

О ХАРАКТЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ КОЛЛОИДНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ—ПОЛИЭТИЛЕНИМИН

Г. Г. БАЛАЯН, М. С. АВЕТИСЯН и Н. П. ТУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 19 II 1988

Рассмотрена система коллоидный кремнезем—полиэтиленимин. Изучена зависимость характеристической вязкости системы от соотношения компонентов при различных значениях pH. Показано, что в слабокислой среде образуются прочные агрегаты, не распадающиеся на составные части при предельном разбавлении коллоидного раствора. В кислой и щелочной средах характер взаимодействия носит обратимый характер.

Рис. 2, библиограф. ссылок 5.

Флокуляция коллоидного кремнезема растворами полимеров изучена достаточно обстоятельно [1]. Среди полимерных флокулянтов особое место занимают полиэлектролиты, способные образовывать мостиковые связи между частицами коллоидного кремнезема за счет электростатического взаимодействия. Интересное явление было обнаружено при использовании в качестве флокулянта полиэтиленимина (ПЭИ). Оно заключалось во флокуляции коллоидного кремнезема при небольших концентрациях ПЭИ и рестабиллизации коллоидной системы с ростом концентрации ПЭИ [2, 3]. В работе [3] на основе модельных представлений исследованной системы предложены соотношения, связывающие величины критических концентраций флокуляции (ККФ) и рестабиллизации (ККР) коллоидного кремнезема с молекулярной массой полиэлектролита при его различной степени ионизации. Представленные соотношения качественно описывают полученные в указанной работе экспериментальные результаты.

При выводе этих соотношений авторами работы [3] было сделано предположение, что взаимодействие между положительно заряженными макромолекулами ПЭИ (А) и отрицательно заряженными частицами кремнезоля (В) идет с образованием агрегатов переменного состава типа $A_m B_k$, где m и k —число макромолекул ПЭИ и частиц кремнезоля в агрегатах, соответственно. При концентрациях ПЭИ ниже ККФ в системе присутствуют агрегаты типа $A_1 B_{n_0}$ и частицы типа В, выше ККР—агрегаты типа $A_n B_1$ и макромолекулы ПЭИ (n_0 и n —максимально возможное число частиц кремнезоля и макромолекул ПЭИ, которое может связываться с одной макромолекулой ПЭИ или одной частицей кремнезоля, соответственно). В области флокуляции могут присутствовать агрегаты с достаточно большими значениями m и k . ККФ и ККР были определены как концентрации, при которых в системе присутствуют только агрегаты типа $A_1 B_{n_0}$ и $A_n B_1$.

В настоящей работе экспериментально проверено предположение относительно структуры системы коллоидный кремнезем—ПЭИ при

концентрациях ПЭИ выше ККР, т. е. наличие в системе только агрегатов типа A_nB_1 и макромолекул ПЭИ.

Такая проверка могла бы быть сделана измерениями любой аддитивной величины C типа $C = \sum_i x_i C_i$, где x_i — мольная доля i -го компонента, а C_i — некоторая величина, характеризующая i -тый компонент. В качестве такой величины нами была выбрана характеристическая вязкость $[\eta]$, связанная с $[\eta_i]$ — характеристической вязкостью i -го компонента — соотношением [4]:

$$[\eta] = \sum_i y_i [\eta_i], \quad (1)$$

где $y_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ (m_i — масса i -го компонента).

Если в системе кремнезоль—ПЭИ действительно присутствуют два типа частиц, то $[\eta]$ должна линейно зависеть от относительной массовой доли одного из компонентов. Покажем, что это имеет место при концентрациях ПЭИ выше ККР. Допустим, что в некотором объеме V имеются N_1 макромолекул ПЭИ и N_2 частиц кремнезоля. Тогда N_2 частиц кремнезоля должны адсорбировать nN_2 макромолекул ПЭИ и в системе будут присутствовать $(N_1 - nN_2)$ макромолекул ПЭИ и N_2 агрегатов типа A_nB_1 .

Обозначим через M_1 и M_2 молекулярные массы полиэлектролита и частиц кремнезоля. Тогда:

$$y_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2}. \quad (2)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (3)$$

Выразим через y_1 массовую долю макромолекул ПЭИ, не связанных с частицами кремнезоля. $y_2' = 1 - y_1$ будет соответствовать массовой доле агрегатов типа A_nB_1 . Пусть $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$ — характеристическая вязкость ПЭИ и агрегатов типа A_nB_1 , соответственно. Тогда, согласно (1),

$$[\eta] = y_1' [\eta_1] + y_2' [\eta_2], \quad (4)$$

где

$$y_1' = \frac{M_1 (N_1 - nN_2)}{M_1 N_1 + M_2 N_2} = y_1 - p y_2, \quad (5)$$

$$y_2' = y_2 + p y_2, \quad p = n M_1 / M_2. \quad (6)$$

Согласно сделанным предположениям относительно состава исследуемой системы, характеристическая вязкость $[\eta]$ смеси в соответствии с (4), (5) и (6) будет зависеть от y_2 следующим образом:

$$[\eta] = [\eta_1] + y_2 \{ (1 + p) ([\eta_2] - [\eta_1]) \} \quad (7)$$

Линейная зависимость характеристической вязкости должна наблюдаться и в случае, когда макромолекулы ПЭИ слабо взаимо-

действуют (или не взаимодействуют) с частицами кремнезоля, т. е. по мере разбавления системы растворителем должна происходить диссоциация агрегатов и в очень разбавленной области практически должны отсутствовать агрегаты типа A_nB_1 . В этом случае характеристическая вязкость выразится следующим соотношением:

$$[\eta] = [\eta_1] + y_2([\eta'_2] - [\eta_1]), \quad (8)$$

где $[\eta'_2]$ — характеристическая вязкость кремнезоля.

Наличие в системе частиц, отличных от вышеуказанных типов, т. е. частиц кремнезоля, в общем случае должно приводить к нарушению линейной зависимости $[\eta] = f(y_2)$.

Эксперименты были проведены с использованием в качестве исходных веществ деионизированного (на катионите КУ-2-8 в H^+ -форме) кремнезоля с удельной поверхностью частиц $3,3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ и водных растворов ПЭИ с молекулярной массой 70000. Методика приготовления раствором ПЭИ изложена в работе [3]. Растворы смесей кремнезоль-ПЭИ с различным соотношением компонентов готовили по следующей методике. В определенный объем кремнезоля с известной концентрацией по диоксиду кремния (не превышающей $5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/л}$) при интенсивном перемешивании вводили определенный объем раствора ПЭИ (с концентрацией не более $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/л}$). При этом вначале наблюдалось помутнение кремнезоля (флокуляция), затем его просветление (рестабилизация). Величину рН смеси корректировали 0,1 N растворами HCl и NaOH.

Измерение характеристической вязкости проводили капиллярным вискозиметром типа Уббелодде при 298 К. Для исключения полиэлектролитного набухания при измерениях $[\eta]$ разбавление исходных смесей кремнезоль-ПЭИ проводили 0,1 N раствором хлорида натрия. Все измерения проводили при концентрациях ПЭИ выше ККР. Ниже ККФ, вследствие ее низких значений $(0,02-0,04) \cdot 10^{-3} \text{ кг/л}$, не удастся исследовать концентрационную зависимость характеристической вязкости системы и произвести экстраполяцию к $y_2 = 0$.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки, как и предполагалось, хорошо ложатся на прямую. Кривые 1 и 3 при их экстраполяции к $y_2 = 1$ принимают значения $[\eta]$, близкие к характеристической вязкости кремнезоля $[\eta'_2]$ (без ПЭИ), и соответствуют системам с рН 2,3 и 8,3. Кривая 2 при $y_2 = 1$ принимает значение $[\eta]$, лежащее значительно выше характеристической вязкости кремнезоля. Этот факт свидетельствует в пользу механизма взаимодействия в системе кремнезоль-ПЭИ, предложенного при интерпретации экспериментальных результатов в работе [3]. Отсюда следует, что кр. 1 и 3 подчиняются уравнению (8), а кр. 2 — уравнению (7) (аналогичный ход кривой нами был обнаружен и при рН среды 6,3). При рН 5,6 агрегаты, очевидно, сохраняются при предельном разбавлении системы и с помощью измерений характеристической вязкости удается их обнаружить.

Прохождение кр. 1 и 3 через точку $y_2 = 1$ и $[\eta] = [\eta'_2]$ можно объяснить тем, что при рН 2,3 и 8,3 разбавление системы ведет к рас-

паду имеющихся в системе агрегатов, т. е. в кислой и щелочной средах взаимодействие в системе кремнезоль—ПЭИ недостаточно сильное (обратимая адсорбция макромолекул ПЭИ на частицах кремнезоля). Это можно понять, рассмотрев зависимость степени ионизации макромолекул ПЭИ и поверхности коллоидных частиц SiO_2 от pH среды, представленную на рис. 2 [1, 5]. Как видно из рисунка, при низких pH степень ионизации поверхности частиц кремнезоля минимальна, при относительно высоких значениях pH (выше 8) резко снижается степень

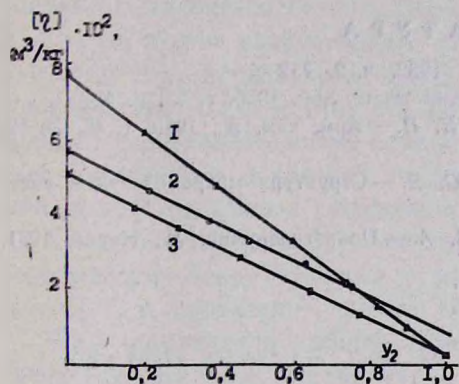


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ системы кремнезоль—ПЭИ от массовой доли кремнезоля (y_2) при различных значениях pH среды: 1 — pH 2,3; 2 — 5,6; 3 — 8,3.

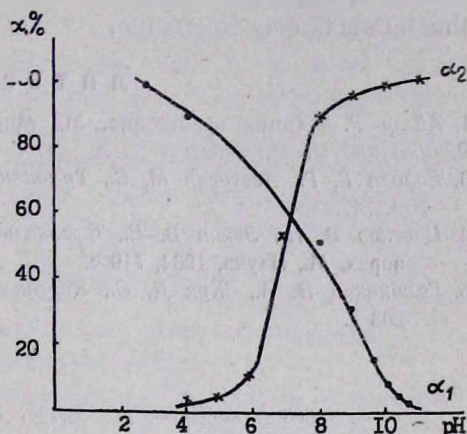


Рис. 2. Зависимость степени ионизации макромолекул ПЭИ (α_1) и поверхности частиц кремнезоля (α_2) от pH среды.

ионизации макромолекул ПЭИ. В обоих случаях это должно приводить к ослаблению электростатического взаимодействия в системе кремнезоль—ПЭИ. Наиболее сильно электростатическое взаимодействие компонентов системы должно проявляться, по-видимому, в области pH 5—7. Исходя из полученных результатов, взаимодействие в указанной области значений pH носит необратимый характер.

ՓՈՒՈՋԻՆՑՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ԿՈՆԴԻԴ ՍԻՆՏԵՏԻՄ-ՊՈԼԻԲԵՆԻՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՆՏԻՍՅԱՆ և Ն. Պ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոլոիդ սիլիցիում-պոլիբենիմին համակարգը: Հետազոտված է բնութագրական մածուցիկության կախվածությունը համակարգում կոմպոնենտների հարաբերությունից տարբեր թթվայնության դեպքում: Յուրջ է տրված, որ թույլ թթվային միջավայրում առաջանում են կայուն ագրեգատներ, որոնք կայուն են նույնիսկ կոլոիդ համակարգի անվերջ նոսրացման դեպքում: Թթվային և հիմնային միջավայրում փոխազդեցությունը կրում է հետադարձ բնույթ:

ON NATURE OF INTERACTION IN SILICA-POLYETHYLENIMINE COLLOIDAL SYSTEM

H. G. BALAYAN, M. S. AVETISSIAN and P. N. TOUMANIAN

Silica-polyethylenimine colloidal system has been investigated. A relationship between characteristic viscosity and components ratio at various pH values has been studied. It has been shown that in slightly acidified medium the strong aggregates are formed which do not disintegrate at marginal dilution of colloidal solution. In acid or base media the interaction is reversible.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч. 2, 712 с.
2. Lindquist G. M., Straton R. A. — J. Colloid Interf. Sci., 1976, v. 55, p. 45.
3. Балаян Г. Г., Аветисян М. С., Туманян Н. П. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 747.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 719 с.
5. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. — Полиэтиленимин. М., Наука, 1971, 203 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 24—28 (1990 г.)

УДК 666.1.02

ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВАРКИ СТЕКЛА

М. С. МОВСИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1988

Проанализирован процесс варки традиционной и химически активированной шихты. Показано, что при варке традиционной шихты в температурном интервале 500—900° часть тепла расходуется на разложение отдельных компонентов шихты и на силикатообразование. На кривой ДТА традиционной шихты состава листового стекла имеются довольно интенсивные эндотермические эффекты при 550 и 845°, соответствующие реакциям силикатообразования, отсутствующим на кривой ДТА химически активированной шихты. Это означает, что в химически активированной шихте силикатообразование протекает в процессе её приготовления при низких температурах до 50—70°.

Указанное позволяет снизить температуру варки стекла, уменьшить удельный расход тепла и повысить производительность стекловаренных печей.

Рис. 1, библиограф. ссылки 5.

Интенсификация процесса варки стекла осуществляется в основном двумя путями: 1. усовершенствование стекловаренных печей и отдельных их узлов, конструкций горелок, дозировочного, смесительного и другого оборудования, а также автоматизация и компьютеризация всех узлов линии стекловарения; 2. усовершенствование процессов приготовления шихты, замена химически менее инертных компонентов более активными, разработка и внедрение в производство новых способов приготовления стекольных шихт, их гранулирование и т. п.