связана с их гораздо



более высоким пределом текучести; в результате для них переход к пристенному скольжению более энергетически выгоден, чем разрушение перколяционной сетки частиц для развития течения.

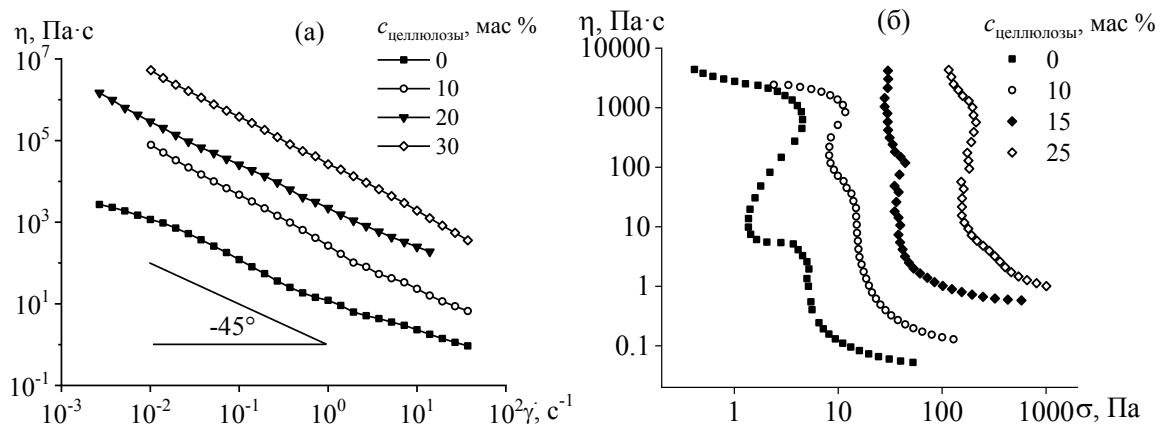


Рисунок 5.9 – Кривые течения пластичных смазок, полученных в режиме смешения при низких (а) и высоких (б) температурах и содержащих 25 (а) и 5(б) % глины

Сравним реологические свойства полученных смазочных композиций на основе глины и целлюлозы со свойствами обычных биоразлагаемых пластичных смазок на основе полимочевины в разных базовых маслах – полиальфаолефиновом (ПАОМ-4, Рисунок 5.10а) и сложноэфирном (диизооктиладипинат, Рисунок 5.10б). Реология всех образцов качественно схожа. При рассмотрении кривых течения композиций на основе ПАОМ-4 у всех систем наблюдается предел текучести, что говорит о формировании загустителем структуры в базовом масле. При этом, как и смазки на основе глины и целлюлозы, полимочевинные образцы способны течь только в ограниченном интервале напряжений, что вызвано их скольжением в измерительном узле при высоких сдвиговых скоростях. Величина предела текучести и вязкость при высоких сдвиговых напряжениях сопоставимы с таковыми для смазок, загущенных глиной и целлюлозой.

Если рассмотреть системы на основе сложного эфира, то их предел текучести достаточно высокий (примерно в 10-100 раз) по сравнению со смазками, полученными на основе целлюлозного загустителя и ДОС. При этом введение микрофибриллярной целлюлозы еще больше загущает систему даже при уменьшении содержания полимочевины. Такое высокое значение предела текучести, возможно, будет способствовать работоспособности смазки при больших нагрузках, однако влечет за собой ограниченное применение смазки определенными приложениями из-за ее слишком густой консистенции. При этом общий вид кривой течения схож с таковым для смазок, рассмотренных ранее.

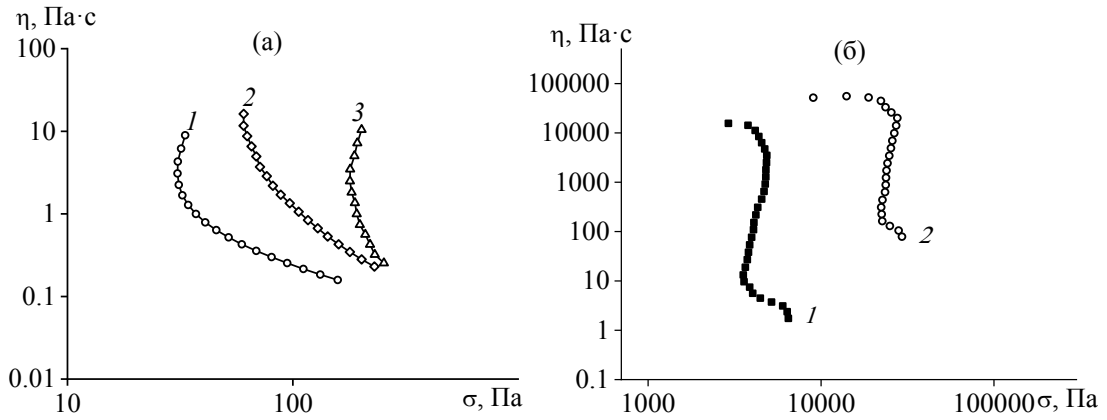


Рисунок 5.10 – Кривые течения полимочевинных пластичных смазок в среде (а) полиальфаолефинового масла ПАОМ-4, содержащего 15% полимочевины на основе толуолдиизоцианата и октил- (1), додецил- (2) и октадециламина (3), и (б) диоктиладипината, содержащего 22.5% (1) и 15% (2) полимочевины на основе полиизоцианата и октадециламина, а также 0% (1) и 5% (2) микрофибриллярной целлюлозы

Таким образом, реологические свойства полученных смазок, содержащих в качестве загущающего агента частицы целлюлозы, а в качестве стабилизатора – глину, схожи со свойствами других пластичных смазок, что делает возможным их применение в обычных приложениях. При этом разработанные смазки демонстрируют такой же или даже меньший предел текучести при гораздо большем содержании дисперсной фазы, что при прочих равных условиях означает их лучшую способность снижать износ трущихся тел.

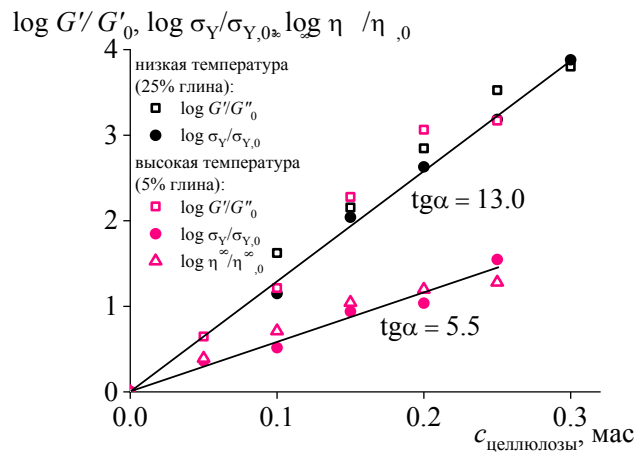


Рисунок 5.11 – Зависимости нормализованного модуля упругости, предела текучести и наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации целлюлозы.  $G'_0$ ,  $\sigma_{Y,0}$  и  $\eta_{\infty,0}$  – это, соответственно, модуль упругости, предел текучести и наибольшая ньютоновская вязкость дисперсии глины, не содержащей целлюлозы

Зависимости модуля упругости и предела текучести от содержания целлюлозы в 25%-ной дисперсии глины линейны в полулогарифмических координатах (Рисунок 5.11). По сравнению с исходной дисперсией глины обе реологические характеристики растут с увеличением концентрации целлюлозы с одинаковой интенсивностью: наклон прямой составляет 13.0. Таким образом, частицы микрокристаллической целлюлозы, внедренные в перколяционную структуру частиц глины, в равной степени увеличивают ее жесткость и прочность; следовательно, варьируя содержание целлюлозы, можно получить смазку необходимой консистенции. В случае 5%-ной дисперсии глины жесткость и прочность увеличиваются с разной интенсивностью. Рост модуля упругости происходит с той же интенсивностью, что и у пластичных смазок с содержанием глины 25%, в то время как предел текучести увеличивается в два раза менее интенсивно и растет аналогично увеличению вязкости, измеренной при высокой скорости сдвига. Вероятно, в разных типах смазок образуется разная перколяционная структура. В пластичных смазках с высоким содержанием глины и целлюлозы структура жесткая и прочная, что вызвано, прежде всего, взаимодействием частиц глины. В пластичных смазках с низким содержанием глины частицы целлюлозы вносят решающий вклад в определение свойств перколяционной структуры. Однако частицы микрокристаллической целлюлозы имеют не такую высокую удельную поверхность, как частицы глины:  $1.3 \text{ м}^2/\text{г}$  против  $17.6 \text{ м}^2/\text{г}$  [257; 258]. В результате частицы целлюлозы не так хорошо взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию структурной сетки, хотя и жесткой, но легко и обратимо разрушаемой, что делает возможным течение смазки.

#### **5.4. Трибологические характеристики смазочных композиций на основе глины и микрокристаллической целлюлозы**

Основная задача смазок – снижение износа поверхностей трения с целью продления срока службы машин и их частей [259]. Для улучшения свойств пластичных смазок в них вводят загустители и присадки, придающие им ряд необходимых качеств, например износостойкость [260]. В нашем случае как глина, так и целлюлоза являются загустителями и могут уменьшить износ. Трибологические характеристики определяли как для исходных дисперсий глины, так и для целлюлозно-глинистых консистентных смазок с различной концентрацией целлюлозы (Таблица 5.1).

Таблица 5.1. Показатель консистенции, эффективная вязкость, коэффициенты трения и износа (испытания с шариком на диске), а также диаметр пятна износа (испытания с четырьмя шариками) для смазок различного состава при их использовании.

Глина, мас. %	Целлюлоза, мас. %	Высоко-температурное смешение	Показатель консистенции смазок (класс NLGI)	$\eta^*$ , Па·с	$f$	$k \times 10^5$	$D_{scar}$ , мм
0	0	нет	-	0.016	0.12±0.01	7.31±0.14	0.79±0.02
17	0	нет	000	0.133	0.12±0.01 <sup>a</sup>	2.49±0.15 <sup>a</sup>	0.45±0.02 <sup>a</sup>
25	0	нет	00	2.31	0.18±0.01 <sup>a</sup>	1.35±0.11 <sup>a</sup>	0.50±0.04 <sup>a</sup>
23	0	нет	6	34.4	0.47±0.02 <sup>a</sup>	1.22±0.15 <sup>a</sup>	0.52±0.04 <sup>a</sup>
25	10	нет	6	23.3	0.14±0.01 <sup>a</sup>	0.70±0.08 <sup>a</sup>	0.47±0.03 <sup>a</sup>
25	15	нет	6	57.0	0.28±0.01 <sup>a</sup>	0.65±0.09 <sup>a</sup>	0.54±0.04 <sup>a</sup>
25	20	нет	6	169	0.18±0.01 <sup>a</sup>	0.78±0.09 <sup>a</sup>	0.42±0.03 <sup>a</sup>
25	25	нет	6	1700	0.18±0.01 <sup>a</sup>	1.94±0.16 <sup>a</sup>	0.42±0.04 <sup>a</sup>
5	0	да	000	0.546	0.33±0.02 <sup>b</sup>	0.083±0.013 <sup>a</sup>	0.47±0.03 <sup>a</sup>
9	0	да	4	6.61	0.41±0.02 <sup>a</sup>	1.58±0.12 <sup>a</sup>	0.44±0.03 <sup>a</sup>
13	0	да	6	21.6	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.33±0.05 <sup>a</sup>	0.60±0.05 <sup>a</sup>
17	0	да	6	70.1	сильный износ с последующим заклиниванием		0.49±0.04 <sup>a</sup>
25	0	да	6	151			0.69±0.04 <sup>b</sup>
5	5	да	00	1.32	0.083±0.004 <sup>a</sup>	2.25±0.17 <sup>a</sup>	0.69±0.03 <sup>a</sup>
5	10	да	0	1.76	0.125±0.07 <sup>d</sup>	0.67±0.09 <sup>a</sup>	0.69±0.04 <sup>b</sup>
5	15	да	2	4.17	0.095±0.005 <sup>b</sup>	0.54±0.08 <sup>a</sup>	0.67±0.05 <sup>b</sup>
5	20	да	3	5.96	0.078±0.006 <sup>a</sup>	0.92±0.10 <sup>a</sup>	0.67±0.04 <sup>a</sup>
5	25	да	5	15.5	0.078±0.004 <sup>a</sup>	1.87±0.15 <sup>a</sup>	0.83±0.06 <sup>d</sup>

\* При скорости сдвига  $10 \text{ c}^{-1}$ .

\*\* Верхними индексами показано  $p$ -значение вероятность того, что введение модификатора фактически не повлияло на этот параметр: <sup>a</sup> $p < 0.01$  (хорошее доказательство, что это утверждение неверно, т. е. введение модификатора в действительности влияет на оцениваемый параметр), <sup>b</sup> $p < 0.05$  (умеренное доказательство), <sup>c</sup> $p > 0.05$  (слабое доказательство), <sup>d</sup> $p > 0.1$  (нет доказательства) [261]

Введение частиц глины в базовое масло приводит к росту коэффициента трения: чем больше частиц, тем выше коэффициент. Вероятно, это связано с ростом эффективной вязкости систем. Действительно, зависимость коэффициента трения от наибольшей

ньютоновской вязкости (которая наблюдается в зазоре между трущимися поверхностями) является линейной (Рисунок 5.12а). Причем при наибольшем содержании глины (33%) коэффициент трения достигает значения, характерного для сухого трения. Таким образом, по мере повышения концентрации глины коэффициент трения стремится к величине, характерной для сухого трения между сталью и глиной.

По той же причине рост вязкости, обусловленный введением умеренного содержания частиц целлюлозы или частично эксфолированных частиц глины (полученных высокотемпературным перемешиванием), приводит к росту коэффициента трения (Таблица 5.1). Интересно, что высокая концентрация обоих загустителей не вызывает увеличение коэффициента трения, а приводит к его резкому падению, вероятно, вследствие потери текучести: в результате образцы с высокой вязкостью при трибологических испытаниях не текут, а скользят, что требует меньших затрат энергии. Таким образом, полученные пластичные смазки имеют в 3–4 раза больший коэффициент трения по сравнению с базовым маслом. Кроме того, не существует универсальной взаимосвязи между коэффициентом трения и эффективной вязкостью (Рисунок 5.12а), которая была бы одинаковой для всех пластичных смазок.

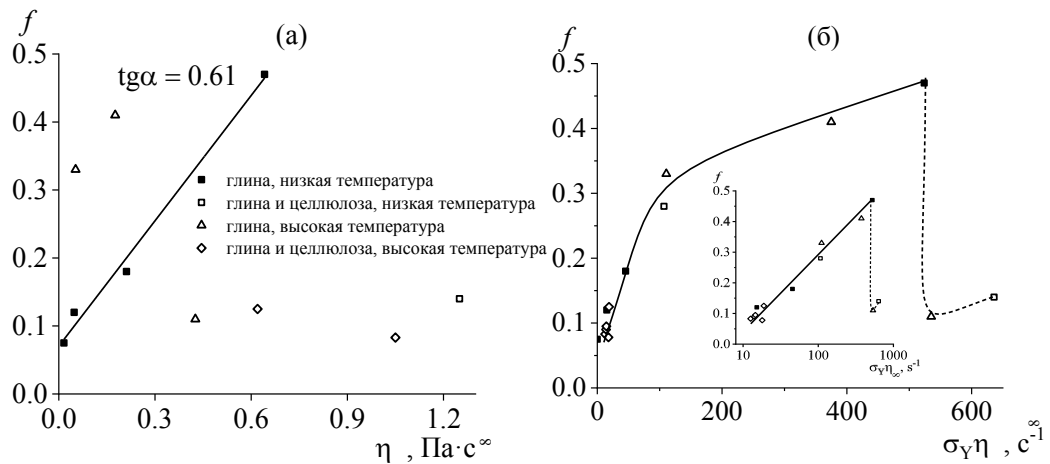


Рисунок 5.12 – Зависимости коэффициента трения от наибольшей ньютоновской вязкости (а) и от произведения наибольшей ньютоновской вязкости и предела текучести (б)

Такой универсальной зависимостью могла бы быть кривая Штрибека [240]: зависимость коэффициента трения от числа Херси (отношения произведения вязкости и скорости кругового движения контртела к нагрузке, отнесенной к диаметру контакта трущихся тел и единице длины пути [262]). В случае высокого числа Херси коэффициент трения пропорционален вязкости смазочного материала; это так называемый гидродинамический режим трения. В нашем случае нагрузка и коэффициент трения настолько высоки, что число Херси невелико (примерно  $6 \times 10^{-9}$  при использовании чистого эфирного масла в качестве смазки), и нет никаких сомнений в том, что возникает

граничный режим трения [263]. Тем не менее, оказалось, что обобщенную зависимость коэффициента трения можно найти, если учесть его зависимость от произведения высокосдвиговой вязкости и предела текучести, т. е. его зависимость от скорости сдвига, развиваемой в пластичной смазке при напряжении сдвига, равном пределу текучести (Рисунок 5.12б). Коэффициент трения увеличивается с ростом как наибольшей ньютоновской вязкости, так и предела текучести пластичных смазок; эта зависимость линейна в полулогарифмических координатах (см. вставку к рисунку 5.12б). Возможно, произведение эффективной вязкости и предела текучести можно рассматривать как реальную эффективную скорость сдвига, возникающую в слое смазки в узком зазоре между трущимися поверхностями. Это возможно, если напряжение, возникающее в смазке при деформации, точно равно ее пределу текучести, то есть значению, необходимому для придания подвижности системе шар-плоскость. Это правдоподобно, потому что испытание на трение проводится при постоянной скорости (а не при постоянном напряжении) движения трущихся тел. Другими словами, в условиях движения тел с заданной скоростью и приложенным нормальным напряжением зазор между ними устанавливается таким образом, что возникает напряжение сдвига, соответствующее пределу текучести. Таким образом, коэффициент трения увеличивается с ростом скорости сдвига до тех пор, пока при достижении некоторой критической скорости не произойдет переход от течения к пристенному скольжению. Поскольку такое скольжение происходит по низковязкому слою чистого базового масла, коэффициент трения падает до исходного уровня, характерного для масла.

В случае испытаний пластичных смазок, содержащих много глины и полученных при высокой температуре, в первые секунды происходит сильное истирание трущихся поверхностей с последующим их заклиниванием (через 3 секунды после начала испытания). По этой причине для таких систем было невозможно оценить установившиеся коэффициенты трения.

Несмотря на увеличение коэффициента трения, введение частиц глины в базовое масло приводит к снижению износа, что можно оценить как по уменьшению массы трущегося тела, так и по диаметру пятна износа. В случае низкотемпературного перемешивания введение глины позволяет снизить коэффициент износа в шесть раз, а также в полтора раза уменьшить диаметр пятна износа. Введение целлюлозы в дисперсию, содержащую частицы глины, дополнительно снижает износ. Во-первых, это может быть связано с меньшей твердостью частиц целлюлозы по сравнению с частицами глины: твердость по Бринеллю микрокристаллической целлюлозы составляет 26.1 МПа [264], тогда как для кристаллов монтмориллонита она равна 1.56 ГПа [265]. Во-вторых, введение

целлюлозы приводит к росту предела текучести смазки и, соответственно, может увеличиваться зазор между поверхностями трения. Однако существует оптимальное содержание целлюлозы, поскольку увеличение ее концентрации в конечном итоге приводит к плохому смачиванию поверхностей трения. Кроме того, механические характеристики целлюлозы зависят от размера ее частиц: жесткость частиц микрокристаллической целлюлозы невысока, но при трении они могут распадаться на микрофибриллы, жесткость которых сопоставима с жесткостью стали [266]; это потенциально может вызвать абразивный износ.

Приготовление смазок при высокой температуре позволяет значительно снизить износ даже при невысоком содержании глины (Таблица 5.1). В то же время в этом случае высокое содержание глины приводит к сильному износу с последующим заеданием трущихся поверхностей. Введение целлюлозы не приводит к положительному эффекту: наоборот, износ увеличивается по сравнению с использованием смазки без целлюлозы.

Форма и размер частиц загустителя, их твердость и концентрация должны существенно влиять на трение в граничном режиме. Можно предположить, что частицы могут заполнять неровности поверхности трущихся тел. Конечно, чем меньше их размер, тем лучше они смогут заполнить шероховатости поверхности. По сравнению с частицами целлюлозы, частицы глины меньше по размеру и могут более эффективно заполнять неровности. В результате при применении пластичных смазок происходит переход от трения между сталью к трению между сталью и глиной и между сталью и целлюлозой. Кроме того, согласно зависимости коэффициента трения от скорости (см. рисунок 5.12б), возможны два режима трения: когда смазка течет между трущимися поверхностями, и когда движущаяся поверхность скользит по неподвижному слою смазки. В случае течения должно происходить вращение частиц загустителя в движущемся потоке смазки вследствие наличия градиента скорости вдоль зазора между трущимися поверхностями; т.е. эти вращающиеся частицы могут действовать как абразивные. В случае пристенного скольжения должен происходить адгезионный износ стали частицами загустителя вследствие взаимодействия неподвижного слоя смазки с движущейся поверхностью стали. Эти две ситуации определяют взаимодействие частиц загустителя с поверхностью стали, но не влияют на основной механизм износа.

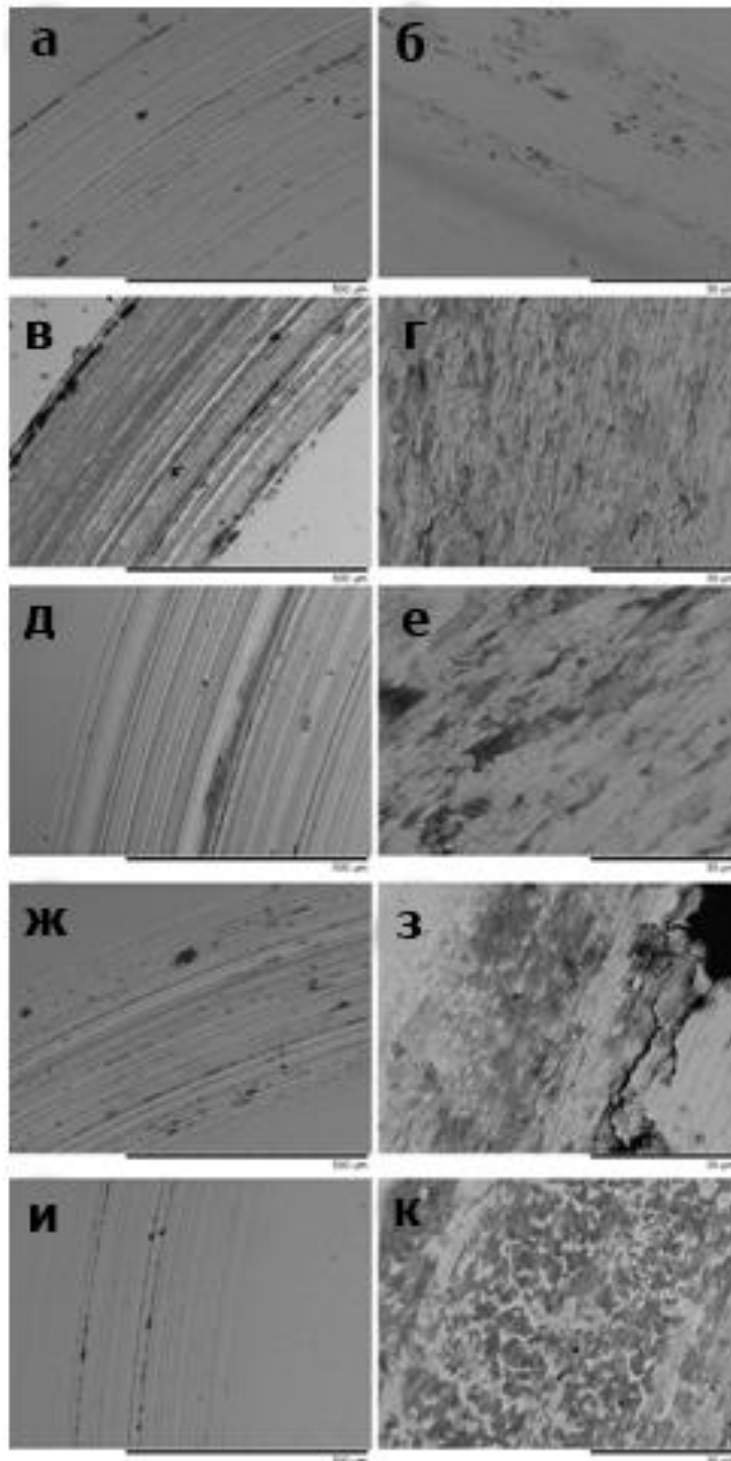


Рисунок 5.13 – СЭМ-изображения поверхностей износа после испытаний с использованием четырех шариков (левая колонка) и шарика на диске (правая колонка) с использованием чистого базового масла (а, б) и смазок, приготовленных при 25 (в–е) или 200 °С (ж–к) и содержащих 25 (в–е), 9 (ж, д) или 5 % глины (и, к) и 0 (в, г, ж, д) или 20 % микрокристаллической целлюлозы (д, е, и, к)



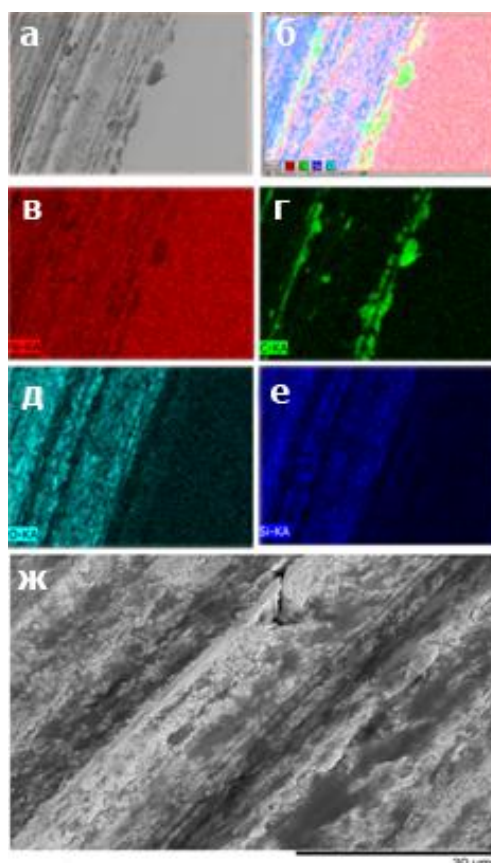


Рисунок 5.14 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС-анализ) поверхности износа после испытания с использованием 4-х шариков для консистентной смазки, содержащей 25% глины и приготовленной при 25°C. СЭМ-изображение поверхности износа (а) и его ЭДС-анализ (б); сравнительное содержание железа (в), углерода (г), кислорода (д) и кремния (е) (чем больше содержание элемента, тем сильнее (светлее) окраска); СЭМ-изображение с большим увеличением (ж)

Механизм износа различается в зависимости от условий испытаний (Рисунок 5.13). Механизм трения оказался абразивным при использовании четырехшариковой машины и чистого базового масла в качестве смазки: на СЭМ-изображении отчетливо видны параллельные канавки (Рисунок 5.13а). Вероятно, что в процессе трения образовывались стальные частицы, которые не покидали зону трения и приводили к абразивному износу. В случае испытания «шар на диске» такой проблемы не было, и механизм трения был адгезионным: на плоской поверхности можно увидеть только многочисленные углубления (Рисунок 5.13б). Использование пластичных смазок не изменяет механизм трения, но может создать защитный слой (трибологическую пленку) на стальных поверхностях. Это всегда происходит в случае испытаний с шаром на диске (возможно, из-за более высокого давления нагрузки; Рисунок 5.13 – г, е, д и к), тогда как при испытаниях с четырьмя шарами это происходит только при использовании смазки, которая может течь при

высоких скоростях сдвига (вместо скольжения), например, содержащей 25% глины (Рисунок 5.13в).

Защитный слой хорошо виден при проведении ЭДС-анализа (Рисунок 5.14). Поверхность износа характеризуется более высоким содержанием кислорода и кремния (которые входят в состав глины), чем поверхность, которая не подвергалась износу. Кроме того, на поверхности есть канавки, в которых много углерода – в них содержится базовое масло. Относительный состав поверхности износа был следующим (мас. %): Fe (66.2), O (15.2), C (11.6), Si (3.3), Al (1.9), Cr (1.2) и Mg (0.6), в то время как для исходной стальной поверхности: Fe (92.8), O (0.0), C (5.3), Si (0.3), Al (0.0), Cr (1.6) и Mg (0.0). Кроме того, существование защитного приповерхностного слоя подтверждается наличием областей, где он трескался и отслаивался от стальной поверхности (Рисунок 5.13д и 5.14ж).

Из данных таблицы 5.1 можно отметить, что частицы глины хорошо снижают износ при течении смазки ( $D_{scar}$  снижается до 0.44–0.47), но плохо – при возникновении скольжения ( $D_{scar}^{\circ} \sim 0.50–0.69$ ). Иными словами, при прочих равных условиях, частицы глины слабо абразивно изнашивают стальную поверхность (возможно, вследствие анизотропии ее частиц, которые с меньшей вероятностью вступают в контакт во время вращения с изнашиваемой поверхностью), но могут сильно истирать ее вследствие хорошей адгезии. В этом случае высокотемпературное перемешивание приводит к эксфолиации частиц глины (см. обсуждение к рисунку 5.3), из-за чего они становятся меньше, лучше заполняют малейшие неровности на поверхности стали и увеличивают площадь контакта сталь/глина. Поскольку трение между глиной и сталью сильнее, чем между сталью и сталью, это может привести к задиру. Для частиц целлюлозы все наоборот. Они плохо снижают износ при течении смазки (до 0.67–0.83) и хорошо – при ее скольжении (до 0.42–0.54). Таким образом, частицы микрокристаллической целлюлозы проявляют более сильный абразивный износ по отношению к стальной поверхности, но более слабый адгезионный. Последнее может быть связано с большим размером частиц целлюлозы (который может быть больше, чем шероховатость поверхности), из-за чего трущиеся стальные поверхности более удалены друг от друга, между частицами загустителя остается больше свободного пространства и, как следствие, площадь контакта сталь/целлюлоза меньше.

Различное влияние концентрации загустителей на коэффициент износа и диаметр пятна износа вызвано различными режимами нагружения трущихся тел. В случае испытаний на четырехшаровой машине скорость трения была примерно в три раза выше: в результате, по мере увеличения концентрации глины или целлюлозы в низкотемпературных пластичных смазках происходит переход к скольжению, и износ

проходит через минимум или максимум, соответственно (Таблица 5.1); в случае испытания шар-на-плоскости таких переходов нет. При высокотемпературном перемешивании износ проходит через минимум в обоих режимах испытаний по мере увеличения содержания глины, тогда как увеличение концентрации целлюлозы не приводит к переходу от течения к скольжению и, соответственно, износ стали выше.

Противоизносные свойства смазки зависят от условий нагружения: с увеличением нагрузки диаметр пятна износа увеличивается (Рисунок 5.14). Во-первых, это связано с увеличением площади контакта трущихся шаров (диаметр контакта, рассчитанный по теории Герца, показан на рисунке 5.15). Во-вторых, по всей вероятности, происходит уменьшение зазора между трущимися поверхностями и выдавливание из него смазки. В случае использования чистого базового масла кривая зависимости износа от используемой нагрузки является одноступенчатой: рост происходит скачкообразно, когда приложенная нагрузка превышает 50 кгс. Такое поведение характерно для трения при высоких нагрузках с использованием ньютоновских жидкостей в качестве смазочных материалов; точка перехода соответствует заклиниванию трущихся тел [267], которое, вероятно, происходит вследствие выжимания масла. Кроме того, в условиях нагрева поверхности за счет трения может происходить изменение структуры поверхности стали, что способствует ее пластической деформации и развитию сцепления между трущимися поверхностями [268].

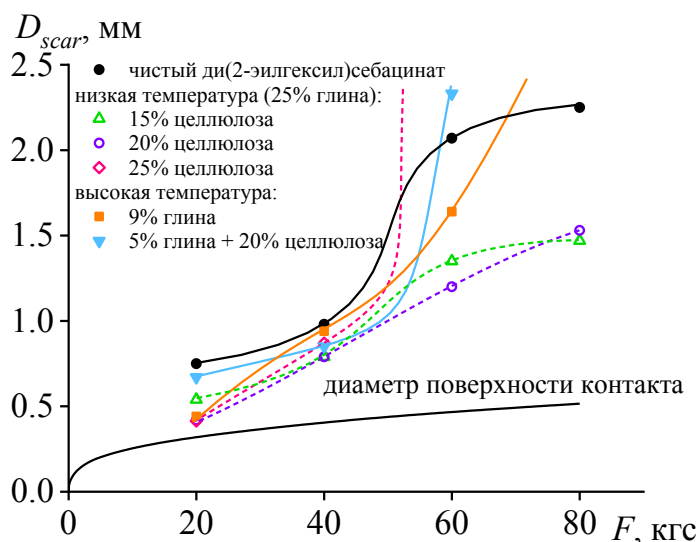


Рисунок 5.15 – Зависимости диаметра пятна износа от нагрузки для базового масла и пластичных смазок

Во всех случаях введение загустителя приводит к уменьшению диаметра пятна износа при испытании пластичных смазок при нагрузках ниже заклинивающей нагрузки. Ситуация при более высоких нагрузках сложнее. В случае загущения масла только глиной износ при высоких нагрузках либо высокий, либо шарики свариваются между собой

вследствие их нагрева. Использование целлюлозы в смазках, полученных в режиме высокотемпературного смешения, не дает положительного эффекта, но эффект есть при использовании низкотемпературного смешения. В последнем случае износ значительно уменьшается при умеренном содержании целлюлозы. Вероятно, это связано с усилением противозадирных свойств смазки, поскольку экспериментальные точки лежат на одной прямой во всей области приложенных нагрузок. Однако смазка с наибольшим содержанием целлюлозы теряет способность действовать как смазывающий агент при приложении нагрузки 60 кгс. Нагрузка всегда приводит к выдавливанию части базового масла из консистентной смазки: чем больше нагрузка, тем больше масла отделяется. В данном случае из-за высокого содержания загустителей высокая нагрузка приводит к сухому трению, сильному нагреву загустителей трением, а затем и к карбонизации целлюлозы с последующей сваркой движущихся тел. Таким образом, для глиняной смазки существует определенное оптимальное содержание в ней целлюлозы, позволяющее максимально снизить износ.

Оптимальная комбинация для приготовления консистентной смазки на основе сложного эфира: 25% глины, стабилизирующей систему, и 20% микрокристаллической целлюлозы, обеспечивающей высокие противоизносные свойства. Эта смазка характеризуется высоким пределом текучести (15 кПа), отличной термостойкостью (температура каплепадения более 300°C) и хорошей коллоидной стабильностью (10% под давлением 100 кПа в течение 30 мин). Характеристики пластичных смазок без целлюлозы или с ней, но полученных в режиме высокотемпературного смешения, хуже. Например, коллоидная стабильность и температура каплепадения высокотемпературных консистентных смазок с 9% глины составляют 44% и 239°C, соответственно, тогда как для смазок с 5% глины и 20% целлюлозы – 29% и 213°C. Таким образом, задир, наблюдающийся при использовании бесцеллюлозных глинистых смазок при высоких нагрузках, может происходить вследствие выдавливания из них базового масла и соответствующего увеличения концентрации глины с переходом к поверхностному скольжению и адгезионному износу стали по глине.

Таким образом, эксфолиация частиц глины и соответствующий переход к наноразмерному загустителю не всегда полезны. С одной стороны, это позволяет использовать меньшую массу загустителя для приготовления смазки, но с другой стороны, объемная доля частиц загустителя становится меньше, и пластичные смазки не могут так хорошо работать под высокими нагрузками.

### 5.5. Заключение

Микрокристаллическая целлюлоза является лучшим загустителем, чем глина, для получения консистентных смазок вследствие более низкой твердости ее частиц, а также их способности к биоразложению. По сравнению с глиной использование целлюлозы позволяет более эффективно снизить износ поверхностей трения и предотвратить их заклинивание при меньшем увеличении коэффициента трения. Введение глины и целлюлозы в базовое масло приводит к его гелеобразованию. В этом случае частицы глины составляют основу перколяционной структуры геля, а частицы целлюлозы органически интегрируют в эту структуру и укрепляют ее. Приготовление при комнатной температуре позволяет получить более концентрированные смазки, которые лучше снижают износ при высоких нагрузках, тогда как высокотемпературное смешение позволяет использовать меньшую массу загустителей из-за образования наноразмерных частиц стабилизатора. Увеличение содержания загустителей приводит к росту предела текучести, что вызывает улучшение противоизносных свойств смазки до определенного предела, но также увеличивает ее эффективную вязкость и, соответственно, коэффициент трения. При трении в граничном режиме в условиях высоких нагрузок и сдвиговых скоростей возможны два варианта поведения пластичных смазок: может происходить как течение смазки между трущимися поверхностями, так и проскальзывание одной из этих поверхностей по слою неподвижной смазки. Последнее имеет место в случае высокого предела текучести смазки и высокой скорости движения трущихся тел и может быть более предпочтительным, поскольку приводит к низкому коэффициенту трения и низкому износу при условии, что частицы загустителя имеют низкую адгезию к движущимся поверхностям.

## ГЛАВА 6. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ\*

Альтернативой обычной целлюлозе могут быть ее производные, которые, не до конца растворяясь в базовом масле, способны образовывать гели полимерной природы – студни [78]. В настоящее время практически нет исследований, посвященных использованию таких гелей в качестве смазочных материалов.

Предполагалось, что производные целлюлозы способны набухать в базовом масле с образованием геля или растворяться в нем при нагревании с образованием гелеобразного продукта при охлаждении. Также предполагалось, что полученный гель будет обладать как пределом текучести, так и антифрикционными свойствами. В результате исследования различных сочетаний базовых масел и производных целлюлозы оказалось, что только пара, состоящая из ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) и ацетилтрибутилцитрата (АТБЦ), способна образовывать студень. При этом благодаря биоразлагаемости базового масла и способности системы оставаться работоспособной в области низких температур (температура кристаллизации АТБЦ равна  $-80^{\circ}\text{C}$  [269]) данное сочетание масла и производного целлюлозы потенциально может позволить получить экологичные низкотемпературные смазочные композиции. В данной главе рассмотрены реологические и трибологические свойства студней АБЦ, а также свойства студней, содержащих в качестве присадок различные твердые частицы – графита, нитрида бора или политетрафторэтилена.

### 6.1. Реологические свойства гелей на основе ацетобутирата целлюлозы

Поскольку эксплуатационные характеристики смазочных композиций зависят от их реологического поведения, то рассмотрим, как влияет концентрация АБЦ на реологическое поведение гелей. При концентрации АБЦ менее 7% гели были неустойчивы и демонстрировали сильный синерезис, распадаясь на два слоя – верхней низковязкой жидкости и нижнего твердообразного слоя. По этой причине системы, содержащие менее 7% АБЦ, не рассматривали. Все полученные оставшиеся смеси на

---

\* По результатам, опубликованным в данной главе, опубликована следующая статья: Gorbacheva, S.N., Yadykova A.Y., Pyin, S.O. Rheological and tribological properties of low-temperature greases based on cellulose acetate butyrate gel // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 272. – ID 118509. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118509>, а также получен патент РФ на изобретение: Ильин, С.О., Ядыкова, А.Е., Горбачева, С.Н., Антонов, С.В. Низкотемпературная пластичная смазка (варианты) // Патент РФ № 2708882 – 2019.

основе ацетобутирата целлюлозы представляли собой неньютоновские жидкости, поскольку их вязкость снижается с увеличением скорости сдвига (Рисунок 6.1а). Можно полагать, что такие кривые течения характерны для вязкопластичных систем, то есть имеющих предел текучести. Действительно, при перестроении кривых течения в координатах зависимости вязкости от напряжения сдвига для всех рассматриваемых систем вне зависимости от концентрации АБЦ можно обнаружить выраженный предел текучести (Рисунок 6.1б) – напряжение при котором вязкость снижается с бесконечно большого значения до величины 100–1000 Па·с, типичной для пластичных смазок. При этом с увеличением концентрации АБЦ в системе заметно возрастает как эффективная вязкость при высоких напряжениях и скоростях сдвига, так и предел текучести. Более того, при увеличении концентрации АБЦ с 7 до 15 мас. % предел текучести увеличивается более чем в 10 раз. Однако высокая концентрация АБЦ приводит к тому, что по мере повышения скорости сдвига вязкость не снижается до приблизительно постоянного уровня, слабо зависящего от напряжения сдвига (как для 7-12%-ных систем); вместо течения при высоких напряжениях, концентрированный гель обратимо разрушается с потерей сплошности [270].

Таким образом, введение АБЦ в АТБЦ в количестве не менее 7 мас. % приводит к формированию сетки геля из фазы, обогащенной АБЦ, которая придает системе устойчивость к седиментации [271]. При меньшей концентрации АБЦ система становится нестабильной, т.е. наблюдается ее распад на две отдельные фазы, вероятно, из-за низкого предела текучести или того, что фаза, обогащенная АТБЦ, становится непрерывной. При этом гели с концентрацией АБЦ выше 12% практического интереса не представляют, так как не текут при высоких сдвиговых скоростях, имеющих место в зазоре между трущимися телами.

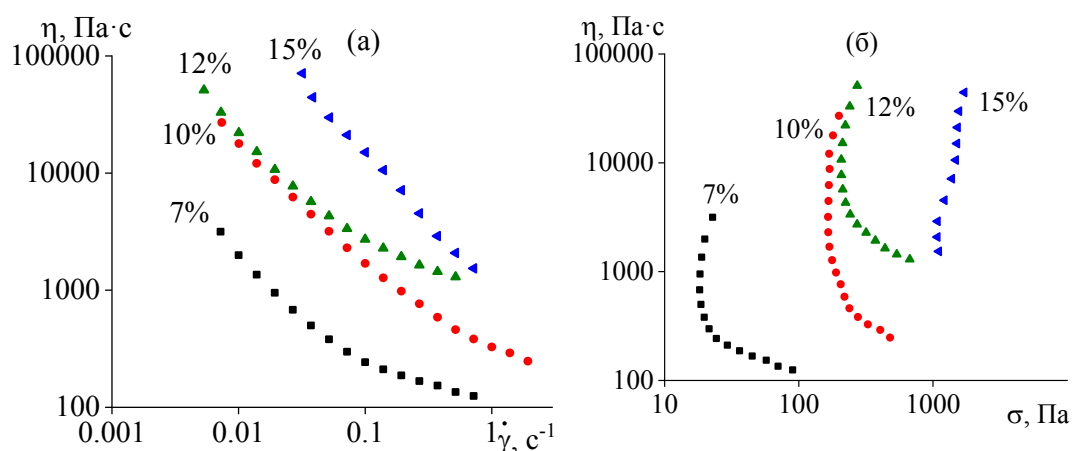


Рисунок 6.1 – Зависимость эффективной вязкости от скорости (а) и напряжения сдвига (б) для гелей, содержащих 7, 10, 12 и 15 мас. % АБЦ в АТБЦ при 25°С

Чтобы оценить влияние концентрации дисперсной фазы на вязкоупругие свойства, рассмотрим частотные зависимости модулей упругости и потерь гелей ацетобутирата целлюлозы (Рисунок 6.2а). Для всех образцов с увеличением частоты наблюдается слабый рост как модуля упругости, так и модуля потерь. При этом во всем диапазоне частот модуль упругости существенно превышает модуль потерь, что свидетельствует о твердообразном поведении системы и согласуется с наличием у нее предела текучести [272]. С увеличением концентрации целлюлозы в дисперсии с 7 до 15 мас. % происходит рост как модуля упругости, так и модуля потерь, что указывает на формирование более прочной структуры. Обычно вязкоупругость гелей на основе целлюлозы, например, наноцеллюлозы обусловлена формированием в непрерывной среде образца перколяционной сетки из частиц целлюлозы [273]. В нашем же случае вязкоупругость образцов имеет другую природу и обусловлена вязкоупругостью непрерывной среды, которая представляет собой АБЦ, набухшую в АТБЦ и находящуюся в высокоэластическом состоянии (тогда как дисперсная фаза представляет собой разбавленный раствор АБЦ).

Модуль упругости и предел текучести смазок определяют области их использования, так как влияют на их консистенцию. Система с концентрацией АБЦ 15 мас. % достаточно густая и имеет слишком высокий предел текучести для создания на ее основе смазочной композиции; для создания смазок более подходят гели с содержанием АБЦ 7-12%. Для дальнейшего юлеее подробного исследования возьмем гель с промежуточной концентрацией АБЦ 10%.

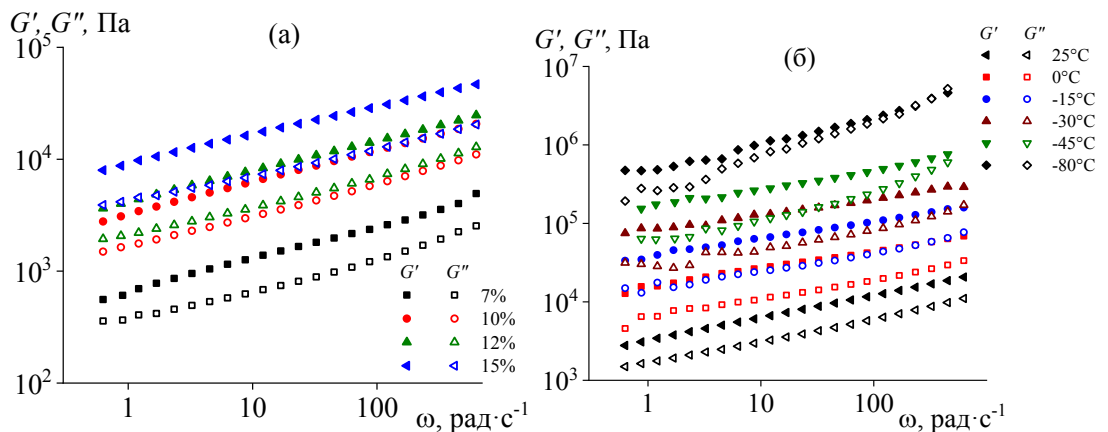


Рисунок 6.2 – Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для гелей, содержащих 7, 10, 12 и 15 мас. % АБЦ в АТБЦ, при 25°C (а) и для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ при различных температурах (б). Концентрация АБЦ и температура испытания указаны в легендах

Поскольку гели АБЦ в АТБЦ потенциально могут быть использованы в качестве низкотемпературных смазок, то рассмотрим влияние температуры на вязкоупругие



свойства на примере 10%-ного геля (Рисунок 6.2б). При понижении температуры вплоть до отрицательных величин по шкале Цельсия на всем диапазоне рассмотренных угловых частот модуль упругости не перестает превышать модуль потерь, и оба модуля слабо зависят от угловой частоты, т.е. образец при охлаждении сохраняет свойства геля вплоть до очень низких температур. Только при достижении температуры  $-80^{\circ}\text{C}$  происходит изменение вязкоупругого поведения образца: модули упругости и потерь начинают более выражено зависеть от угловой частоты и сравниваются по величине. Скорее всего, это связано с приближением температуры испытания к температуре стеклования АТБЦ. Это приводит к тому, что при высоких скоростях и частотах воздействия происходит механическое стеклование образца, т.е. он становится неспособным выполнять функцию смазочной композиции.

При рассмотрении температурной зависимости вязкости АТБЦ можно увидеть, что диапазон его рабочих температур достаточно широк: для него удастся измерить вязкость при охлаждении до  $-72^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 6.3). Однако вязкость при этом становится очень высокой, что исключает применения АТБЦ в качестве смазочного масла. С практической точки зрения жидкость теряет текучесть (достигает точки застывания) когда ее вязкость доходит до значений  $500\text{--}1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [274]. В нашем случае, такой уровень вязкости достигается при охлаждении до  $-55\text{--}-57^{\circ}\text{C}$ . Иными словами, нижний предел применения АТБЦ в качестве базового масла определяется его загущением, а не температурой кристаллизации. С увеличением температуры вязкость базового масла довольно интенсивно уменьшается, и его индекс вязкости составляет 23.

Для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ температурная зависимость значительно отличается. При высоких температурах порядка  $120\text{--}160^{\circ}\text{C}$  вязкость системы, содержащей АБЦ, превышает вязкость чистого АТБЦ примерно на один десятичный порядок. По мере охлаждения происходит монотонный рост вязкости образца, пока в интервале температур от  $60$  до  $40^{\circ}\text{C}$  не наблюдается резкий скачок вязкости, что связано с золь-гель переходом [275]. При высоких температурах АБЦ формирует в АТБЦ раствор, тогда как при понижении температуры растворимость АБЦ снижается и происходит фазовый распад. Фазовый распад сопровождается интенсивным ростом вязкости, поскольку в результате распада образуется фаза, насыщенная полимером, которая формирует непрерывную среду образца, придавая ему свойства геля. По мере охлаждения геля изменение его вязкости происходит не так интенсивно, пока в области отрицательных температур порядка от  $-40$  до  $-80^{\circ}\text{C}$  эффективная вязкость геля практически не выходит на постоянное значение. При этом при изменении температуры от  $25$  до  $-80^{\circ}\text{C}$  эффективная вязкость геля возрастает приблизительно в 250 раз, тогда как в случае чистого АТБЦ рост вязкости

намного более интенсивен и превышает 7 десятичных порядков. Таким образом, загущение АТБЦ с помощью АБЦ делает его реологические свойства менее зависимыми от температуры в низкотемпературной области.

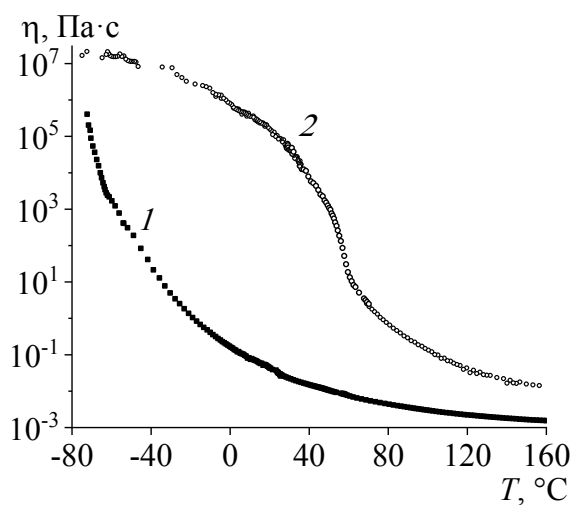


Рисунок 6.3 – Температурные зависимости эффективной вязкости для чистого АТБЦ (1) и для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ (2), полученные при напряжении сдвига 10 Па

Таким образом, температурный интервал применения гелей АБЦ ограничен с одной стороны их высокой вязкостью при низких температурах, а с другой стороны – температурой золь-гель перехода. Температура золь-гель перехода (т.е. фазового распада) обычно слабо зависит от концентрации полимера и ограничивает верхнюю температуру эксплуатации гелевых смазок на уровне 55°C. Вязкость геля в низкотемпературной области можно потенциально регулировать варьированием концентрации АБЦ; в любом случае нижняя температура применимости гелей не может быть выше температуры применимости чистого АТБЦ (исходя из того, что его вязкость должна быть не более 1000 Па·с), которую можно оценить на уровне -55°C.

## 6.2. Трибологические характеристики гелей на основе ацетобутирата целлюлозы

Введение АБЦ в АТБЦ приводит к изменению трибологических свойств данного масла (Рисунок 6.4а). В данном случае введение 7 мас. % АБЦ практически не повышают трение, тогда как 10-12 мас. % АБЦ приводят к росту коэффициента трения ( $f$ ) существенным образом, вероятно, из-за роста вязкости масла в результате гелеобразования. Кроме того, происходит изменение вида кинетической кривой коэффициента трения. В случае чистого АТБЦ и 7%-ного геля в первые 3-4 минуты происходит притирка движущихся шара и плоскости, в результате чего коэффициент трения снижается и выходит на примерно постоянное значение. В случае 10%-ного геля коэффициент трения не достигает постоянного значения с течением времени, а подвержен

периодическим осцилляциям. Еще большее содержание АБЦ (12%) приводит к тому, что спустя примерно 4 минуты движение шара по плоскости прекращается в результате задира.

Важным оказывается то, что гелеобразование АБЦ существенно улучшает противоизносные свойства АТБЦ (Таблица 6.1). В случае 7%-ного геля коэффициент износа ( $k$ ) снижается на десятичный порядок по сравнению с таковым для чистого АТБЦ ( $k$  изменяется с  $2.35 \cdot 10^{-6}$  до  $2.47 \cdot 10^{-7}$ ). Большее содержание АБЦ в геле приводит к увеличению износа поверхностей, но величина коэффициента все равно остается в 3.5-4 раза ниже, чем для АТБЦ (для 12%-ного геля  $k$  определен приблизительно). К примеру, коммерческая биоразлагаемая пластичная смазка СВЭМ (Нефтепродукт, Россия) характеризуется худшими характеристиками трения и износа ( $f = 0.102$  и  $k = 2.7 \cdot 10^{-6}$ ) при тех же условиях испытания, т.е. гелевые смазки АБЦ имеют больший коэффициент трения, но зато существенно лучшие противоизносные свойства.

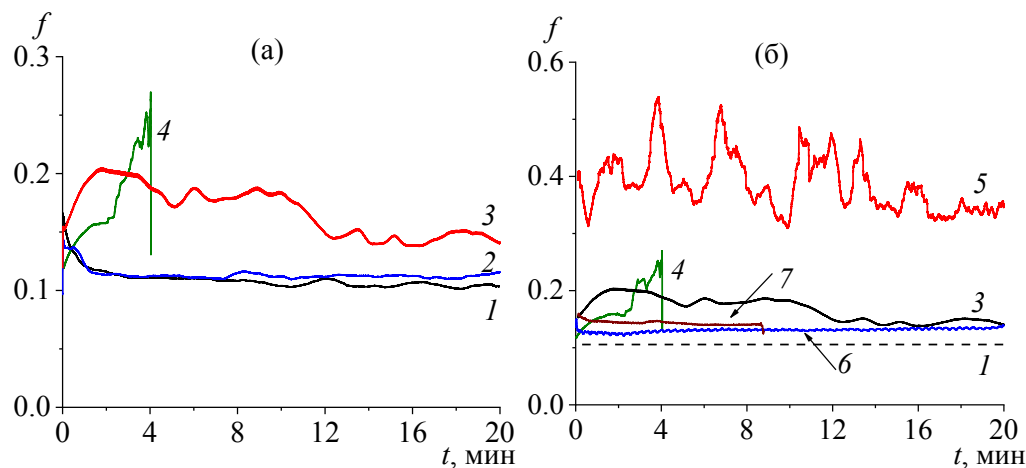


Рисунок 6.4 – Зависимость коэффициента трения от времени для АТБЦ (1) и гелей АБЦ в АТБЦ, содержащих 7 (2), 10 (3, 5), 12 (4, 6) и 15 (7) мас. % АБЦ. Линейная скорость движения шара по плоскости составляла 0.15 (6, 7), 1.5 (1-4) и 15 м/с (5)

Таблица 6.1. Коэффициенты трения и износа гелей АБЦ в АТБЦ при линейной скорости движения шара 1.5 м/с.

$c_{\text{АБЦ}}$ , мас. %	$f$	$k$
0	$0.105 \pm 0.02$	$2.35 \cdot 10^{-6}$
7	$0.112 \pm 0.01^{\text{d}}$	$2.47 \cdot 10^{-7}$
10	$0.145 \pm 0.03^{\text{b}}$	$6.18 \cdot 10^{-7}$
12	$0.233 \pm 0.07^{\text{b}}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$

Трибологические характеристики гелей оказываются зависимыми от скорости трения (Рисунок 6.4б). Например, 12%-ный гель, применение которого в качестве смазки вызывало задир, при испытании его при меньшей скорости трения демонстрирует низкий коэффициент трения ( $f = 0.130$ ) и стабильность во времени (кривые 4 и 6, рисунок 6.4б). Более того, при низкой скорости движения шара по плоскости становится возможным испытание даже концентрированного геля, содержащего 15% АБЦ (кривая 7), применение которого приводит к умеренной величине коэффициент трения ( $f = 0.142$ ), но вызывает задир спустя 9 мин от начала испытания. Верно и обратное: при испытании смазки с ранее показанным низким коэффициентом трения (например, 10%-ного геля АБЦ), но уже при высокой скорости коэффициент трения этой смазки существенно возрастает, а его осцилляция усиливается (кривые 3 и 5).

Таким образом, области применимости смазки существенным образом зависят от условий трения. Концентрированные гели с высокой эффективной вязкостью и пределом текучести пригодны к применению только в условиях низкоинтенсивного трения, тогда как при высокоскоростном движении трущихся поверхностей они вызывают задир. Менее концентрированные гели годятся для применения в условиях интенсивного трения, так наиболее хорошо себя показывает 7%-ный гель, который, однако, подвержен небольшому синерезису с течением времени. Более концентрированная 10%-ная система устойчива, но при применении в условиях высоких скоростей трения приводит к неустойчивости процесса трения во времени. Возможно, введение твердых частиц модификатора может исправить ситуацию. При этом, поскольку наличие предела текучести у дисперсной системы препятствует осаждению частиц [276], можно ожидать, что смеси твердых частиц с гелем АБЦ будут устойчивы к седиментации.

### **6.3. Модифицирование гелей ацетобутирата целлюлозы добавками твердых частиц**

Высокое трение поверхностей деталей приводит к уменьшению энергоэффективности машин и механизмов, поскольку огромная часть энергии диссипирует при трении [277]. Кроме того, правильно подобранная смазка может не только уменьшить количество потребляемой энергии, а также увеличить срок службы машин благодаря снижению износа их трущихся частей [278]. Повышение эффективности работы машин происходит благодаря снижению коэффициентов трения и износа при применении смазочной композиции. Именно по этой причине в пластичную смазку вводят не столько загущающий агент, но и модификаторы ее трибологических свойств [279; 280].

В качестве модификаторов обычно применяют твердые частицы, которые способны изменять физические или химические свойства композиций [281]. В настоящее

время модификаторы вводят в смазочные композиции с целью улучшения эксплуатационных характеристик, а именно снижения величины трения и износа [282; 283]. В процессе трения твердые частицы могут прилипать к трущимся поверхностям, образуя при этом защитную трибологическую пленку, которая сводит непосредственный контакт стальных поверхностей к минимуму, снижая их износ. Защитная прослойка, образованная твердыми частичками, действует как смазка [284].

Эффективность действия модификаторов зависит от их характеристик и технологической совместимости с базовым маслом смазки и ее загущающим агентом. В качестве модификаторов геля АБЦ можно использовать твердые частицы различной природы, используемые для улучшения антифрикционных свойств смазок. В полученную гелевую смазку будет введен графит, который широко известен в качестве добавки к пластичным смазкам [285; 286; 287]. Помимо графита в качестве модификатора будет использован гексагональный нитрид бора, который известен способностью снижать истираемость поверхностей трения [288; 289]. Кроме этого, в качестве альтернативы неорганическим твердым частицам будут использованы частицы политетрафторэтилена, поскольку данный полимер характеризуется своими прекрасными противозадирными свойствами [290] и самым низким коэффициентом трения (равным 0.1) среди всех твердых материалов [291; 292].

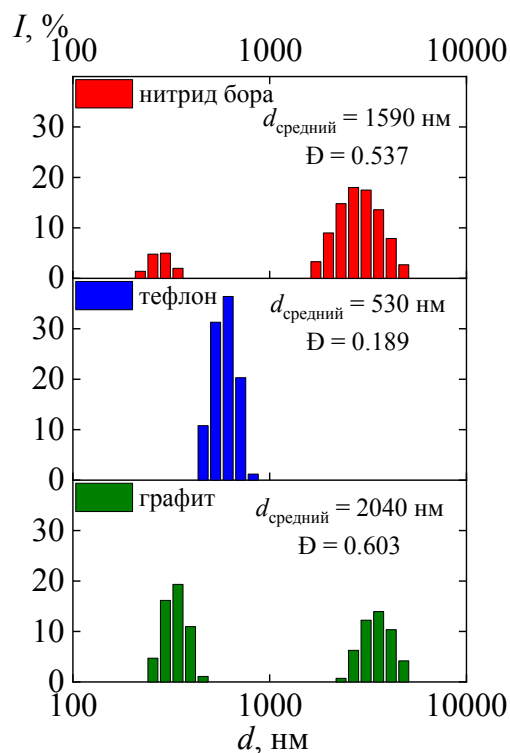


Рисунок 6.5 – Распределение частиц по интенсивности светорассеяния в среде АБЦ

Одним из ключевых факторов, влияющих как на реологические, так и трибологические свойства смазочных композиций, является размер частиц модификатора [293]. В нашем случае, наименьший средний диаметр наблюдается у частиц ПТФЭ, который составляет 530 нм (Рисунок 6.5). Для частиц нитрида бора и графита характерно бимодальное распределение: в дисперсии присутствуют мелкие частицы субмикронного размера (около 300 нм) и более крупные частицы, достигающие эффективного диаметра 2-4.5 мкм. Таким образом, частицы нитрида бора и графита агломерируют в среде АТБЦ и по этой причине характеризуются большими средними размерами (1590 и 2040 нм, соответственно) и высокой дисперсностью (D).

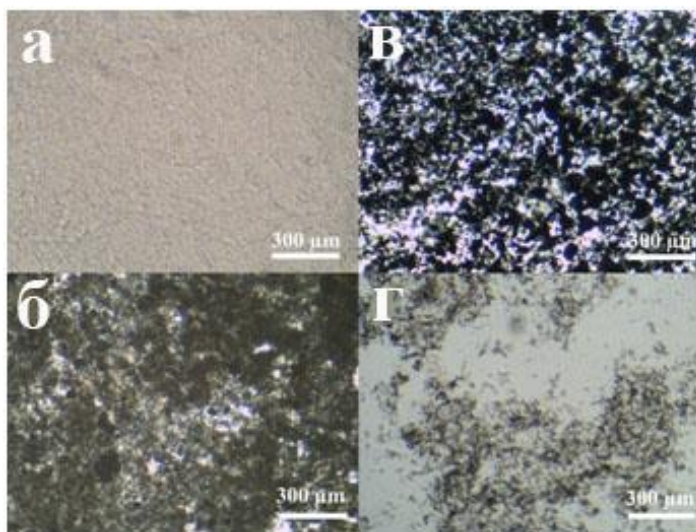


Рисунок 6.6 – Микрофотографии 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ (а), содержащего 10% нитрида бора (б), графита (в) или политетрафторэтилена (г)

Согласно микрофотографии гель АБЦ представляет собой совокупность крупных кусков полупрозрачного геля с размерами 50-300 мкм и светло-бежевой окраской, между которыми есть бесцветные прозрачные прослойки АТБЦ (Рисунок 6.6а). При введении нитрида бора его частицы имеют размеры, не превышающие 10-15 мкм, но которые образуют пространственные агрегаты, занимающие существенный объем образца (Рисунок 6.6б). Частицы графита в среде геля агломерируют, в результате чего имеют существенно большие размеры от 10 до 200 мкм, и которые также могут соединяться друг с другом с образованием пространственной структуры (Рисунок 6.6в). ПТФЭ представлен в виде волокноподобных частиц, которые агрегируют между собой, собираясь в скопления (Рисунок 6.6г).

Таким образом, все три типа частиц склонны к образованию агрегатов с более крупными размерами, которые в свою очередь агломерируют между собой с образованием пространственных структур. Такое поведение частиц модификатора может привести к ухудшению трибологических свойств смазок и существенному изменению их реологии.

Твердые частицы сами по себе являются загустителями, и их добавление в смазку может привести к существенному повышению ее эффективной вязкости и предела текучести, и тем самым ограничить области применимости получающегося смазочного материала. Более того, склонность частиц к агломерации может привести к образованию перколяционной сетки из твердых частиц и еще более сильно повысить предел текучести и вязкость смазки. Рассмотрим, как влияет добавление частиц на реологию геля АБЦ более подробно.

#### 6.4. Влияние твердых частиц на реологические свойства геля ацетобутирата целлюлозы

При введении твердых частиц нитрида бора в 10%-ный гель АБЦ наблюдается десятикратный рост предела текучести (Рисунок 6.7а). Такое поведение вызвано тем, что частицы нитрида бора либо образуют перколяционную сетку, либо встраиваются в существующую сетку геля, сформированного из фазы, насыщенной АБЦ [294]. Кроме того, с повышением концентрации частиц нитрида бора как модуль упругости, так и модуль потерь системы возрастают (Рисунок 6.7б), и она по-прежнему проявляет вязкоупругие свойства, характерные гелям. Однако для композиций, содержащих 20 и 30 мас. % нитрида бора, модули упругости и потерь практически одинаковы. Если бы частицы нитрида бора образовывали свою собственную перколяционную структуру, существующую отдельно от сетки геля АБЦ, то модули смеси неограниченно бы возрастали с ростом концентрации твердых частиц. Поскольку этого не происходит, то можно заключить, что частицы нитрида бора встраиваются в существующую сетку геля АБЦ (Рисунок 1.15в), но до определенного своего содержания в ней, тогда как при более высоком содержании нитрида бора часть его частиц представлена в дисперсном состоянии в среде АБЦ геля.

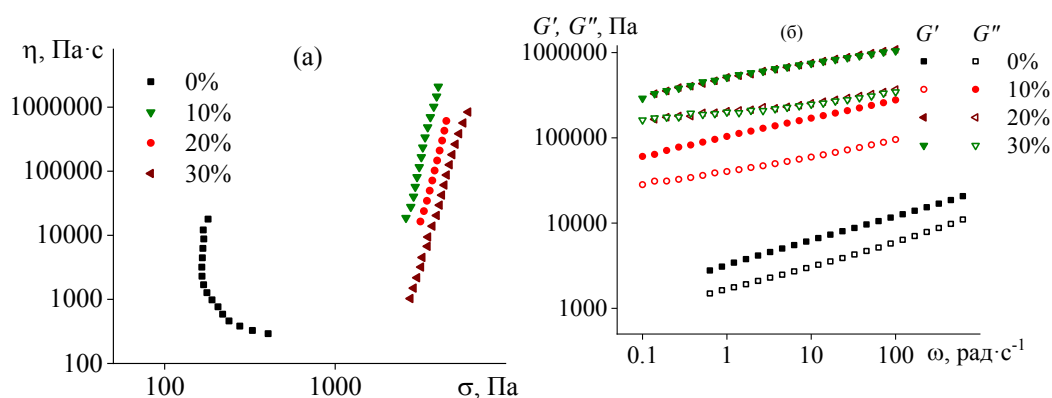


Рисунок 6.7 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (а) и частотные зависимости модулей упругости и потерь (б) для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ с различным содержанием нитрида бора, которое указано в легенде

При введении в гель АБЦ частиц графита можно увидеть немного другую картину. Добавление графита с концентрацией до 20 мас. % приводит к снижению предела текучести системы по сравнению с исходным гелем (Рисунок 6.8а), что может быть связано с разрушением структуры геля АБЦ, возможно, из-за адсорбции макромолекул на частицах и снижении их концентрации в системе. Однако при дальнейшем повышении концентрации графита происходит рост предела текучести, что может быть обусловлено общим увеличением концентрации дисперсной фазы в системе или образованием графитом перколяционной структуры (поскольку его частицы склонны к агломерации).

При рассмотрении частотных зависимостей наблюдается схожая картина (Рисунок 6.8б). Система, содержащая 10 мас. % графита, характеризуется меньшей вязкоупругостью, причем оба модуля более выражено зависят от угловой частоты, и в области низких частот модуль упругости стремится к модулю потерь. Иными словами, при добавлении 10% графита система теряет свойства геля. Однако введение 20-30 мас. % углеродных частиц меняет ситуацию, и система снова ведет себя как гель, при этом ее модуль упругости превышает модуль упругости исходного геля АБЦ. Возможно, по мере введения графита происходит переход от сетки геля из АБЦ к сетке геля из твердых частиц (от схемы рисунка 1.15б к схеме рисунка 1.15г), что сопровождается общим ростом жесткости и прочности системы.

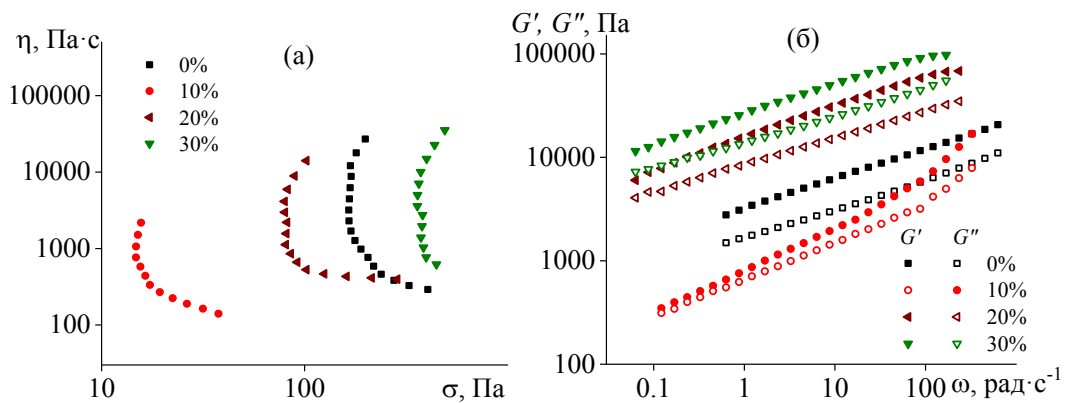


Рисунок 6.8 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (а) и частотные зависимости модулей упругости и потерь (б) для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ с различным содержанием графита, которое указано в легенде

В случае использования ПТФЭ при добавлении 10–20 мас. % его частиц предел текучести практически не меняется, тогда как 30 мас. % частиц приводят к его почти десятикратному росту (Рисунок 6.9а). Если рассмотреть вязкоупругие свойства системы, то введение наполнителя приводит к росту как модуля упругости, так и модуля потерь, при этом на всем интервале частот модуль потерь не превышает модуль упругости, а значит системе свойственно твердообразное поведение (Рисунок 6.9б). Таким образом,



частицы ПТФЭ при умеренных концентрациях не влияют на прочность геля, но несколько повышают его жесткость. Вероятно, такое поведение обусловлено тем, что частицы ПТФЭ выступают в качестве наполнителя геля АБЦ (рисунок 1.15д), не затрагивая структуру его сетки вплоть до концентрации ПТФЭ равной 30%, когда происходит изменение сетки геля с сетки фазы, насыщенной АБЦ, на сетку из частиц ПТФЭ (рисунок 1.15г).

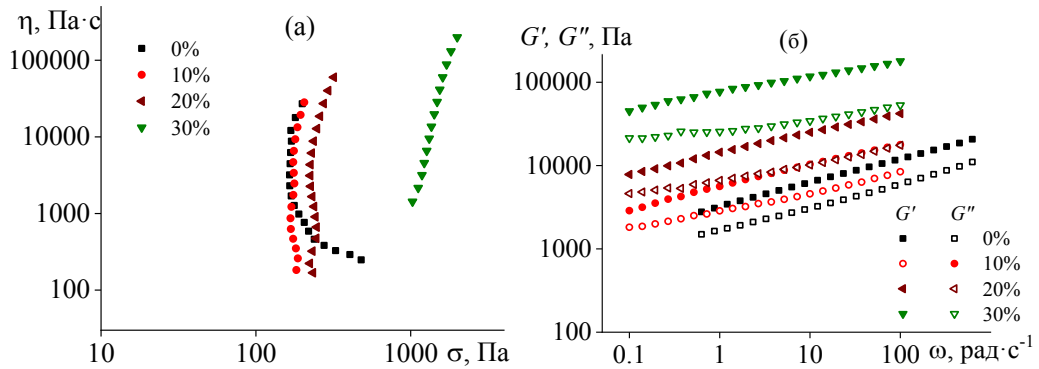


Рисунок 6.9 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (а) и частотные зависимости модулей упругости и потерь (б) для 10%-ного геля АБЦ в АТБЦ с различной концентрацией политетрафторэтилена, которая указана в легенде

Таким образом, введение твердых частиц оказывает влияние на реологические свойства геля АБЦ. Так, частицы нитрида бора при введении в систему встраиваются в уже образованную структуру геля (рисунок 1.15в). Однако введение частиц графита приводит к другому результату, а именно, твердые частицы частично разрушают структуру геля АБЦ и сами способны образовывать перколяционную структуру, которая приводит к росту предела текучести системы (рисунок 1.15г). При использовании ПТФЭ в качестве модификатора геля его частицы в умеренных концентрациях не вносят изменений в структурную сетку, выступая в качестве наполнителя (рисунок 1.15д), и только при достаточно большой концентрации способны так же образовывать перколяционную структуру (рисунок 1.15г).

### 6.5. Влияние твердых частиц на трибологические свойства

Поскольку трение и износ являются основными причинами выхода из строя движущихся частей различных механизмов, то их подавление приводит к повышению срока службы машин и оборудования. Однако с развитием современной техники смазочные композиции не всегда могут соответствовать требованиям жестких условий трения, поэтому в них необходимо вводить модификаторы, способные улучшать противозадирные свойства смазок [295]. Рассмотрим, как влияет введение твердых частиц различной природы на трибологические характеристики студнеобразной смазки на основе АБЦ.

Введение нитрида бора приводит к стабилизации значений коэффициента трения смазки во времени (Рисунок 6.10а). При этом добавление 10% нитрида бора стабилизирует процесс трения только на ограниченное время (около 7 мин), после чего коэффициент трения существенно возрастает и начинает осциллировать во времени. В случае 20–30 мас. % нитрида бора коэффициент трения очень слабо и монотонно уменьшается во времени, хотя его средняя величина спустя 14–20 мин от начала испытания оказывается примерно такой же как и для смазки без нитрида бора ( $f = 0.143–0.146$ ).

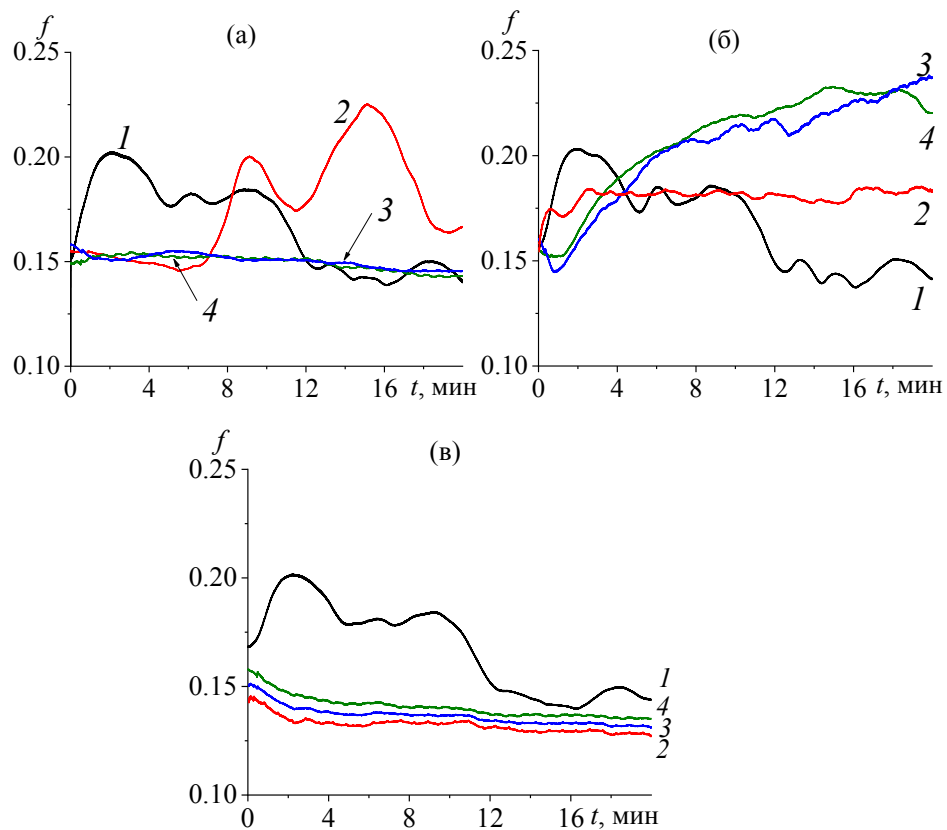


Рисунок 6.10 – Зависимость коэффициента трения от времени для 10%-ных гелей АБЦ в АТБЦ (1), содержащих 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мас. % нитрида бора (а), графита (б) или политетрафторэтилена (в). Линейная скорость движения шара по плоскости составляла 1.5 м/с

В случае добавления 10% графита коэффициент трения тоже стабилизируется во времени, но принимает существенно бóльшие значения ( $f = 0.183$ ), чем когда использовали нитрид бора. Бóльшие концентрации графита приводят к росту коэффициента трения, причем его значения не выходят на постоянные значения по истечении, по крайней мере, 20 мин. Поскольку притирка поверхностей при данных условиях испытания происходит за 3–4 минуты (см. рисунок 6.4а), то, вероятно, с

течением времени происходит изменение состава смазочного материала, возможно, в результате локального разогрева и окисления.

Наиболее хороший антифрикционный эффект показали частицы ПТФЭ, введение которых как стабилизировало трение во времени, так и снизило коэффициент трения (Рисунок 6.10в). При этом наибольшее снижение коэффициента трения происходит при введении 10% ПТФЭ, тогда как бóльшие его концентрации усиливают трение.

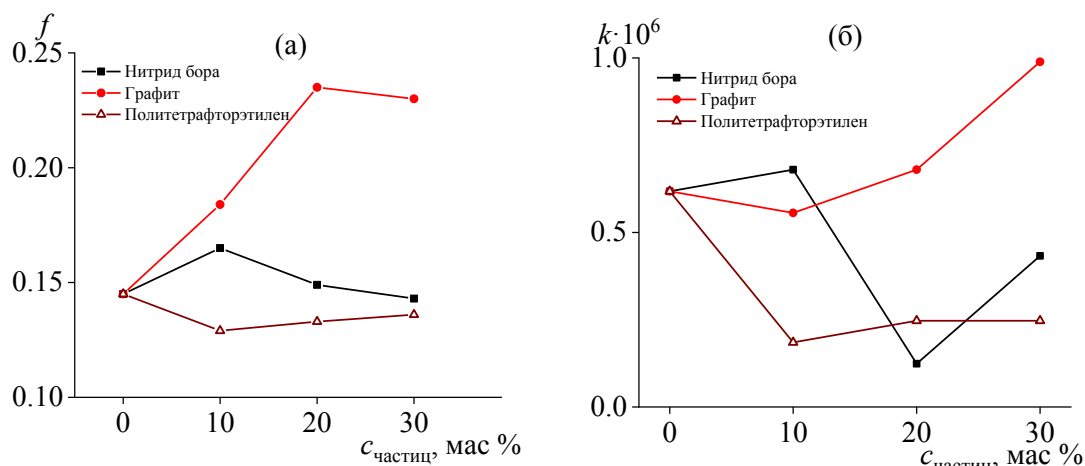


Рисунок 6.11 – Концентрационная зависимость коэффициентов трения (а) и износа (б) для 10%-ного геля ацетобутирата целлюлозы, содержащего твердые частицы

В целом, при введении твердых частиц коэффициенты трения и износа меняются схожим образом. Введение в систему нитрида бора неоднозначно влияет на коэффициенты трения (Рисунок 6.11а) и износа (Рисунок 6.11б). При добавлении 10 мас. % происходит незначительное ухудшение данных характеристик, однако при последующем повышении концентрации частиц коэффициенты трения и износа значительно снижаются по сравнению с характерными для исходного геля. Такое поведение нитрида бора можно объяснить его ламеллярной кристаллической структурой, в которой молекулы внутри каждого слоя связаны ковалентными связями, в то время как слои связаны друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Слабое межслоевое взаимодействие обеспечивает низкое трение вследствие легкости сдвига слоев нитрида бора друг относительно друга [296]. Оптимальным является 20%-ное содержание нитрида бора в составе студнеобразной смазки, так как данная концентрация стабилизирует процесс трения во времени и обеспечивает снижение износа при малом коэффициенте трения.

При введении в гель АБЦ частиц графита наблюдается только отрицательный эффект – оба трибологических показателя ухудшаются. Возможно, это обусловлено большим размером частиц графита, что ухудшает его способность к образованию

трибологической пленки [297], а также разрушением графитом сетки геля АБЦ, (которая снижает износ, см. таблицу 6.1).

Наилучший эффект от введения модификатора наблюдается при добавлении частиц ПТФЭ, что, возможно, связано с разрывом полимерных цепей данного полимера, инициированным механическим воздействием, и формированием на поверхности износа трибологической пленки из фтор-содержащих радикалов [298]. При введении 10 мас. % ПТФЭ наблюдается наиболее значительное улучшение трибологических характеристик смазочной композиции: коэффициенты трения и износа снижаются на 11 и 70 %, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к незначительному росту обоих коэффициентов, однако они не превышают значений, характерных для исходного геля АБЦ. Возможно, лучший эффект при использовании именно ПТФЭ обусловлен тем, что его частицы имеют самый маленький размер (Рисунок 6.5), а это, при прочих равных условиях, является причиной улучшения трибологических характеристик смазок [299; 300; 301].

#### **6.6. Заключение**

Целлюлоза и ее производные рассматриваются как основа для получения биоразлагаемых и низкотоксичных материалов, в т.ч. пластичных смазок. Обычно для создания последних используют частицы из производных целлюлозы, которые образуют перколяционную структурную сетку в среде базового масла и тем самым придают ему гелеподобное поведение. Тем самым использование частиц производных целлюлозы подобно использованию частиц любых других загустителей для создания смазок – глины, полимочевины, оксостеарата лития. В работе был предложен альтернативный подход к созданию пластичных смазок, основанный на придании базовому маслу свойств геля благодаря незавершенному фазовому распаду (застудневанию) раствора производного целлюлозы – АБЦ в АТБЦ. Данный подход позволяет получать студнеобразные пластичные смазки, трибологические свойства которых могут превосходить свойства обычных смазок, имеющих сетку геля из твердых частиц загустителя. Этого можно ожидать исходя из того, что дисперсная фаза студнеобразной смазки это набухший полимер, твердость которого существенно ниже твердости обычных загустителей, применяемых для создания пластичных смазок. По крайней мере, при введении в студнеобразную смазку на основе АБЦ твердых частиц графита, способных образовать свою перколяционную сетку (разрушив тем самым сетку геля АБЦ), трибологические свойства смазки существенно ухудшаются. В тоже время, добавление частиц политетрафторэтилена, которые не разрушают сетку геля АБЦ и выступают как инертные наполнители, способно заметно улучшить трибологические характеристики смазки и дать

способ направленного регулирования ее свойств. К недостаткам студнеобразной смазки можно отнести ее переход в раствор при повышенных температурах (что потенциально можно преодолеть введением твердых частиц, придающих твердообразное поведение раствору АБЦ при повышенных температурах), тогда как достоинством является относительно низкое изменение реологических свойств студнеобразной смазки при понижении температуры, что потенциально позволяет применять ее при очень низких температурах.

## ВЫВОДЫ

1. Нуклеация и рост частиц целлюлозы в водной среде с высоким уровнем водородного показателя приводит к формированию наноразмерных аморфизованных частиц благодаря их отрицательному электрокинетическому потенциалу, препятствующему агрегации коллапсирующих макромолекул.
2. Дисперсии аморфизованной и микрофибриллярной целлюлоз имеют схожее вязкоупругое и вязкопластичное поведение как в водной, так и в полярной органической среде, что впервые позволило заменой воды на триэтилцитрат получить устойчивый наноцеллюлозный олеогель, применимый в качестве низкотемпературной пластичной смазки с высокими противоизносными свойствами.
3. Способность дисперсии микрофибриллярной целлюлозы к течению при высоких сдвиговых скоростях позволяет эмульгировать в ее среде тяжелую нефть вплоть до содержания 40% (об.), которое можно поднять до 80% (об.) при помощи гидрофобизации микрофибрилл додецилсульфатом натрия с получением устойчивых эмульсий, пригодных к перекачке по трубопроводным линиям и позволяющих снизить энергетические затраты на транспортировку тяжелой нефти до 13 раз.
4. Перколяционная структура мелкодисперсных частиц обеспечивает стабильность грубодисперсных систем. Данный подход впервые положен в основу для создания как эмульсий, обеспечивающих снижение вязкости тяжелой нефти, так и пластичных смазок с высокими противоизносными свойствами, загущенных микрокристаллической целлюлозой.
5. Впервые определены условия получения полимерного студня из раствора ацетобутирата целлюлозы в ацетилтрибутилцитрате (незавершенный фазовый распад при  $T < 55^{\circ}\text{C}$ ), что позволило предложить его в качестве низкотемпературного смазочного материала с высокой противоизносной активностью. Показано, что противоизносной активностью можно управлять, заменяя каркас студня на каркас геля введением коагулирующих частиц графита (снижение активности вплоть до пропадаания) или наполнением студня инертными частицами политетрафторэтилена (усиление активности).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1982.– 400 с.
2. Umar, A.A. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids / A.A. Umar, I.B.M. Saaid, A.A. Sulaimon // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 165. – pp. 673-690.
3. Manning, F.S. Oilfield processing of petroleum: natural gas / F.S. Manning, R.E. Thompson – Pennwell books, 1991. – V. 1.
4. Shahidzadeh, N. Spontaneous emulsification: relation to microemulsion phase behaviour / N. Shahidzadeh, D. Bonn O., Aguerre-Chariol, et al // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V. 147. – N 3. – pp. 375-380.
5. Craig, D.Q.M. An investigation into the mechanisms of self-emulsification using particle size analysis and low frequency dielectric spectroscopy / D.Q.M. Craig, S.A. Barker, D. Banning, et al // International journal of pharmaceuticals. – 1995. – V. 114. –N 1. – pp. 103-110.
6. Fingas, M. Water-in-oil emulsions results of formation studies and applicability to oil spill modelling / M. Fingas, B. Fieldhouse, J. Mullin //Spill Science & Technology Bulletin. – 1999. – V. 5. – N 1. – pp. 81-91.
7. Kokal, S. Crude oil emulsions: everything you wanted to know but were afraid to ask / S. Kokal, S. Aramco // SPE Distinguished Lecturer Series. – 2008.
8. McClements, D.J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability / D.J. McClements // Critical reviews in food science and nutrition. – 2007. – V. 47. – N 7. – pp. 611-649.
9. Meyer, P. Chemelectric treating a new phase in the electrical dehydration of oil emulsions / P. Meyer // SPE Production Automation Symposium. – Society of Petroleum Engineers, 1964.
10. Ruckenstein, E. Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule / E. Ruckenstein // Langmuir. – 1996. – V. 12. – N 26. – pp. 6351-6353.
11. Seifriz, W. Studies in emulsions / W. Seifriz // J. Phys. Chem. – 1925. – V. 29. – pp. 738-749.
12. Sjoblom, J. Encyclopedic handbook of emulsion technology / Edited by J. Sjoblom – CRC press, 2001.
13. Frising, T. Contribution of the sedimentation and coalescence mechanisms to the separation of concentrated water-in-oil emulsions / T. Frising, C. Noik, C. Dalmazone, et al // Journal of dispersion science and technology. – 2008. – V. 29. – N 6. – pp. 827-834.

14. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения (рус.) / П.А. Ребиндер, Е.Д. Шукин // *Успехи физических наук*. – 1972. – Т. 108. – № 9. – С. 3-42.
15. Grumezescu, A. *Emulsions* / Edited by A. Grumezescu – Academic Press, 2016.
16. Tadros, T.F. *Emulsions: Formation, stability, industrial applications* / Edited by T.F. Tadros – Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.
17. Raya, S.A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry / S.A. Raya, I.M. Saaid, A.A. Ahmed, et al // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2020. – V. 10. – N 4. – pp. 1711-1728.
18. Abed, S.M. Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry-A review / S.M. Abed, N.H. Abdurahman, R.M. Yunus, et al // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2019. – V. 702. – N 1. – p. 012060.
19. Yang, F.S. Colloid characterization by sedimentation field-flow fractionation. III. Emulsions / F.S. Yang, K.D. Caldwell, M.N. Myers, et al // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1983. – V. 93. – N 1. – pp. 115-125.
20. Bassin, N.J. Flocculation behavior of suspended sediments and oil emulsions / N.J. Bassin, T. Ichiye // *Journal of Sedimentary Research*. – 1977. – V. 47. – N 2. – pp. 671-677.
21. Zhu, Q. Review on the stability mechanism and application of water-in-oil emulsions encapsulating various additives / Q. Zhu, Y. Pan, X. Jia, et al // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2019. – V. 18. – N 6. – pp. 1660-1675.
22. Frising, T. The liquid/liquid sedimentation process: from droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separators: a review / T. Frising, C. Noik, C. Dalmazzone, et al // *Journal of dispersion science and technology*. – 2006. – V. 27. – N 7. – pp. 1035-1057.
23. Lifshitz, I.M. Kinetics of Diffusive Decomposition of Supersaturated Solid Solutions / I.M. Lifshitz, V.V. Slezov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1959. – V. 8. – N 2. – pp. 331.
24. Mewis, J. *Colloidal suspension rheology* / J. Mewis, N. J. Wagner – Cambridge University Press, 2012.
25. Бибик, Е.Е. Коллоидные растворы и суспензии: руководство к действию : учеб. пособие / Е.Е. Бибик. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2018. – 252 с.



26. Vie, R. Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particle interactions / R. Vie, N. Azema, J.C. Quantin, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – V. 298. – N 3. – pp. 192-200.
27. Гроссман, В.А. Технология изготовления лекарственных форм: учебник / В.А. Гроссман – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2018. – 336 с.
28. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А.А. Тагер; под ред. А.А. Аскадского – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
29. Barnes, H.A. Rheology of emulsions—a review / H.A. Barnes // *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. – 1994. – V. 91. – pp. 89-95.
30. Derkach, S.R. Rheology of emulsions / S.R. Derkach // *Advances in colloid and interface science*. – 2009. – V. 151. – N 1-2. – pp. 1-23.
31. Ilyin, S.O. Rheological peculiarities of concentrated suspensions / S.O. Ilyin, A.Y. Malkin, V. G. Kulichikhin // *Colloid Journal*. – 2012. – V. 74. – N 4. – pp. 472-482.
32. Thomas, D.G. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles / D.G. Thomas // *Journal of Colloid Science*. – 1965. – V. 20. – N 3. – pp. 267-277.
33. Derkach, S.R. Rheology on the way from dilute to concentrated emulsions / S.R. Derkach // *International Review of Chemical Engineering*. – 2010. – V. 2. – N 3. – pp. 465-472.
34. Einstein, A. Zur theorie der brownschen bewegung / A.Einstein // *Annalen der physik*. – 1906. –V. 324. – N 2. – pp. 371-381.
35. Mooney, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles / M. Mooney // *Journal of colloid science*. – 1951. – V. 6. – N 2. – pp. 162-170.
36. Princen, H.M. Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems / H.M. Princen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1979. – V. 71. – N 1. – pp. 55-66.
37. Princen, H.M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions: III. Static shear modulus / H.M. Princen, A.D. Kiss // *Journal of colloid and interface science*. – 1986. – V. 112. – N 2. – pp. 427-437.
38. Martin, J.E. The sol-gel transition in chemical gels / J.E. Martin, D. Adolf // *Annual review of physical chemistry*. – 1991. – V. 42. – N 1. – pp. 311-339.
39. Hench, L.L. The sol-gel process / L.L. Hench, J.K. West // *Chemical reviews*. – 1990. – V. 90. – N 1. – pp. 33-72.
40. Dullien F.A.L. Porous media: fluid transport and pore structure / F.A.L. Dullien – Academic press, 2012.
41. McClements, D.J. Food emulsions: principles, practices, and techniques / D.J. McClements – CRC press, 2015.

42. Pal, R. Effect of droplet size on the rheology of emulsions / R. Pal // *AIChE Journal*. – 1996. – V. 42. – N 11. – pp. 3181-3190.
43. Rosenbaum, E. Effects of polydispersity on structuring and rheology in flowing suspensions / E. Rosenbaum, M. Massoudi, K. Dayal // *Journal of Applied Mechanics*. – 2019. – V. 86. – N 8.
44. Luckham, P.F. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems / P.F. Luckham, M.A. Ukeje // *Journal of colloid and interface science*. – 1999. – V. 220. – N 2. – pp. 347-356.
45. Mueller, S. The rheology of suspensions of solid particles / S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – V. 466. – N. 2116. – pp. 1201-1228.
46. Barnes, H.A. *A handbook of elementary rheology* / H.A. Barnes – Aberystwyth: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. – V. 1.
47. Datta, S.S. Rheology of attractive emulsions / S.S. Datta, D.D. Gerrard, T.S. Rhodes, et al // *Physical Review E*. – 2011. – V. 84. – N 4. – pp. 041404.
48. Rajasudha, G. Colloidal dispersions of polyindole / G. Rajasudha, D. Rajeswari, B. Lavanya, et al // *Colloid and Polymer Science*. – 2005. – V. 283. – №. 5. – pp. 575-582.
49. Hunter, T.N. The role of particles in stabilising foams and emulsions / T.N. Hunter, R.J. Pugh, G.V. Franks, et al // *Advances in colloid and interface science*. – 2008. – V. 137. – N 2. – pp. 57-81.
50. Sakamoto, K. *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* / Edited by K. Sakamoto, R. Lochhead, H. Maibach, et al – Elsevier, 2017.
51. Griffin, W.C. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB' / W.C. Griffin // *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. – 1949. – V. 1 – N 5 – pp. 311-326.
52. Pickering, S.U. Cxcvi.—emulsions / S.U. Pickering // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1907. – V. 91. – pp. 2001-2021.
53. Stancik, E.J. Coalescence of particle-laden fluid interfaces / E.J. Stancik, M. Kouhkan, G.G. Fuller // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – N 1. – pp. 90-94.
54. Chevalier, Y. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions / Y. Chevalier, M.A. Bolzinger // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – V. 439. – pp. 23-34.
55. Udoetok, I.A. Stabilization of pickering emulsions by iron oxide nano-particles / I.A. Udoetok, L.D. Wilson, J.V. Headley // *Advanced Material Science*. – 2016. – V. 1. – N 1. – pp. 24-33.

56. Lebdioua, K. Influence of different surfactants on Pickering emulsions stabilized by submicronic silica particles / K. Lebdioua, A. Aimable, M. Cerbelaud, et al // *Journal of colloid and interface science.* – 2018. – V. 520. – pp. 127-133.
57. Frelichowska, J. Pickering w/o emulsions: drug release and topical delivery / J. Frelichowska, M.A. Bolzinger, J.P. Valour // *International journal of pharmaceutics.* – 2009. – V. 368. – N 1-2. – pp. 7-15.
58. Koroleva, M.Y. Stabilization of Oil-in-Water Emulsions with SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles / M.Y. Koroleva, D.A. Bydanov, K.V. Palamarchuk, et al // *Colloid Journal.* – 2018. – V. 80. – N 3. – pp. 282-289.
59. Guillot, S. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles / S. Guillot, F. Bergaya, C. de Azevedo, et al // *Journal of colloid and interface science.* – 2009. – V. 333. – N 2. – pp. 563-569.
60. Calabrese, V. Pickering emulsions stabilized by naturally derived or biodegradable particles / V. Calabrese, J.C. Courtenay, K.J. Edler, et al // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* – 2018. – V. 12. – pp. 83-90.
61. Briggs, N. Stable pickering emulsions using multi-walled carbon nanotubes of varying wettability / N. Briggs, A.K.Y. Raman, L. Barrett, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – V. 537. – pp. 227-235.
62. Ngai, T. Particle-stabilized emulsions and colloids: formation and applications / T. Ngai, edited by S.A.F. Bon – Royal Society of Chemistry, 2014.
63. Hu, J. Fabrication, properties and applications of Janus particles / J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, et al // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – V. 41. – N 11. – pp. 4356-4378.
64. Sjoblom, J. Emulsions and emulsion stability: Surfactant science series/61 / Edited by J. Sjoblom – crc press, 2005. – V. 132.
65. Shi, Z. Dynamic contact angle hysteresis in liquid bridges / Z. Shi, Y. Zhang, M.nLiu, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – V. 555. – pp. 365-371.
66. Harman, C.L.G. Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications / C.L. Harman, M.A. Patel, S. Guldin, et al // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* – 2019. – V. 39. – pp. 173-189.
67. Wu, J. H. Recent studies of Pickering emulsions: particles make the difference / J. Wu, G.H. Ma // *Small.* – 2016. – V. 12. – N 34. – pp. 4633-4648.
68. Berton-Carabin, C.C. Pickering emulsions for food applications: background, trends, and challenges / C.C. Berton-Carabin, K. Schroën // *Annual review of food science and technology.* – 2015. – V. 6. – pp. 263-297.

69. Wu, F. Investigation of the stability in Pickering emulsions preparation with commercial cosmetic ingredients / F. Wu, J. Deng, L. Hu, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 602. – pp. 125082.
70. Yang, Y. An overview of Pickering emulsions: solid-particle materials, classification, morphology, and applications / Y. Yang, Z. Fang, X. Chen, et al // *Frontiers in pharmacology*. – 2017. – V. 8. – pp. 287.
71. Langevin, D. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation / D. Langevin, S. Poteau, I. Hénaut, et al // *Oil & gas science and technology*. – 2004. – V. 59. – N 5. – pp. 511-521.
72. de Gennes, P.G. Soft matter (Nobel lecture) / P.G. de Gennes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1992. – V. 31. – N 7. – pp. 842-845.
73. Su, H. Janus particles: design, preparation, and biomedical applications / H. Su, C.A.H. Price, L. Jing, et al // *Materials today bio*. – 2019. – V. 4. – pp. 100033.
74. Walther, A. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications / A. Walther, A.H.E. Muller // *Chemical reviews*. – 2013. – V. 113. – N 7. – pp. 5194-5261.
75. Wurm, F. Polymeric janus particles / F. Wurm, A.F.M. Kilbinger // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – N 45. – pp. 8412-8421.
76. Costa, C. Emulsion formation and stabilization by biomolecules: The leading role of cellulose / C. Costa, B. Medronho, A. Filipe, et al // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – N 10. – p. 1570.
77. Zhao, G. Stability mechanism of a novel three-Phase foam by adding dispersed particle gel / G. Zhao, C. Dai, D. Wen, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 497. – pp. 214-224.
78. Папков, С.П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. – М.: Химия, 1974. – 255 с.
79. Djabourov, M. Gelation—A review / M. Djabourov // *Polymer International*. – 1991. – V. 25. – N 3. – pp. 135-143.
80. Malkin, A. Rheological evidence of gel formation in dilute poly (acrylonitrile) solutions/ A. Malkin, S. Ilyin, T. Roumyantseva, et al // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – N 1. – pp. 257-266.
81. Marchessault, R.H. Cellulose / R.H. Marchessault, P.R. Sundararajan // *The polysaccharides*. – Academic press, 1983. – p. 11-95.
82. Pértile, R.A.N. Bacterial cellulose: long-term biocompatibility studies / R.A.N. Pértile, S. Moreira, R.M. Gil da Costa, et al // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2012. – V. 23. – N 10. – pp. 1339-1354.

83. Hurtado, P.L. A review on the properties of cellulose fibre insulation / P.L. Hurtado, A. Rouilly, V. Vandebossche, et al // *Building and environment*. – 2016. – V. 96. – pp. 170-177.
84. Ach, A. Biodegradable plastics based on cellulose acetate / A. Ach // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. – 1993. – V. 30. – N 9-10. – pp. 733-740.
85. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review / A. Demirbas // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 157. – pp. 220–229.
86. Henriksson, G. A critical review of cellobiose dehydrogenases / G. Henriksson, G. Johansson, G. Pettersson // *Journal of biotechnology*. – 2000. – V. 78. – N 2. – pp. 93-113.
87. Mahmud, M.M. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium / M.M. Mahmud, A. Perveen, R.A. Jahan, et al // *International journal of biological macromolecules*. – 2019. – V. 130. – pp. 969-976.
88. Dinand, E. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→ cellulose II / E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, et al // *Cellulose*. – 2002. – V. 9. – N 1. – pp. 7-18.
89. Zhang, L. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution / L. Zhang, D. Ruan, S. Gao, et al // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2002. – V. 40. – N 14. – pp. 1521-1529.
90. Li, X. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions / X. Li, J. Li, J. Gong, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2018. – V. 183. – pp. 303-310.
91. Gupta, V.K. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent / V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, R. Singh, et al // *Bioresource technology*. – 2016. – V. 216. – pp. 1066-1076.
92. Trache, D. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review / D. Trache, M.H. Hussin, C.T.H. Chuin, et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – V. 93. – pp. 789-804.
93. Rånby, B.G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles / B.G. Rånby Aqueous // *Acta Chem. Scand.* – 1949. – V. 3. – pp. 649-650.
94. Battista, O.A. Microcrystalline cellulose / O.A. Battista, P.A. Smith // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1962. – V. 54. – N 9. – pp. 20-29.
95. Haafiz M. K. M. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue / M.M. Haafiz, S.J. Eichhorn, A. Hassan, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – V. 93. – N 2. – pp. 628-634.

96. McCormick, C.L. Solution studies of cellulose in lithium chloride and N, N-dimethylacetamide / C.L. McCormick, P.A. Callais, JrB.H. Hutchinson // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – N 12. – pp. 2394-2401.
97. Kim, J.H. Review of nanocellulose for sustainable future materials / J.H. Kim, B.S. Shim, H.S. Kim, et al // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. – 2015. – V. 2. – N 2. – pp. 197-213.
98. Lam, E. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose / E. Lam, K.B. Male, J.H. Chong, et al // *Trends in biotechnology*. – 2012. – V. 30. – N 5. – pp. 283-290.
99. Fujisawa, S. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications / S. Fujisawa, E. Togawa, K. Kuroda // *Science and Technology of advanced MaTerialS*. – 2017. – V. 18. – N 1. – pp. 959-971.
100. Jozala, A.F. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview / A.F. Jozala, L.C. de Lencastre-Novaes, A.M. Lopes, et al // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2016. – V. 100. – N 5. – pp. 2063-2072.
101. Picheth, G.F. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review / G.F. Picheth, C.L. Pirich, M.R. Sierakowski, et al // *International journal of biological macromolecules*. – 2017. – V. 104. – pp. 97-106.
102. Ilyas, R.A. Nanocrystalline cellulose as reinforcement for polymeric matrix nanocomposites and its potential applications: a review / R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, M.L. Sanyang, et al // *Current Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 14. – N 3. – pp. 203-225.
103. Sharma, A. Commercial application of cellulose nano-composites–A review / A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, et al // *Biotechnology Reports*. – 2019. – V. 21. – p. e00316.
104. Mondal, S. Review on nanocellulose polymer nanocomposites / S. Mondal // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2018. – V. 57. – N 13. – pp. 1377-1391.
105. Gestranus, M. Phase behaviour and droplet size of oil-in-water Pickering emulsions stabilised with plant-derived nanocellulosic materials / M. Gestranus, P. Stenius, E. Kontturi, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 519. – pp. 60-70.
106. Tang, C. Pickering emulsions stabilized by hydrophobically modified nanocellulose containing various structural characteristics / C. Tang, Y. Chen, J. Luo, et al // *Cellulose*. – 2019. – V. 26. – N 13. – pp. 7753-7767.
107. Zadymova, N.M. Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies / N.M. Zadymova, Z.N. Skvortsova, V.Y. Traskine, et al // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – V. 149. – pp. 522-530.

108. Malkin, A.Y. Formation of concentrated emulsions in heavy oil / A.Y. Malkin, N.M. Zadymova, Z.N. Skvortsova, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 504. – pp. 343-349.
109. Zadymova, N.M. Heavy oil as an emulsion: composition, structure, and rheological properties / N.M. Zadymova, Z.N. Skvortsova, V.Y. Traskin, et al // *Colloid Journal*. – 2016. – V. 78. – N 6. – pp. 735-746.
110. Malkin, A. Viscoplasticity and stratified flow of colloid suspensions / A. Malkin, S. Ilyin, A. Semakov, et al // *Soft Matter*. – 2012. – V. 8. – N 9. – pp. 2607-2617.
111. Ciftci, G.C. Tailoring of rheological properties and structural polydispersity effects in microfibrillated cellulose suspensions / G.C. Ciftci, P.A. Larsson, A.V. Riazanova, et al // *Cellulose*. – 2020. – V. 27. – N 16. – pp. 9227-9241.
112. Barnes, H.A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure / A. Barnes // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 1995. – V. 56. – N 3. – pp. 221-251.
113. Divoux, T. Shear banding of complex fluids / T. Divoux, M.A. Fardin, S. Manneville, et al // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2016. – V. 48. – pp. 81-103.
114. Cloitre, M. A review on wall slip in high solid dispersions / M. Cloitre, R.T. Bonnecaze // *Rheologica Acta*. – 2017. – V. 56. – N 3. – pp. 283-305.
115. Mullins, O.C. Clusters of asphaltene nanoaggregates observed in oilfield reservoirs / O.C. Mullins, D.J. Seifert, J.Y. Zuo, et al // *Energy & Fuels*. – 2013. – V. 27. – N 4. – pp. 1752-1761.
116. Ilyin, S. Gels of cysteine/Ag-based dilute colloid systems and their rheological properties / S. Ilyin, T. Roumyantseva, V. Spiridonova, et al // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7. – N 19. – pp. 9090-9103.
117. Carotenuto, C. A new experimental technique to study the flow in a porous layer via rheological tests / C. Carotenuto, F. Marinello, M. Minale // *AIP Conference Proceedings* 4. – American Institute of Physics, 2012. – V. 1453. – N 1. – pp. 29-34.
118. Paduano, L.P. Rough geometries with viscoelastic Boger fluids: Predicting the apparent wall slip with a porous medium approach / L.P. Paduano, T. Schweizer, C. Carotenuto, et al // *Journal of Rheology*. – 2019. – V. 63. – N 4. – pp. 569-582.
119. Carotenuto, C. On the use of rough geometries in rheometry / C. Carotenuto, M. Minale // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2013. – V. 198. – pp. 39-47.
120. Naderi, A. Rheological measurements on nanofibrillated cellulose systems: A science in progress / A. Naderi, T. Lindström // *Cellulose and cellulose derivatives: synthesis, modification and applications*. – 2015. – pp. 187-202.

121. Iotti, M. Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions / M. Iotti, Ø.W. Gregersen, S. Moe, et al // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2011. – V. 19. – N 1. – pp. 137-145.
122. Martinie, L. Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction / L. Martinie, P. Rossi, N. Roussel // *Cement and concrete research*. – 2010. – V. 40. – N 2. – pp. 226-234.
123. Philipse, A.P. The random contact equation and its implications for (colloidal) rods in packings, suspensions, and anisotropic powders / A.P. Philipse // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – N 5. – pp. 1127-1133.
124. Albornoz-Palma, G. Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions / G. Albornoz-Palma, F. Betancourt, R.T. Mendonça, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2020. – V. 230. – p. 115588.
125. Derakhshandeh, B. Rheology of pulp fibre suspensions: A critical review / B. Derakhshandeh, R.J. Kerekes, S.G. Hatzikiriakos, et al // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – V. 66. – N 15. – pp. 3460-3470.
126. Afsahi, G. The investigation of rheological and strength properties of NFC hydrogels and aerogels from hardwood pulp by short catalytic bleaching (H cat) / G. Afsahi, K. Dimic-Misic, P. Gane, et al // *Cellulose*. – 2018. – V. 25. – N 3. – pp. 1637-1655.
127. Tatsumi, D. Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions / D. Tatsumi, S. Ishioka, T. Matsumoto // *Nihon Reoroji Gakkaishi*. – 2002. – V. 30. – N 1. – pp. 27-32.
128. Shafiei-Sabet, S. Shear rheology of micro-fibrillar cellulose aqueous suspensions / S. Shafiei-Sabet, M. Martinez, J. Olson // *Cellulose*. – 2016. – V. 23. – N 5. – pp. 2943-2953.
129. Bennington, C.P.J. The yield stress of fibre suspensions / C.P.J. Bennington, R.J. Kerekes, J.R. Grace // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1990. – V. 68. – N 5. – pp. 748-757.
130. Pääkkö, M. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels / M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, et al // *Biomacromolecules*. – 2007. – V. 8. – N 6. – pp. 1934-1941.
131. Vinckier, I. Rheology of semi-dilute emulsions: viscoelastic effects caused by the interfacial tension / I. Vinckier, M. Minale, J. Mewis, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. 150. – N 1-3. – pp. 217-228.
132. Salager, J. Emulsion phase inversion phenomena / J. Salaer // *Surfactant science series*. – 2006. – V. 132. – p. 185.



133. Saiki, Y. Effects of droplet deformability on emulsion rheology / Y. Saiki, C.A. Prestidge, R.G. Horn // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – V. 299. – N 1-3. – pp. 65-72.
134. Minale, M. Models for the deformation of a single ellipsoidal drop: a review / M. Minale // *Rheologica acta*. – 2010. – V. 49. – N 8. – pp. 789-806.
135. Otsubo, Y. Rheology of oil-in-water emulsions / Y. Otsubo, R.K. Prud'homme // *Rheologica acta*. – 1994. – V. 33. – N 1. – pp. 29-37.
136. Lee, H.M. Rheology and dynamics of water-in-oil emulsions under steady and dynamic shear flow / H.M. Lee, J.W. Lee, O.O. Park // *Journal of colloid and interface science*. – 1997. – V. 185. – N 2. – pp. 297-305.
137. Loh, W.L. Experimental investigation of viscous oil-water flows in pipeline / W.L. Loh, V.K. Premanadhan // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – V. 147. – pp. 87-97.
138. Walstra, P. Emulsion formation / P. Walstra, P.E.A. Smulders // *Modern aspects of emulsion science*. – 1998. – pp. 56-99.
139. Langevin, D. Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 88. – N 1-2. – pp. 209-222.
140. Ilyin, S.O. Phase behavior and rheology of miscible and immiscible blends of linear and hyperbranched siloxane macromolecules / S.O. Ilyin, V.V. Makarova, M.Y. Polyakova, et al // *Materials Today Communications*. – 2020. – V. 22. – pp. 100833.
141. Ilyin, S.O. Phase state and rheology of polyisobutylene blends with silicone resin / S.O. Ilyin, V.V. Makarova, M.Y. Polyakova, et al // *Rheologica Acta*. – 2020. – V. 59. – N 6. – pp. 375-386.
142. Kang, W. Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant / W. Kang, B. Xu, Y. Wang, et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – V. 384. – N 1-3. – pp. 555-560.
143. Pekdemir, T. Emulsification of crude oil–water systems using biosurfactants / T. Pekdemir, M. Copur, K. Urum // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2005. – V. 83. – N 1. – pp. 38-46.
144. Ahmed, N.S. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation / N.S. Ahmed, A.M. Nassar, N.N. Zaki, et al // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – N 5. – pp. 593-600.
145. Winuprasith, T. Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind / T. Winuprasith, M. Suphantharika // *Food Hydrocolloids*. – 2015. – V. 43. – pp. 690-699.

146. Grace, H.P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems / H.P. Grace // *Chemical Engineering Communications*. – 1982. – V. 14. – N 3-6. – pp. 225-277.
147. Zanette, D. The role of the carboxylate head group in the interaction of sodium dodecanoate with poly (ethylene oxide) investigated by electrical conductivity, viscosity, and aggregation number measurements / D. Zanette, V. Soldi, A.P. Romani, et al // *Journal of colloid and interface science*. – 2002. – V. 246. – N 2. – pp. 387-392.
148. Avranas, A. Interaction between hydroxypropylmethylcellulose and the anionic surfactants hexane-, octane-, and decanesulfonic acid sodium salts, as studied by dynamic surface tension measurements / A. Avranas, P. Iliou // *Journal of colloid and interface science*. – 2003. – V. 258. – N 1. – pp. 102-109.
149. Sovilj, V.J. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose–sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability / V.J. Sovilj, L.B. Petrović // *Carbohydrate polymers*. – 2006. – V. 64. – N 1. – pp. 41-49.
150. Clark, P.E. Characterization of crude oil-in-water emulsions / P.E. Clark, A. Pilehvari // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 1993. – V. 9. – N 3. – pp. 165-181.
151. Zaki, N. Rheology, particle size distribution, and asphaltene deposition of viscous asphaltic crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation / N. Zaki, T. Butz, D. Kessel // *Petroleum science and technology*. – 2001. – V. 19. – N 3-4. – pp. 425-435.
152. Schulman, J.H. Molecular interactions at oil/water interfaces. Part II. Phase inversion and stability of water in oil emulsions / J.H. Schulman, E.G. Cockbain // *Transactions of the Faraday Society*. – 1940. – V. 35. – pp. 661-668.
153. Torabi, R. The effect of viscosity on performance of a low specific speed centrifugal pump / R. Torabi, S.A. Nourbakhsh // *International Journal of Rotating Machinery*. – 2016. – V. 2016.
154. Buratto, C. Centrifugal pumps performance estimation with non-Newtonian fluids: review and critical analysis / C. Buratto, M. Occari, N. Aldi, et al // *12 th European Conference on Turbomachinery Fluid dynamics & Thermodynamics*. – EUROPEAN TURBOMACHINERY SOCIETY, 2017.
155. Walker, C.I. Performance characteristics of centrifugal pumps when handling non-Newtonian homogeneous slurries / C.I. Walker, A. Goulas // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Power and Process Engineering*. – 1984. – V. 198. – N 1. – pp. 41-49.

156. Huang, Z. Effect of regeneration solvent on the characteristics of regenerated cellulose from lithium bromide trihydrate molten salt / Z. Huang, C. Liu, X. Feng, et al // *Cellulose*. – 2020. – V. 27. – N 16. – pp. 9243-9256.
157. Ilyin, S.O. Diffusion and phase separation at the morphology formation of cellulose membranes by regeneration from N-methylmorpholine N-oxide solutions / S.O. Ilyin, V.V. Makarova, T.S. Anokhina, et al // *Cellulose*. – 2018. – V. 25. – N 4. – pp. 2515-2530.
158. Adsul, M. Facile approach for the dispersion of regenerated cellulose in aqueous system in the form of nanoparticles / M. Adsul, S.K. Soni, S.K. Bhargava, et al // *Biomacromolecules*. – 2012. – V. 13. – N 9. – pp. 2890-2895.
159. Clogston, J.D. Zeta potential measurement / J.D. Clogston, A.K. Patri // *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*. – Humana press, 2011. – pp. 63-70.
160. Ofir, E. Electroflocculation: the effect of zeta-potential on particle size / E. Ofir, Y. Oren, A. Adin // *Desalination*. – 2007. – V. 204. – N 1-3. – p. 33-38.
161. Neale, S.M. 13—the Swelling of Cellulose, and Its Affinity Relations with Aqueous Solutions. Part II—Acidic Properties of Regenerated Cellulose Illustrated by the Absorption of Sodium Hydroxide and Water from Dilute Solutions, and the Consequent Swelling / S.M. Neale // *Journal of the Textile Institute Transactions*. – 1930. – V. 21. – N 5. – pp. T225-T230.
162. Mansikkamäki, P. Structural changes of cellulose crystallites induced by mercerisation in different solvent systems; determined by powder X-ray diffraction method / P. Mansikkamäki, M. Lahtinen, K. Rissanen // *Cellulose*. – 2005. – V. 12. – N 3. – pp. 233-242.
163. Nam, S. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II / S. Nam, A.D. French, B.D. Condon, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – V. 135. – pp. 1-9.
164. Terinte, N. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques / N. Terinte, R. Ibbett, K.C. Schuster // *Lenzinger Berichte*. – 2011. – V. 89. – N 1. – pp. 118-131.
165. Li, J. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization / J. Li, X. Wei, Q. Wang, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2012. – V. 90. – N 4. – pp. 1609-1613.
166. Ioelovich, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review / M. Ioelovich // *BioResources*. – 2008. – V. 3. – N 4. – pp. 1403-1418.

167. Salas, C. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces / C. Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, et al // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2014. – V. 19. – N 5. – pp. 383-396.
168. Malkin, A.Y. The rheological state of suspensions in varying the surface area of nano-silica particles and molecular weight of the poly (ethylene oxide) matrix / A.Y. Malkin, S.O. Ilyin, M.P. Arinina, et al // *Colloid and Polymer Science*. – 2017. – V. 295. – N 4. – pp. 555-563.
169. Klemm, D. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials / D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, et al // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – N 24. – pp. 5438-5466.
170. Zhang, S. Correlated rigidity percolation and colloidal gels / S. Zhang, L. Zhang, M. Bouzid, et al // *Physical review letters*. – 2019. – V. 123. – N 5. – pp. 058001.
171. Koca, H.D. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: a review / H.D. Koca, S. Doganay, A. Turgut, et al // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – V. 82. – pp. 1664-1674.
172. Larsson, M. Suspension stability; why particle size, zeta potential and rheology are important / M. Larsson, A. Hill, J. Duffy // *Annual transactions of the Nordic rheology society*. – 2012. – V. 20. – N 2012. – p. 6.
173. Mendoza, L. Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective / L. Mendoza, W. Batchelor, R.F. Tabor, et al // *Journal of colloid and interface science*. – 2018. – V. 509. – pp. 39-46.
174. Moberg, T. Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics / T. Moberg, K. Sahlin, K. Yao, et al // *Cellulose*. – 2017. – V. 24. – N 6. – pp. 2499-2510.
175. Mewis, J. *Colloidal suspension rheology* / J. Mewis, N.J. Wagner – Cambridge University Press, 2012. – 393 p.
176. Cox, W.P. Correlation of dynamic and steady flow viscosities / W.P. Cox, E. H. Merz // *Journal of Polymer Science*. – 1958. – V. 28. – N 118. – pp. 619-622.
177. Shafiei-Sabet, S. Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions / S. Shafiei-Sabet, W.Y. Hamad, S.G. Hatzikiriakos // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – N 49. – pp. 17124-17133.
178. Qiao, C. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension / C. Qiao, G. Chen, J. Zhang, et al // *Food Hydrocolloids*. – 2016. – V. 55. – pp. 19-25.
179. Bair, S. Oscillatory and steady shear viscosity: The Cox–Merz rule, superposition, and application to EHL friction / S. Bair, T. Yamaguchi, L. Brouwer, et al // *Tribology International*. – 2014. – V. 79. – pp. 126-131.

180. Tan, T.S. Yield stress measurement by a penetration method / T.S. Tan, T.C. Goh, G.P. Karunaratne, et al // *Canadian Geotechnical Journal*. – 1991. – V. 28. – N 4. – pp. 517-522.
181. Mohammad, F. Sustainable Nanocellulose and Nanohydrogels from Natural Sources. / F. Mohammad, H.A. Al-Lohedan, edited by M. Jawaid– Elsevier, 2020. – 1-31 p.
182. Chi, K. Crystalline nanocellulose/lauric arginate complexes / K. Chi, J.M. Catchmark // *Carbohydrate polymers*. – 2017. – V. 175. – pp. 320-329.
183. Clayton, G.D. Patty's industrial hygiene and toxicology. Vol. 2A. Toxicology / Edited by G.D. Clayton and F.E. Clayton – John Wiley & Sons, Inc., Baffins Lane, Chichester, Sussex PO19 1DU, 1981. – 1467-2878 pp.
184. Akhtar, K. Tribological and rheological properties of the ultrafine CaCO<sub>3</sub> blended nano grease / K. Akhtar, S. Yousafzai // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2020. – pp. 1-11.
185. Maksimova, Y.M. Rheological and tribological properties of lubricating greases based on esters and polyurea thickeners / Y.M. Maksimova, A.S. Shakhmatova, S.O. Ilyin, et al // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – N 12. – pp. 1064-1069.
186. Williams, M.L. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids / M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry // *Journal of the American Chemical society*. – 1955. – V. 77. – N 14. – pp. 3701-3707.
187. Gallego, R. Tribological behaviour of novel chemically modified biopolymer-thickened lubricating greases investigated in a steel–steel rotating ball-on-three plates tribology cell / R. Gallego, T. Cidade, R. Sánchez, et al // *Tribology International*. – 2016. – V. 94. – pp. 652-660.
188. Mubashshir, M. The Role of Grease Composition and Rheology in Elastohydrodynamic Lubrication / M. Mubashshir, A. Shaukat // *Tribology Letters*. – 2019. – V. 67. – N 4. – pp. 1-20.
189. Miyashiro, D. A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes / D. Miyashiro, R. Hamano, K. Umemura // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – N 2. – pp. 186.
190. Gross, R.A. Biodegradable polymers for the environment / R.A. Gross, B. Kalra // *Science*. – 2002. – V. 297. – N 5582. – pp. 803-807.
191. Biswal, T. Sustainable biomaterials and their applications: A short review / T. Biswal, S.K. BadJena, D. Pradhan // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 30. – pp. 274-282.
192. Khalil, H.P.S.A. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review / H.P.S.A. Khalil, A.H. Bhat, A.F.I. Yusra // *Carbohydrate polymers*. – 2012. – V. 87. – N 2. – pp. 963-979.

193. George, J. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications / J. George, S.N. Sabapathi // *Nanotechnology, science and applications*. – 2015. – V. 8. – p. 45.
194. Blackburn, R. Biodegradable and sustainable fibres. / Edited by R. Blackburn – Elsevier, 2005. – 456 p.
195. Hussain, Z. Production of bacterial cellulose from industrial wastes: a review / Z. Hussain, W. Sajjad, T. Khan, et al // *Cellulose*. – 2019. – V. 26. – N 5. – pp. 2895-2911.
196. Azaroual, S.E. Role of inorganic phosphate solubilizing bacilli isolated from moroccan phosphate rock mine and rhizosphere soils in wheat (*Triticum aestivum* L) phosphorus uptake / S.E. Azaroual, Z. Hazzoumi, N.E. Mernissi, et al // *Current Microbiology*. – 2020. – V. 77. – pp. 2391-2404.
197. Chang, C. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects / C. Chang, L. Zhang // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – V. 84. – N 1. – pp. 40-53.
198. Zhu, S. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review / S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, et al // *Green Chemistry*. – 2006. – V. 8. – N 4. – pp. 325-327.
199. Nazir, M.S. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches / M.S. Nazir, B.A. Wahjoedi, A.W. Yussof, et al // *BioResources*. – 2013. – V. 8. – N 2. – pp. 2161-2172.
200. Heinze, T. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review / T. Heinze, A. Koschella // *Polímeros*. – 2005. – V. 15. – N 2. – pp. 84-90.
201. Anastas, P.T. Principles of green chemistry / P.T. Anastas, J.C. Warner // *Green chemistry: Theory and practice*. – 1998. – pp. 29-56.
202. Anastas, P. Green chemistry: principles and practice / P. Anastas, N. Eghbali // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – N 1. – pp. 301-312.
203. Cunha, A.G. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. Cellulose / A.G. Cunha, A. Gandini // *Cellulose*. – 2010. – V. 17. – N 5. – pp. 875-889.
204. Núñez, N. Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents / N. Núñez, J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, et al // *Industrial Crops and Products*. – 2012. – V. 37. – N 1. – pp. 500-507.
205. Martín-Alfonso, J.E. Formulation of new biodegradable lubricating greases using ethylated cellulose pulp as thickener agent / J.E. Martín-Alfonso, N. Núñez, C. Valencia, et al // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2011. – V. 17. – N 5-6. – pp. 818-823.
206. Sánchez, R. Thermal and mechanical characterization of cellulosic derivatives-based oleogels potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of ethyl cellulose molecular weight / R. Sánchez, J.M. Franco, M.A. Delgado, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – V. 83. – N 1. – pp. 151-158.

207. Sánchez, R. Rheological and mechanical properties of oleogels based on castor oil and cellulosic derivatives potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of cellulosic derivatives concentration ratio / R. Sánchez, J.M. Franco, M.A. Delgado, et al // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2011. – V. 17. – N 4. – pp. 705-711.
208. Gallego, R. Rheology and thermal degradation of isocyanate-functionalized methyl cellulose-based oleogels / R. Gallego, J.F. Arteaga, C. Valencia, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – V. 98. – N 1. – pp. 152-160.
209. Gallego, R. Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil / R. Gallego, J.F. Arteaga, C. Valencia, et al // *Cellulose*. – 2013. – V. 20. – N1. – pp. 495-507.
210. Gallego, R. Thickening properties of several NCO-functionalized cellulose derivatives in castor oil / R. Gallego, J.F. Arteaga, C. Valencia, et al // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V. 134. – pp. 260-268.
211. Havet, L. Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants / L. Havet, J. Blouet, F.R. Valloire, et al // *Wear*. – 2001. – V. 248. – N 1-2. – pp. 140-146.
212. Soni, S. Lubricants from renewable energy sources—a review / S. Soni, M. Agarwal // *Green Chemistry letters and reviews*. – 2014. – V. 7. – N 4. – pp. 359-382.
213. Cermak, S.C. Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters / S.C. Cermak, T.A. Isbell // *Industrial Crops and Products*. – 2002. – V. 16. – N 2. – pp. 119-127.
214. Cyriac, F. Yield stress and low-temperature start-up torque of lubricating greases / F. Cyriac, P.M. Lugt, R. Bosman // *Tribology letters*. – 2016. – V. 63. – N 1. – p. 6.
215. Eriksson, P. Compaction properties of bentonite clay /P. Eriksson – Svensk kärnbränslehantering AB [Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company], 2017 – 39 p.
216. Thostenson, E.T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review / E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou // *Composites science and technology*. – 2001. – V. 61. –N 13. – pp. 1899-1912.
217. Usol'tseva, N.V. Rheological characteristics of different carbon nanoparticles in cholesteric mesogen dispersions as lubricant coolant additives / N.V. Usol'tseva, M.V. Smirnova, A.V. Kazak, et al // *Journal of Friction and Wear*. – 2015. – V. 36. – N 5. – pp. 380-385.
218. Pershin, V.F. Development of environmentally safe lubricants modified by grapheme / V.F. Pershin, K.A. Ovchinnikov, A.A. Alsilo, et al // *Nanotechnologies in Russia*. – 2018. – V. 13. – N 5. – pp. 344-348.
219. Spreadborough, J. The frictional behaviour of graphite / J. Spreadborough // *Wear*. – 1962. – V. 5. – N 1. – pp. 18-30.

220. Shapovalov, V.M. New biodegradable antifriction grease / V.M. Shapovalov, I.I. Zlotnikov, B.I. Kupchinov, et al // *Journal of Friction and Wear*. – 2007. – V 28. – N 3. – pp. 306-309.
221. Bakunin, V.N. Surface-capped molybdenum sulphide nanoparticles—a novel type of lubricant additive / V.N. Bakunin, A.Y. Suslov, G.N. Kuz'mina, et al // *Lubrication Science*. – 2004. – V 16. – N 3. – pp. 207-214.
222. Drobny, J. *Fluoroplastics* / J. Drobny – iSmithers Rapra Publishing, 2006. – Vol. 16. – N 4.
223. Madanhire, I. *Mitigating environmental impact of petroleum lubricants* / I. Madanhire, C. Mbohwa– Berlin, Germany: Springer, 2016. – 17-34 pp.
224. Honary, L. *Biobased lubricants and greases: Technology and products* / L. Honary, E. Richter – John Wiley & Sons, 2011. – Vol. 17. – 91-101 pp.
225. Bart, J.C.J. *Biolubricants: science and technology* / J.C.J. Bart, E. Gucciardi, S. Cavallaro – Elsevier, 2012. – 944 p.
226. Sánchez, R. Tribological characterization of green lubricating greases formulated with castor oil and different biogenic thickener agents: a comparative experimental study / R. Sánchez, M. Fiedler, E. Kuhn, et al // *Industrial lubrication and tribology*. – 2011.
227. García-Zapateiro, L.A. Formulation of lubricating greases from renewable basestocks and thickener agents: A rheological approach / L.A. García-Zapateiro, C. Valencia, J.M. Franco // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – V. 54. – pp. 115-121.
228. Sánchez, R. Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications / R. Sánchez, G.B. Stringari, J.M. Franco, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – V. 85. – N 3. – pp. 705-714.
229. Ioelovich, M. *Cellulose-Based* / Edited by Bhupinder Singh, M. Ioelovich, S. Saini, T. Sharma, et al // *NanoAgroceuticals & NanoPhytoChemicals*. – 2018. – 221 p.
230. Bocek, A.M. Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents / A.M. Bocek // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2003. – V. 76. – N 11. – pp. 1711-1719.
231. Borrero-López, A.M. Influence of solid-state fermentation with *Streptomyces* on the ability of wheat and barley straws to thicken castor oil for lubricating purposes / A.M. Borrero-López, A. Blánquez, C. Valencia, et al // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – V. 140. – pp. 111625.
232. Traverse, A. *Sedimentation of organic particles* / Edited by A. Travers – Cambridge University Press, 2005. – 544 p.
233. Malkin, A. A modern look on yield stress fluids / A. Malkin, V. Kulichikhin, S. Ilyin // *Rheologica Acta*. – 2017. – V. 56. – N 3. – pp. 177-188.



234. Ilyin, S.O. Sol–gel transition and rheological properties of silica nanoparticle dispersions / S.O. Ilyin, M.P. Arinina, A.Y. Malkin, et al // *Colloid Journal*. – 2016. – V. 78. – N 5. – pp. 608-615.
235. Stauffer, D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony – CRC press, 2018. – 190 p.
236. Jawahar, P. Tribological behaviour of clay–thermoset polyester nanocomposites / P. awahar, R. Gnanamoorthy, M. Balasubramanian // *Wear*. – 2006. – V. 261. – N 7-8. – pp. 835-840.
237. Brantseva, T. Rheological and adhesive properties of PIB-based pressure-sensitive adhesives with montmorillonite-type nanofillers / T. Brantseva, S. Antonov, A. Kostyuk, et al // *European Polymer Journal*. – 2016. – V. 76. – pp. 228-244.
238. Liu, J. Intercalation and exfoliation: a review on morphology of polymer nanocomposites reinforced by inorganic layer structures / J. Liu, W.J. Boo, A. Clearfield, et al // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2006. – V. 21. – N 2. – pp. 143-151.
239. Ilyin, S.O. Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties– Part I: Characterization of composites with natural and organically modified montmorillonites / S.O. Ilyin, T.V. Brantseva, I.Y. Gorbunova, et al // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2015. – V. 61. – pp. 127-136.
240. Jacobson, B. The Stribeck memorial lecture / B. Jacobson // *Tribology International*. – 2003. – V. 36. – N 11. – pp. 781-789.
241. Liu, P. Polymer modified clay minerals: A review / P. Liu // *Applied Clay Science*. – 2007. – V. 38. – N 1-2. – pp. 64-76.
242. Zhou, L. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants / L. Zhou, H. Chen, X. Jiang, et al // *Journal of colloid and interface science*. – 2009. – V. 332. – N. 1. – pp. 16-21.
243. Ganguly, S. Organophilic nano clay: A comprehensive review / S. Ganguly, K. Dana, T.K. Mukhopadhyay, et al // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2011. – V. 70. – N 4. – pp. 189-206.
244. Ilyin, S.O. Rheological properties of emulsions formed by polymer solutions and modified by nanoparticles / S.O. Ilyin, V.G. Kulichikhin, A.Y. Malkin // *Colloid and Polymer Science*. – 2015. – V. 293. – N 6. – pp. 1647-1654.
245. Møller, P.C.F. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice / P.C.F. Møller, J. Mewis, D. Bonn // *Soft matter*. – 2006. – V 2. – N 4. – pp. 274-283.

246. Qian, Y. Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy / Y. Qian, S. Kawashima // *Cement and Concrete Composites*. – 2018. – V. 86. – pp. 288-296.
247. Mujumdar, A. B. Transient phenomena in thixotropic systems / A. Mujumdar, A.N. Beris, A.B. Metzner // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2002. – V. 102. – N 2. – pp. 157-178.
248. Dinkgreve, M. On different ways of measuring “the” yield stress / M. Dinkgreve, J. Paredes, M.M. Denn, et al // *Journal of non-Newtonian fluid mechanics*. – 2016. – V. 238. – pp. 233-241.
249. Donley, G.J. Time-resolved dynamics of the yielding transition in soft materials / G.J. Donley, J.R. de Bruyn, G.H. McKinley, et al // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2019. – V. 264. – pp. 117-134.
250. Hamrock, B.J. Fundamentals of fluid film lubrication / B.J. Hamrock, B.J. Schmid, B.O. Jacobson – CRC press, 2004. – V. 169.
251. Chow, T.S. Viscosities of concentrated dispersions / T.S. Chow // *Physical Review E*. – 1993. – V. 48. – N 3. – p. 1977.
252. Gopakumar, T.G. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites / T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, et al // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – N 20. – pp. 5483-5491.
253. Family, F. Kinetics of Aggregation and Gelation / Edited by D.P. Landau, F. Family–Elsevier, 1984. – 294 p.
254. Buscall, R. Scaling behaviour of the rheology of aggregate networks formed from colloidal particles / R. Buscall, P.D. Mills, J.W. Goodwin, et al // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1988. – V. 84. – N 12. – pp. 4249-4260.
255. Marangoni, A.G. Elasticity of high-volume-fraction fractal aggregate networks: A thermodynamic approach / A.G. Marangoni // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – N 21. – pp. 13951.
256. Malkin, A.Y. Wall slip for complex liquids–Phenomenon and its causes / A.Y. Malkin, S.A. Patlazhan // *Advances in colloid and interface science*. – 2018. – V. 257. – pp. 42-57.
257. Ardizzone, S. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability / S. Ardizzone, F.S. Dioguardi, T. Mussini, et al // *Cellulose*. – 1999. – V. 6. – N 1. – pp. 57-69.

258. Ali, A. Preparation and properties of alkylphosphonium modified montmorillonites / A. Ali, N.S. Mohamed, M. Awang, et al // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – V. 12. – N 1. – pp. 93-98.
259. Hutchings, I. Tribology: friction and wear of engineering materials / I. Hutchings, P. Shipway. – Butterworth-Heinemann, 2017. – 412 p.
260. Ludema, K.C. Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology / K.C. Ludema, L. Ajayi – CRC press, 2018. – 264 p.
261. Kirkwood, B.R. Essential medical statistics / B.R. Kirkwood, J.A.C. Stern. – 2nd Ed. – Oxford:Blackwell Publishing, 2003. – 502 p.
262. Hersey, M.D. The laws of lubrication of horizontal journal bearings / M.D. Hersey // *Journal of the Washington Academy of Sciences*. – 1914. – V. 4. – N 19. – pp. 542-552.
263. Roegiers, M. Tribological performance of ionised vegetable oils as lubricity and fatty oiliness additives in lubricants and fuels / M. Roegiers, B. Zhmud // *Lubrication Science*. – 2009. – V. 21. – N 5. – pp. 169-182.
264. Doelker, E. Comparative compaction properties of various microcrystalline cellulose types and generic products / E. Doelker // *Drug development and industrial pharmacy*. – 1993. – V. 19. – N 17-18. – pp. 2399-2471.
265. Abdolhosseini Qomi, M.J. Methodology for estimation of nanoscale hardness via atomistic simulations / M.J. Abdolhosseini Qomi, D. Ebrahimi, M. Bauchy, et al // *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*. – 2017. – V. 7. – N 4. – pp. 04017011.
266. Nishiyama, Y. Structure and properties of the cellulose microfibril / Y. Nishiyama // *Journal of wood science*. – 2009. – V. 55. – N 4. – pp. 241-249.
267. Vinogradov, G.V. Anti-wear and anti-friction properties of hydrocarbons under heavy loads / G.V. Vinogradov, V.V. Arkharova, A.A. Petrov // *Wear*. – 1961. – V. 4. – N 4. – pp. 274-291.
268. Vinogradov, G.V. A study of the wear of steel under heavy loads with lubricants containing sulphur-based additives / G.V. Vinogradov, O.E. Morozova // *Wear*. – 1960. – V. 3. – N 4. – pp. 297-308.
269. Johnson, JrW. Final report on the safety assessment of acetyl triethyl citrate, acetyl tributyl citrate, acetyl trihexyl citrate, and acetyl trioctyl citrate / JrW. Johnson // *International journal of toxicology*. – 2002. – V. 21. – pp. 1-17.
270. Yeong, S.K. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations / S.K. Yeong, P.F. Luckham, T.F. Tadros // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 274. – N 1. – pp. 285-293.

271. Allain, C. Aggregation and sedimentation in colloidal suspensions / C. Allain, M. Cloitre, M. Wafra // *Physical review letters*. – 1995. – V. 74. – N 8. – p. 1478.
272. Mendoza, L. Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective / L. Mendoza, W. Batchelor, R.F.Tabor, et al // *Journal of colloid and interface science*. – 2018. – V. 509. – pp. 39-46.
273. Chen, Y. Rheological properties of nanocrystalline cellulose suspensions / Y. Chen, C. Xu, J. Huang, et al // *Carbohydrate polymers*. – 2017. – V. 157. – pp. 303-310.
274. Ilyin, S.O. Basic fundamentals of petroleum rheology and their application for the investigation of crude oils of different natures / S.O. Ilyin, L.A. Strelets // *Energy & Fuels*. – 2018. – V. 32. – N 1. – pp. 268-278.
275. Chung, Y.M. Sol– gel transition temperature of PLGA-g-PEG aqueous solutions / Y.M. Chung, K.L. Simmons, A. Gutowska, et al // *Biomacromolecules*. – 2002. – V. 3. – N 3. – pp. 511-516.
276. Emady, H. Colloidal microstructure effects on particle sedimentation in yield stress fluids / H. Emady, M. Caggioni, P. Spicer // *Journal of Rheology*. – 2013. – V. 57. – N 6. – pp. 1761-1772.
277. Meng, Y. A review of recent advances in tribology / Y. Meng, J. Xu, Z. Jin, et al // *Friction*. – 2020. – V. 8. – N 2. – pp. 221-300.
278. Rawat, S.S. Current and future trends in grease lubrication / S.S. Rawat, A.P. Harsha // *Automotive Tribology*. – Springer, Singapore, 2019. – pp. 147-182.
279. Ge, X. Tribological properties and insulation effect of nanometer TiO<sub>2</sub> and nanometer SiO<sub>2</sub> as additives in grease / X. Ge, Y. Xia, Z. Cao // *Tribology International*. – 2015. – V. 92. – pp. 454-461.
280. Rawat, S.S. Effect of CuO and ZnO nano-additives on the tribological performance of paraffin oil–based lithium grease / S.S. Rawat, A.P. Harsha, S. Das, et al // *Tribology Transactions*. – 2020. – V. 63. – N 1. – pp. 90-100.
281. Muraliraja, R. The Effect of Fillers on the Tribological Properties of Composites / R. Muraliraja, T.R. Tamilarasan, S. Udayakumar, et al // *Tribological Applications of Composite Materials*. – Springer, Singapore, 2021. – pp. 243-266.
282. Bobby, S. Enhancement of tribological performance of epoxy bulk composites and composite coatings using micro/nano fillers: a review / S. Bobby, M.A Samad // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2017. – V. 28. – N 6. – pp. 633-644.
283. Chang, H. Anti-wear and friction properties of nanoparticles as additives in the lithium grease / H. Chang, C. Lan, W., C.H. Chen, et al // *International journal of precision engineering and manufacturing*. – 2014. – V. 15. – N 10. – pp. 2059-2063.

284. Reeves, C.J. The size effect of boron nitride particles on the tribological performance of biolubricants for energy conservation and sustainability / C.J. Reeves, P.L. Menezes, M. R. Lovell, et al // *Tribology Letters*. – 2013. – V. 51. – N 3. – pp. 437-452.
285. Mohammed, M.A. R. Effect of additives on the properties of different types of greases / M.A. Mohammed // *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. – 2013. – V. 14. – N 3. – pp. 11-21.
286. Niu, M. Tribological properties of nano-graphite as an additive in mixed oil-based titanium complex grease / M. Niu, J. Qu // *RSC advances*. – 2018. – V. 8. – N 73. – pp. 42133-42144.
287. Anand, G. A review on graphite and hybrid nano-materials as lubricant additives / G. Anand, P. Saxena // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2016. – V. 149. – N 1. – p. 012201.
288. Pawlak, Z. The effect of hexagonal boron nitride additive on the effectiveness of grease- based lubrication of a steel surface / Z. Pawlak, T. Kałdoński, M. Lisewski, et al // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2012. – V. 64. – pp. 84-89.
289. Podgornik, B. Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming / B. Podgornik, T. Kosec, A. Kocijan, et al // *Tribology International*. – 2015. – V. 81. – pp. 267-275.
290. Wen, M.Y. The effect of additives on tribological behaviours in polyurea grease / M.Y. Wen, P. Guo, J.D. Hui, et al // *Materials Research Innovations*. – 2015. – V. 19. – N 5. – pp. 596- 599.
291. Yao, J.Q. The influences of lubricant and material on polymer/CoCr sliding friction / J.Q. Yao, M.P. Laurent, T.S. Johnson, et al // *Wear*. – 2003. – V. 255. – N 1-6. – pp. 780-784.
292. Bannister, K.E. *Lubrication for industry*/ K.E. Bannister // Industrial Press Inc., 1996.
293. Stachowiak, G. *Engineering tribology* / G. Stachowiak, A.W. Batchelor // Butterworth-Heinemann, 2013.
294. Kang, H. Cellulose- Based Gels / H. Kang, R. Liu, Y. Huang // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 217. – N 12. – pp. 1322-1334.
295. Delgado, M.A. Effect of rheological behaviour of lithium greases on the friction process / M.A. Delgado, J.M. Franco, E. Kuhn // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2008. – V. 60. – N 1. – pp. 37-45.
296. Koskilinna, J.O. Friction coefficient for hexagonal boron nitride surfaces from ab initio calculations / J.O. Koskilinna, M. Linnolahti, T.A. Pakkanen // *Tribology Letters*. – 2006. – V. 24. – N 1. – pp. 37-41.

297. Huang, H.D. An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive / H.D. Huang, J.P. Tu, L.P. Gan, et al // *Wear*. – 2006. – V. 261. – N 2. – pp. 140-144.
298. Harris, K.L. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films / K.L. Harris, A.A. Pitenis, W.G. Sawyer, et al // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – N 11. – pp. 3739-3745.
299. Peng, D. X. Size effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles as oil additives on tribology of lubricant / D.X. Peng, C.H. Chen, Y. Kang, et al // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2010. – V. 62. – N 2. – pp. 111-120.
300. Reeves, C.J. The size effect of boron nitride particles on the tribological performance of biolubricants for energy conservation and sustainability / C.J. Reeves, P.L. Menezes, M.R. Lovell, et al // *Tribology Letters*. – 2013. – V. 51. – N 3. – pp. 437-452.
301. Zalaznik, M. Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK / M. Zalaznik, M. Kalin, S. Novak, et al // *Wear*. – 2016. – V. 364. – pp. 31-39.