

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ В ПРИСУТНОСТІ НЕІОНОГЕННИХ ПОЛІМЕРІВ

О.В. Гончарук¹, Л.С. Андрійко¹, М.Л. Малишева²,
В.Ф. Гриценко¹, В.І. Зарко¹, В.М. Гунько¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64 01033, Київ-33

Адсорбційними, реологічними та електрофізичними методами досліджено процеси структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему з неіоногенними водорозчинними полімерами (ПВС, ПЕГ та ПВП). Для цих полімерів є як спільні закономірності структуроутворення, так і певна різниця, обумовлена їх природою. Спостерігаються екстремальні залежності в'язкості, мутності, об'єму осаду та провідності від вмісту полімеру. Наявність екстремуму пов'язана з трьома станами структуроутворення. Перший відповідає повному вилученню полімеру з розчину і активному утворенню місткових зв'язків між частинками. Другий характеризується наявністю полімеру як на поверхні кремнезему, так і в розчині, і кількість місткових зв'язків зменшується. Третій відповідає досягненню максимальної величини адсорбції і збільшенню кількості полімеру в розчині, що сприяє стабільності системи, яка спостерігається при переході з першого стану до другого (в точці екстремуму) за рахунок утворення системою одного суцільного агрегату. Реологічна і електрофізична поведінка дисперсій кремнезему в присутності ПЕГ відрізняється від систем з ПВС і ПВП наявністю реопексії та концентраційною залежністю питомої провідності.

Вступ

Як при практичному використанні, так і при лабораторних дослідженнях дисперсних систем існують певні вимоги до агрегативної та седиментаційної стабільності дисперсій та емульсій. Але, оскільки колоїдні системи не є рівноважними, виконання цих вимог ускладнюється через різноманітність факторів, що впливають на міжчастинкову взаємодію, і труднощі, пов'язані з регулюванням кожного з них. Регулювання кожного з чинників агрегативної стабільності (електрофізичного, структурного (сольватного), стеричного тощо) можливе тільки у вузькому діапазоні певних умов (концентрація, температура, рН). Тому питання агрегативної та седиментаційної стабільності колоїдних дисперсій в залежності від необхідних умов може вирішуватись по-різному. При високих концентраціях твердої фази можливе виникнення коагуляційних структур, яке з одного боку супроводжується втратою агрегативної стійкості, але з іншого – частинки, зв'язані коагуляційними контактами, не втрачають певної рухомості, а система в цілому набуває седиментаційної стійкості.

Можливість регулювання поверхневих властивостей за рахунок утворення адсорбційних полімерних шарів обумовлює важливе значення неіонних полімерів як стабілізаторів та флокулянтів дисперсних систем, і тому дослідження стійкості і структурно-механічних властивостей полімервмісних дисперсій є однією з проблем, що постійно залишаються актуальними для колоїдної хімії. Стабілізуюча чи флокулююча дія полімерів також реалізуються в дуже вузькому діапазоні умов і залежить як від

природи полімеру, так і від його молекулярної маси. Тому вивчення закономірностей структуроутворення в полімервмісних системах є дуже актуальним як для практичного використання полімерів як стабілізаторів чи флокулянтів, так і для розуміння механізмів процесів структуроутворення.

Експериментальна частина

Матеріали

В роботі використовували високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А-300 (питома поверхня $230 \text{ м}^2/\text{г}$), синтезований на Калушському дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Як модифікатори були обрані неіоногенні полімери: комерційний полівініловий спирт (ПВС) (ПО „Стірол”, Северодонецьк) з молекулярною масою (M) ≈ 43 кДа, поліетиленгліколь (ПЕГ) $M \approx 35$ кДа, полівінілпіролідон (ПВП) $M \approx 12$ кДа. Вибір цих речовин визначався їх високою розчинністю в воді, простою будовою ланцюга, а також широким застосуванням в промисловості та медицині [1 – 5], що є передумовою практичного застосування результатів даного дослідження.

Методи

Величину адсорбції полімерів на поверхні кремнезему розраховували за різницею концентрацій полімеру в розчині до і після контакту з адсорбентом, визначених методом віскозиметрії [10].

Структурно-механічні параметри визначали в динамічних умовах на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2.1 з використанням циліндричної системи в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до $1312,2 \text{ с}^{-1}$. Реограми реєстрували за допомогою самописця Line Recorder TZ 4620.

Електропровідність на змінному струмі визначали за допомогою приладів Е7-14 чи Е7-12 в комірці з нержавіючої сталі ЯВ-1. Визначення діелектричних характеристик можливе до частот $\approx 10^{11}$ Гц і дозволяє вивчати механізми діелектричної релаксації в гетерогенних середовищах [6].

Результати та їх обговорення

Адсорбція полімерів

Особливості структуроутворення полімервмісних дисперсних систем залежать від особливостей адсорбції полімерів на поверхні дисперсних частинок, структури адсорбційного шару, а також взаємодії полімер – тверда поверхня, полімер – полімер, полімер – розчинник та частинка – розчинник. Тому необхідно з'ясувати особливості адсорбції полімеру на поверхні частинок. Адсорбція неіоногенних полімерів на поверхні пірогенних оксидів відбувається, як правило, за рахунок водневих зв'язків, дисперсійних та електростатичних взаємодій. В нашому випадку дисперсну фазу представляє нанокремнезем, на поверхні якого реакційно здатними є вільні силанольні групи, що схильні до утворення водневих зв'язків. Тому можна припустити, що при адсорбції досліджуваних полімерів основним механізмом взаємодії буде водневий зв'язок між кисневовмісними групами полімерів та ОН-групами поверхні кремнезему [7 – 9].

Якщо порівняти адсорбцію досліджуваних неіоногенних полімерів на поверхні пірогенного кремнезему [9 – 14], то можна побачити як загальні закономірності, так і певну різницю.

Ізотерми адсорбції ПВС, ПЕГ та ПВП на пірогенному кремнеземі (рис. 1, а) досить добре описуються рівнянням Ленгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{vc}{(1+vc)},$$

де a – величина адсорбції при рівноважній концентрації c , a_{∞} – гранична адсорбція, v – енергетична константа, що характеризує спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту.

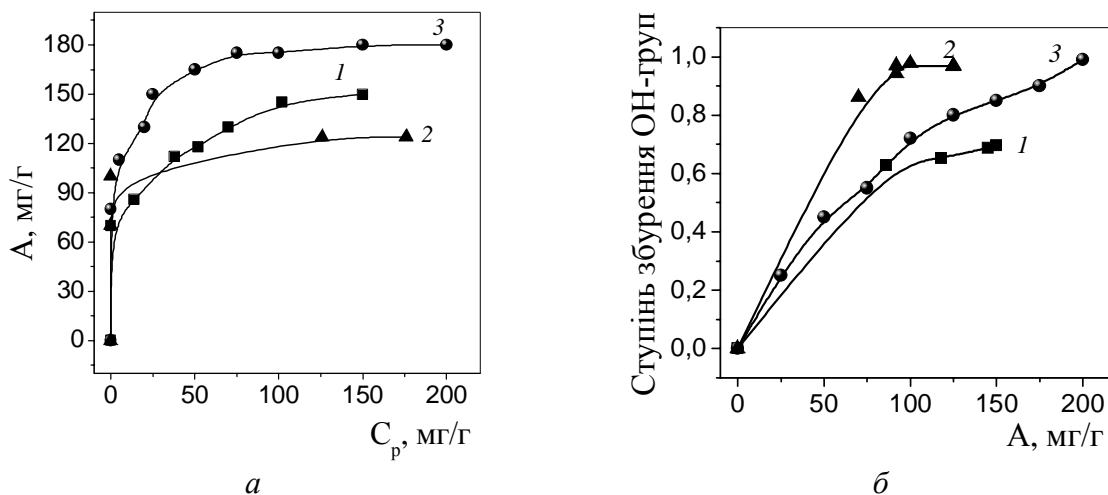
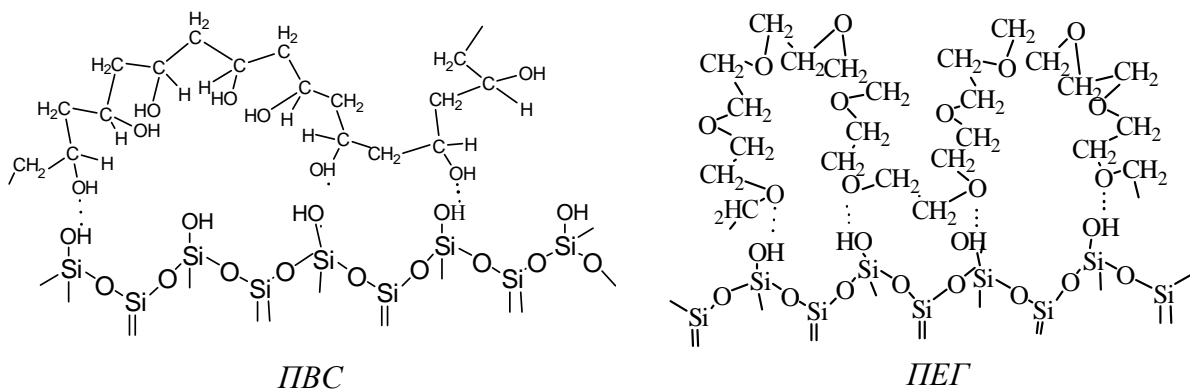


Рис. 1. *a* – Ізотерми адсорбції полімерів на поверхні пірогенного кремнезему А-300 (1 – ПВС, 2 – ПЕГ, 3 – ПВП [12]); *б* – залежність ступеню збурення поверхневих силанольних груп від величини адсорбції полімерів (1 – ПВС, 2 – ПЕГ, 3 – ПВП [13]).

Порівнюючи дані, представлені на рис. 1 з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень та розрахунками ми прийшли до висновку, що структура адсорбційного шару ПВС при його моношаровому покритті поверхні SiO_2 відрізняється від аналогічного для ПЕГ (та ПВП). Схематично це можна представити наступним чином



Дослідження структурно-механічних властивостей дисперсій

Структурно-механічні властивості дисперсій досліджували шляхом вимірювання в'язкості при різних градієнтах швидкості зсуву, витримуючи при максимальній швидкості зсуву до рівноважного значення, що дозволяє найповніше охарактеризувати особливості структурно-механічної поведінки системи. Агрегативну стабільність дисперсій оцінювали за величиною мутності, яка залежить від розміру агрегатів. Седиментаційну стабільність оцінювали по розшаруванню системи, вимірюючи об'єм осаду та надосадової рідини.

Як можна побачити з рис. 2, *a*, *б*, *в*, залежність ефективної в'язкості від вмісту полімеру в системі при $\gamma = 1312 \text{ c}^{-1}$ є екстремальною для всіх систем, причому максимум спостерігається при невеликому вмісті полімеру. Для з'ясування причин такої поведінки

необхідно знати кількість полімеру, що адсорбується на поверхні кремнезему, і кількість полімеру, що залишається в розчині.

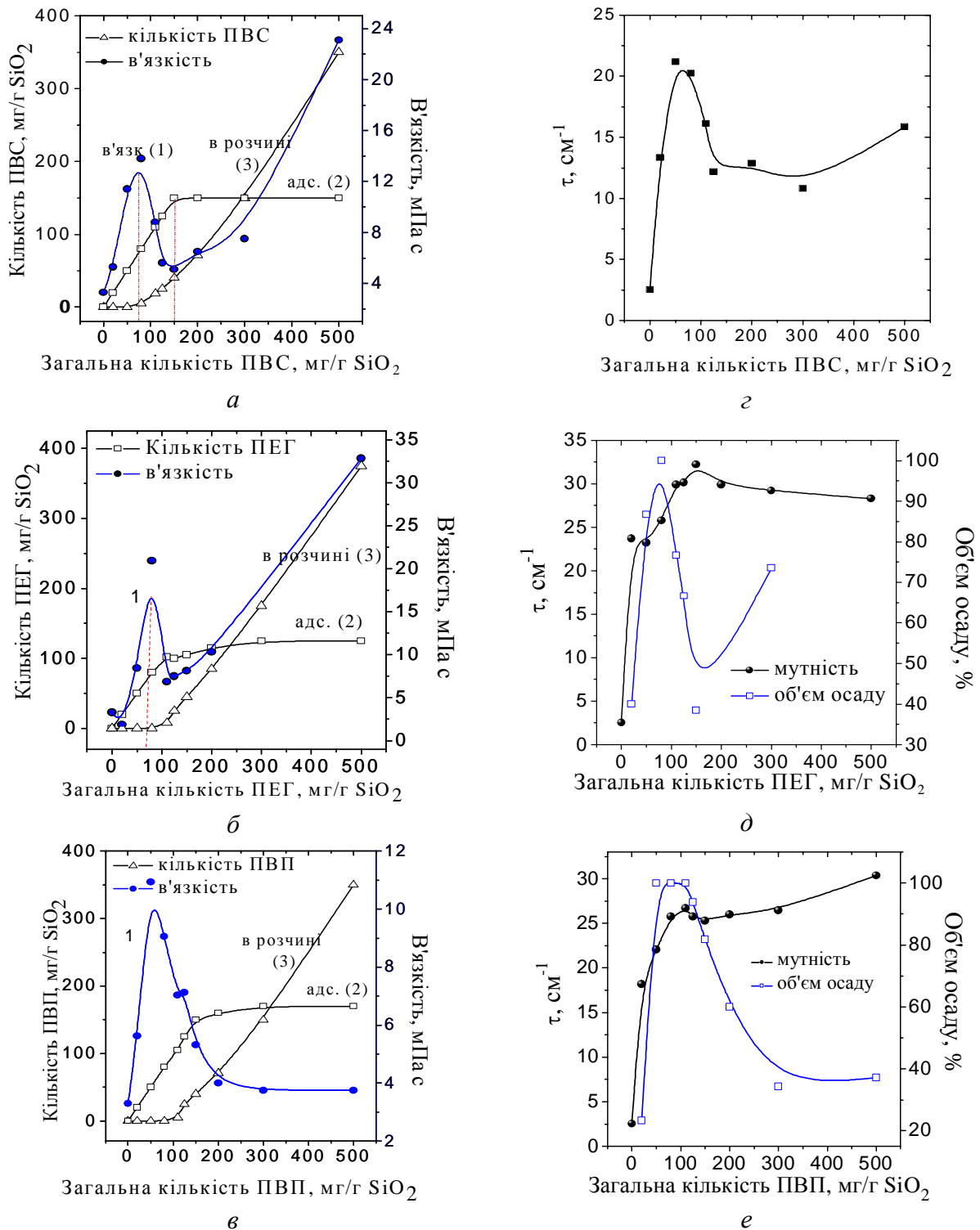


Рис. 2. Залежність в'язкості дисперсної системи полімер/кремнезем/вода (при концентрації кремнезему 5 % мас.) при градієнті швидкості зсуву $\gamma=1312 \text{ c}^{-1}$ (1), кількості полімеру, адсорбованого на поверхні кремнезему (2) чи що залишився в розчині (3), від вмісту полімеру в системі (а – ПВС, б – ПЕГ, в – ПВП); залежність мутності та об'єму осаду при розшаруванні дисперсій від вмісту полімеру в системі (г – ПВС, д – ПЕГ, е – ПВП).

Ці дані наведені на тих же рисунках і з них можна побачити, що початковий ріст в'язкості (η) спостерігається за умови повного вилучення полімеру з розчину.

Кількість адсорбованого на поверхні кремнезему полімеру в точці максимуму складає для ПВС 80 мг/г SiO_2 (0,5 від α_∞), для ПЕГ 80 мг/г SiO_2 (0,7 від α_∞) і для ПВП 50 мг/г SiO_2 (0,3 від α_∞). На цій же ділянці спостерігається і зростання мутності дисперсій, а об'єм осаду при концентраціях, що відповідають максимуму в'язкості і мутності, складає 100 % – тобто дисперсії не розшаровуються і втрачають легкоплинність (рис. 2 *a, б, в*). Треба зауважити, що для системи ПВС/кремнезем/вода розшарування не спостерігається практично в усьому діапазоні концентрацій полімеру, але легкоплинність система втрачає саме при концентраціях полімеру, що відповідають максимуму η , як і для систем з іншими полімерами.

При концентраціях нижче чи вище тих, що відповідають максимуму в'язкості, дисперсії є рідкими і у випадку ПЕГ та ПВП седиментаційно нестійкими – тобто розшаровуються з часом. Збільшення в'язкості і мутності систем полімер/кремнезем/вода можна пояснити утворенням полімером місткових зв'язків між різними частинками (це І стан структуроутворення, до екстремуму на кривій в'язкості) [15]. Якщо поверхня частинок настільки вкрита полімером, що на ній не залишається місця для утворення місткових зв'язків, система залишається (чи стає шляхом “редиспергування”) вільнодисперсною. Для цього другого стану характерне падіння ефективної в'язкості при збільшенні концентрації полімеру, причому полімер на поверхні кремнезему адсорбується не весь, а частина його залишається в розчині.

І для третього стану, при якому досягається максимальна адсорбція, а надлишок полімеру залишається в розчині, є характерним збільшення в'язкості системи за рахунок збільшення в'язкості дисперсійного середовища при збільшенні концентрації полімеру. В цьому стані в'язкість зростає для дисперсій кремнезему з ростом концентрації ПВС та ПЕГ, які мають досить велику молекулярну масу і в'язкість водних розчинів яких збільшується з ростом концентрації. Для дисперсії кремнезему з ПВП такого зростання в'язкості не спостерігається через те, що молекулярна маса ПВП менша і в'язкість його розчинів мало перевищує в'язкість води.

Таким чином, ми спостерігаємо три механізми структуроутворення в дисперсіях кремнезему в присутності неіоногенних полімерів, що безпосередньо пов'язані з процесами адсорбції.

В ході вимірювання відбувається неминуче руйнування структур, яке проявляється в зміні реологічних параметрів дисперсій. Руйнування міжчастинкових зв'язків, що прогресує по мірі зростання γ , проявляється в особливостях форми кривих течії, викликаючи відхилення від прямих, що відповідають ньютонівській течії рідин. Якщо при течії швидкість відновлення зруйнованих зв'язків не перевищує швидкості їхнього руйнування, то протягом вимірювання в'язкість буде зменшуватися доти, поки швидкості прямого і зворотного процесів не зрівняються. Це спостерігається для дисперсій кремнезему в присутності ПВС (рис. 3, *a*) та ПВП і характеризує їх тиксотропні властивості. Проте для систем ПЕГ/кремнезем/вода при певних концентраціях особливості течії при постійному γ (рис. 3, *б*) відповідають реопексній поведінці, яка може бути пов'язана як з орієнтаційним механізмом течії, що є характерним для розчинів полімерів, так і з утворенням додаткових місткових зв'язків між агрегатами в динамічних умовах.

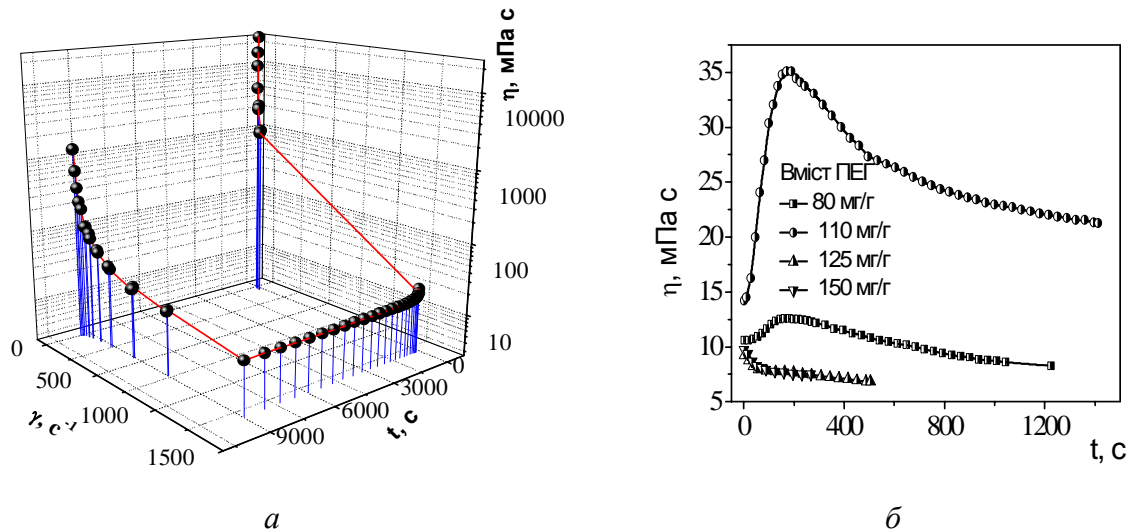


Рис. 3. *a* – Залежність в'язкості від градієнту швидкості зсуву в часі для системи ПВС/кремнезем/вода при вмісті ПВС 110 мг/г; *б* – зміна в'язкості у часі при $\dot{\gamma} = 1312 \text{ с}^{-1}$ для системи ПЕГ/кремнезем/вода.

Електрофізичні властивості дисперсій

Можна припустити, що такі особливості структуроутворення мають вплив і на інші властивості дисперсій. Тому ми дослідили вплив вмісту полімеру в дисперсіях кремнезему на їх електрофізичні властивості. На рис. 4, *a* наведено залежність електропровідності систем від концентрації полімеру при частоті $f = 1 \text{ МГц}$.

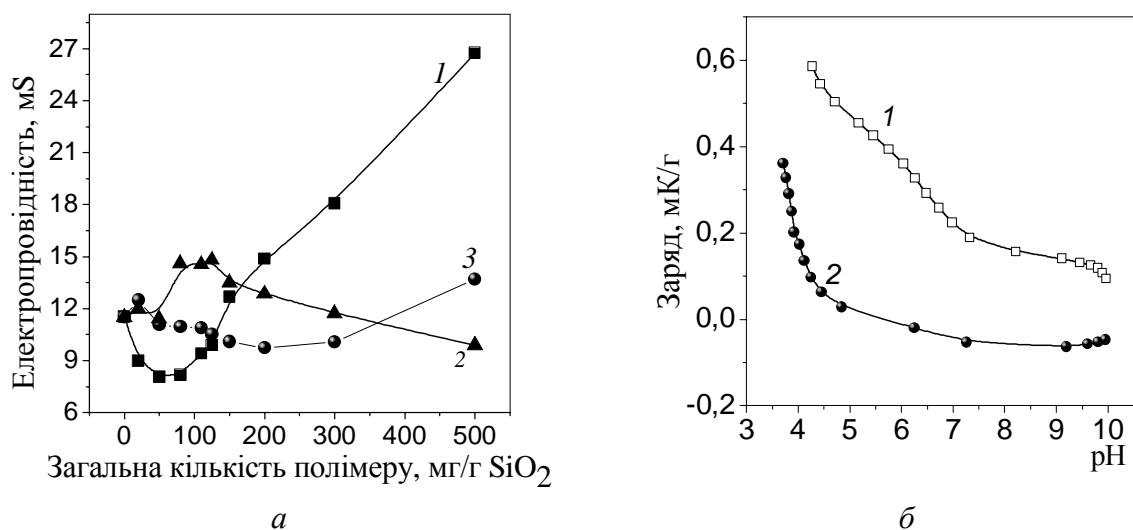


Рис. 4. *a* – Залежність електропровідності при $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ \% мас.}$ від концентрації полімеру в системі 1 – ПВС/кремнезем/вода; 2 – ПЕГ/кремнезем/вода; 3 – ПВІП/кремнезем/вода; *б* – залежність густини поверхневого заряду ПВС (1), ПЕГ (2) від рН в розчині $\text{NaClO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ [11].

Електропровідність і діелектрична проникність дисперсій пов'язані з електрокінетичними явищами, стійкістю і коагуляцією колоїдних систем. Електропровідність ліозолу складається з електропровідності, обумовленої дисперсними частинками (за рахунок поверхневої провідності), і електропровідності присутніх в системі іонів [16]. Якщо в постійному полі величина електропровідності (G) характеризує кількість вільних носіїв заряду, то в змінному полі проявляються ефекти електричної релаксації і електро-

форетичного гальмування, тобто іони подвійного електричного шару ведуть себе як зв'язані заряди.

Як можна побачити з рис. 4, *a* залежність електропровідності має екстремальний характер, але на відміну від в'язкості, залежності для ПВС і ПЕГ зовсім різні.

Якщо у випадку ПЕГ електропровідність змінюється симбатно з в'язкістю і мутністю, то для ПВС ми спостерігаємо антибатну залежність.

Такі закономірності пов'язані з різницею в електронно-донорних і протон-акцепторних властивостях полімерів і дещо різним характером взаємодії полімер-полімер, полімер-вода і полімер-частинка.

Екстремального значення провідність системи полімер/кремнезем/вода досягає в II стані, коли на поверхні частинок не залишається місць для утворення місткових зв'язків. При цьому для ПВС та ПВП ми спостерігаємо мінімум величини G , а для ПЕГ – максимум величини G . В III стані збільшення концентрації полімеру в розчині веде до лінійного збільшення (ПВС, ПВП) або зменшення (ПЕГ) значень величини провідності при $f = 1$ МГц. Щодо індивідуальних особливостей полімерів, то, як можна побачити з рис. 4, *б*, ПВС заряджений позитивно у всьому діапазоні рН (за рахунок зв'язування протонів і Na^+ з ПВС, оскільки відрив OH^- від ПВС потребує більшої енергії). При адсорбції ПВС на негативно зарядженій поверхні кремнезему може відбуватися певна нейтралізація зарядів (вільних зарядів – іонів та зв'язаних зарядів – диполів) чи зменшення їх рухливості, що і приводить до падіння електропровідності при $C_{\text{ПВС}} < 60$ мг/г. Проте при збільшенні концентрації ПВС спостерігається зростання провідності за рахунок іонізації і поляризації полімеру (рис. 4, *б*). ПЕГ в області рН 4,5 – 5, що відповідає значенням рН, досліджуваних в даній роботі, має значно менший заряд (рис. 4, *б*). А збільшення електропровідності при $C_{\text{ПЕГ}} \approx 100$ мг/г (рис. 4*a*) пов'язане зі структурними змінами в дисперсії і впливом ПЕГ (який має тільки електронно-донорні групи С-О-С) на стан ОН-груп поверхні (дипольний момент ОН-груп і рухливість протонів зростають). Проте подальше зростання $C_{\text{ПЕГ}}$ призводить до щільного блокування поверхневих ОН-груп полімером (рухливість зв'язаних і вільних зарядів зменшується) і провідність падає. У випадку ПВП, який має тільки електронно-донорні групи N-C=O, залежність провідності від вмісту полімеру дещо схожа на залежність для ПВС, проте зміни провідності значно менші і мінімум G спостерігається при більшому вмісті ПВП, ніж ПВС. Цей зсув можна пояснити, тим, що молекулярна вага ланки ПВП у 2,4 рази більша, ніж у ПВС. Окрім того, є певна різниця в механізмах утворення зв'язаних і рухливих зарядів в дисперсіях кремнезему у присутності цих полімерів при змінному полі.

Висновки

В залежності від вмісту полімеру в системі можуть реалізуватись три механізми структуроутворення в полімервмісних дисперсіях пірогенного кремнезему. Якщо полімеру в системі мало, він утворює місткові зв'язки між частинками кремнезему, що супроводжується ростом в'язкості дисперсії, мутності та об'єму осаду. При певних концентраціях полімерів, які залежать від природи і молекулярної маси, (від 0,3 до 0,7 максимальної величини адсорбції), ці параметри досягають максимуму, після чого зменшуються при збільшенні концентрації полімеру. Цей стан відповідає зменшенню кількості місткових зв'язків, що пов'язано з тим, що полімеру стає достатньо для покриття окремих частинок чи агрегатів. І третій стан, коли досягається максимальна адсорбція і концентрація полімеру змінюється в розчині, відповідає змінам в'язкості системи за рахунок змін в'язкості дисперсійного середовища. Присутність полімеру в дисперсійній системі може підвищувати її седиментаційну стабільність за рахунок утворення структурно-механічного бар'єру, який перешкоджає седиментації частинок, але слід врахувати, що найбільша стабільність досягається при певному співвідношенні

концентрацій полімеру та кремнезему, яке відповідає повному вилученню полімеру з розчину на поверхню кремнезему. Агрегативна стабільність дисперсій нанокремнезему в присутності полімерів досягається при співвідношенні концентрацій полімеру і кремнезему вище тих, що відповідають повній адсорбції полімеру на поверхню кремнезему. Тобто полімер, що залишається в розчині, перешкоджає утворенню міжагрегатних зв'язків і сприяє частковому редиспергуванню частинок кремнезему.

Література

1. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144с.
2. Добровольский А.Г. Шликерное литье. – М.: Metallurgiya, 1977. – 240с.
3. Бабенков Е.Д. очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. – М., 1960. – Т. 1 – 2. – 867с.
5. Бектуров Е.А., Бакаутова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. – Алма-Ата, 1981. – 248 с.
6. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: Изд. иностр. лит., 1960. – 438 с.
7. Еременко Б.В., Сергиенко З.А. Поверхностный заряд кремнезема в растворах полиоксиэтилена. 1. Влияние заряда поверхности на адсорбцию полиоксиэтилена на кремнеземе // Коллоид. журн. – 1979. – Т. 41, № 3. – С. 422 – 427.
8. Еременко Б.В., Сергиенко З.А. Поверхностный заряд кремнезема в растворах полиоксиэтилена. 2. Влияние молекулярной массы полимера и ионной силы раствора // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 42, № 6. – С. 1064 – 1069.
9. Rubio J., Kitchener J.A. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide). Flocculant on silica // J Colloid and Interface Sci. – 1976. – V. 57, № 1. – P. 132 – 142.
10. Адсорбційне модифікування поверхні кремнезему полівініловим спиртом / Л.С. Андрійко, М.Л. Малишева, Є.М. Пахлов, В.І. Зарко // Наук. записки. Хімічні науки та технології. НАУКМА. – 2004. – Т. 28 – С. 14 – 17.
11. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica / V.M. Gun'ko, P. Pissis, A. Spanoudaki, V.I. Zarko, Y.M. Nychiporuk, L.S. Andriyko, E.V. Goncharuk, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii // J. Colloid and Interface Sci. – 2007. – V. 312. – P.201 – 213.
12. Влияние модифицирования поливинилпирролидоном на вязкость водных суспензий высокодисперсного кремнезема / Н.В. Гузенко, О.Е. Воронина, Е.М. Пахлов, Е.Ф. Воронин // Хим.-фарм. журн. – 2001. – Т. 35, № 1. – С. 46 – 49.
13. Губенко Н.В. Дослідження механізму взаємодії полівінілпіролідону з високодисперсним кремнеземом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип.9. – С. 44 – 51.
14. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. – 1983. – Т. 5, № 2. – С. 120 – 135.
15. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986.
16. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1974. – 350 с.

STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF WATER DISPERSIONS OF FUMED SILICA WITH NON- IONOGENIC POLYMERS

**E.V. Goncharuk¹, L.S.Andriyko¹, M.L.Malyscheva²,
V.F. Grutsenko¹, V.I. Zarko¹, V.M. Gun'ko¹**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

²*Taras Shevchenko Kyiv National University
Volodymyrska Str. 64, 01033 Kyiv-33*

Structure formation in dispersions with nanosilica and non-ionogenic polymers (PVA, PEG, PVP) has been studied using adsorption, rheometry, and electrophysical methods. There are both common and different regularities in the structure formation dependent on the nature of polymers. Extremal polymer concentration dependences are observed for viscosity, turbidity, precipitation volume, and conductivity. The presence of the extremum is due to three states of the structure formation. The first one corresponds to entire adsorption of polymer from the solution and effective formation of bridge bonds between particles. The second is characterized by the presence of both adsorbed and dissolved polymer, and the number of the bridge bonds decreases. Theater corresponds to the maximum polymer adsorption and to increase in the amounts of dissolved polymer that cause enhancement of the system stability observed on transition between the first and second states (at the extremum point) because of the formation of continuous aggregate in the system. Rheological and electrophysical behavior of the silica dispersions with the presence of PEG differs from that for the systems with PVA and PVP due to rheopexy and concentration dependence of conductivity.