

ФАКТОРЫ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОЗОЛЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2010 В. Н. Вережников, И. В. Останкова, М. Н. Левин, А. С. Шестаков, Д. И. Линева

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 10.11.2009 г.

Аннотация. Методами нефелометрии и динамического светорассеяния изучена кинетика коагуляции хлоридами натрия, кальция, лантана коллоидной дисперсии нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), полученной кислотным гидролизом товарного образца микрокристаллической целлюлозы. Показано, что начальный этап коагуляции контролируется силами электростатического отталкивания и может быть описан в рамках теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). В ходе последующего течения процесса образуются непрочные агрегаты, разрушающиеся при механическом воздействии на коагулирующую дисперсию. Предполагается, что это связано с действием адсорбционно-сольватного фактора устойчивости (гидратацией поверхности кристаллитов целлюлозы) и образованием непрочных коагуляционных контактов по механизму взаимодействия частиц через прослойку среды.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, кинетика коагуляции, динамическое светорассеяние, устойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный интерес к процессам модифицирования свойств полимерных материалов препаратами наноразмерной целлюлозы, в частности, в виде водных дисперсий (гидрозолей) нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [1—4]. Такие гидрозоли, получаемые обычно путем кислотного гидролиза микрокристаллической целлюлозы или других исходных материалов [5—7], содержат в качестве дисперсной фазы кристаллиты игольчатой (стержнеобразной) формы (обозначаемые в англоязычной литературе термином «whiskers»). Эти кристаллиты в зависимости от происхождения (природы исходного материала, метода и условия получения) имеют размеры $\approx 2 \dots 50$ нм в диаметре и длину до нескольких мкм [5]. Водные дисперсии НКЦ перспективны для получения композитов на основе водорастворимых полимеров [1] или нерастворимых в воде (гидрофобных) полимеров в коллоидно-дисперсном состоянии (латексов). 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.

Имеющиеся данные [2, 5, 8—10] указывают на возможность существенного повышения прочностных и других показателей получаемых композитных пленок и перспективность данного направления модифицирования полимерных материалов. Развитие этого направления требует обстоятельного систематического изучения коллоидно-химических свойств водных дисперсий НКЦ как коллоидных систем. Это должно включать, помимо исследования дисперсных и структурных характеристик дисперсий НКЦ, также выяснение факторов агрегативной устойчивости этих систем (при характерном для них отсутствии специально вводимого стабилизатора), влияние электролитов на агрегативную устойчивость гидрозолей с учетом химической природы частиц и их электроповерхностных свойств. Необходимо также обратить внимание на возможность гетерокоагуляционных явлений в условиях получения композитов, когда в процессе удаления дисперсионной среды происходит постепенное повышение концентрации содержащихся в ней электролитов (всегда присутствующих в латексе) и усиление роли коллективного взаимодействия частиц.

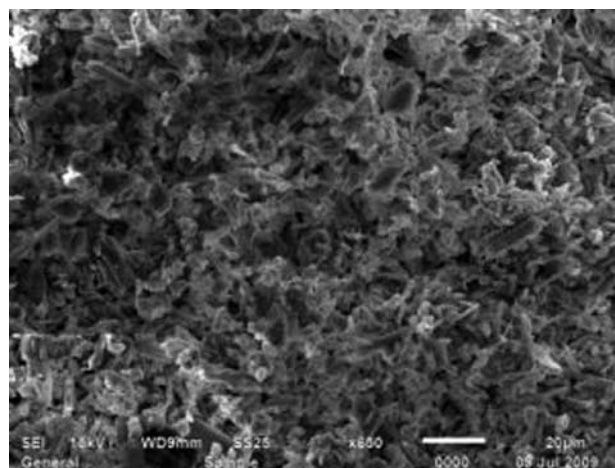
Следует отметить, что до настоящего времени подобные вопросы в приложении к водным дис-

персиям НКЦ практически не рассматривались. В отдельных работах [11] указывается на ионно-электростатическую природу сил, обеспечивающих агрегативную устойчивость таких систем. Электрический заряд (отрицательный) на поверхности кристаллитов обусловлен этерификацией гидроксилсодержащей поверхности частиц при кислотной обработке в процессе получения НКЦ и возможной адсорбцией анионов из водной фазы. Между тем в таких системах можно ожидать также и действия между частицами сил отталкивания адсорбционно-сольватной природы, учитывая гидрофильный характер межфазной поверхности и возможность гидратационного взаимодействия ее с молекулами дисперсионной среды. Наличие вклада адсорбционно-гидратного фактора в агрегативную устойчивость коллоидных дисперсий гидрофобных полимеров (латексов) ранее выявлено и обосновано при анализе результатов изучения кинетики коагуляции латексов, стабилизированных ионогенными ПАВ (а также измерениями количества сольватно-связанной дисперсионной среды на поверхности частиц [12]).

В данной работе нефелометрическим методом и методом динамического рассеяния света (ДРС) изучена кинетика коагуляции гидрозоля НКЦ электролитами с различной валентностью коагулирующего иона (катиона) с целью получения информации для суждения о природе факторов агрегативной устойчивости и их относительной роли в процессе коагуляции.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

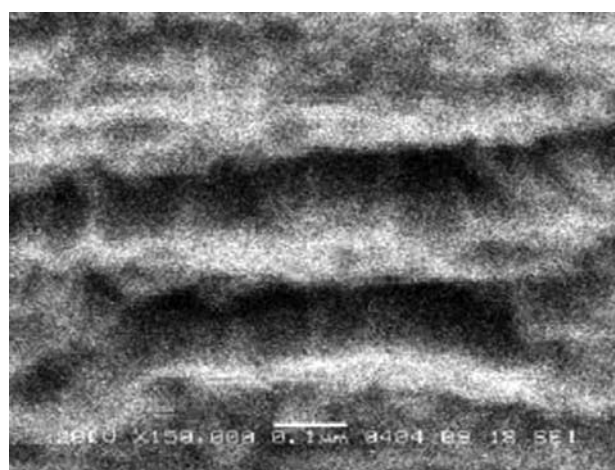
В работе использовали образцы водной дисперсии НКЦ, полученные в работе [13] по методике, описанной в [14], из исходной коммерческой микрокристаллической целлюлозы (древесная МКЦ марки Avicell) путем ее жесткого селективного кислотного гидролиза (в 65 %-ной серной кислоте) с последующим отделением избытка кислоты 5-кратным центрифугированием (10 мин при 12000 об/мин) и длительным диализом проточной дистиллированной водой. Диспергирование частиц в водной суспензии проводилось воздействием ультразвука. Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей НКЦ определяли методом сухого остатка, величину pH — с помощью прибора марки pH — 150 М. По данным работы [13] 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



a



б



в

Рис. 1. Изображение в СЭМ волокон исходной МКЦ (*a*) и вид скола целлюлозной пленки, полученной высушиванием НКЦ — в торцевом (*б*) и боковом (*в*) направлениях. Светлые пятна — торцы «стержней» НКЦ (*б*); видны чередующиеся слои упорядоченных наночастиц (кристаллитов) (*в*)

по типу смектического жидкого кристалла. На рис. 1 представлены изображение волокон исходной МКЦ (а) и вид бокового скола целлюлозной пленки, полученной высушиванием НКЦ (б, в) (сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6380LV JEOL, Япония). На рис. 1б, в видны чередующиеся слои упорядоченных наночастиц (кристаллитов), светлые пятна — торцы «стержней» НКЦ.

В опытах по коагуляции гидрозоля НКЦ в качестве электролитов-коагулянтов использовали хлориды натрия, кальция и лантана (х.ч.). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Измерения мутности проводили с помощью нефелометра марки НФМ, который калибровали с помощью стандартной призмы мутности, прилагаемой к прибору. Эксперименты с использованием метода ДСР производили с помощью с помощью прибора Photocor Complex.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования кинетики коагуляции гидрозоля НКЦ использовали нефелометрическую методику, применявшуюся ранее при изучении кинетики коагуляции разбавленных синтетических латексов [15]. В мерную колбу (25 мл) вносили рассчитанный объем электролита-коагулянта, добавляли воды до метки, после чего вводили 0,5 мл гидрозоля НКЦ, предварительно разбавленного с таким расчетом, чтобы получить требуемую конечную концентрацию ($6 \cdot 10^{-2}$ или $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл). За ходом коагуляции во времени наблюдали, периодически измеряя во времени мутность τ коагулирующей системы с помощью нефелометра.

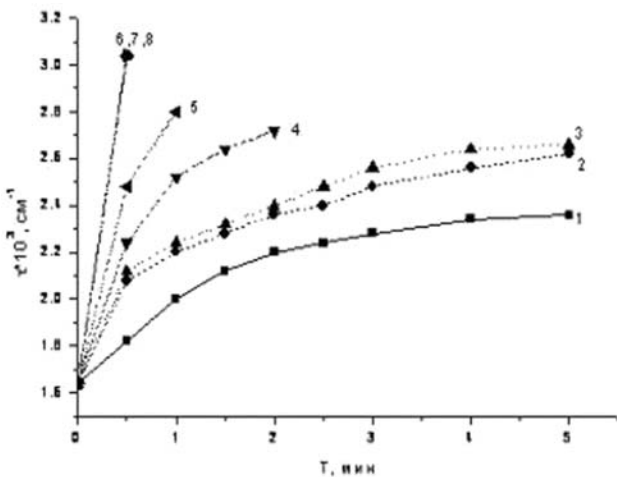


Рис. 2. Нефелометрические кривые кинетики коагуляции гидрозоля НКЦ электролитом NaCl (ммоль/л): 1 — 40; 2 — 60; 3 — 100; 4 — 140; 5 — 180; 6 — 200; 7 — 240; 8 — 300

На рис. 2 представлено типичное семейство нефелометрических кривых кинетики коагуляции при различных значениях концентрации электролита (NaCl). Можно видеть, что гидрозоль НКЦ весьма чувствителен к действию электролита: агрегация частиц происходит уже при весьма малых концентрациях, как это характерно для ионно-стабилизированных золей. При этом мутность резко возрастает в начале процесса (в первые несколько минут), а затем рост мутности затормаживается. Начальная скорость коагуляции (судя по наклону начального участка кривых τ - t) возрастает с увеличением $c_{эл}$, достигая наибольшего и постоянного значения при некоторой критической концентрации c_k , которая отвечает переходу от режима «медленной» к «быстрой» (диффузионной) коагуляции. Константа скорости агрегации k может быть оценена из данных по изменению мутности во времени. В рэлеевской области светорассеяния (где зависимость τ - t линейна) изменение мутности на начальной стадии процесса удовлетворяет уравнению [12]:

$$\tau_t = AN_0V_0^2(1 + 2kN_0t)$$

или

$$\tau_t = \tau_0 + \text{const}kt = \tau_0 + k^*t, \quad (1)$$

где A — оптическая константа, N_0 — начальное число частиц, V_0 — объем частицы, величина $\tau_0 = AN_0V_0^2$ — начальная мутность золя, а $k^* = 2kAN_0^2V_0^2$ — некая эффективная величина, пропорциональная истинной константе скорости коагуляции. В соответствии с уравнением (1), величину k^* определяли как наклон начального линейного участка кривых τ - t :

$$k^* = \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Из отношения констант быстрой ($k_б$) и медленной ($k_м$) коагуляции рассчитывали коэффициент устойчивости золя W (фактор замедления коагуляции):

$$W = \frac{k_б}{k_м} = \frac{k_б^*}{k_м^*}$$

Как известно [16], фактор замедления снижается с увеличением концентрации коагулирующего электролита (c_i) по мере снижения потенциального барьера отталкивания в соответствии с уравнением, которое в обобщенном виде может быть представлено следующим образом:

$$\lg W = \text{const} - K \lg c_i, \quad (2)$$

где K — константа, включающая в себя ряд параметров системы (диэлектрическую проницаемость

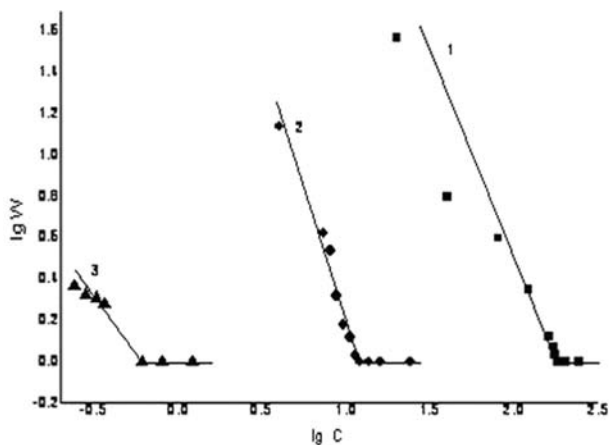


Рис. 3. Зависимость коэффициента замедления W от концентрации электролита при коагуляции НКЦ: 1 — NaCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — LaCl_3

среды, температуру, поверхностный потенциал частиц и др.). Рассчитанная по данным рис. 2 зависимость W от c_i в двойных логарифмических координатах в соответствии с уравнением (2) представлена на рис. 3. Излом на этой кривой, отвечающий полному снятию электростатического потенциального барьера, дает значение порога быстрой коагуляции c_k (ПБК). Аналогичные данные получены при коагуляции солями CaCl_2 и LaCl_3 (см. рис. 1, кривые 2, 3). Для ионов Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} значения c_k составляют 170, 12 и 0,44 ммоль/л соответственно. Как и следовало ожидать, найденные величины ПБК очень резко снижаются с увеличением заряда иона (z) в соответствии с известным эмпирическим правилом Шульце-Гарди. Одним из следствий теории ДЛФО является обоснование этого эмпирического правила (для случая концентрационной коагуляции) в виде зависимости:

$$c_k \cdot z^n = \text{const.} \quad (3)$$

Для полученных значений порогов быстрой коагуляции гидрозоля НКЦ ионами различной валентности зависимость $\lg c_k$ — $\lg z$ удовлетворительно выражается прямой линией (рис. 4), по наклону которой найдено значение n , равное 5,5. Полученное значение n близко к теоретическому $n = 6$ [16]. Это показывает, что начальный этап коагуляции водных дисперсий НКЦ контролируется электростатическими силами отталкивания и может быть описан в рамках теории ДЛФО. Кроме того можно заключить, что на этом этапе коагуляции происходит в ближнем минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц, т.к. для процессов взаимной фиксации частиц на дальнем расстоянии (во вторичном минимуме) при сохра-

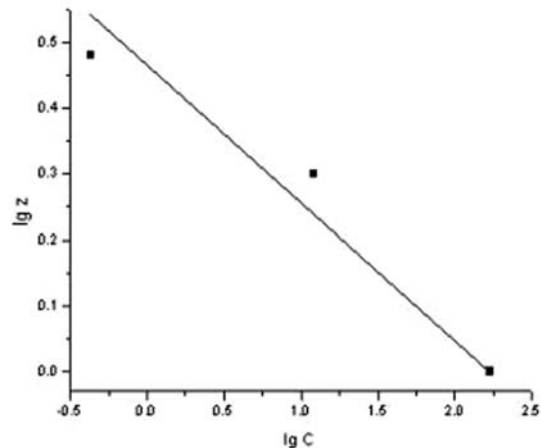


Рис. 4. Зависимость пороговой концентрации электролитов (ПБК) от заряда коагулирующего иона

нении между ними ионно-электростатического барьера отталкивания и прослойки дисперсионной среды, как известно [17], характерно существенно меньшее значение n (2,5...3,5).

Однако приведенные данные относятся лишь к начальному этапу коагуляции (первые несколько минут), не затрагивают всего процесса в целом и оставляют открытым вопрос о закономерностях его дальнейшего развития. Между тем их исследование представляет интерес для углубления представлений о природе факторов агрегативной устойчивости и механизме коагуляции гидрозолей НКЦ. В связи с этим поставлены эксперименты по кинетике коагуляции в широком интервале времени (до нескольких часов). При этом использование нефелометрического метода становится нецелесообразным и может привести к ложным выводам в связи с изменением характера рассеяния света при образовании крупных агрегатов, когда рассеяние уже не носит релеевского характера [18]. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали метод ДРС, который дает возможность определять в широких пределах эффективный гидродинамический радиус частиц (R_h) и регистрировать его изменение в процессе коагуляции.

На рис. 5 представлена типичная кривая зависимости эффективного гидродинамического радиуса агрегатов от времени при коагуляции дисперсии НКЦ под действием электролита (CaCl_2 , $c_i = 6$ ммоль/л < ПБК). Кривая 1 показывает монотонное возрастание R_h , постепенно затухающее во времени по мере снижения численной концентрации дисперсии в ходе коагуляции. Совершенно нетривиальный результат дает проведение опыта

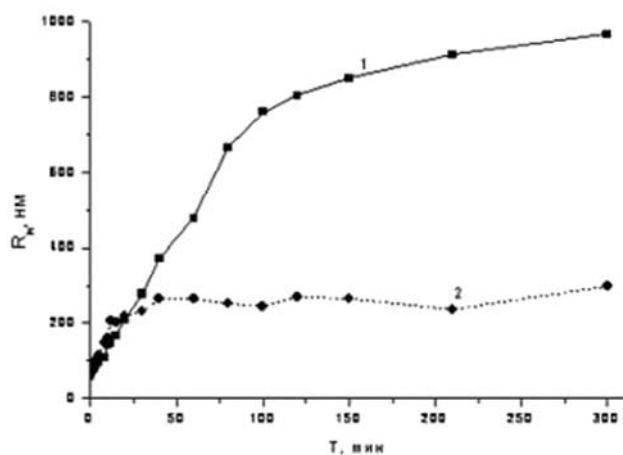


Рис. 5. Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц НКЦ от времени при коагуляции электролитом CaCl_2 (5 ммоль/л): 1 — в статических условиях; 2 — при механическом воздействии перед измерениями

в идентичных условиях, но при механическом воздействии на реагирующую систему. Последнее достигалось путем интенсивного встряхивания образцов в течение 1 мин перед измерением (см. рис. 5, кривая 2). Можно видеть, что начальные участки кривых 1 и 2 практически совпадают (в течение первых 15—20 мин.), а затем рост агрегатов в опыте 2 практически прекращается. Если в «статических» условиях размер агрегатов возрастает за 5 часов более чем в 20 раз (до ~1000 нм), то при механическом воздействии измеряемое значение R_h достигает значения лишь ~250—300 нм за время менее 1 часа и далее практически не меняется в течение длительного времени.

Обнаруженное явление, по-видимому, связано с действием адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, который может быть связан с гидратацией поверхности кристаллитов целлюлозы. Согласно концепции, выдвинутой Б. В. Дерягиным [19—21], при сближении гидрофильных поверхностей и перекрытии связанных с ними граничных слоев жидкой среды (гидратных оболочек) возникают силы взаимодействия (структурные силы отталкивания), образующие структурную с оставляющую расклинивающего давления. Структурные силы отталкивания вносят существенный вклад в энергию взаимодействия поверхностей или коллоидных частиц [22].

В рассматриваемом случае совпадение начальных участков кривых агрегации «в покое» и при механическом воздействии можно объяснить тем, что на начальной стадии коагуляции контакты между кристаллитами возникают преимущественно

но по тем участкам, где структурный фактор ослаблен (ребра, изломы, вершины и т.д.), что приводит к возникновению прочных фазовых контактов и агрегатов, не разрушающихся при механическом воздействии. Это отвечает коагуляции в первом минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц с характерным для этого случая значением $n \approx 6$ в выражении (3), как это было показано выше. При исчерпании таких «дефектных» участков дальнейшая агрегация 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 обратимо тиксотропно разрушаться при механическом воздействии, что и наблюдается при встряхивании образцов. Подобное явление механической непрочности коагуляционных контактов через прослойку среды наблюдалось ранее в работе [23] при коагуляции бутадиен-стирольного латекса.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о совокупном действии ионно-электростатического и адсорбционно-сольватного факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость водных дисперсий нанокристаллической целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gardner D. J., Aporto G. S., Mills R. et al. // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2008. V. 22. P. 545—567.
2. Cavaille' J. Y., Favier V., Chanza H. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 6365—6367.
3. Gindl W., Keckes J. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 10221—10225.
4. Oksman K., Petersson L. // *Composites Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2187—2196.
5. Dufresne A. // *J. Nanosci. Technol.* 2006. V. 6. P. 322—330.
6. Shazeau L., Terech P., Cavaille' J.Y. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 1872—1875.
7. Gray D. G., Beck-Candanedo S., Roman M. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 1048—1054.
8. Pu Y., Zhang J., Elder T. et al. // *Composites: Part B.* 2007. V. 38. P. 360—366.
9. Favier V., Canova G.R., Cavaille' J.Y. et al. // *Polym. Advan. Technol.* 2003. V. 6. P. 351—355.
10. Dufresne A., Azizi Samir M.A.S., Alloin F. et al. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 1386—1393.
11. Azizi Samir M. A. S., Dufresne A., Alloin F. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 612—626.
12. Нейман П. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1980. 236 с.

13. Левин М. Н., Бартенева И. М., Драпалюк М. В. и др. // Труды XII Международной конф. «Кибернетика и технологии XI века». Воронеж: Изд-во ВГУ, 2009. С. 389—401.
14. Bondeson D., Mathew A., Oksman // Cellulose. 2006. V. 13. P. 171—180.
15. Коллоидная химия синтетических латексов. Учебное пособие / Под. ред. Р. Э. Неймана. Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. 196 с.
16. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Т. 1. М.: ИЛ, 1955. 416 с.
17. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
18. Клубин В. В., Круглова Л. А., Соколов В. Н. // Коллоид. Журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 864—872.
19. Дерягин Б. В., Кусаков М. М. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. 1937. № 5. С. 1119—1122.
20. Дерягин Б. В., Москвитин Н. И., Фурман М. В. // Труды третьей Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 285—300.
21. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 572—574.
22. Чураев Н. В. // Коллоид.ж. 1984. Т. 46. № 2. С. 302—313.
23. Ляшенко О. А., Нейман Р. Э. // Мономеры. Химия и технология СК. Тр. лаборатории химии высокомолекулярных соединений. Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1963. С. 150—152.

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208956; e-mail: vvn@chem.vsu.ru

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

Левин Марк Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208821; e-mail: levin@lev.vsu.ru

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

Останкова Ирина Валерьевна — аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208 956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Ostankova I. V. — post graduate student of Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

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

Линева Дарья Ивановна — аспирант физического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208821

Lineva D. I. — post graduate student of Physical Faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821