

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

на правах рукописи

БАТУРЕНКО ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАТИВНАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Специальность 02.00.11

“Коллоидная химия и физико-химическая механика”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2004 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом университете растительных полимеров.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор
Чернобережский Юрий Митрофанович

Официальные оппоненты — доктор химических наук, профессор
Кочурова Наталья Николаевна

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Левашова Лариса Григорьевна

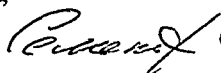
Ведущая организация — Санкт-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Защита диссертации состоится “22” апреля 2004 года в 11⁰⁰
часов на заседании диссертационного совета К. 212.231.01
Санкт-Петербургского университета растительных полимеров, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, СПбГТУРП, Ученый Совет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.
Отзывы о реферате (2 экз.), заверенные печатью, просим присылать по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, СПбГТУРП, Ученому секретарю Диссертационного совета К 212.231.01.

Автореферат разослан “17” марта 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Семенов С.В.

2007-4
14528

2528405

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

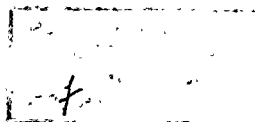
Целлюлоза и ее многочисленные производные широко используются в различных отраслях промышленности. В последнее время широкое применение нашла микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), обладающая рядом уникальных свойств. По сравнению со всеми известными целлюлозными материалами МКЦ имеет максимальную степень кристалличности и плотности. Такая неволокнистая порошкообразная и наиболее чистая форма природной целлюлозы обладает рядом преимуществ над другими видами целлюлозы, что позволяет использовать ее на практике, например, в качестве наполнителя в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. В целлюлозно-бумажной промышленности МКЦ применяется в качестве добавки, способствующей упрочнению межволоконной связи в бумажном листе. Широкое использование МКЦ в различных отраслях промышленности требует знания ее коллоидно-химических свойств (электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость), которым в специализированной технической литературе и, соответственно, в инженерной практике на профильных производствах до сих пор уделяется недостаточно внимания.

Цель и задачи работы

Целью данной работы являлось получение информации об электроповерхностных свойствах и агрегативной устойчивости дисперсий МКЦ в растворах электролитов (HCl , NaOH , NaCl , CaCl_2) в широком интервале их концентраций и pH, а также выяснение роли структурных сил, возникающих при перекрытии граничных слоев гидрофильных частиц МКЦ, в устойчивости их водных дисперсий.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Определить плотность поверхностного заряда частиц МКЦ в водных растворах электролитов (HCl ; NaOH ; NaCl ; CaCl_2) в широком диапазоне их концентраций и pH.



2. Исследовать электрофоретическую подвижность и определить ζ^{Sm} -потенциалы частиц МКЦ, рассчитанные по уравнению Смолуховского, в растворах HCl; NaOH; NaCl; CaCl₂.
3. Определить коэффициенты поправки ζ -потенциала на проводимость частиц МКЦ и получить более корректные значения ζ^H -потенциалов, рассчитанные по уравнению Генри.
4. Исследовать агрегативную устойчивость водных дисперсий МКЦ в растворах HCl; NaOH; NaCl; CaCl₂.
5. Рассчитать энергию парного взаимодействия частиц МКЦ в растворах электролитов различной концентрации.
6. Оценить роль и определить параметры структурной составляющей суммарной энергии парного взаимодействия частиц, возникающей при перекрытии граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ, в агрегативной устойчивости их водных дисперсий.

Научная новизна работы

В ходе данной работы впервые:

- Методом поточной ультрамикроскопии проведено исследование агрегативной устойчивости дисперсий МКЦ в водных растворах электролитов HCl; NaOH; NaCl; CaCl₂ в широком диапазоне их концентраций и pH.
- Определены коэффициенты поправки ζ -потенциала частиц МКЦ на проводимость в водных растворах электролитов HCl; NaOH; NaCl; CaCl₂ в широком диапазоне их концентраций и pH.
- Проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц МКЦ по теории ДЛФО, модифицированной за счет введения дополнительной структурной составляющей.
- Определены параметры K и l структурной составляющей и влияние на них pH и концентрации электролитов.

Автор защищает

- Результаты исследования электроповерхностных свойств (плотность поверхностного заряда, ζ -потенциал, коэффициент поправки ζ -потенциала на проводимость) частиц МКЦ в водных растворах электролитов HCl; NaOH; NaCl; CaCl₂ в широком диапазоне их концентраций и pH.
- Результаты исследования агрегативной устойчивости частиц МКЦ в водных растворах перечисленных выше электролитов в широком диапазоне их концентраций и pH.
- Результаты расчетов энергии парного взаимодействия частиц МКЦ по теории ДЛФО, модифицированной за счет введения дополнительной структурной составляющей.
- Результаты определения параметров K и l структурной составляющей и влияние на них pH и концентрации электролитов.

Практическая ценность

Результаты работы могут быть использованы на практике для направленного регулирования седиментационных, реологических и других свойств водных дисперсий МКЦ и композиций на их основе в целлюлозно-бумажной, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на: XII ежегодной Российской межотраслевой международной конференции “Организация природоохранной деятельности, повышение эффективности природопользования и экологической безопасности” (Санкт-Петербург, 2003 г.), международной конференции “Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами” (Ташкент, 2003 г.), II международной конференции “Коллоид-2003” (Минск, 2003 г.).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в виде 4 статей и 2 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 152 страницах текста, содержит 48 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 141 наименования цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы и, в свете уже достигнутого, сформулированы основные цели и задачи работы.

Глава 1. Обзор литературы включает информацию о современных представлениях теории устойчивости дисперсных систем, содержит имеющиеся в литературе сведения об особенностях строения и физико-химических свойств МКЦ.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали хлопковую микрокристаллическую целлюлозу произведенную ОАО “Полиэкс” (г.Бийск, Алтайский край, Россия) марки МКЦ-П. При помощи диспергирования в дистиллированной воде и дальнейшего многократного отстаивания полученной суспензии исходного полидисперсного порошка МКЦ (размер частиц 1-50 мкм) была выделена фракция частиц с размерами менее 5 мкм, которую далее использовали для приготовления исходных дисперсий МКЦ в водных растворах электролитов (HCl, NaOH, NaCl, CaCl₂) с различными значениями pH (1-11).

Исследования электроповерхностных свойств частиц МКЦ проводили методами потенциометрии, микроэлектрофореза и кондуктометрии. Плотность поверхностного заряда σ , мг-экв/г, частиц МКЦ определяли по методу непрерывного потенциометрического титрования. Электрокинетический (ζ -) потенциал частиц определяли методом микроэлектрофореза. Значения ζ -потенциала рассчитывали по уравнению

Смолуховского (1) и по уравнению Генри (2), в котором учитывается электропроводность частиц.

$$U = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\eta} \zeta^{Sm}, \quad (1)$$

где ε_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, ε и η - относительная диэлектрическая проницаемость и вязкость дисперсионной среды, соответственно.

$$\zeta^H = \zeta^{Sm} \cdot \alpha', \quad (2)$$

где $\alpha' = \left[\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{1 + \lambda'} \right) \right]$ - коэффициент поправки ζ -потенциала на

проводимость частиц в растворах электролитов, $\lambda' = \frac{1 - K_p/K_v}{2 + K_p/K_v}$, где K_p , K_v -

удельные проводимости частиц и равновесного раствора, соответственно, полученные из зависимостей K/K_v :

$$\frac{K}{K_v} = 1 + \frac{3(K_p/K_v - 1)}{2 + K_p/K_v} p, \quad (3)$$

где K - удельная проводимость суспензий МКЦ, p - объемная доля частиц МКЦ.

Исследования коагуляции разбавленных водных дисперсий МКЦ проводили методами поточной ультрамикроскопии. Численная концентрация частиц во всех исследованных дисперсиях составляла $\sim 10^7 \text{ см}^{-3}$. Счет частиц проводили визуально. Расчет энергии парного взаимодействия частиц МКЦ в водных растворах электролитов проводили по теории ДЛФО, а также с учетом дополнительной структурной составляющей, возникающей при перекрытии граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ. Ионно-электростатическую составляющую рассчитывали по формуле:

$$V_l = \frac{\varepsilon a \psi_1^2}{4} \left[\ln \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} + \ln(1 - \exp(-2\kappa H)) \right], \quad (4)$$

где a - радиус частиц, ψ_1 -потенциал Штерна, κ - параметр Дебая, H - минимальное расстояние между частицами; при расчете ψ_1 -потенциал приравняли к ζ -потенциалу. Расчет молекулярной составляющей проводили по формулам:

$$V_m = -\frac{Aa}{12H} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + 3.54\pi H}, \quad \text{при } H < 150 \text{ \AA} \quad (5)$$

$$V_m = -\frac{Aa}{\pi} \left(\frac{2.45}{120H^2} - \frac{\lambda^2}{1045H^3} + \frac{\lambda^3}{56200H^4} \right), \quad \text{при } H > 150 \text{ \AA} \quad (6)$$

где A - константа Гамакера для частиц МКЦ в воде, λ - характеристическая длина волны. Структурную составляющую рассчитывали по формуле:

$$V_s = \pi \kappa l^2 \exp\left(-\frac{H}{l}\right), \quad (7)$$

где K - параметр интенсивности, l - длина корреляции. Таким образом, при учете дополнительной структурной составляющей, энергия парного взаимодействия частиц МКЦ равна:

$$V_\Sigma = V_i + V_m + V_s \quad (8)$$

Проведенные расчеты позволили определить высоту потенциального энергетического барьера ($V_{\max}$), глубину второй потенциальной ямы ($V_{\min}$) и их положения ($H_{\max}$, $H_{\min}$), на основании которых были рассчитаны ожидаемые факторы устойчивости системы при агрегации ее в первой ($W_{\max}$) и во второй ($W_{\min}$) потенциальной ямах:

$$W_{\max} = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right), \quad (9)$$

$$W_{\min} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{V_{\min}}{kT}\right)}, \quad (10)$$

где k - константа Больцмана, T - абсолютная температура.

Рассчитанные таким образом факторы устойчивости сравнивались с экспериментально найденными, определенными по формуле:

$$W_{\text{эксп}} = \frac{T_{\text{эксп}}}{T_{\text{бк}}}, \quad (11)$$

где $T_{\text{эксп}}$ - соответствует найденному экспериментально времени, при котором число частиц в системе убывало в два раза, $T_{\text{бк}}$ - характеристическое время быстрой коагуляции, за которое, согласно теории Смолуховского, концентрация частиц убывает в два раза в случае быстрой коагуляции.

$$T_{\text{бк}} = \frac{3\mu}{8kTn_0}, \quad (12)$$

где μ - коэффициент вязкости среды, n_0 - исходная концентрация частиц.

Глава 3. Результаты экспериментов и их обсуждение.

3.1. Электроповерхностные свойства дисперсий МКЦ в растворах NaCl и CaCl₂. Показано, что для всех исследованных случаев в присутствии фоновых электролитов в диапазоне pH 2-11 частицы МКЦ несут отрицательный заряд, величины плотности которого относительно невелики, например, при $C_{\text{NaCl}}=1.0$ М и pH 11 $\sigma=0.022$ мг-экв/г (рис.1). Из рис.1 видно, что pH точки нулевого заряда (ТНЗ) частиц МКЦ является функцией концентрации фонового электролита (здесь NaCl) и смещается с ростом концентрации введенного электролита вправо по оси pH (например, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}^{0.1 \text{ М NaCl}} 4.8$; $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}^{0.3 \text{ М NaCl}} 5.0$; $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}^{1.0 \text{ М NaCl}} 5.5$), что говорит о специфической адсорбции анионов (Cl^-) на частицах МКЦ. Зависимости $-\sigma$ (pH), подобные представленным на рис. 1 были получены также для 0.01, 0.05 и 0.1 М CaCl₂. На рис.2 приведены зависимости $\zeta^{\text{см}}(\text{pH})$ на фоне растворов NaCl и CaCl₂ различных концентраций в интервале pH 2-11. В указанных условиях значения $\zeta^{\text{см}}$ отрицательны и близки к значениям, известным из литературы. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) частиц МКЦ во всех исследованных случаях находится при pH $\sim 2.0 \pm 0.2$. Наблюдаемое расхождение между ИЭТ и ТНЗ, а также указанное выше смещение ТНЗ вправо по оси pH с ростом концентрации введенного электролита со всей очевидностью свидетельствует о специфической адсорбции хлорид-ионов на частицах МКЦ. Из литературы известно, что электропроводность частиц

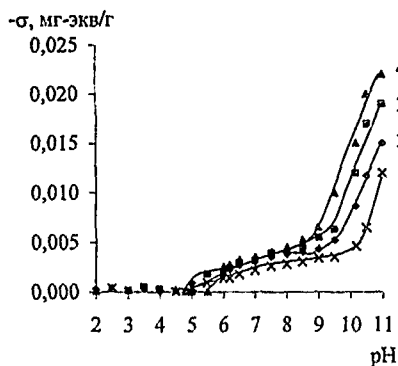


Рис. 1. Зависимость плотности поверхностного заряда σ частиц МКЦ от pH на фоне растворов NaCl с концентрацией (моль/л): 0(1), 0.1(2), 0.3(3), 1.0(4).

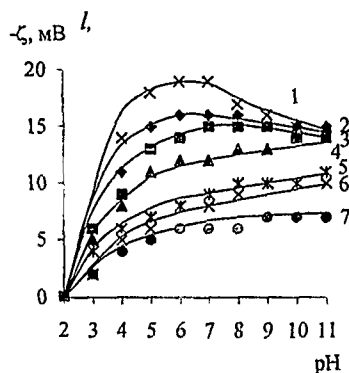


Рис. 2. Зависимость ζ^{Sm} частиц МКЦ от pH на фоне растворов NaCl с концентрацией 0 (1), 0.001 М (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.1 (5) и CaCl₂ с концентрацией 0.01 М (6), 0.05 (7).

целлюлозных материалов может существенно превышать электропроводность дисперсионной среды. Поэтому в работе было показано, что для корректного расчета ζ -потенциала частиц МКЦ необходимо использовать не уравнение Смолуховского (1), а уравнение Генри (2), в котором учитывается влияние проводимости частиц в растворах электролитов на величину ζ -потенциала. На рис. 3 приведены данные по относительной электропроводности дисперсий МКЦ. Как видно из рисунка, значения электропроводности дисперсии МКЦ (K) превышали значения электропроводности равновесного раствора (K_v) в диапазоне pH ~ (4-9). На основании полученных данных по относительной электропроводности дисперсии МКЦ по уравнениям (2) и (3) были получены более корректные значения ζ -потенциала частиц (ζ^H). На рис. 4 представлены зависимости $\zeta^{Sm}, \zeta^H(pH)$ для 0.1 М NaCl и 0.01 М CaCl₂. Как видно из рисунка, значения ζ^H с ростом pH закономерно увеличиваются до pH ~ 8, а далее, при pH > 8 зависимости $\zeta^H(pH)$ выходят на плато, значения ζ^H практически не зависят от pH. Значения ζ^{Sm} , полученные без учета электропроводности частиц, существенно занижены, их значения меньше в 1.4-1.7 раза и при использовании их в расчетах

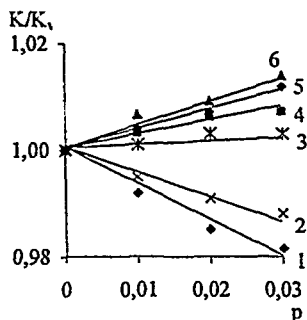


Рис. 3. Зависимость относительной электропроводности дисперсий МКЦ в водных растворах HCl и NaOH от объемной доли частиц при pH 2.05 (1), 11.00 (2), 8.90 (3), 4.10 (4), 7.05 (5), 5.05 (6).

агрегативной устойчивости дисперсий они могут дать заведомо некорректный результат. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных концентраций NaCl и CaCl₂.

На рис. 5 приведены зависимости электрокинетического потенциала ζ^H частиц МКЦ от концентрации электролита для pH 3-7. Из приведенных зависимостей видно, что с ростом концентрации введенного в исследуемую систему NaCl, абсолютные значения ζ^H закономерно уменьшаются, что находится в согласии с теорией. Таким образом, применение значений электрокинетических потенциалов с учетом электропроводности частиц (ζ^H) позволило избежать появления артефакта, который был найден некоторыми исследователями электрокинетических свойств целлюлозосодержащих материалов, обнаруживших экстремальность зависимости $\zeta(IgC_{эл})$ и уменьшения значения ζ -потенциала в области малых концентраций электролита.

3.2. Агрегативная устойчивость дисперсий МКЦ в растворах NaCl и CaCl₂. Найденные зависимости обратной численной концентрации частиц $1/n$ от времени t в интервале pH 1-11 (регулировка при помощи только HCl и NaOH) представлены на рис. 6. Из приведенной зависимости видно, что в интервале pH 7-11 (кривая 1) дисперсия МКЦ является практически агрегативно устойчивой, (так как обратная численная концентрация частиц практически постоянна в течение всего эксперимента, наблюдаемая степень агрегации частиц $m=n/p_0$ через 6 часов составляет всего 1.04, что

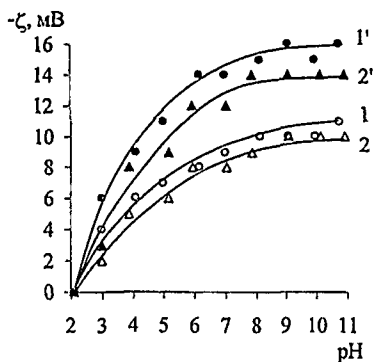


Рис.4. Зависимости электрокинетических потенциалов ζ^{sm} (1, 2) и ζ^H (1', 2') частиц МКЦ от pH на фоне 0.1 моль/л NaCl (1, 1') и 0.01 моль/л CaCl_2 (2, 2').

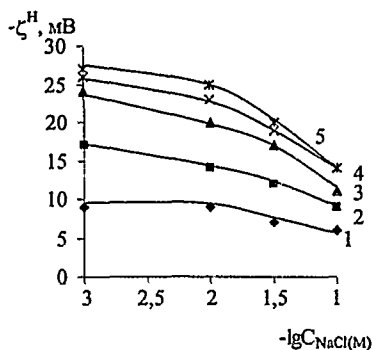


Рис.5. Зависимости электрокинетического потенциала ζ^H частиц МКЦ от концентрации электролита для pH: 3(1); 4(2); 5(3); 6(4); 7(5).

лежит в пределах погрешности эксперимента). При подкислении исследуемой системы скорость коагуляции непрерывно увеличивается (кривые 2-7), а ее агрегативная устойчивость уменьшается. Наблюдаемый эффект влияния pH качественно можно объяснить уменьшением ζ -потенциала по мере подкисления системы (от 20 мВ при pH 6 до 6 мВ при pH 3) и приближения ее к изоэлектрическому состоянию (pH ≈ 2), а также ростом ионной силы раствора. При pH 1.1 (кривая 7) скорость коагуляции закономерно приближается к скорости быстрой коагуляции (штриховая прямая 8),

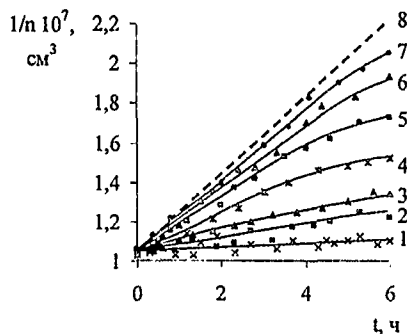


Рис.6. Зависимость обратной численной концентрации частиц МКЦ от времени при различных значениях pH 7-11 (1), 6.10 (2), 5.05 (3), 4.10 (4), 2.95 (5), 2.05 (6), 1.10 (7). Зависимость $1/n(t)$ для быстрой коагуляции по Смолуховскому показана прямой (8).

рассчитанной по уравнению Смолуховского (12). Как видно из приведенной зависимости, в некоторых случаях (кривые 2-5) в конце эксперимента, в области 5-6 часов от начала эксперимента, наблюдается тенденция выхода кривых на плато. Этот факт может свидетельствовать о прохождении обратимой коагуляции, которая, как известно, может протекать при условии ограниченной глубины потенциальной ямы.

На рис.7 представлены зависимости $1/n(t)$ частиц МКЦ при введении 0.1 M NaCl . Как видно из приведенных зависимостей, во всем интервале pH 2-11 дисперсия МКЦ агрегативно неустойчива. Минимальная скорость коагуляции наблюдалась при pH 4.90 (кривая 1), т.е. вблизи ТНЗ $^{0.1\text{M NaCl}}$. В присутствии электролита закономерно увеличивается скорость коагуляции при одинаковых значениях pH по сравнению с предыдущим рассмотренным случаем (без электролита). Так, например, для pH 4.90 при $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ M}$ (рис. 7а, кривая 7) $m \sim 1.54$, в то время как в отсутствие электролита при pH=5 (рис.6, кривая 3) $m \sim 1.34$; в щелочной области различие еще значительнее: $m \sim 1.85$ при pH 11 (рис. 7б, кривая 6) при введении 0.1 M NaCl , а без введения электролита $m \sim 1.05$ при pH 11 (рис.6, кривая 1). При понижении pH, как и в предыдущем случае, происходит закономерное увеличение скорости коагуляции исследуемой системы (рис. 7а, кривые 2-6). Это явление также объясняется уменьшением абсолютного значения ζ -потенциала при уменьшении pH и приближении системы к изоэлектрическому состоянию в области pH ~ 2 . При pH 1.10 (рис. 7а, кривая 6) скорость коагуляции приближалась к скорости быстрой коагуляции, рассчитанной по уравнению Смолуховского (12). В щелочной области, при pH > 4.9 также наблюдается увеличение скорости коагуляции водной дисперсии МКЦ (рис.7б, кривые 2-6). В этом случае, однако, скорость коагуляции меньше, чем в кислой области (рис.7а). На рис. 8 приведена зависимость $1/n(t)$ частиц МКЦ от времени для различных pH на фоне раствора 0.01 M CaCl_2 . При введении в исследуемую систему раствора CaCl_2

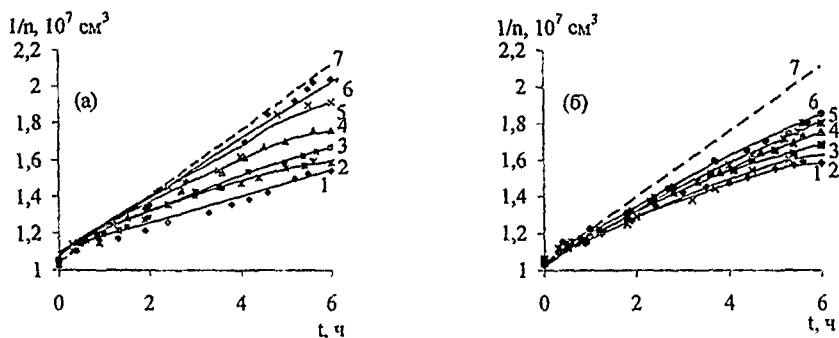


Рис.7. Зависимость обратной численной концентрации частиц МКЦ от времени в водном растворе 0.1 M NaCl при различных значениях pH. (а): 4.90 (1), 6.10 (2), 4.05 (3), 3.00 (4), 2.05 (5), 1.00 (6), быстрая коагуляция по Смолуховскому (7); (б): 6.10 (1), 6.95 (2), 7.90 (3), 9.05 (4), 10.10 (5), 11.00 (6), быстрая коагуляция по Смолуховскому (7).

даже при такой относительно небольшой концентрации происходит коагуляция, характер которой заметно отличается от случая, соответствующего отсутствию фонового электролита. На фоне CaCl_2 для процесса коагуляции характерны зависимости, аналогичные найденным при введении растворов NaCl различных концентраций. Минимальная скорость коагуляции, а, следовательно, и максимальная устойчивость наблюдается при pH 5.05 вблизи $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}^{0.01\text{M CaCl}_2}$. При подкислении или подщелачивании исследуемой системы, когда значение pH отклоняется от $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ — происходит увеличение скорости агрегации частиц. Зависимости $1/n(t)$, подобные приведенным на рис.7 и 8, были получены для всех исследованных концентраций NaCl и CaCl_2 . Из рис.7 и 8 видно, что коагулирующие способности 0.1 M NaCl и 0.01 M CaCl_2 близки между собой, соотношение их концентраций, оказывающих одинаковое коагулирующее действие, составляет ~ 10 . Это противоречит известному закону шестой степени Дерягина, согласно которому соотношение должно составлять 64, однако находится в согласии с законом $C_K \sim Z^{2.5-3.5}$, соответствующим агрегации частиц на дальних расстояниях (во второй потенциально яме).

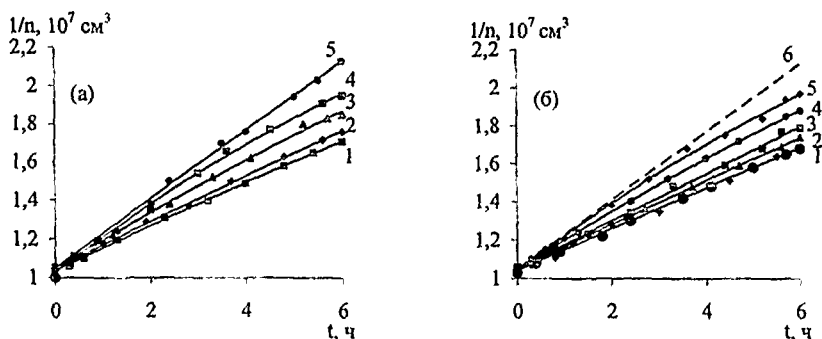


Рис. 8. Зависимость обратной численной концентрации частиц МКЦ от времени в водном растворе 0.01 М CaCl_2 при различных значениях pH. (а): 5.05 (1), 4.00 (2), 3.05 (3), 2.10 (4), 1.00, быстрая коагуляция по Смолуховскому (5); (б): 6.10, 7.10 (1), 8.05 (2), 9.00 (3), 10.10 (4), 11.05 (5), быстрая коагуляция по Смолуховскому (6).

Как будет показано далее, этот вывод подтверждается расчетами энергии взаимодействия частиц, учитывающими наличие структурной составляющей, обусловленной перекрытием граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ. Расчетные зависимости $V(H)$, полученные при использовании исправленных значений ζ^H в отсутствие фонового электролита, приведены на рис.9. Из рисунка следует, что в интервале pH 4-11 дисперсия МКЦ должна быть агрегативно устойчивой, так как численные значения высоты энергетического барьера велики и находятся в диапазоне от 400 кТ при pH ~ 11 (кривая 3) до 2200 кТ при pH ~ 7 (кривая 10). При уменьшении величины pH происходит закономерное уменьшение величины барьера до 30 кТ при pH 2.95 (кривая 2), при pH < 2.05 барьер полностью исчезает (кривая 1). При pH 2.95 наблюдается вторая потенциальная яма достаточной глубины ~ 0.8 кТ. Из данного расчета следует, что заметная коагуляция частиц МКЦ с позиции классической теории ДЛФО (при использовании ζ^H) должна проходить при pH ≤ 3, а в остальном диапазоне дисперсия должна быть агрегативно устойчивой. Однако, в соответствии с экспериментальными данными (рис.6, кривая 1),

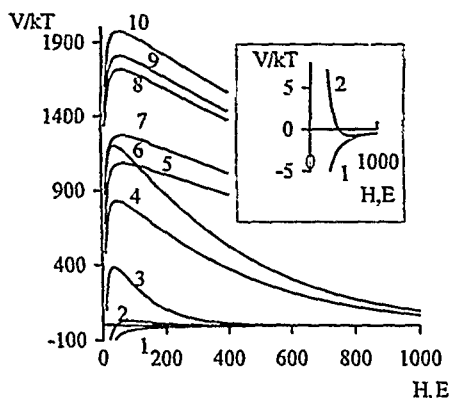


Рис.9. Зависимости энергии парного взаимодействия частиц МКЦ ($a=2.5$ мкм) от расстояния H между ними с учетом электропроводности частиц при различных значениях pH: 1.10, 2.05 (1), 2.95 (2), 11.00 (3), 4.10 (4), 8.90 (5), 10.10 (6), 8.10 (7), 5.05 (8), 6.10 (9), 7.05 (10).

дисперсия МКЦ в отсутствии фонового электролита агрегативно устойчива в диапазоне pH 7-11. Далее при подкислении исследуемой системы ($pH < 7$), агрегативная устойчивость теряется, что противоречит данным расчета. Таким образом, объяснить при помощи классического варианта теории ДЛФО агрегацию частиц при pH 6.10 (рис.6, кривая 2), 5.05 (рис.6, кривая 3) и 4.10 (рис.6, кривая 4) не представляется возможным. Данное противоречие может быть устранено в случае учета дополнительных сил притяжения при взаимодействии между гидрофильными частицами МКЦ, находящимися в водной среде. Такими могут быть силы диполь-дипольного взаимодействия. Отсутствие в литературе сведений о дипольных моментах частиц МКЦ, однако, не позволило нам провести такие расчеты. Второй возможной причиной возникновения дополнительных сил притяжения может быть возникновение, на дальних расстояниях, водородных связей между сильно гидратированными частицами МКЦ.

Аналогичным образом по классической теории ДЛФО были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц МКЦ на фоне водных растворов NaCl и $CaCl_2$ различных концентраций. Из зависимости, приведенной на рис. 10, видно, что при введении электролита относительно небольшой концентрации (0.1 М NaCl) ионно-электростатическая составляющая (кривая 2) имеет место только в области до $\sim 70 \text{ \AA}$, далее при

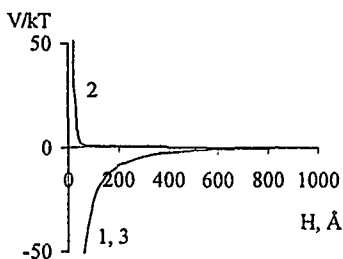


Рис. 10. Зависимость молекулярной $V_m(1)$, ионно-электростатической $V_i(2)$ составляющих и суммарной энергии V_Σ (3) парного взаимодействия частиц МКЦ ($a=2.5$ мкм) в водных растворах 0.1 M NaCl.

$H > 70 \text{\AA}$ она становится практически равной нулю. Вследствие малых численных значений ионно-электростатических составляющих зависимости суммарной энергии парного взаимодействия частиц (кривая 3) практически совмещаются с молекулярной составляющей (кривая 1). Это свидетельствует о преобладании сил притяжения между частицами при любых значениях pH на всех расстояниях, что противоречит приведенным выше данным эксперимента. Следует отметить, что полученные зависимости суммарной энергии парного взаимодействия частиц МКЦ от расстояния H между частицами при введении NaCl и CaCl_2 других исследованных концентраций имеют аналогичный вид. Для снятия возникающего противоречия между экспериментом и результатами расчетов нами было учтено, что частицы МКЦ окружены гидратными слоями с измененной структурой. Перекрывание этих слоев при сближении частиц приводит к появлению дополнительной структурной составляющей энергии парного взаимодействия частиц. Было предложено два варианта расчета энергии взаимодействия частиц МКЦ с учетом данной структурной составляющей. В первом варианте считали, что наличие этой составляющей приводит к появлению ограниченной по глубине второй потенциальной ямы, которая и обуславливает прохождение наблюдаемой экспериментально медленной безбарьерной коагуляции. Во втором варианте расчета было принято, что при наличии структурной составляющей на кривых зависимостей суммарной энергии взаимодействия частиц существует не только ограниченная по глубине вторая потенциальная яма, но и потенциальный барьер определенной высоты, наличие которого

замедляет прохождение процесса коагуляции в первом потенциальном минимуме и обуславливает прохождение наблюдаемой экспериментально медленной коагуляции (барьерная коагуляция).

Безбарьерная коагуляция.

На основании экспериментальных данных по кинетике коагуляции дисперсий МКЦ, аналогичных представленным на рис. 7 и 8 при каждом значении pH для всех концентраций NaCl и CaCl₂ по уравнению (11) были рассчитаны величины фактора устойчивости $W_{\text{эксп}}$. Принимая, что наблюдаемая агрегация частиц МКЦ, происходящая во второй потенциальной яме, характеризуется фактором устойчивости $W_{\text{min}}=W_{\text{эксп}}$ из уравнения (10) были найдены соответствующие глубины второго потенциального минимума ($-V_{\text{min}}$) для всех исследованных концентраций NaCl и CaCl₂ в широком диапазоне pH. Данные расчетные величины ($-V_{\text{min}}$), лежащие в интервале от -0.64 до -4.62 кТ, достаточны для прохождения коагуляции частиц МКЦ во втором потенциальном минимуме. Далее, с использованием уравнений (4-7), варьируя значения l от 1 до 6 нм и K от 10^5 до 10^{40} Дж/м³, строили вспомогательные зависимости $-V_{\text{min}}(lg K)$ при различных l (рис.11). На рисунке нанесена пунктирная линия, соответствующая расчетной глубине $-V_{\text{min}}=0.64$ кТ для случая $C_{\text{NaCl}}=0.1$ М, pH 4.90. Точкам пересечения этой линии с кривыми зависимости $-V_{\text{min}}(lg K)$ соответствовали вероятные наборы K и l . Подобным образом были вычислены вероятные наборы K и l для всех исследованных концентраций NaCl и CaCl₂ в широком интервале pH. На рис. 12 приведены вероятные наборы K и l для $C_{\text{NaCl}}=0.1$ М в виде зависимостей $l(lg K)$. Численные значения K при $l=1$ и 2 нм имеют завышенные значения, но при других l величины K попадают в диапазон значений, известных из литературы. На рис.13 в качестве примера безбарьерной коагуляции представлена зависимость $V(H)$ частиц МКЦ при pH 4.90, рассчитанная по классической теории ДЛФО без учета V_s (кривая 1). Как видно из приведенной зависимости на всех расстояниях между частицами должны действовать только силы притяжения. При учете V_s ,

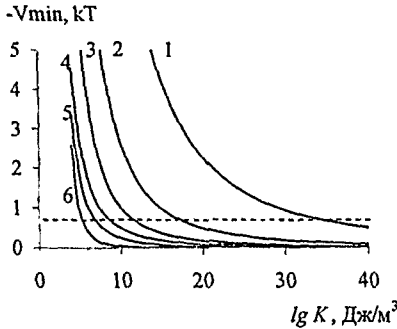


Рис. 11. Зависимости глубины потенциальной ямы на кривых суммарной энергии взаимодействия частиц МКЦ ($a=2.5$ мкм) от $\lg K$ в водном растворе 0.1 М NaCl при pH 4.90 и различных значениях длины корреляции l (нм): 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6).

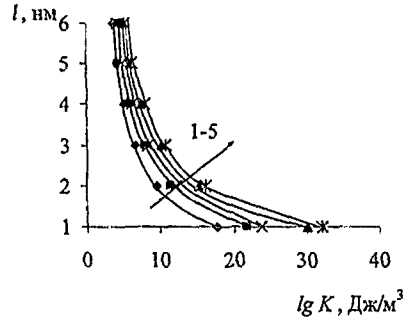


Рис. 12. Зависимость длины корреляции l и параметра интенсивности K для водного раствора 0.1 М NaCl при pH: 2.05 (1), 10.10 (2), 7.90 (3), 4.05 (4), 6.10 (5).

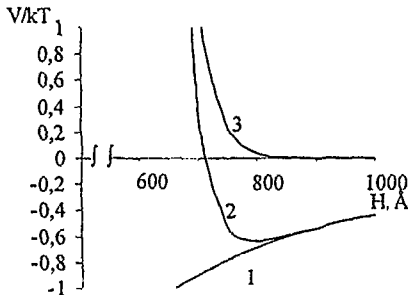


Рис. 13. Зависимость энергии парного взаимодействия частиц МКЦ от расстояния между ними в 0.1 М NaCl при pH 4.90 без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 2) структурной составляющей, рассчитанной, принимая параметры K и l равными 10^{12} Дж/м³ и 3 нм, соответственно. Изотерма структурной составляющей показана кривой 3.

(для данного набора параметров) на дальних расстояниях существует вторая потенциальная яма глубиной -0.64 кТ (кривая 2), достаточная для прохождения коагуляции. Данная кривая характеризует случай безбарьерной коагуляции частиц МКЦ в 0.1 М NaCl при pH 4.90, т.е. вблизи $pH_{\text{ТНЗ}}$. В этом случае глубина второй потенциальной ямы имеет минимальное значение, частицы МКЦ в агрегатах связаны наиболее слабо, что и обуславливает прохождение коагуляции с наименьшей скоростью. Полученные

экспериментальные данные и результаты проведенных расчетов находятся в соответствии с развитыми в ряде работ представлениями о максимальной агрегативной устойчивости гидрофильных дисперсий вблизи их ТНЗ. На рис. 14 приведены зависимости положения второй потенциальной ямы от pH для водных растворов NaCl различных концентраций. Следует отметить, что, несмотря на проведенное значительное варьирование параметров структурной составляющей K и l , различие в величинах H при каждом значении pH для определенной концентрации электролита не превышало 20%, а в некоторых случаях и 10%, что указывает на "неслучайность" подбора вероятных наборов K и l . В области $pH_{ТНЗ}$ ($pH \sim 5$), когда наблюдалась наименьшая скорость коагуляции, вторая потенциальная яма находится на максимальном из рассмотренных случаев расстоянии (600-800 Å), что отвечает максимальной толщине граничных слоев в этой области. При уменьшении pH положение второго потенциального минимума смещается вплоть до 250-350 Å, что соответствует уменьшению толщины граничных слоев воды, окружающих частицы МКЦ. При увеличении pH также происходит смещение положения второго потенциального минимума до 300-400 Å. Аналогичные зависимости получены также для всех исследованных концентраций $CaCl_2$.

Барьерная коагуляция.

Для случая прохождения барьерной коагуляции, когда кинетика коагуляции дисперсий МКЦ характеризуется фактором устойчивости $W_{max} = W_{эксп}$, из уравнения (9) были найдены соответствующие величины потенциального барьера (V_{max}) для всех исследованных концентраций NaCl и $CaCl_2$ в широком диапазоне pH. На рис. 15 рассмотрен случай барьерной коагуляции на фоне растворов 0.1 М NaCl проходящей при pH 4.90 для одного из вероятных наборов K и l ($l = 2$ нм, $K = 6.975 \cdot 10^4$ Дж/м³). Как видно из рис.15, потенциальному барьеру высотой в 9.07 кТ, соответствующему $W_{эксп}$, предшествует вторая потенциальная яма глубиной 28.60 кТ, находящаяся на расстоянии 60 Å, которая, безусловно, при сближении частиц МКЦ должна

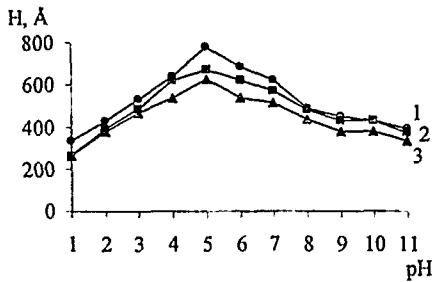


Рис. 14. Зависимость положения второй потенциальной ямы при взаимодействии частиц МКЦ от pH в водных растворах NaCl с концентрацией, моль/л: 0.1 (1), 0.3 (2), 1.0 (3).

приводить к безбарьерной быстрой коагуляции в данном потенциальном минимуме, имеющем значительную глубину. При увеличении значения параметра l глубина второй потенциальной ямы закономерно уменьшается, но даже при $l = 6$ нм глубина в 4.43 кТ является достаточной для прохождения безбарьерной коагуляции во втором потенциальном минимуме. В последнем случае для прохождения барьерной коагуляции частице необходимо преодолеть барьер величиной в $(4.43+9.07) = 13.50$ кТ, равный сумме абсолютных численных значений глубины второй потенциальной ямы и высоты потенциального барьера, что является маловероятным, но даже в этом случае подавляющая часть частиц МКЦ будет коагулировать по безбарьерному механизму. Таким образом, проведенные расчеты показали, что коагуляция частиц МКЦ на фоне растворов NaCl и CaCl₂ по барьерному механизму маловероятна, так как в этом случае наряду с

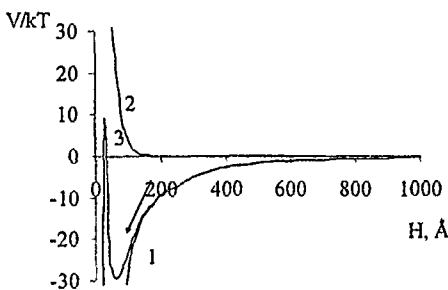


Рис. 15. Зависимость энергии парного взаимодействия частиц МКЦ в 0.1 M NaCl от расстояния между ними при pH 4.90 без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 3) структурной составляющей, рассчитанной, принимая параметры K и l равными $6.975 \cdot 10^4$ Дж/м³ и 2 нм, соответственно, для случая барьерной коагуляции. Изотерма структурной составляющей показана кривой 2.

наличием на расстоянии 10-70 Å (в зависимости от величины I , принятой для расчета) потенциального барьера, на кривой зависимости энергии парного взаимодействия частиц от расстояния присутствует глубокий второй потенциальный минимум на расстоянии 40-250 Å (для рассмотренного случая 0.1 М NaCl). Глубина этого второго потенциального минимума достаточна для прохождения быстрой и необратимой в большинстве случаев безбарьерной коагуляции частиц МКЦ, что находится в противоречии с полученными экспериментальными результатами. Наилучшим образом все полученные экспериментальные данные по коагуляции дисперсий МКЦ на фоне растворов NaCl и CaCl₂, в том числе и в щелочной области, могут быть объяснены при принятии прохождения безбарьерной коагуляции, обусловленной наличием второй потенциальной ямы достаточной глубины на кривых зависимостей $V(H)$ при учете структурной составляющей. В ранних работах, посвященных коагуляции МКЦ, были высказаны предположения о возможности прохождения коагуляции достаточно крупных частиц МКЦ в растворах электролитов за счет второй потенциальной ямы. В данной работе это предположение получило экспериментальное и теоретическое подтверждение путем учета структурной составляющей энергии парного взаимодействия частиц, возникающей при перекрытии граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ.

ВЫВОДЫ

Проведенное методами потенциометрии, кондуктометрии, микроэлектрофореза, седиментации и поточной ультрамикроскопии комплексное исследование электроповерхностных свойств и кинетики коагуляции дисперсий хлопковой МКЦ в водных растворах электролитов (HCl, NaOH, NaCl и CaCl₂ различных концентраций) показало, что:

1. Величина pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) частиц МКЦ является функцией концентрации фонового электролита (NaCl и CaCl₂) и смещается от pH 4.8 при 0.1 М NaCl до pH 5.5 при 1.0 М NaCl и от pH 4.8 при 0.01 М CaCl₂ до pH 5.3 при 0.1 М CaCl₂. Изоэлектрическая

точка (ИЭТ) частиц МКЦ в отсутствие фонового электролита находится при pH 2.0, в присутствии электролита – при pH 2.0 ± 0.2 . Различие в положениях $pH_{ТНЗ}$ и $pH_{ИЭТ}$, а также смещение $pH_{ТНЗ}$ в менее кислую область при увеличении концентрации электролита объяснено специфической адсорбцией ионов Cl^- на частицах МКЦ.

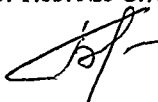
2. Введение электролитов $NaCl$ и $CaCl_2$ снижает отрицательную величину ζ^{Sm} -потенциала частиц МКЦ во всем исследованном интервале pH. Перезарядки частиц во всем исследованном интервале pH не наблюдается.
3. Учет электропроводности частиц МКЦ приводит к более высоким значениям (в 1.2-1.7 раза) ζ^H -потенциала (по Генри), рассчитанного на основании электрофоретической подвижности частиц, чем по классической формуле Смолуховского (ζ^{Sm}).
4. Экспериментальные результаты по кинетике коагуляции частиц МКЦ в отсутствие фонового электролита не могут быть объяснены с позиции классической теории ДЛФО, без учета дополнительных сил притяжения между частицами (диполь-дипольное притяжение, водородные связи).
5. Экспериментальные результаты по кинетике коагуляции частиц МКЦ в присутствии электролитов ($NaCl$ и $CaCl_2$) объяснены за счет включения в классическую теорию ДЛФО структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, возникающей при перекрытии граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ, обеспечивающей дополнительные силы отталкивания.
6. Найдены взаимосвязь параметров K и I структурной составляющей энергии взаимодействия частиц МКЦ и влияние на них pH и концентрации электролитов.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Батуренко Д.Ю., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В., Жуков А.Н. Закономерности коагуляционного выделения тонкой фракции

(fines) микрокристаллической целлюлозы из водных растворов электролитов. // Материалы XII ежегодной Российской межотраслевой международной конференции "Организация природоохранной деятельности, повышение эффективности природопользования и экологической безопасности". Санкт-Петербург. 2003. С. 203-208.

2. Жуков А.Н., Батуренко Д.Ю., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Электропроводность и электрокинетический потенциал частиц микрокристаллической целлюлозы в водных растворах HCl и NaOH . // Коллоидный журнал. 2003. Т.65. №3. С.343-346.
3. Чернобережский Ю.М., Батуренко Д.Ю., Лоренцсон А.В., Жуков А.Н. Влияние pH на агрегативную устойчивость водных дисперсий микрокристаллической целлюлозы. // Коллоидный журнал. 2003. Т.65. №3. С.424-428.
4. Чернобережский Ю.М., Батуренко Д.Ю., Жуков А.Н., Лоренцсон А.В. Электроповерхностные свойства и кинетика коагуляции дисперсий хлопковой микрокристаллической целлюлозы в водных растворах электролитов. // Сборников тезисов международной конференции "Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами". Ташкент. 2003. С.36-37.
5. Чернобережский Ю.М., Батуренко Д.Ю., Лоренцсон А.В., Жуков А.Н. Кинетика коагуляции дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах электролитов. // Тезисы доклада II Международной конференции "Коллоид-2003". Минск. 2003. С.197.
6. Батуренко Д.Ю., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В., Жуков А.Н. Влияние pH на агрегативную устойчивость дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах 0.1 М NaCl . // Коллоидный журнал. 2003. Т.65. №6 С.729-734.



Отпечатано в ООО «Русофис»
Тираж 100 экз.

02.00

РНБ Русский фонд

2007-4

17528

15 мая 2007