

УДК 543.54:544.72

*К.И. Омарова, А.О. Адильбекова, Ф. Сундетова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Kainzhamal.Omarova@kaznu.kz

Кинетика впитывания водных растворов полиэлектролитов в пористые системы

В работе изучено впитывание водных растворов полиакриловой, полиметакриловой кислот в пористые системы, сформированные из порошков кварца и полистирола. На основании данных по кинетике впитывания водных растворов полиэлектролитов в пористые системы сделано предположение, что основным механизмом впитывания в гидрофобные капилляры, является поверхностная диффузия молекул полиэлектролитов по несмооченной поверхности капилляра.

Ключевые слова: синтетические полиэлектролиты, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, кинетика впитывания, пористые системы.

K.I. Omarova, A.O. Adilbekova, F. Sundetova

The kinetics of imbibitions of aqueous solutions of polyelectrolytes in the porous systems

The paper represented the imbibitions of aqueous solutions of polyacrylic acid, polymethacrylic acid in the porous systems, which is formed from quartz powder and polystyrene. Based on data for the kinetics of imbibition of aqueous solutions of polyelectrolytes in the porous system was studied. The main mechanism of absorption into hydrophobic capillaries is the surface diffusion of the polyelectrolyte molecules on the surface of the no wetted capillary.

Keywords: synthetic polyelectrolytes, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, the kinetics of imbibition, porous system.

К.И. Омарова, А.О. Адильбекова, Ф. Сундетова

Полиэлектролиттердің сулы ерітінділерінің кеуектік жүйелерге сіңірілу кинетикасы

Жұмыста полиакрил және полиметакрил қышқылының сулы ерітінділерінің кварц ұнтақтары мен полистиролдан жасалған кеуектік жүйелерге сіңірілуі зерттелінді. Полиэлектролиттердің сулы ерітінділерінің кеуектік жүйелерге сіңірілу кинетикасы бойынша мәліметтерге сүйене отырып, гидрофобты капиллярларға сіңіру механизмінің негізі болып, капиллярдың су тиеген жеріндегі полиэлектролиттер молекулаларының беттік диффузиясы табылады деген болжам жасалынды.

Түйін сөздер: синтетикалық полиэлектролиттер, полиакрил қышқылы, полиметакрил қышқылы, сіңіру кинетикасы, кеуектік жүйелер.

Введение

На практике часто возникает проблема пропитки пористых систем жидкостями, не смачивающими их. Так, высушенный уголь, фрезерный торф, являющиеся не только топливом, но и сырьем для химической переработки, при хранении представляют собой пожароопасный продукт, т.к. плохо смачиваются водой.

Изучение процессов проникновения несмачивающей жидкости в поры представляет широкий практический интерес. В частности, эти процессы особенно существенны при тушении торфяных пожаров, уменьшении пылеобразования в угольных шахтах, изготовлении пигментов

для масляных красок и т.д. С другой стороны, при вытеснении одних жидкостей другими, например, в процессах вторичной добычи нефти (вытеснение нефти водными растворами химических агентов) также сталкиваются с проблемой ускорения пропитки пористых тел используемой жидкостью [1]. На практике оптимизация процессов пропитки связана с направленным управлением явлений смачивания и вполне закономерно использование поверхностно-активных веществ для регулирования этого явления.

В этом плане практически не изучены растворы водорастворимых полимеров. Особый интерес представляют синтетические полиэлектролиты (СПЭ), у которых наличие электриче-

ской компоненты свободной энергии определяет гибкость макромолекулярных цепей и, соответственно, конформационное состояние макромолекул. Множественность факторов (рН среды, концентрация СПЭ, ионная сила), позволяющих изменять специфические свойства полиэлектролитов, открывает широкие возможности их использования для модификации свойств различных границ раздела фаз и оптимизации различных технологических процессов.

Целью работы является изучение впитывания водных растворов синтетических полиэлектролитов в пористые системы, сформированные из порошков кварца, полистирола. Самопроизвольное впитывание исследуемых растворов проводили под действием капиллярного давления, возникающего в порах системы в результате искривления границы раздела фаз в процессе смачивания. Известно, что капиллярное давление (P_k) определяется поверхностным натяжением водных растворов, радиусом кривизны (r) границы раздела фаз. Известное уравнение Лапласа записывается в следующем виде $P_k = \frac{2\sigma}{r}$ [2].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы: водорастворимые полимеры – полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой $M_n = 5,7 \cdot 10^5$, полиметакриловая кислота (ПМАК) с молекулярной массой $M_n = 4,88 \cdot 10^5$.

Изучение капиллярной пропитки пористых тел растворами проводили путем наблюдения за смещением мениска горизонтально калиброванного капилляра [3].

Для пересчета на глубину проникновения раствора в образец используется соотношение

$$l = Xd^2 / nd_0^2, \quad (1)$$

где d – диаметр измерительного капилляра,

d_0 – диаметр образца (9,5 мм),

n – пористость образца, рассчитанная отношением объема пор образца к общему объему и равная 0,4333,

X – смещение мениска жидкости в измерительном капилляре.

В соответствии с теорией капиллярной пропитки

$$l = A\sqrt{\tau}, \quad (2)$$

где A – константа, равная для единичного цилиндрического капилляра радиусом r :

$$A = \sqrt{\frac{r\sigma \cos \theta}{2\eta}}, \text{ см/сек} \quad (3)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение и η – вязкость раствора. Далее рассчитывается постоянная капиллярного впитывания для различных концентраций растворов и строится зависимость A от концентрации.

Для формирования пористой диафрагмы были использованы дисперсии кварца с размерами частиц 20-60 мкм и полистирола с размерами частиц порядка 100 мкм.

Результаты и их обсуждение

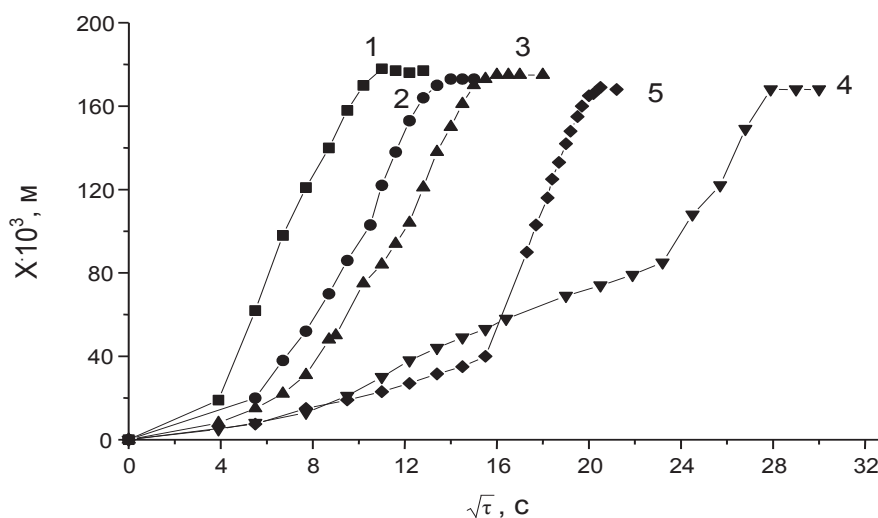
На рисунках 1, 2 представлены зависимости смещения мениска (X) в измерительном капилляре в зависимости от времени впитывания (τ) растворов ПАК и ПМАК в диафрагму из кварца. Начальные участки зависимости $X - \sqrt{\tau}$ соответствуют пропитке подложки из крупных частиц (1-1,5 мм) песка, на которой формируется пористая система из порошка кварца. Линейный участок зависимости $X - \sqrt{\tau}$ характеризует впитывание растворов ПМАК в пористую систему и выход на плато свидетельствует о завершении процесса.

Диаметр измерительного капилляра (d) был равен 3,5 мм, диаметр образца пористой системы $d_0 = 9,5$ мм, пористость $n = 0,4333$.

Концентрационная зависимость постоянной капиллярного впитывания представлена на рисунке 3. Величина A слабо зависит от концентрации синтетических полиэлектролитов. Такая закономерность связана со специфическим поведением макромолекул полиэлектролитов в водном растворе и на границе раздела фаз. Особенностью полиэлектролитов является их слабое смачивающее действие на твердые поверхности различной природы, что связано с медленным формированием адсорбционного слоя на границе раздела как твердое тело-жидкость, так и жидкость-газ. Заметные изменения поверхностного натяжения воды в присутствии полиэлектролитов наблюдаются только при концентрации ПЭ выше 0,5%. Так, в исследованной области концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}\%$) поверхностное натяжение водных растворов изменяется от 72,3

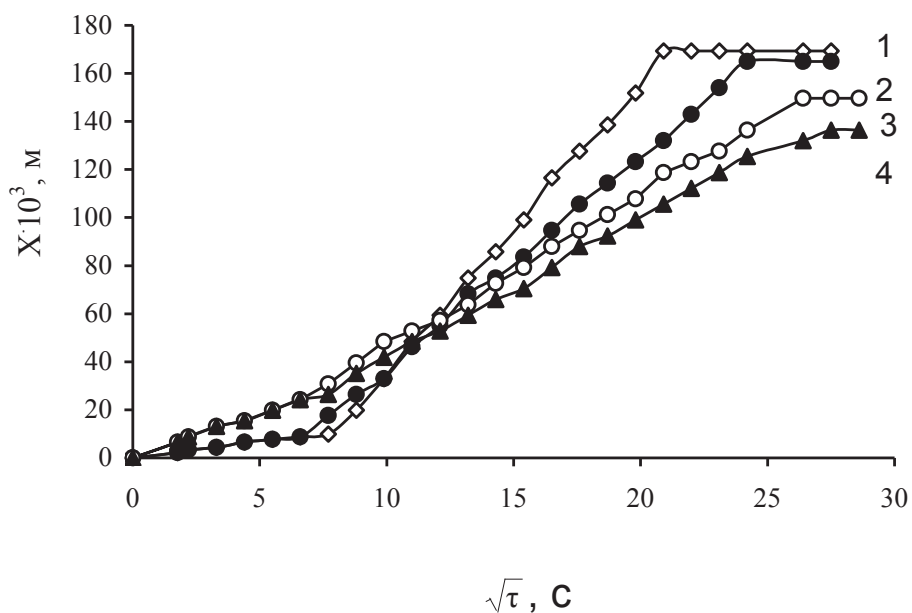
(H₂O) до 67,2 для ПАК (M_{η} - $3,7 \cdot 10^5$) и до 64 мН/м для ПМАК (M_{η} - $4,88 \cdot 10^5$). Углы смачивания указанными растворами поверхности кварца составляют 2° во всем интервале концентраций

для обоих полиэлектролитов. Поэтому в соответствии с уравнением 3 величина постоянной капиллярного впитывания (A) изменяется незначительно.



$C_{\text{ПАК}} - 0,001$ (1), $0,005$ (2), $0,01$ (3), $0,05$ (4), $0,08$ (5) %

Рисунок 1 – Кинетика впитывания растворов ПАК в пористую систему из кварцевого порошка



$C_{\text{ПМАК}} - 0,005$ (1), $0,03$ (2), $0,01$ (3), кварц + 5% тефлона $C_{\text{ПМАК}} = 0,01$ (4)

Рисунок 2 – Кинетика впитывания растворов ПМАК в пористую систему из кварцевого порошка

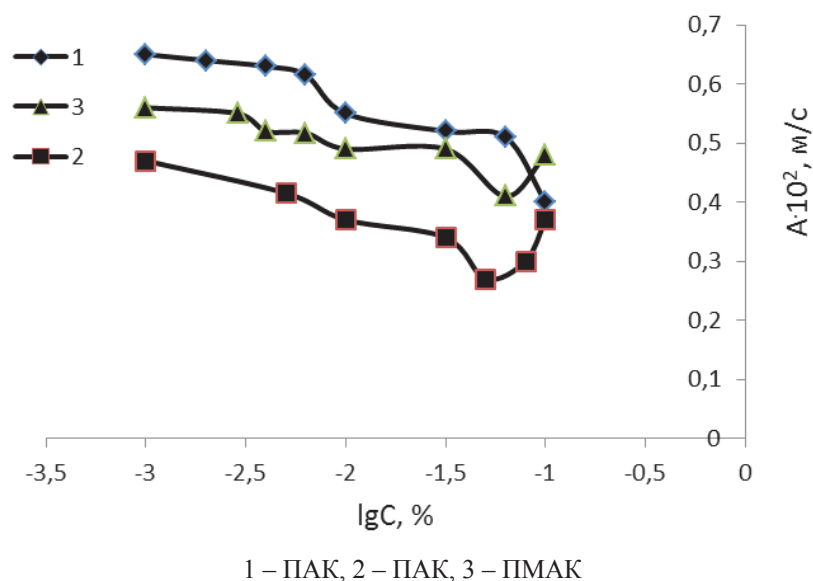


Рисунок 3 – Зависимость постоянной капиллярного впитывания от концентрации полиэлектролита

Понижение постоянной капиллярного впитывания в области концентраций, больших $3 \cdot 10^{-20}\%$, связано с увеличением вязкости растворов полиэлектролитов (таблица 1). С ростом вязкости усиливается сила вязкого трения, возникающая вскоре после начала течения (движения) раствора в капилляре.

Движущей силой впитывания является ка-

пиллярное давление (P_k), определяемое соотношением

$$P_k = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (4)$$

где σ и θ – поверхностное натяжение вблизи мениска и угол смачивания движущегося мениска.

Таблица 1 – Вязкость водных растворов синтетических полиэлектролитов

Концентрация СПЭ, %	Вязкость $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с						
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$
ПАК, $M_\eta - 3,5 \cdot 10^5$	1,00	1,00	1,00	1,05	1,26	1,49	1,75
ПАК, $M_\eta - 7,5 \cdot 10^5$	1,05	1,10	1,20	1,48	1,62	1,72	1,91
ПМАК, $M_\eta - 4,9 \cdot 10^5$	1,00	1,00	1,02	1,04	1,18	1,27	1,50

Обе эти величины зависят от концентрации полиэлектролита в растворе. Как мы указывали выше, значения σ и θ для исследованных поликислот близки к таковым для воды. Эффективный радиус пор (r) системы, сформированной из

кварцевого порошка с радиусом 20-70 мкм составляет порядка $1,2 \cdot 10^{-3}$ см. Если принять среднее значение σ растворов поликислот 65 мН/м (дин/см), а $\cos \theta = 1$ (полное смачивание), то величина $P_k = 2 \cdot 65 / 1,2 \cdot 10^{-3} = 1,08 \cdot 10^5$ дин/см² $\approx 1,1 \cdot 10^4$

Па ($\approx 0,11$ атм). Как известно, для исследованных поликислот в результате меж- и внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий и возникновения водородных связей наблюдается переход от развернутой макромолекулы к более свернутой и упорядоченной глобулярной форме макромолекул [6,7]. При течении растворов полиэлектролитов под действием указанного давления возможно «раскручивание» макромолекулярной цепи. Подобное «раскручивание» приводит к росту вязкого сопротивления течению и, соответственно, уменьшению коэффициента капиллярного впитывания.

Влияние вязкости проявляется сильнее в случае более высокомолекулярных образцов (рисунок 3, кривая 2). При малых концентрациях растворов СПЭ внутримолекулярные взаимодействия проявляются слабо, особенно для ПАК [6], и эффект «раскручивания» выражен сильнее, что вызывает заметное снижение величины A . С ростом концентрации растворов СПЭ в результате понижения ионизации усиливаются не только внутри-, но и межмолекулярные взаимодействия, сопровождающиеся формированием компактных глобул макромолекул. Вязкое сопротивление течению у таких клубков будет менее выражено (аналогично течению растворов белков в изоэлектрической точке (ИЭТ), и, соответственно,

коэффициент капиллярной пропитки возрастает (рисунок 3, кривая 2). Такая закономерность проявляется и для ПМАК (рисунок 3, кривая 2), у которой в образование компактной глобулярной формы макромолекул основной вклад вносят гидрофобные взаимодействия метильных групп [7]. С повышением концентрации ПМАК такая тенденция будет более выраженной.

Таким образом, полученные результаты показывают, что впитывание водных растворов СПЭ в гидрофильную пористую среду протекает с относительно высокой скоростью, которая замедляется заметно при введении гидрофобных частиц в пористую систему из кварца.

Кинетика пропитки водными растворами ПМАК диафрагмы из полистирола с размерами частиц 130-160 мк представлена на рисунке 4. (Очень близкие, часто совпадающие по величине смещение (X) мениска жидкости в измерительном капилляре получены для ПАК). Пористость для данной диафрагмы составляет 0,58, а радиус пор порядка $3,5 \cdot 10^{-3}$ см в соответствии с данными [3].

Пористость (a) определяется как отношение объема пор (количество поглощенной воды) к общему объему пористой системы. Радиус пор обычно рассчитывается из данных по коэффициенту фильтрации.

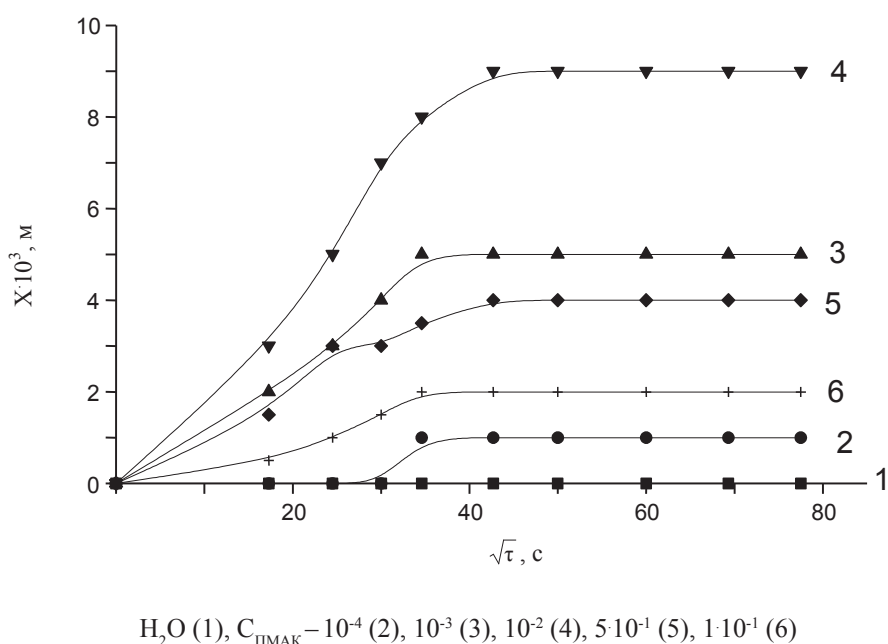


Рисунок 4 – Кинетика впитывания водных растворов ПМАК в диафрагму из полистирола

Обычно при пропитке гидрофобных порошков водой трудно удалить воздух из пор. Поскольку авторы [3] использовали порошок кварца с размерами частиц 130-160 мкм и при этом плотность засыпки и гидрофобного, и гидрофильного порошка будет одинаковой. На основании этого авторы приняли, что радиус пор также в обоих образцах будет приблизительно одинаковым. Так как нами был использован полистирол с теми же размерами частиц, то радиус пор, можно считать, соответствует найденной ими величине.

Можно отметить закономерное резкое уменьшение скорости пропитки гидрофобных пористых систем водными растворами полиэлектролитов. Впитывание воды в диафрагму из полистирола практически не наблюдается даже при увеличении времени наблюдения до 3-5 часов. Линейная зависимость $X(\sqrt{\tau})$ подтверждает, что в ходе впитывания раствора остаются постоянными величины поверхностного натяжения (σ), вязкости (η) и угла смачивания (θ).

Низкие скорости пропитки систем из полистирола связаны с малым сродством воды и водных растворов к гидрофобным поверхностям. Углы смачивания тефлона водными растворами синтетических полиэлектролитов становятся меньше 90° только при концентрациях больших $5 \cdot 10^{-1}\%$ [4]. При таком слабом смачивающем действии водных растворов СПЭ на гидрофобные поверхности трудно ожидать самопроизвольно-го капиллярного впитывания.

Авторы [5,6] считают, что одним из основных факторов, определяющих скорость впитывания водных растворов в гидрофобные капилляры, является поверхностная диффузия молекул ПАВ по несмоченной поверхности капилляра. Такое предположение было сделано на основании наблюдения за передвижением мениска жидкости в вертикально установленном капилляре. Подъем жидкости не прекращался даже при достижении высоты, много превышающей высоту, соответствующую капиллярному подъему. Кроме того, с увеличением глубины погружения капилляра в жидкость темп передвижения мениска мало изменялся. В случае гидрофилизированных капилляров скорость подъема жидкости замедляется при достижении непокрытой ПАВ части поверхности капилляра. Оценка коэффициента поверхностной диффузии молекул неионного ПАВ синтамида с использованием уравнения диффузионной кинетики дает разумную величину $\approx 10^{-6}$ см²/с. Кроме того, при впитывании растворов ПАВ в гидрофобные порошки различной

дисперсности скорости впитывания заметно не различаются, что позволяет считать, что основной механизм пропитки – поверхностная диффузия молекул ПАВ по несмоченной поверхности.

В случае синтетических полиэлектролитов и гидрофобных пористых систем, по-видимому, основную роль в процессе пропитки играет диффузия макромолекул по несмоченной поверхности пор. Расчет доли участков поверхности тефлона и кварца, занятых адсорбированными макромолекулами полиэлектролита показал, что доля гидрофилизированных участков на тефлоне больше доли гидрофобизированных участков на кварце [4]. Также установлено, что степень разворачивания макромолекул, в частности белковых, на гидрофобных поверхностях выше, чем на гидрофильных [7]. Эти факты свидетельствуют о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий при адсорбции макромолекул на неполярной поверхности, об относительно большой площади занимаемой макромолекулой в развернутом состоянии и достаточном числе полярных групп макромолекул СПЭ, ориентированных в водную фазу, что обеспечивает продвижение мениска жидкости в порах. Этот эффект будет наиболее выражен в разбавленных растворах, где степень «компактизованности» (уплотненности) макромолекул проявляется в меньшей степени. И, действительно, константа капиллярного впитывания растет с повышением концентрации СПЭ в области относительно невысоких концентраций, меньших концентрации конформационного перехода (ККП). Для исследованных полиэлектролитов ККП приходится на интервал концентраций, равный $(0,9-1,5) \cdot 10^{-2}\%$. При концентрациях СПЭ выше ККП в растворе образуются уплотненные клубки с сильно гидрофилизированной поверхностью, адсорбция которых на неполярной поверхности затруднена, что приводит к ухудшению смачиваемости неполярной поверхности и, соответственно, замедлению движения мениска жидкости и константы капиллярного впитывания.

Заключение

Интенсивное впитывание водных растворов полиэлектролитов наблюдается в области разбавленных растворов, где степень «компактизованности» (уплотненности) макромолекул проявляется в меньшей степени. Предполагаемый механизм впитывания водных растворов в гидрофобные капилляры, является поверхностная диффузия молекул ПАВ по несмоченной поверхности капилляра.

Литература

- 1 Кравченко И.И., Бабалян Г.А. Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти – М.: Недра, 1971. – 265 с.
- 2 Сумм Б.Д., Горюнов Ю.Б. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
- 3 Маевская Л.Н., Зорин З.М., Чураев Н.В. Впитывание водных растворов ПАВ в гидрофобные пористые тела // Коллоид. журн. – 1977. – Т. 39, № 6. – С. 1081-1086.
- 4 Омарова К.И. Сравнительный анализ модифицирующего действия индивидуальных полиэлектролитов и их композиций с ПАВ // Вестник КазНУ. Серия химич. – 2005. – № 5. – С. 120-122.
- 5 Ершов А.П., Зорин З.М., Чураев Н.В. Течение растворов катионного ПАВ в тонких кварцевых капиллярах // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57, № 3. – С. 329-334.
- 6 Ершов А.П., Зорин З.М., Свитова Т.Ф., Чураев Н.В. Кинетика впитывания водных растворов в гидрофобные пористые системы // Коллоид. журн. – 1993. – Т. 55, № 3. – С. 39.
- 7 Ямпольская Г.П., Мазо В.К., Измайлова В.Н. О конформационных изменениях бычьего сывороточного альбумина и α -химотрипсина, адсорбированных на твердых границах раздела фаз // Вестник Моск.ун-та. Серия химич. – 1994. – Т. 15, № 2. – С. 208-212.

References

- 1 Kravchenko I.I., Babalyan G.A. Adsorbtsiya PAV v protsessakh dobychi nefi – M.: Nedra, 1971. – 265 s.
- 2 Summ B.D., Goryunov Yu.B. Fiziko-khimicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya. – M.: Khimiya, 1976. – 232 s.
- 3 Maevskaya L.N., Zorin Z.M., Churaev N.V. Vpityvanie vodnykh rastvorov PAV v gidrofobnye poristye tela // Kolloid. zhurn. – 1977. – T. 39, № 6. – S. 1081-1086.
- 4 Omarova K.I. Sravnitel'nyy analiz modifitsiruyushchego deistviya individual'nykh polyelektrolitov i ikh kompozitsiy s PAV // Vestnik KazNU. Seriya khimich. – 2005. – № 5. – S. 120-122.
- 5 Ershov A.P., Zorin Z.M., Churaev N.V. Tchenie rastvorov kationnogo PAV v tonkikh kvartsevykh kapillyarakh // Kolloid. zhurn. – 1995. – T. 57, № 3. – S. 329-334.
- 6 Ershov A.P., Zorin Z.M., Svitova T.F., Churaev N.V. Kinetika vpityvaniya vodnykh rastvorov v gidrofobnye poristye sistemy // Kolloid. zhurn. – 1993. – T. 55, № 3. – S. 39.
- 7 Yampol'skaya G.P., Mazo V.K., Izmailova V.N. O konformatsionnykh izmeneniyakh bych'ego syvorotochnogo al'bmina i α -khimotripsina, adsorbirovannykh na tverdyykh granitsakh razdelaz faz // Vestnik Mosk.un-ta. Seriya khimich. – 1994. – T. 15, № 2. – S. 208-212.