

ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ КОАГУЛЯЦИИ ГИДРОЗОЛЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЛАТЕКСА

В. Н. Вережников, И. В. Останкова, М. Н. Левин, А. С. Шестаков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 26.04.10 г.

Аннотация. Методом динамического светорассеяния изучена кинетика коагуляции хлоридом натрия коллоидной дисперсии нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), полученной кислотным гидролизом товарного образца микрокристаллической целлюлозы, и синтетического латекса марки SKS-27 АРК. Найдено, что при проведении эксперимента в условиях механического воздействия на коагулирующую систему рост агрегатов, начиная с некоторого момента, практически прекращается. Сделано предположение, что первая стадия коагуляции обусловлена возникновением прочных контактов между первичными частицами, и образованием агломератов, а вторая — взаимодействием через остаточные гидратные слои, частично разрушенные действием электролита-коагулянта. Показано, что с увеличением плотности адсорбционного слоя ПАВ на поверхности частиц латекса длительность первой стадии возрастает, а средний гидродинамический размер частиц снижается.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, кинетика коагуляции, бутадиен-стирольный латекс, динамическое светорассеяние, устойчивость.

Abstract. The coagulation kinetics of colloidal dispersions nanocrystalline cellulose prepared by acid hydrolysis of the commodity sample of microcrystalline cellulose, and synthetic latex SKS-27 ARK have been measured with dynamic light scattering. The growth of aggregates since some moment practically stops in the conditions of mechanical influence on coagulating system have been found. It has supposed the first stage of coagulation is caused by occurrence of strong contacts between primary particles and formation of agglomerates, and the second stage caused by interaction through residual hydrated layers. It has shown the endurance of the first stage increases, and the average hydrodynamic size of particles decreases with density increase adsorption layer of surfactant on a surface of particles of latex.

Keywords: nanocrystalline cellulose, the kinetics of coagulation, butadiene-styrene latex, dynamic light scattering, stability.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный интерес к получению и модифицированию композитных полимерных материалов с применением в качестве модифицирующих агентов водных дисперсий (гидрозолей) нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). Водные дисперсии НКЦ перспективны для получения композитов на основе водорастворимых полимеров или нерастворимых в воде (гидрофобных) полимеров в коллоидно-дисперсном состоянии (латексов) [1]. В любом случае использование нанодисперсных гидрозолей целлюлозы обеспечивает возможность наиболее равномерного распределения частиц наполнителя (модификатора) в матрице основного полимера после удаления водной фазы, большую площадь межфазного контакта разнородных фаз и оптимальные условия для их адгезионного

взаимодействия, определяющего свойства нанокомпозита.

Развитие этого направления требует систематического изучения коллоидно-химических свойств водных дисперсий НКЦ как коллоидных систем. Это должно включать, помимо исследования дисперсных и структурных характеристик дисперсий НКЦ, также влияние различных факторов на агрегативную устойчивость дисперсий, закономерности коагуляции, в частности, под действием электролитов. Последние всегда в малых количествах входят в рецептуру полимеризации латекса, а при получении композитных пленок полимера высушиванием их концентрация в водной фазе становится значительной, что может служить причиной гомо- и гетерокоагуляции в системе латекс-дисперсия НКЦ. Кроме того, исследование электролитной коагуляции таких систем представляет интерес и с точки зрения возможности получения гибридных наночастиц, включающих разнородные материалы, как

это показано, например, в работе [2] для систем латекс-гидрозоль кремнезема при их гетерокоагуляции электролитами.

Коагуляция в системе с разнородными частицами является сложным и мало изученным процессом [3], и для понимания его механизма, безусловно, требуется выяснение особенностей протекания процесса гомокоагуляции в соответствующих более простых (гомо)системах. Механизм коагуляции латексов, стабилизированных ионными эмульгаторами изучался нефелометрическим и электронномикроскопическим методами в цикле работ, обобщенных в [4, 5]. Выдвинуто представление о двухстадийном механизме коагуляции в случае латексов с ненасыщенными (в исходном состоянии) адсорбционными слоями ПАВ-эмульгатора на поверхности частиц. Первая стадия контролируется остаточным электростатическим барьером отталкивания и может быть описана в рамках теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Вторая стадия связана с формированием (в ходе коагуляции) насыщенного адсорбционно-гидратного слоя эмульгатора на поверхности первичных агрегатов и возникновением при этом (в дополнение к силам электростатического отталкивания) сильного защитного фактора адсорбционно-соляватной природы, который определяет кинетику дальнейшего развития процесса. Предложенная в [4, 5] концепция базируется на данных, полученных для гидрозолей (латексов), агрегативная устойчивость которых связана со свойствами (электрическим зарядом, плотностью упаковки, гидратацией) адсорбционных слоев поверхностно-активного стабилизатора-эмульгатора. Представляет интерес выяснить, сохраняет ли свое значение эта концепция при отсутствии ПАВ, как в случае гидрозолей НКЦ. Агрегативная устойчивость этих систем, согласно литературным данным [6—8], обеспечивается лишь за счет электростатического фактора, обусловленного преимущественно ионизацией сложноэфирных сульфатных групп, образующихся при серноокислотном гидролизе сырья в процессе получения НКЦ. (Косвенным подтверждением этому служит тот факт [1], что при использовании хлороводородной кислоты образующаяся дисперсия заметно менее устойчива, что связывают с меньшей величиной отрицательного заряда частиц).

В данной работе для решения поставленного вопроса исследовали кинетику коагуляции электролитами гидрозоля НКЦ в сопоставлении с коагуляцией бутадиен-стирольного латекса в тех же

условиях. При этом для наблюдения за ростом размера частиц во времени использовался метод фотон-корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света) [9]. Этот метод позволяет оценивать средний размер частиц в значительно более широком диапазоне (до 5000 нм), чем нефелометрический, который ограничен условиями рэлеевского рассеяния и может приводить к ложным выводам при невыполнении этих условий [10].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы водной дисперсии НКЦ, полученные в работе [11] по методике, описанной в [12], из исходной коммерческой микрокристаллической целлюлозы (древесная МКЦ марки Avicell) путем ее жесткого селективного кислотного гидролиза (в 65 %-ной серной кислоте) с последующим отделением избытка кислоты 5-кратным центрифугированием (10 мин при 12000 об/мин) и длительным диализом в проточной дистиллированной воде. Диспергирование частиц в водной суспензии проводилось воздействием ультразвука. Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей НКЦ определяли методом сухого остатка, величину pH — с помощью прибора марки pH-150M. По данным работы [11] частицы полученного гидрозоля представляют собой наностержни с диаметром ~20 нм и длиной ≤ 100 нм. НКЦ распределена в аморфной целлюлозной матрице слоями параллельных наностержней, с упорядочением по типу смектического жидкого кристалла.

Также использовали товарный латекс марки СКС-27 АРК, полученный методом эмульсионной полимеризации на заводе «Воронежсинтезкаучук». Латекс имеет следующие характеристики: $\sigma = 72,9$ мН/м; средний гидродинамический радиус частиц $R_h = 43$ нм; содержание полимера в латексе 20,1 г/дл.

В опытах по коагуляции гидрозоля НКЦ и латекса СКС-27 АРК в качестве электролита-коагулянта использовали хлорид натрия (х.ч.). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Эксперименты с использованием метода ДРС производили с помощью прибора Photocor Complex.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [13] на основании данных нефелометрического метода рассмотрено влияние концентрации и заряда коагулирующих ионов на начальную скорость коагуляции золя НКЦ. Показано, что соотношение порогов быстрой коагуляции ионами

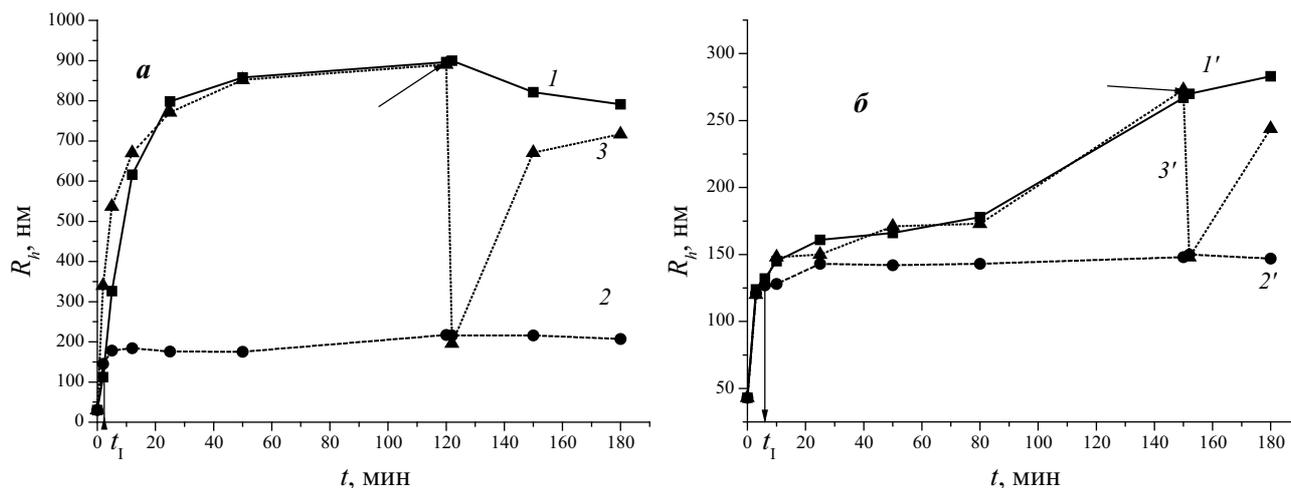


Рис. 1. Кинетика коагуляции НКЦ (а) электролитом NaCl (120 ммоль/л) и латекса СКС-27 АРК (б) электролитом NaCl (200 ммоль/л): 1, 1' — в статических условиях; 2, 2' — при механическом воздействии перед измерениями; 3, 3' — при однократном механическом воздействии

Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} хорошо подчиняется теоретическому выражению $c_k \cdot z^6 = \text{const}$, вытекающему из теории ДЛФО [14]. Это свидетельствует о том, что начальный этап коагуляции, как и в случае латексов, стабилизированных ионогенными эмульгаторами [4, 5], контролируется электростатическим барьером отталкивания.

Для исследования закономерностей протекания процесса в широком интервале времени, выходящем за рамки начального этапа, нами проведены эксперименты по кинетике коагуляции золь электролитами с использованием метода ДРС. Измеряли в зависимости от времени эффективный гидродинамический радиус (R_h) растущих в ходе коагуляции агрегатов.

На рис. 1 (кривые 1 и 1') представлены типичные зависимости эффективного гидродинамического радиуса агрегатов от времени при коагуляции дисперсии НКЦ (а) и разбавленного латекса (б) под действием электролитов. Кривые показывают монотонное возрастание R_h , постепенно затухающее во времени по мере снижения численной концентрации дисперсии в ходе коагуляции.

Установлен принципиально важный факт: если процесс проводить в условиях механического воздействия на реагирующую систему (путем встряхивания образцов коагулирующей дисперсии перед измерениями), то спустя некоторое время (t_1) после начала коагуляции измеряемое значение R_h практически перестает изменяться (кривые 2 и 2'). Это указывает на изменение механизма образования и уменьшение прочности коагуляционных контактов по завершении начального этапа процесса коагуляции (назовем его первой стадией коагуляции).

Обнаруженное явление, по-видимому, связано с действием адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, который может быть связан с гидратацией поверхности частиц кристаллитов целлюлозы и адсорбционных слоев эмульгатора на поверхности глобул латекса [15]. Согласно концепции, выдвинутой Б. В. Дерягиным [16—18], при сближении гидрофильных поверхностей и перекрытии связанных с ними граничных слоев жидкой среды возникают силы взаимодействия (структурные силы отталкивания), образующие структурную составляющую расклинивающего давления.

Совпадение начальных участков кривых агрегации «в покое» и при механическом воздействии можно объяснить тем, что на начальной стадии коагуляции контакты между частицами, по-видимому, возникают преимущественно по тем участкам поверхности, где структурный фактор ослаблен. В случае латекса это гидрофобные участки поверхности полимерных глобул, не защищенные адсорбционным слоем эмульгатора [4, 5]. Целлюлоза известна как один из наиболее гидрофильных полимеров благодаря высокой плотности гидроксильных групп в структуре макромолекулярных цепей [19]. Однако и в этом случае есть основания говорить о молекулярной неоднородности поверхности и некоторой «примеси» гидрофобности в ее поверхностные свойства. Об этом свидетельствует наличие значительного вклада неполярной составляющей в ее свободную поверхностную энергию [19]. Так, для высококристаллической целлюлозы Avicel этот вклад составляет 29,1 мДж/м² при общей величине удельной свободной поверхностной энергии 54,5 мДж/м² [20]. Для целлюлозы из высокоочищенного

хлопка эти величины составляют соответственно 27,5 и 68,5 мДж/м² [21]. Авторы работы [22] объясняют гидрофобность и гидрофильность целлюлозы, принимая во внимание ее структурную анизотропию — локализацию гидроксильных групп в экваториальных положениях глюкопиранозных колец, тогда как в аксиальном направлении, где локализуются атомы связей С–Н, они являются гидрофобными.

Таким образом, возникновение прочных контактов между первичными частицами и образование агрегатов, не разрушающихся при механическом воздействии, для обеих исследуемых систем, по-видимому, связано с молекулярной неоднородностью поверхности. Такой механизм начальной стадии процесса предполагает «истинную» коагуляцию, т.е. коагуляцию в первом минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц с характерным для этого случая значением $n=6$ в выражении $c_k \cdot z^n = \text{const}$ [23], что и было получено в работе [13].

При исчерпании гидрофобных участков поверхности дальнейшая агрегация (вторая стадия коагуляции) протекает, по-видимому, по механизму взаимодействия частиц «через прослойки среды», т.е. через остаточные гидратные слои, частично разрушенные за счет дегидратирующего действия введенного электролита-коагулянта. Возникающие при этом контакты должны обладать малой прочностью и способностью к тиксотропно обратимому разрушению при механическом воздействии [23]. Действительно, как показывают данные, приведенные на рис. 1, агрегаты, образующиеся после завершения первой стадии, не только способны разрушаться при механическом воздействии (кривые 2 и 2'), причем до размеров, практически отвечающих точке t_1 , но и самопроизвольно восстанавливаться (кривые 3 и 3') с течением времени. (кривые 3 и 3' получены путем однократного механического воздействия на систему в точке, указанной стрелкой). Это признаки, указывающие на протекание коагуляции в дальнем (вторичном) минимуме потенциальной кривой [23] с сохранением прослойки дисперсионной среды и образованием рыхлых непрочных связанных агрегатов, формирующихся из тех «первичных» частиц, которые образовались в ходе первой стадии.

Как известно [24], скорость коагуляции в общем случае зависит не только от высоты потенциального барьера, препятствующего сближению частиц и их контакту, но и от стерического фактора, характеризующего вероятность благоприятного про-

странственного взаимного расположения частиц при их столкновении. Величина соответствующего стерического коэффициента $P < 1$ входит в выражение для константы скорости медленной коагуляции [24]:

$$K_{\text{м}} = 8\pi DRP \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где D — коэффициент диффузии; R — радиус сферы захвата; ΔE — величина потенциального барьера отталкивания; k — константа Больцмана.

Таким образом, при данной концентрации электролита-коагулянта, определяющей высоту остаточного электростатического потенциального барьера отталкивания ΔE , скорость первой стадии коагуляции должна возрастать при повышении вероятности встречи частиц теми участками поверхности, которые благоприятны для возникновения прочного коагуляционного контакта, т.е. гидрофобными участками. В случае латекса повышение доли гидрофобных участков на поверхности частиц можно легко достигнуть уменьшением плотности адсорбционного слоя ПАВ-эмульгатора. Поэтому для проверки высказанных выше соображений провели кинетические опыты с серией образцов латекса, различающихся по степени адсорбционной насыщенности поверхности частиц. Латекс подвергали длительному (более двух недель) диализу в проточной дистиллированной воде вплоть до практически полного удаления эмульгатора (поверхностное натяжение водной фазы достигло значения (72,9 мН/м), близкого к $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$). Затем введением различных количеств эмульгатора получили образцы, различающиеся по величине адсорбционной насыщенности P_i [25]: 1; 21,5; 42,3; 62; 82,3; 100 %. На рис. 2 представлены кривые кинетики коагуляции полученных образцов в статических условиях и при механическом воздействии перед измерением. Можно видеть, что скорость коагуляции на первой стадии заметно уменьшается при повышении P_i , о чем свидетельствует увеличение длительности этой стадии t_1 (рис. 3, кривая 1). Этот результат согласуется с рассмотренной выше моделью взаимодействия частиц, согласно которой величина стерического коэффициента P (и, следовательно, $K_{\text{м}}$) должна снижаться с увеличением плотности адсорбционного слоя ПАВ на поверхности частиц.

Для сравнительной характеристики скорости роста агрегатов в ходе первой стадии оценивали значение среднего размера агрегатов $R_{h,0}$, достигаемое к моменту времени, равному t_1 для $P_i \approx 1$ %. Величина $R_{h,0}$ также снижается с увеличением плот-

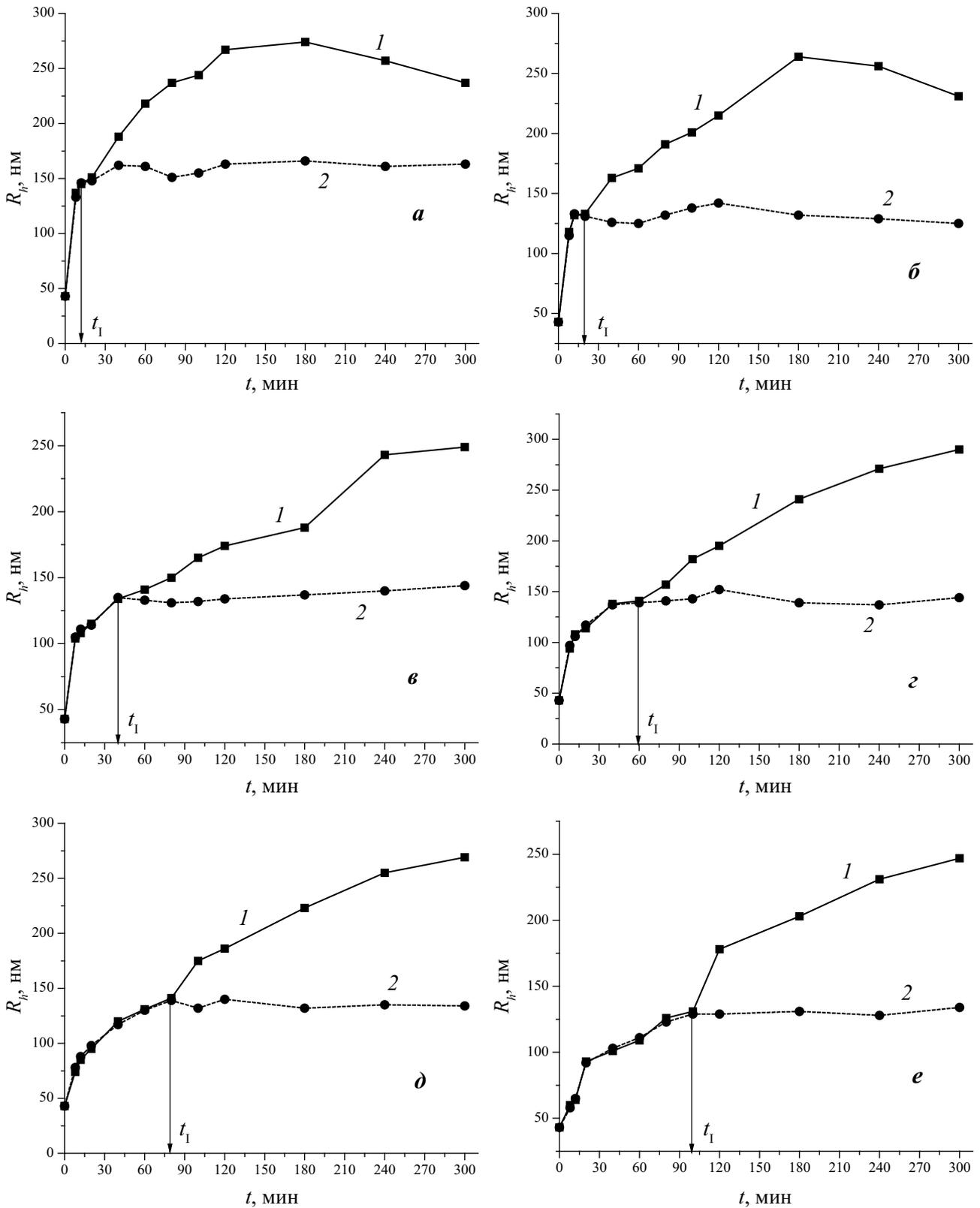


Рис. 2. Кинетика коагуляции латекса СКС-27 АРК электролитом NaCl (140 ммоль/л) методом динамического рассеяния света: 1 — в статических условиях; 2 — при механическом воздействии перед измерением. Степень адсорбционной насыщенности (P_p , %): а — 1,5; б — 21,5; в — 42,3; г — 62; д — 82,3; е — 100

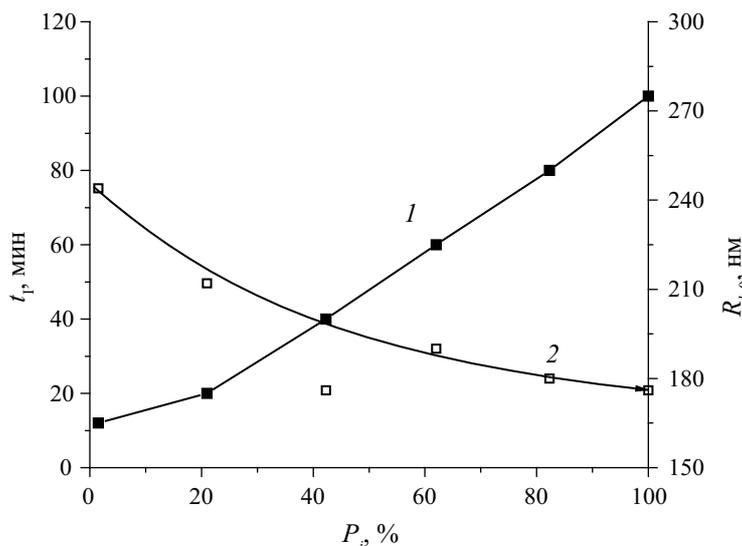


Рис. 3. Зависимость длительности первой стадии коагуляции (1) и гидродинамического радиуса частиц (2) от степени адсорбционной насыщенности P_i латекса СКС-27 АРК

ности адсорбционного слоя ПАВ на поверхности частиц (рис. 3, кривая 2), что, в свою очередь, подтверждает рассматриваемую модель взаимодействия частиц на первой стадии коагуляции.

Следует заметить, что в снижение величины K_m должно вносить свой вклад также увеличение электрического заряда частиц при адсорбции потенциалопределяющих ионов (анионов вводимого ПАВ), что должно повышать электростатическую составляющую потенциального барьера отталкивания. Совокупным действием двух рассматриваемых факторов объясняется также и наблюдающееся при повышении адсорбционной насыщенности снижение размера первичных агрегатов (см. рис. 3, кривая 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического рассеяния света изучено влияние механического воздействия на кинетику роста агрегатов при коагуляции гидрозоля НКЦ и латекса бутадиен-стирольного сополимера под действием электролита (хлорида натрия). В обоих случаях обнаружено наличие двух различных по механизму стадий процесса коагуляции. При проведении опыта в условиях механического воздействия на коагулирующую систему (встряхивании) рост агрегатов, начиная с некоторого момента (t_1) практически прекращается (конец первой стадии). Прекращение механического воздействия приводит к росту агрегатов во времени вплоть до значений, близких к полученным в статических условиях. Длительность первой стадии t_1 возрастает, а средний гидродинамический размер R_h снижается с увели-

чением плотности адсорбционного слоя ПАВ на поверхности частиц латекса. Совокупность приведенных в данной работе и ранее полученных данных позволяет сделать вывод, что на первой стадии коагуляции взаимодействие (слипание) частиц происходит преимущественно по гидрофобным участкам с образованием прочных фазовых контактов, причем этот процесс контролируется электростатическим фактором стабилизации. Дальнейшее протекание процесса коагуляции (вторая стадия), по-видимому, протекает по механизму взаимодействия частиц (первичных агрегатов) на дальних расстояниях через прослойку среды (адсорбционно-гидратные слои, сформировавшиеся на поверхности первичных агрегатов). Такое взаимодействие приводит к образованию механически непрочных вторичных агрегатов, способных к тиксотропно-обратимому разрушению при механическом воздействии. Изложенная картина вполне согласуется с концепцией двухстадийного механизма коагуляции адсорбционно-ненасыщенных латексов, развитой в [4, 5]. Однако она исключает существование некоего «индукционного периода», разделяющего первую и вторую стадии коагуляции. Это различие обусловлено, по-видимому, некорректностью применения нефелометрического метода для исследований в области нерэлеевского рассеяния света крупными агрегатами [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azizi Samir A., Alloin F., Dufresne A. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. P. 612—626.
2. Сергеева М. Н. Агрегативная устойчивость смесей коллоидного кремнезема и синтетического латекса.

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2009.

3. Дерягин Б. В. Теория устойчивости и коагуляции коллоидов и тонких пленок. М. : Наука, 1986.

4. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1967.

5. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1967.

6. Kotov N. A., Podsiadlo P., Choi S., Shim B., Lee J., Cuddihy M. // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P. 2914—2918.

7. Chaseau L., Terech P., Cavaille J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 1872—1875.

8. Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. // *Colloids Surfaces*. 1998. V. A 142. P. 75—82.

9. Santos N., Castanho M. // *Biophysical J*. 1996. V. 71. P. 1641—1646.

10. Клубин В. В., Круглова Л. А., Соколов В. Н. // *Коллоид. Журн.* 1988. Т. 50. № 5. С. 864—872.

11. Левин М. Н., Бартенев И. М., Драпалюк М. В. и др. // Труды XII Международной конф. «Кибернетика и технологии XI века». Воронеж : Изд-во ВГУ, 2009. С. 389—401.

12. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. // *Cellulose*. 2006. V. 13. P. 171—180.

13. Вережников В. Н., Останкова И. В., Левин М. Н., Шестаков А. С., Линева Д. И. // *Конденсиро-*

ванные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. №1. С. 36—41.

14. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Т. 1. М. : ИЛ. 1955. 416 с.

15. Нейман Р. Э. Структурный фактор устойчивости синтетических латексов. В кн. «Вода в дисперсных системах». М. : Химия. 1989. С. 188—199.

16. Дерягин Б. В., Кусаков М. М. // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* 1937. № 5. С. 1119—1122.

17. Дерягин Б. В., Москвитин Н. И., Футран М. В. // Труды третьей Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М. : Изд-во АН СССР. 1958. С. 285—300.

18. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. // *Докл. АН СССР*. 1972. Т. 207. С. 572—574.

19. Gardner D., Oporto G., Mills R., Azizi Samir A. // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2008. V. 22. P. 545—567.

20. Lee S., Luner P. // *Tappi*. 1972. V. 55. P. 116—121.

21. Berg J., Westerlind B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 36. P. 523—534.

22. Yamane C., Aoyagi T., Ago M., Sato C., Okajima K., Takahashi T. // *Polym. J.* 2006. V. 38. P. 819—826.

23. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л. : Химия. 1971. 192 с.

24. Фролов Ю. Г. Коллоидная химия. М. : Химия, 1989.

25. Коллоидная химия синтетических латексов. Учебное пособие / Под. ред. Р. Э. Неймана. Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. 196 с.

Вережников Виктор Николаевич — профессор, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208956; e-mail: vvn@chem.vsu.ru

Левин Марк Николаевич — профессор, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208821; e-mail: levin@lev.vsu.ru

Останкова Ирина Валерьевна — аспирант химического факультета, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Шестаков Александр Станиславович — доцент, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Verezhnikov Viktor N. — professor, Voronezh State University, e-mail: vvn@chem.vsu.ru ; tel.: (4732) 208956

Levin Mark N. — professor, Voronezh State University, e-mail: levin@lev.vsu.ru; tel.: (4732) 208821

Ostankova Irina V. — the post graduate student of chemical faculty, Voronezh State University, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru; tel.: (4732) 208956

Shestakov Alexandr S. — associative professor; Voronezh State University, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru; tel.: (4732) 208956