

4. Ефремов И. Ф., Усъяров О. Г. Взаимодействие частиц дисперсной фазы на большом расстоянии.— Коллоид. журн., 1972, 34, № 2, с. 213—218.
5. Овчаренко Ф. Д., Третинник В. Ю., Круглицкий Н. Н. Кинетика процессов коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях глин.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 6, с. 1385—1387.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 18.01.83

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА НА СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В СУСПЕНЗИЯХ ГИДРОСЛЮДЫ

А. А. Баран, А. Г. Братунец, Н. С. Митина, А. М. Шахворост

Адсорбция незаряженных водорастворимых полимеров приводит к уменьшению электрокинетического потенциала и поверхностной проводимости дисперсных частиц [1], существенному росту агрегативной устойчивости коллоидных растворов [2] и немонотонной зависимости порогов коагуляции полимерсодержащих дисперсий от температуры [3]. Эти результаты можно рационально объяснить, исходя из представлений о существенной гидрофиллизации дисперсной фазы за счет формирования на поверхности достаточно толстых адсорбционных полимерных слоев с иммобилизованной жидкостью [1—3]. Предполагается также, что адсорбционное взаимодействие гидрофильных макромолекул с поверхностью (не только гидрофильной, но даже гидрофобной) осуществляется через слой связанной воды [4]. В связи с этим интересно изучить молекулярную подвижность воды на поверхности в присутствии адсорбированного высокомолекулярного соединения (ВМС), что позволяет оценить состояние воды в адсорбционных слоях и конформацию макромолекул на поверхности. Подобную информацию можно получить с помощью спин-эхо ЯМР, с успехом применявшегося для изучения молекулярных процессов в дисперсиях глинистых минералов [5, 6].

В работе приведены результаты исследования спин-решеточной релаксации (времени T_1) протонов в дисперсиях гидрослюды в диапазоне влажностей 30—95 % и влияния на нее добавок полиэтиленоксида (ПЭО). Данные о теплоте смачивания данного минерала и ИК-спектрах адсорбированной воды на его поверхности приведены в [7]. Полученные результаты сопоставлены с данными измерения адсорбции ПЭО и ее влияния на ζ -потенциал частиц. Объектами исследования служили водная дисперсия Li-формы гидрослюды Черкасского месторождения, полученная по [7], и полиэтиленоксиды со средневязкостной молекулярной массой (м.м.) $1,5 \cdot 10^6$ и $3 \cdot 10^6$, очищенные диализом их растворов. Детальные характеристики растворов ПЭО, методики адсорбционных и электрофоретических измерений приведены в [8]. Образцы для релаксационных измерений готовили так: дисперсию гидрослюды в течение 2—3 мин обрабатывали ультразвуком при 22 кГц для снижения степени агрегации частиц*, в течение суток перемешивали с раствором полимера необходимой концентрации, твердую фазу отделяли от жидкости центрифугированием, отмывали от избытка (неадсорбированного) ПЭО и сушили при комнатной температуре. После достижения определенной влажности образцы до начала опытов выдерживались 5—7 сут в герметических условиях. Образцы с высоким

* Электронно-микроскопические исследования показали, что при таком режиме обеспечивается минимальная агрегация (максимальная дезагрегация) частиц дисперсии.

влажностерсодержанием готовили смешиванием воздушно-сухого вещества с водой, затем выдерживали в закрытых ампулах (на содержание воды в воздушно-сухом осадке вводилась поправка).

Типичная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 протонов воды от концентрации твердой фазы C_T в суспензии гидрослюды показана на рис. 1. Наблюдается резкое укорочение T_1 при увеличении C_T до 10 % и более замедленное при последующем концентрировании системы. Подобные зависимости наблюдаются и для других

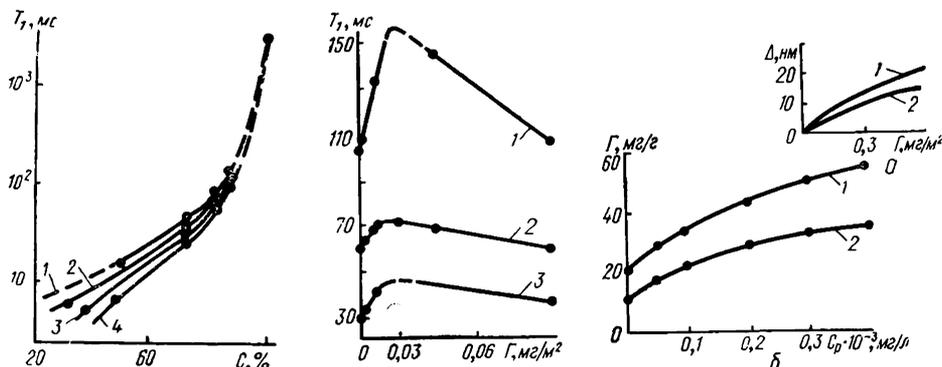


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов воды от влажности суспензий гидрослюды при содержании ПЭО, мг/м^2 : 1—0,03; 2—0,0015; 3—0,15; 4—0.

Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от количества адсорбированного ПЭО при различной влажности, %: 1—90; 2—83; 3—73.

Рис. 3. Зависимость толщины полимерного слоя суспензий гидрослюды от количества адсорбированного ПЭО (а) и величины адсорбции от равновесной концентрации ПЭО в растворе (б) с различной молекулярной массой: 1— $3 \cdot 10^6$; 2— $1,5 \cdot 10^6$.

суспензий природных минералов, в частности монтмориллонита [5] и каолинитов [6], содержащих, как правило, парамагнитные примеси железа. Присутствие последних на поверхности частиц приводит к резкому укорочению времени спин-решеточной и спин-спиновой T_2 релаксаций и к сближению их абсолютных значений ($T_1 \approx T_2$) [9]. Это свидетельствует о преобладающем влиянии на скорость релаксации парамагнитной составляющей вследствие взаимодействия магнитных дипольных моментов ионов железа и ядер водорода. Последнее зависит от состояния и концентрации парамагнитных частиц и от минимального расстояния сближения молекул воды с парамагнитными центрами [9]. Исходя из этого, можно предположить, что формирование достаточно плотных адсорбционных полимерных слоев, уменьшающих проницаемость межфазных пленок и доступность молекул воды к поверхности, приведет к изменению времен релаксации воды. Степень этого влияния на T_1 будет, очевидно, зависеть от толщины и плотности полимерных слоев, характера распределения в нем звеньев и др.

Наши опыты подтвердили это предположение. Как видно из рис. 2, добавление к дисперсии полиэтиленоксида в количестве $0,03 \text{ мг/м}^2$ (по данным адсорбции все это количество ПЭО поглощается твердой фазой) приводит к увеличению T_1 , что можно объяснить «экранированием» поверхности минерала. Этот результат согласуется с данными измерения адсорбции Γ и «электрофоретических» толщин Δ адсорбционных слоев ПЭО на поверхности гидрослюды* (рис. 3) и указывает на образование при малых Γ достаточно тонкого плотного адсорбированного слоя гидратированного полимера, прочно связывающего 2—3 молекулы H_2O (звено) [3].

* Как видно из данных рис. 3, а, при $\Gamma = 0,03 \text{ мг/м}^2$ толщина полимерного слоя, вычисленная из данных изменения ζ -потенциала частиц при адсорбции ПЭО (метод расчета см. в [1, 2]), составляет всего несколько нанометров.

Поскольку по мере увеличения адсорбции ПЭО изменяется характер взаимодействия полимерсодержащих частиц и агрегативная устойчивость дисперсий [2—4], интересно было выяснить влияние степени заполнения поверхности полимеров на время релаксации T_1 . Как видно из рис. 2, с ростом адсорбции зависимость T_1 — Γ проходит через максимум. Первоначальное увеличение времени релаксации может быть объяснено постепенным утолщением и уплотнением адсорбционного слоя по мере роста Γ . Укорочение T_1 вслед за максимумом обусловлено, по нашему мнению, изменением структуры адсорбционного слоя его разрыхлением при больших Γ , в результате которого улучшаются условия обмена объемной воды, отжатой полимером, с молекулами воды, находящимися вблизи поверхности гидрослюды. Эти представления согласуются с данными о деформации макромолекулярных клубков ПЭО при различных значениях удельной адсорбции. Легко показать, что степень этой деформации, характеризуемая отношением толщины слоя к удвоенному радиусу эффективной гидродинамической сферы ($\Delta/2R_h$), с ростом Γ существенно падает. Например, для $\Gamma=0,06$ мг/м² $\Delta/2R_h=0,014$, а для $\Gamma=0,6$ мг/м² отношение $\Delta/2R_h$ возрастает до 0,12 и т. д. Это говорит о том, что с ростом адсорбции полимерная оболочка на поверхности становится менее плотной. Значения эффективной гидродинамической сферы макромолекул ПЭО вычисляли из данных измерения вязкости по известному соотношению [10]: $R_h=0,835 \langle s^2 \rangle^{1/2}$, где $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ — радиус инерции, рассчитанный как $\langle s^2 \rangle = \langle r^2 \rangle : 6$, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Для ПЭО с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^6$ и $3 \cdot 10^6$ они составляют соответственно 54 и 84 нм.

Таким образом, результаты релаксационных опытов подтверждают модель (хорошо объясняющую данные адсорбционных и электроповерхностных измерений [1, 8]), согласно которой при малых величинах удельной адсорбции неионные полимеры формируют на поверхности тонкий и плотный адсорбционный слой с большим числом контактов макромолекулы с поверхностью. По мере увеличения Γ адсорбционный слой утолщается, становится более рыхлым, так как значительная доля адсорбированного вещества образует погруженные в раствор петли и хвосты, концентрация звеньев которых убывает с расстоянием.

1. Баран А. А., Платонов Б. Э. Электроповерхностные характеристики полимерсодержащих дисперсных систем.— Успехи химии, 1981, 50, № 1, с. 161—191.
2. Баран А. А., Соломенцева И. М., Кочерга И. И. Стабилизация гидрофобных золь-добавками водорастворимых полимеров.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 25—31.
3. О роли фактора сольватации в стабилизации дисперсных систем, содержащих водорастворимые полимеры / А. А. Баран, И. М. Соломенцева, В. В. Манк, О. Д. Куриленко.— Докл. АН СССР, 1972, 207, № 2, с. 363—366.
4. Стабилизация гидрофобных золь-добавками водорастворимых полимеров. Изучение адсорбции поливинилового спирта и структуры адсорбционного слоя на коллоидных частицах серпистой сурьмы / А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 16—24.
5. Коагуляция дисперсий монтмориллонита в присутствии хлорида кальция / М. И. Медведев, Ф. Д. Овчаренко, В. В. Манк, А. Г. Брехунец.— Там же, 1977, 39, № 6, с. 1172—1176.
6. Протонная релаксация в водных дисперсиях каолинита / А. Г. Братунец, Г. Р. Ениксева, Ф. Д. Овчаренко и др.— Докл. АН СССР, 1977, 236, № 3, с. 649—652.
7. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— К.: Наук. думка, 1975.—350 с.
8. Баран А. А., Митина Н. С., Байченко А. А. Электроповерхностные характеристики дисперсий гидрослюды и влияние на них адсорбции полиэтиленоксида.— Коллоид. журн., 1983, 45, № 1, с. 9—15.
9. Протонная парамагнитная релаксация адсорбированных молекул воды в дисперсиях каолинита / Ю. В. Шуленов, А. Г. Братунец, Г. Р. Еликеева, М. П. Зарипов.— Укр. физ. журн., 1978, 23, № 1, с. 83—89.
10. Тэнфорд Х. Физическая химия макромолекул / Пер. с англ.— М.: Химия, 1965.— 512 с.