

УДК 541.182.4/.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Я. СОЛОМЧЕНКО, В. И. ГУСЕВА, Н. Н. СЕРБ-СЕРБИНА,

академик П. А. РЕБИНДЕР

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА СВОЙСТВА КОАГУЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В СУСПЕНЗИЯХ ХЛОРИДА КАЛИЯ

В этой работе изучалось влияние добавок катионактивного поверхностно-активного вещества — цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) на структурообразующие свойства 3% суспензии хлорида калия в его насыщенном растворе в условиях свободного оседания, а также при действии вибрации.

Размер кристалликов KCl составлял $\delta = 2-3 \mu$; удельная поверхность, вычисленная по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), $S_1 = 1,9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что лишь немного превышает значение, вычисленное из размера частиц $S_1' = 6 / \rho \delta = 1,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (плотность кристалликов $\rho = 2 \text{ г/см}^3$).

Измерялись предельные объемы v структурированных осадков, образовавшихся при седиментации, в которых рассчитывалась степень объемного заполнения твердой дисперсной фазой φ в процентах:

$$\varphi = \frac{100m}{\rho v} = \frac{100}{\rho v_1}, \quad v_1 = \frac{v}{m}.$$

Здесь m — масса дисперсной фазы в суспензии KCl, вошедшая в структуру осадка, v_1 — удельный объем этой структуры.

Адсорбция (А) ЦТАБ на кристалликах KCl вычислялась по измерениям поверхностного натяжения растворов ЦТАБ в насыщенном растворе KCl на границе с воздухом до и после адсорбции.

Структурно-механические свойства осадков суспензии в зависимости от концентрации ЦТАБ изучались на приборе с тангенциальным смещением рифленной пластинки в объеме осадка (1) при опускании сосуда с осадком с постоянной достаточно малой скоростью $0,023 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$. Получаемые кривые напряжение P — деформация сдвига ϵ позволяют определить прочность коагуляционной структуры по наибольшему значению $P = P_m$, предельную упругую деформацию ϵ_m и модуль сдвига G_0 .

На рис. 1 представлена зависимость объемного заполнения в осадках от концентрации ЦТАБ (c) после самопроизвольного оседания без вибрации (кривая 3) и в условиях воздействия вибрации с амплитудой $1,5 \text{ мм}$ и с частотой гармонических колебаний 32 гц с помощью вибратора WDR-80 (кривая 2). Максимум между двумя минимумами (кривая 1) при $c = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ мол} \cdot \text{г}^{-1}$ соответствует заполнению поверхности кристалликов KCl первым хемосорбционным монослоем молекул ЦТАБ, т. е. максимальной гидрофобизации (2). Изотерма адсорбции (рис. 1, 1) указывает на образование двух адсорбционных слоев молекул ЦТАБ на кристаллах KCl. Крутой подъем начального участка изотермы, практически совпадающего с осью ординат, свидетельствует о формировании первого хемосорбционного монослоя. Последующий подъем кривой соответствует заполнению второго, обратимо адсорбированного слоя молекул ЦТАБ, гидрофилизующего и обратно ориентированного по сравнению с первым. Горизонтальные участки изотермы соответствуют насыщению первого хемосорбционного и второго обратимо адсорбированного слоев молекул ЦТАБ.

Химическое взаимодействие ЦТАБ и КСl на поверхности кристаллов подтверждено электронографически Р. И. Назаровой* (на электронографе ЭГ при напряжении 60 кВ) методом отражения от шлифа с эталоном. Рентгенограммы, свидетельствующие об объемных изменениях в системе, не обнаруживают новообразований. На электронограммах же поверхностные изменения строения выразились в появлении различий в параметре кри-

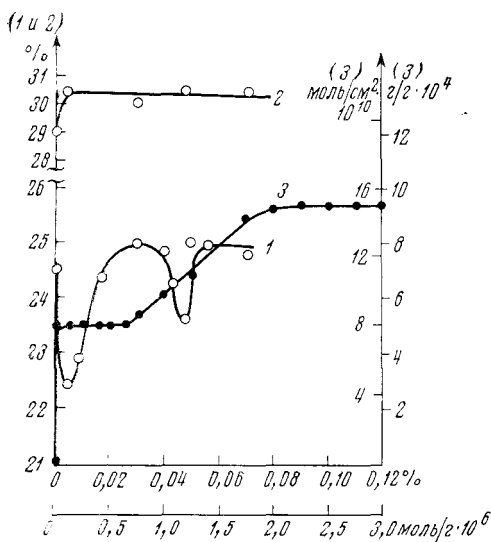


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость объемного заполнения структуры, образованной осадком 3% суспензии КСl в его насыщенном растворе, от концентрации ЦТАБ: 1 — после седиментационного оседания ϕ и 2 — после максимального уплотнения ϕ_m с помощью вибратора WDR-80, 3 — изотерма адсорбции ЦТАБ на кристаллах КСl

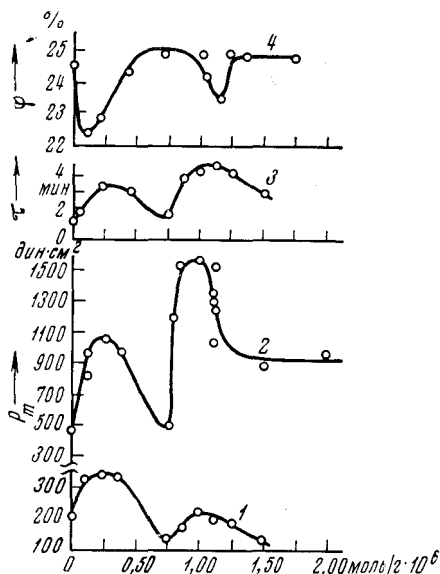


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость от концентрации ЦТАБ: прочности осадка суспензии после седиментационного оседания P (1) и после максимального уплотнения P_m (2); времени максимального уплотнения τ (3) осадка КСl в суспензии; объемного заполнения структуры осадка суспензии после самопроизвольного оседания ϕ (4)

сталлической решетки: $a = 6.377 \text{ \AA}$ для кристаллов КСl после монослойной адсорбции ЦТАБ и $a = 6.286 \text{ \AA}$ для КСl без добавки (3).

При концентрации ЦТАБ $c = c_m$, вызывающей максимальную гидрофобизацию поверхности КСl, образуются наиболее плотные агрегаты из гидрофобных частиц в водной среде (рис. 2б) — максимум на кривой 3 рис. 1. Концентрации ЦТАБ, соответствующие минимумам на кривой $\phi(c)$, обеспечивают лишь частичную мозаичную гидрофобизацию более рыхлых агрегатов. Второй минимум на кривой $\phi(c)$ появляется вследствие развития второго обратимо адсорбированного гидрофилизующего слоя молекул ЦТАБ с обратной ориентацией (образование пластинчатых бимолекулярных мицелл в поверхностном слое).

При вибрационном воздействии, как было показано в работах Н. Б. Урьева (5), дисперсные структуры и агрегаты, образованные вследствие адсорбционного модифицирования поверхности, разрушаются, и под действием собственного веса частицы уплотняются до одинакового наибольшего значения $\phi = \phi_m$. В данных условиях экстремумы на кривой $\phi(c)$ исчезают при действии вибрации (рис. 1, 2).

Зависимость прочности (P_m) коагуляционной структуры, образованной кристалликами КСl и их агрегатами в объеме осадка суспензии, от кон-

* Приносим благодарность Р. И. Назаровой за проведение этого исследования.

центрации добавляемого ЦТАБ (кривые $P(c)$ 1 и 2, рис. 2) выражаются кривыми с двумя максимумами и минимумами при c_m , соответствующей максимальной гидрофобизации и максимуму на кривой 3 $\varphi(c)$ рис. 1 или на кривой 4 рис. 2.

Прочность структуры после седиментационного оседания и предельного тиксотропного упрочнения (кривая 2) определяется произведением числа возникающих контактов между частицами (агрегатами) на 1 см^2 и усредненной прочности каждого контакта.

Как было показано, при c_m , вызывающей максимальную гидрофобизацию, образуются крупные компактные агрегаты (рис. 2б) — минимум на кривой $P_m(c)$. Число контактов между ними будет значительно меньше, чем в случае образования менее крупных агрегатов — максимумы на кривой $P_m(c)$. Вибрационное уплотнение приводит к значительному увеличению числа контактов между агрегатами при практически постоянном и наибольшем объемном заполнении и, как следствие, не только к упрочнению структуры в несколько раз, но и к более ярко выраженным экстремумам на кривой $P_m(c)$.

Таким образом, воздействие вибрации, приводя к наибольшему уплотнению в данных условиях, полностью устраняет экстремумы на кривой $\varphi(c)$, вызванные адсорбционным модифицированием, и вместе с тем резко усиливает соответствующие экстремумы прочности коагуляционной структуры на кривой $P_m(c)$.

На рис. 2 представлена зависимость времени вибрации, необходимого для предельного в данных условиях уплотнения агрегатов в осадке. Эта зависимость (кривая 3) также обнаруживает два максимума, по концентрациям совпадающие с максимумами прочности структуры (кривые 1 и 2). Гидрофобизация поверхности частиц ускоряет их уплотнение. Наличие же мозаичности — гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности частиц, соответствует максимумам кривой времени предельного уплотнения, т. е. замедлению этого процесса.

Приносим благодарность Н. Б. Урьеву за содействие в проведении работы и ряд ценных советов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Я. Вейлс, П. А. Ребиндер, ДАН, 49, 354 (1945). ² В. С. Журина, Л. Е. Кузнецова, Н. Н. Серб-Сербина, Колл. журн., 26, 464 (1964); Н. Я. Соломченко, Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966. ³ Powder Diffraction File ASTM, 1965. ⁴ Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, ДАН, 152, 382 (1963); 164, 1101 (1965); Колл. журн., 26, 126 (1964); А. Б. Таубман, Е. Д. Яхнин, В. А. Воронков, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966; А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, Колл. журн., 26, 356 (1964); С. Н. Толстая, В. Н. Бородин, А. Б. Таубман, Колл. журн., 27, 446 (1965). ⁵ Н. Б. Урьев, ДАН, 200, № 1 (1971); Н. Б. Урьев, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, ДАН, 184, 665 (1969); 182, 1144 (1968).