УДК 544.77
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368

М.Г. Щербань[1], М.Х. Сосна[2], О.Ш. Гоголишвили[1], Б.М. Аникушин[2], Е.В. Корнилицина[1]
[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия

ДИНАМИЧЕСКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИИ

В статье приводятся результаты исследования агрегативной устойчивости высококонцентрированных дисперсных систем, стабилизированных ПАВ в зависимости от времени, разбавления и присутствия электролита-коагулятора.

Ключевые слова: высококонцентрированная дисперсия; агрегативная устойчивость, концентрация дисперсной фазы; флокуляция.

M.G. Shcherban[1], M.H. Sosna[2], O.Sh. Gogolishvili[1], B.M. Anikushin[2],E.V. Kornilicina[1]
[1]Perm State University, Perm, Russia
[2]**,** Gubkin Russian state university of oil and gas, Moscow, Russia

DYNAMIC AGGREGATIVE STABILITY OF HIGHLY CONCENTRATED DISPERSION

The article presents the results of the investigation of the aggregative stability of highly concentrated disperse systems stabilized by surfactants, depending on the time, dilution and presence of the electrolyte-coagulant

Keywords: highly concentrated dispersion; aggregative stability, concentration of dispersed phase; flocculation

© Щербань М.Г., Сосна М.Х., Гоголишвили О.Ш., Аникушин Б.М., Корнилицина Е.В., 2018

Введение

Развитие современной химической технологии предполагает широкое применение высококонцентрированных дисперсных систем, особенно в тех областях, которые связаны с применением гетерогенных химико-технологических процессов. Их скорость определяется величиной активной межфазной поверхности, а, следовательно, степенью дисперсности и концентрацией дисперсной фазы. От этих же факторов зависят прочность и долговечность материалов, образующихся в результате процессов спекания исходных дисперсий [1]. Широкое и разнообразное применение высококонцентрированных систем, содержащих твердую фазу, обусловливает необходимость всестороннего изучения их свойств, особое место среди которых занимают кинетическая и агрегативная устойчивость.

Методы исследования

Измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц концентрированной и разбавленной дисперсий ПТФЭ производили на приборе Delso Nano C Particle Analyzer фирмы Beckman Coulter.

Кинетику коагуляции изучали фотометрически на спектрофотометре КФК–3КМ при длине волны 440 нм. Мутность системы рассчитывали по уравнению

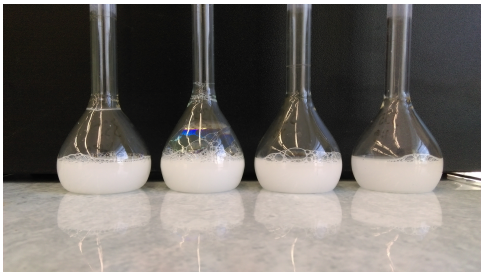
$$\tau = \frac{2{,}303 \cdot D}{l},$$

где τ – мутность, D – оптическая плотность системы, l – толщина кюветы.

Результаты и обсуждение

Нами было изучено влияние времени жизни, разбавления и присутствие электролита-коагулятора на стабильность высококонцентрированных дисперсий ПТФЭ, предварительно стабилизированных неионным ПАВом. Исходные образцы высококонцентрированной дисперсии ПТФЭ с содержанием дисперсной фазы 60 % мас. разбавляли водой в объемных соотношениях концентрированный образец:вода 3:2, 1:1, 1:3 и 1:9 и выдерживали в течение 15 сут. На рис. 1 приведены фотографии образцов в начальный и конечный моменты проведения эксперимента.

а



б

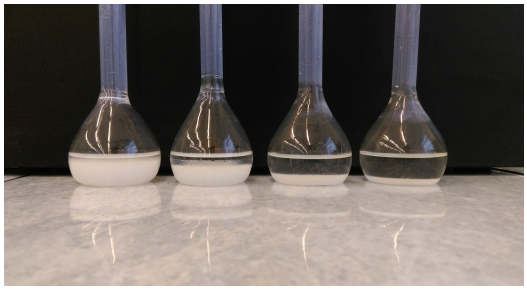


Рис. 1. Внешний вид образцов стабилизированной дисперсии ПТФЭ, разбавленной в соотношениях (слева направо): 1:0,5, 1:1, 1:3, 1:9 при времени жизни а –1ч, б – 15 сут.

Из него следует, что разбавление дисперсии вызывает ее дестабилизацию и приводит к расслаиванию, которое в случае разбавления в соотношениях 1:3 и 1:9 визуально фиксировалось уже через сут., через 7 сут. становилось заметным в случае разбавления 1:1, и через 15 суток в системе, разбавленной в соотношении 3:2. Исходная концентрированная система сохраняла свою седиментационную устойчивость в течение полугода и более.

Следует упомянуть, что критерием коллоидной дисперсности является способность частиц совершать в соответствующей дисперсионной среде броуновское движение. Однако в случае концентрированных дисперсных систем участие дисперсных частиц в броуновском движении перестает быть решающим фактором. Кинетическая устойчивость, т.е. отсутствие седиментации частиц дисперсной фазы, обеспечивается за счет фиксированного положения частиц в пространственной структурной сетке, либо в результате возникновения коагуляционных контактов между ними. Частицы располагаются на расстояниях ближнего либо дальнего порогов коагуляции, что соответствует расстояниям порядка 10^{-9}–10^{-7} м. Если в структурообразовании принимает участие ПАВ, то в случае гидрофобной дисперсной фазы неполярная группа молекулы ПАВ адсорбируется гидрофобной поверхностью твердой фазы, а полярная часть обращена в водную. Адсорбируясь, ПАВ раздвигают частицы дисперсной фазы по крайней мере на расстояние двух мономолекулярных слоев, одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки макромозаичной поверхности частиц. Сила и энергия связи коагуляционных контактов при этом значительно падают, в результате система сохраняет свою кинетическую и агрегативную устойчивость [2].

В случае увеличения доли дисперсионной среды при разбавлении следует ожидать увеличения дисперсности системы, что может быть вызвано диффузией молекул растворителя в объем флокул, существующих в концентрированных системах, в которых частицы дисперсной фазы расположены относительно друг друга в положении дальнего коагуляционного контакта и разделены перекрывающимися адсорбционными слоями стабилизатора. Это становится возможным, так как внешняя часть адсорбционного слоя на индивидуальных частицах образована полярными группами молекул ПАВ, закрепленных неполярной частью на низкоэнергетической поверхности твердой фазы.

Данное предположение подтверждается результатами, приведенными на рис. 2:

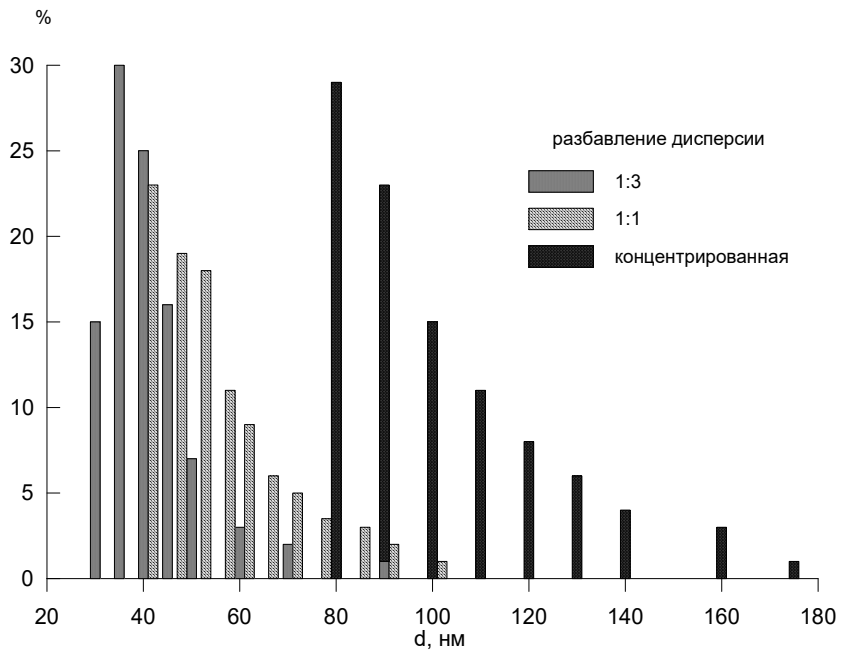


Рис. 2. Влияние разбавления на размеры частиц дисперсии ПТФЭ.

Время жизни концентрированной дисперсии – 7 сут.

по мере разбавления исходного образца наблюдается тенденция к уменьшению размеров частиц из-за разрушающего действия молекул растворителя по отношению к флокулам дисперсной фазы.

Напротив, в исходных образцах концентрированных дисперсий с течением времени происходит рост флокул. Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлено распределение частиц по размерам для исходного образца: в течение 6 месяцев средний размер увеличивается практически в два раза.

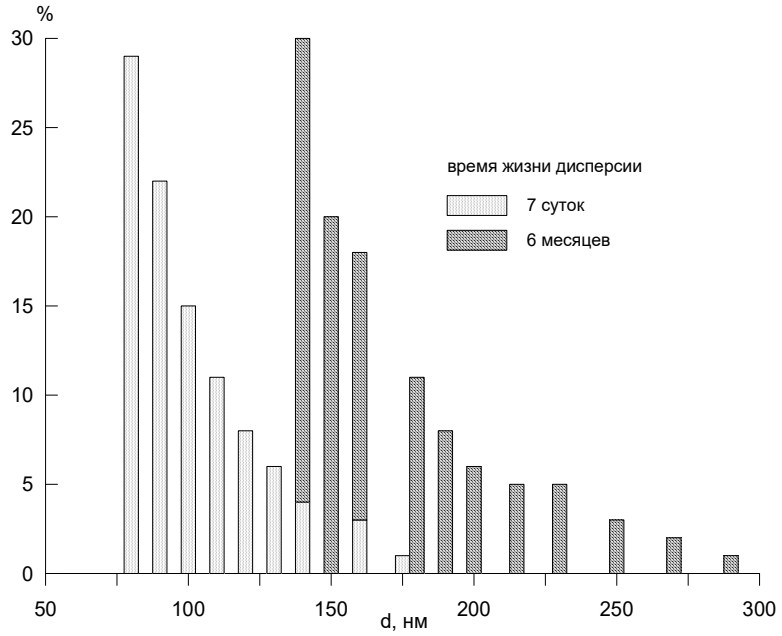


Рис. 3. Изменение размеров частиц концентрированной дисперсии в процессе старения

Образующиеся в процессе старения дисперсии флокуляционные структуры не являются достаточно прочными, так как разрушаются при увеличении объемного соотношения вода : концентрированная дисперсия аналогично свежеприготовленной (рис. 4).

Увеличение соотношения дисперсионная среда – дисперсная фаза снижает кинетическую устойчивость исследуемых образцов. Это связано с разрушением адсорбционно-сольватного слоя молекул ПАВ на поверхности частицы. Адсорбция молекул ПАВ на ПТФЭ носит физический характер и, согласно литературным данным, достаточно легко обратима [3]. Увеличение объемной доли дисперсионной среды приводит к десорбции ПАВ в объем раствора и его удалению с поверхности ПТФЭ, в результате чего система теряет свою кинетическую и седиментационную устойчивость.

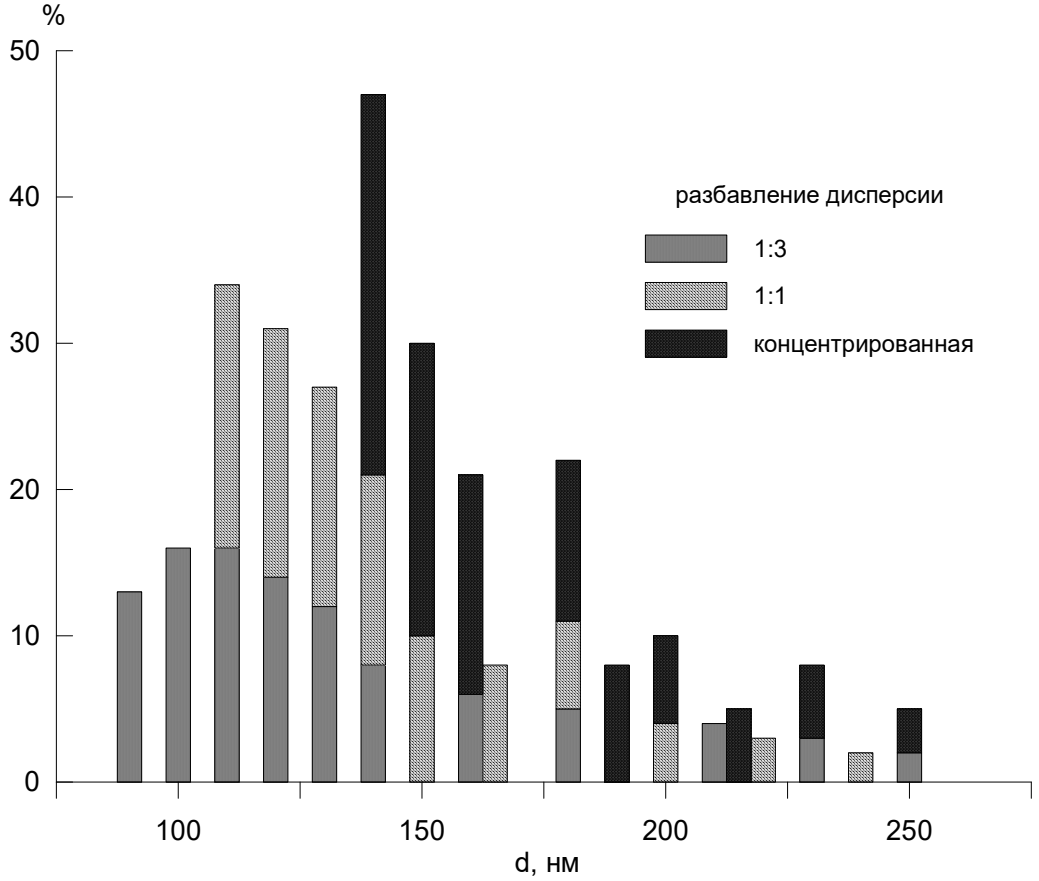


Рис. 4. Влияние разбавления на размеры частиц дисперсии ПТФЭ.
Время жизни концентрированной дисперсии – 6 месяцев

Значения электрокинетических потенциалов, которые по модулю уменьшаются как в процессе старения, так и по мере разбавления исходного образца водой (табл. 1), также свидетельствуют о потере устойчивости [4].

Таблица 1

Значения электрокинетического потенциала концентрированных и разбавленных дисперсий

Время жизни дисперсии	Значения электрокинетического потенциала (мВ) при объёмных соотношениях концентрированный образец: вода			
	1:0	1:1	1:3	1:9
7 суток	-32,3	-28,6	-15,6	-14,8
6 месяцев	-30,7	-23,2	-18,5	-11,4

Агрегацию частиц, сопровождающую процесс старения дисперсии, изучали оптическим методом. Так как концентрированные образцы были стабильны в течение достаточно длительного времени, процесс агрегации стимулировали введением ионов Al^{3+}, обладающих высокой коагулирующей способностью, и зарядом, противоположным по отношению к частицам ПТФЭ. Оптическую плотность фиксировали в течение часа.

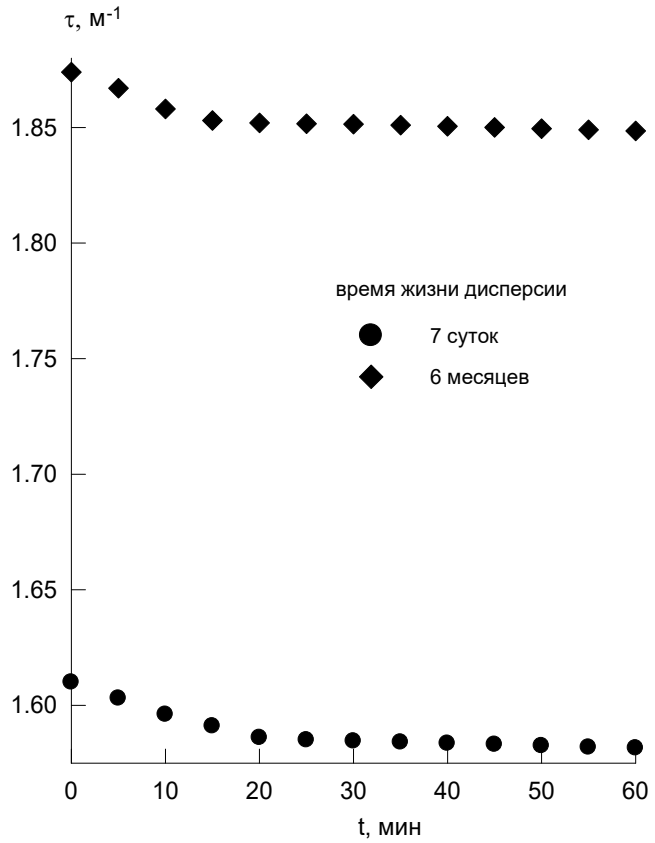


Рис. 5. Изменение мутности дисперсии ПТФЭ в процессе электролитной коагуляции

Исследуемые системы в значительной степени полидисперсны, и процесс агрегации мог быть инициирован как частицами больших, так и частицами малых размеров.

Полученные нами убывающие зависимости мутности от времени (рис. 5), согласно литературным данным, наблюдаются в первом случае, и, напротив, если бы коагуляция инициировалась частицами малых размеров, экспериментально фиксировался бы рост мутности во времени [5].

Наличие двух линейных участков в координатах $\frac{D_0}{D - D_\infty} = f(t)$ (здесь D_0, D_∞, D – оптические плотности в момент времени t=0, $t=\infty$ и t) (рис. 6) позволяет говорить о том, что, независимо от времени жизни дисперсии, коагуляция протекает в два этапа, при этом частицы коагулята имеют линейную форму. При этом, согласно результатам табл. 2, созревшая дисперсия коагулирует значительно быстрее, чем свежеприготовленная.

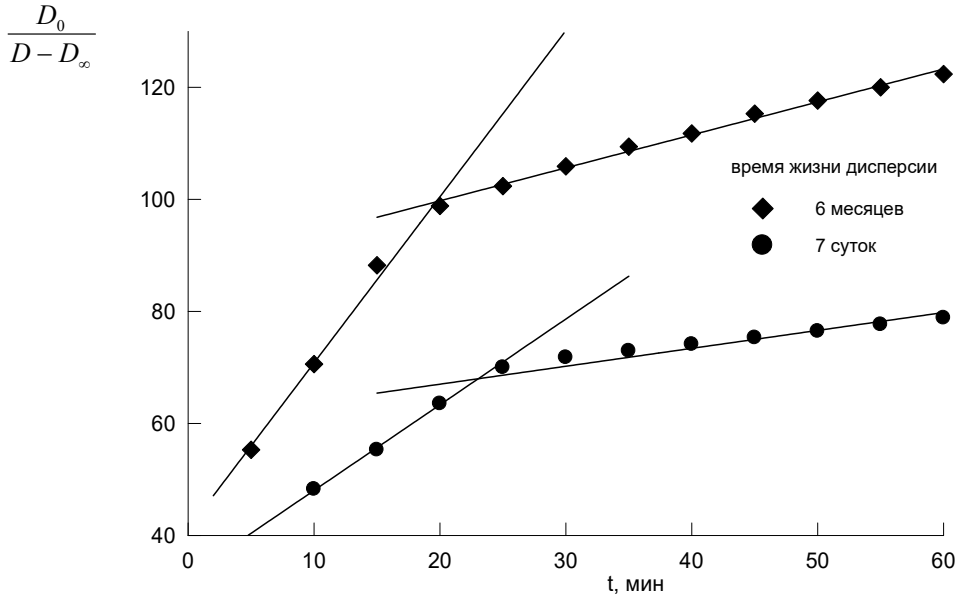


Рис. 6. Анализ результатов кинетики электролитной коагуляции

Таблица 2

Скорость коагуляции образцов дисперсии с разным временем жизни

Угловой коэффициент (мин$^{-1}$) кинетических кривых коагуляции образцов дисперсий с временем жизни			
7 суток		6 месяцев	
Участок 1	Участок 2	Участок 1	Участок 2
1,53	0,32	2,97	0,59

Это объясняется большим количеством флокул, образовавшихся в процессе созревания дисперсии.

Заключение

Проведенные эксперименты подтверждают, что как кинетическая, так и агрегативная устойчивость в случае концентрированной дисперсии определяются поддержанием концентрационной однородности распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды.

Нарушение этой однородности посредством разбавления приводит к росту степени дисперсности образцов вследствие разрушения флокул за счет диффузии растворителя и сопровождается десорбцией стабилизатора с поверхности частиц. Последнее приводит к снижению седиментационной устойчивости.

В процессе созревания частицы укрупняются, однако образующиеся контакты не являются достаточно прочными. Электролитная коагуляция протекает в два этапа, при этом созревшая дисперсия коагулирует значительно быстрее по сравнению со свежеприготовленными образцами.

Библиографический список

1. *Клюжин Е.С.* Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение. дис. докт. хим. наук. Москва, 2015. 243 с
2. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
3. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2011. 565 с.
4. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. учебник. 2-е изд., испр. СПб.: Изд. «Лань», 2015. 672 с.
5. Коновалов В.К. Основы новой физики и картины мироздания. URL: http://www.vixri.ru (дата обращения: 11.08.2018).

References

1. Klyuzhin E.S. (2015), *Poliakrilovye dispersii dlya adgezivnyh i plyonkoobrazuyushchih kompozicij, poluchenie, svojstva i primenenie* [Polyacrylic dispersions for adhesive and film-forming compositions, production, properties and application] – Diss. na soiskanie uch. st. doktora him. nauk. – Moskow (In Russ.).
2. Ur'ev N.B. (1980), *Vysokokoncentrirovannye dispersnye sistemy* [Highly concentrated disperse systems] –Khimiya, Moskow (In Russ.).
3. Roldugin V.I. (2011), *Fizikohimiya poverhnosti* [Physical chemistry of surfaces] - Intellect, Dolgoprudny (In Russ.)
4. Volkov V.A. (2015), *Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]— Izdatel'stvo Lan', . Sankt-Peterburg (In Russ.).
5. Konovalov V.K (2010). *Osnovy novoj fiziki i kartiny mirozdaniya* [Fundamentals of new physics and pictures of universe]. [Elektronnyj resurs]. URL: http://www.vixri.ru, (In Russ.).

Об авторах

Щербань Марина Григорьевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ma-sher74@mail.ru

Сосна Михаил Хаймович,
д.т.н., профессор кафедры газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
член научного совета РАН по газохимии,
член диссертационного совета Д 212.200.04 при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
19991, г.Москва, Ленинский проспект, д.65
dr.michael.sosna@gmail.ru

Гоголишвили Отар Шотаевич,
магистр, выпускник кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Аникушин Борис Михайлович,
аспирант, инженер кафедры физической и коллоидной химии, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.65
anikushin.b@gmail.com

Корнилицина Елена Витальевна,
студент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Shcherban' Marina Grigor'evna,
candidate of chemistry,associate professor of the Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
ma-sher74@mail.ru

Sosna Mikhail Haimovich,
Doctor of technical science, Professor of the Department of Gas Chemistry, Gubkin Russian state university of oil and gas , member of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Gas Chemistry , member of the Dissertation Council D 212.200.04, Gubkin University
65, Leninsky prospect, Moscow, Russia, 119991.
dr.michael.sosna@gmail.ru

Gogolishvili Otar Shotaevich,
Master, graduate of Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Anikushin Boris Mikhaylovich, engineer of the department of Physical and Colloid Chemistry, Gubkin University
65, Leninsky prospect, Moscow, Russia, 119991.
anikushin.b@gmail.com

Kornilicina Elena Vital'evna,
student, department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Щербань М.Г., Сосна М.Х., Гоголишвили О.Ш., Аникушин Б.М., Корнилицина Е.В. Динамическая агрегативная устойчивость высококонцентрированной дисперсии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 360–368. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368.

Shcherban M.G., Sosna M.H., Gogolishvili O.Sh., Anikushin B.M., Kornilicina E.V. *Dinamicheskaya agregativnaya ustoychivost' vysokokontsentrirovannoy dispersii* [Dynamic aggregative stability of highly concentrated dispersion] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» –Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 360–368 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368