

УДК 539.4 : 541.182.65 : 671.57

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВОЛОКОН ПРИ АДСОРБЦИОННОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Е. А. Амелина, И. В. Виденский*, Н. И. Иванова, А. М. Парфенова, В. В. Пелех,
Н. В. Алтухова, Е. Д. Щукин

(кафедра коллоидной химии)

Измерены коэффициенты трения m и силы сцепления p (при испытаниях на сдвиг и отрыв соответственно) в точечных контактах между индивидуальными волокнами (целлюлозы, вискозы и ацетилцеллюлозы) в водных растворах катионных ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и тетрабутиламмоний иодида (ТБАИ), а также катионного полиэлектролита – полиэтиленimina (ПЭИ). Определена молекулярная составляющая сил трения; для волокон ацетилцеллюлозы дана оценка удельной свободной энергии взаимодействия U [мДж/м²]. Результаты сопоставлены с данными измерения z -потенциала и адсорбции ПАВ. Характер и степень изменения параметров взаимодействия волокон под действием ПАВ, область концентраций, соответствующих экстремальным значениям параметров, связаны со способностью ПАВ влиять на поверхностный заряд волокон и обеспечивать в зависимости от величины адсорбции гидрофобизацию или гидрофилизацию их поверхности.

Согласно основным положениям физико-химической механики дисперсных структур и материалов на их основе [1] взаимодействие частиц в индивидуальных контактах является тем микроскопическим параметром, который определяет макроскопические (механические и реологические) свойства системы в целом. Это в полной мере относится и к широкому кругу волокнистых материалов. Регулирование взаимодействия волокон путем модифицирования их поверхности с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) лежит в основе оптимизации различных стадий получения волокнистых материалов, в том числе и бумаги. Так, на начальных стадиях производства бумаги (гомогенизации бумажной пульпы и отливки листа) необходимо обеспечить минимальное сцепление с последующим его усилением на стадии фильтрации до максимального в готовом материале.

Большинство работ в этой области посвящено изучению макроскопических свойств волокнистых систем (характера их течения, флокуляции и т. п.) [2–5], определяемых совместным действием волокон. Вопрос об индивидуальном поведении волокон затрагивается в весьма ограниченном числе работ [6, 7].

Макроскопические характеристики волокнистых дисперсных систем определяются совокупным сопротивлением межволоконных контактов как сдвигу (силы трения), так и отрыву (силы сцепления). Сцепление волокон играет существенную роль и в обеспечении трения, когда нормальные нагрузки или очень малы, или отсутствуют. Именно такая ситуация имеет место при гомотенизации бумажной пульпы, содержащей, как правило, доли процента дисперсной фазы. Поэтому для выявления механизма действия ПАВ на микропараметры волокнистых систем необходимо иметь данные о силах взаимодействия в контактах между индивидуальными волокнами при испытаниях как на сдвиг, так и на отрыв. При этом существенно,

чтобы в обоих способах испытаний геометрия контактной зоны была достаточно определенной. В этом смысле наиболее простым и однозначным является случай контактирования волокон под углом 90°. Однако малый радиус кривизны их поверхности обуславливает очень малые силы сцепления. Это потребовало разработки специальных высокочувствительных приборов и установок, что было сделано на предыдущем этапе работы. Такие методики и приборы подробно описаны в [8, 9]. Было показано, что предложенные способы измерения сил трения позволяют получить объективные данные о коэффициенте трения (m) индивидуальных волокон в различных средах и на основе измерения сил сцепления p определить молекулярную составляющую сил трения как $F_0 = m p$. В соответствии с теорией Дерягина [10], эта составляющая трения F_0 реализуется в отсутствие внешней нагрузки на контакт и обусловлена только притяжением поверхностей, т.е. определяется непосредственно поверхностными свойствами волокон. В данной работе представлены результаты измерения коэффициентов трения (m) и сил сцепления (p) в точечных контактах между индивидуальными волокнами при адсорбционном модифицировании их поверхности с помощью ПАВ и сопоставлении этих параметров с данными определения электроповерхностных характеристик волокон (z -потенциала) и адсорбции ПАВ.

Объекты и методы

Исследовано несколько типов образцов:

- волокна природной целлюлозы, взятые из хлопковой ткани и бумаги, любезно предоставленных фирмой «BASF», диаметр волокон составлял ~10 мкм;
- волокна вискозы с более гладкой поверхностью производства НИИ «Волокно», диаметром ~30 мкм;
- волокна вискозы, покрытые пленкой ацетилцеллюлозы (АЦ) («Sigma» [9004-35-7]);

* Университет Дж. Гопкинса, Балтимор, МД21218, США.

г) сферические молекулярно-гладкие частицы (из оплавленного стекла) диаметром 3 мкм, покрытые пленками такой же АЦ.

Пленки АЦ толщиной ~20 мкм наносились из 10%-го раствора АЦ в ацетоне методом слива. Такая обработка придает поверхностям свойства ацетилцеллюлозы. Поэтому будем называть в дальнейшем волокна, обработанные АЦ, волокнами ацетилцеллюлозы.

Применение крупных частиц с известной (и достаточно малой) кривизной поверхности позволяет на основе измерения сил сцепления при отрыве их друг от друга определить удельную свободную энергию взаимодействия U (Дж/м²) поверхностей волокон АЦ по уравнению теории Дерягина [11] об адгезии выпуклых поверхностей:

$$p = p k U,$$

где k – геометрический параметр, зависящий от кривизны контактирующих участков. Для двух равновеликих сферических частиц k равен их радиусу R .

В качестве адсорбционных модификаторов поверхности волокон использованы:

а) низкомолекулярные катионные ПАВ: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и тетрабутиламмоний иодид (ТБАИ) («Aldrich» [311-28-4]).

б) катионный полиэлектролит – полиэтиленимин (ПЭИ) фирмы «BASF» с М.м. 60000.

Для измерения сил сцепления p и определения коэффициента трения m использованы разработанные ранее методики, подробно описанные в [8, 9].

Электрокинетический (ζ) потенциал определяли методом макроэлектрофореза на приборе Рабиновича–Фодиман и методом электроосмоса (электроосмотические измерения ζ -потенциала на волокнах вискозы проведены М.Н. Некрасовой на кафедре инженерной геологии МГУ).

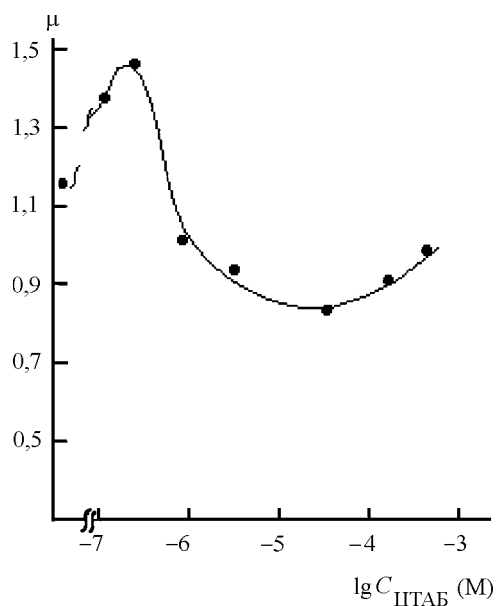


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения (m) между волокнами вискозы от концентрации ЦТАБ в водном растворе

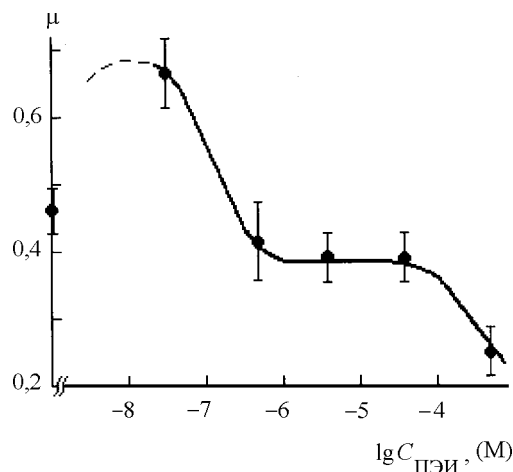


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (m) между волокнами целлюлозы от концентрации ПЭИ в водном растворе

Величину адсорбции (Γ) определяли по разности концентраций ПАВ (DC) в растворе до и после установления адсорбционного равновесия и рассчитывали по формуле

$$\Gamma = DCV/m,$$

где V – объем раствора, из которого проводили адсорбцию; m – навеска адсорбента. Концентрацию ПАВ в растворе после адсорбции определяли по изотерме поверхностного натяжения, измеренного методом Вильгельми с точностью $\pm 0,5$ мДж/м².

Для определения адсорбции ПЭИ был использован спектрофотометрический метод. Метод основан на способности ПЭИ образовывать интенсивно окрашенные комплексные соединения с солями ряда металлов, например меди [12]. Образующийся комплекс имеет два максимума поглощения: при 294 и 635 нм. Концентрацию ПЭИ в растворе после достижения адсорбционного равновесия определяли по зависимости оптической плотности раствора при 635 нм от концентрации ПЭИ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты определения коэффициента трения m для волокон вискозы в растворах ЦТАБ и волокон целлюлозы в растворах ПЭИ. Видно, что концентрационная зависимость $m(C)$ имеет немонокотный характер с максимумом в области самых низких концентраций и существенным снижением значений m в области высоких. Аналогичная немонокотная зависимость $m(C)$, хотя и менее ярко выраженная, обнаружена и для ацетилцеллюлозных волокон.

На рис. 3–6 представлены концентрационные зависимости сил сцепления p в точечных контактах между индивидуальными волокнами целлюлозы (при их испытании на отрыв) и волокнами ацетилцеллюлозы в водных растворах ТБАИ и ПЭИ. Как и в предыдущем случае, зависимости $p(C)$ также имеют немонокотный характер с экстремумами, расположенными в областях практически таких же концентраций, что и на зависимостях $m(C)$. При этом концентрации, соответствующие максимальным и

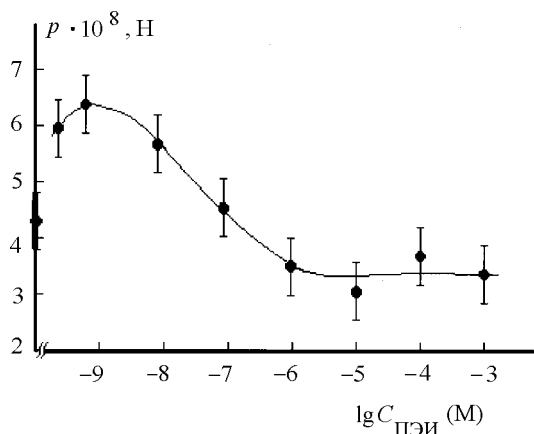


Рис. 3. Зависимость сил сцепления в контактах между волокнами ацетилцеллюлозы от концентрации ПЭИ в водном растворе

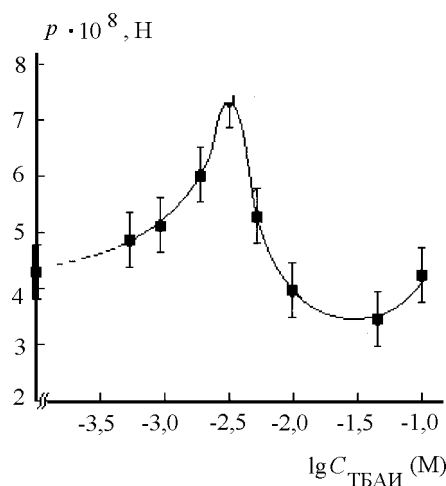


Рис. 4. Зависимость сил сцепления в контактах между волокнами целлюлозы от концентрации ТБАИ в водном растворе

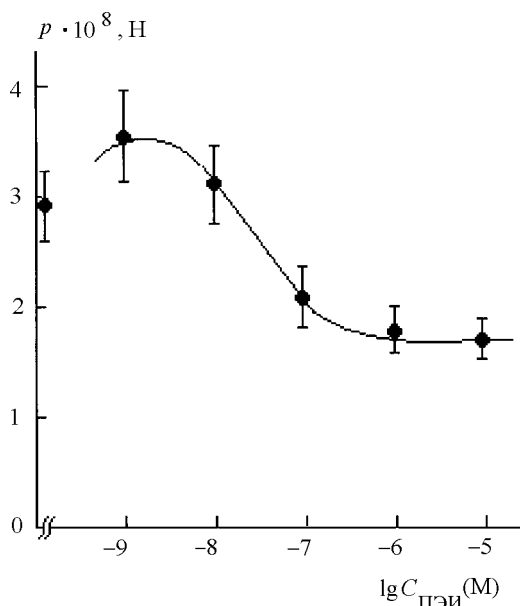


Рис. 5. Зависимость сил сцепления в контактах между волокнами ацетилцеллюлозы от концентрации ПЭИ в водном растворе

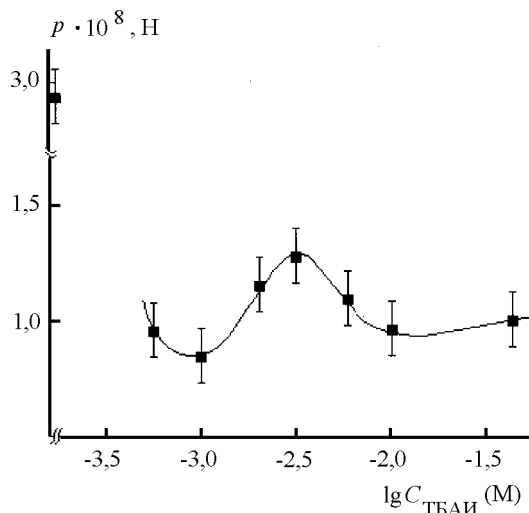


Рис. 6. Зависимость сил сцепления в контактах между волокнами ацетилцеллюлозы от концентрации ТБАИ в водном растворе

минимальным значениям m и p , степень изменения этих величин по сравнению с их значениями в чистой воде зависят от вида волокна и типа ПАВ. Так, в случае волокон целлюлозы (рис. 2, 3) минимальные добавки ПЭИ ($C = 10^{-9} - 10^{-8}$ М) вызывают заметное увеличение m и p , а при высоких концентрациях ($C \approx 10^{-5}$ М) имеют место не менее сильное их снижение. Для волокон вискозы в растворах ЦТАБ (рис. 1) в области низких концентраций ($C = 3 \cdot 10^{-7}$ М) значения m увеличиваются в 1,3 раза и снижаются в 1,5 раза при увеличении концентрации до $C \approx 6 \cdot 10^{-5}$ М.

Для волокон ацетилцеллюлозы малые добавки ПЭИ приводят к увеличению p (рис. 5); добавки же ТБАИ (рис. 6) вызывают сначала почти четырехкратное снижение p , а затем по мере роста концентрации значения p немного увеличиваются и потом опять снижаются, оставаясь на уровне значительно меньшем, чем в чистой воде.

Поскольку величины m и p являются непосредственным отражением взаимодействия поверхностей контактирующих волокон, немонотонность зависимостей $m(C)$ и $p(C)$ следует связать с различным механизмом действия ПАВ при варьировании их концентрации на поверхностные свойства волокон, а различие в степени изменения m и p – со спецификой волокон и спецификой модифицирующего действия по отношению к ним ПАВ. Учитывая, что изученные ПАВ относятся к классу катиоактивных, существенную роль может играть изменение электроповерхностных свойств волокон при адсорбции ПАВ. Вместе с тем адсорбция ПАВ, особенно содержащих ионы Br^- и I^- , которые могут специфически адсорбироваться на поверхности волокон, что свойственно целлюлозе и ее аналогам [13], может привести сначала к гидрофобизации, а затем к гидрофилизации волокна по мере роста адсорбции. Результат влияния ПАВ на взаимодействие во-

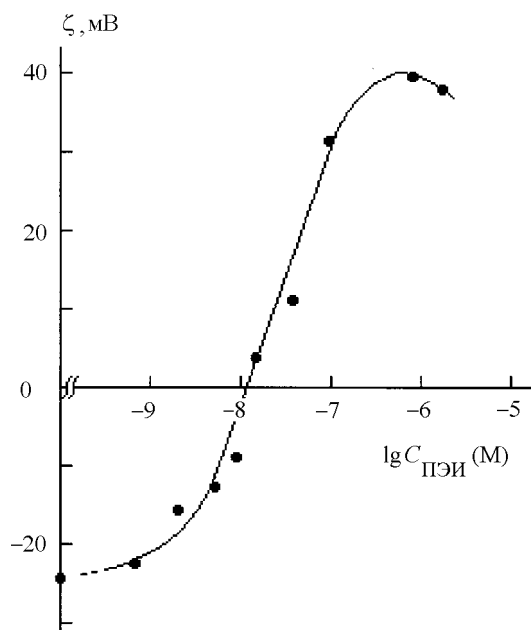


Рис. 7. Зависимость z-потенциала волокон целлюлозы от концентрации ПЭИ в растворе

локон определится совокупностью изменения электроповерхностных свойств и степени гидрофобизации (гидрофилизации) их поверхности.

Для выявления вкладов указанных факторов в параметры взаимодействия волокон результаты определения m и p сопоставлены с измерениями z-потенциала волокон и адсорбции ПАВ на их поверхности. Результаты таких измерений показали, что увеличение концентрации ПАВ приводит к изменению z-потенциала волокон от исходно отрицательного в чистой воде к положительному с переходом через изоэлектрическое состояние. На рис. 7 приведена зависимость $z(C)$, ранее полученная в нашей лаборатории [6], для волокон целлюлозы в растворах ПЭИ. Сопоставление этих данных с данными измерения m и p (рис. 2, 3) позволяет связать максимумы на кривых зависимостей $m(C)$ и $p(C)$ с нейтрализацией отрицательного заряда поверхности волокна из-за адсорбции (еще очень низкой при таких концентрациях) катионного ПЭИ, уменьшением электростатического отталкивания и как следствие усилением взаимодействия волокон. Так как ПЭИ является полиэлектролитом, нейтрализация поверхностного заряда обеспечивается при весьма низких его концентрациях (по сравнению с другими ПАВ). Вместе с тем известный вклад в увеличение сцепления волокон может вносить и частичная гидрофобизация волокна за счет распластанной ориентации молекул ПЭИ в адсорбционном слое, при которой некоторые участки поверхности оказываются покрытыми гидрофобными частями молекул ПЭИ. Согласно [14], такая ориентация характерна для молекул полиэлектролитов именно при малых концентрациях и малой адсорбции. Последующее ослабление взаимодействия (снижение m и p) обусловлено увеличением электростатического отталкивания из-за роста z-потенциала (теперь положительного), а также образованием в ходе дальнейшей адсорбции более плотного адсорбционного слоя, действующего по типу структурно-механического барье-

ра. При $C \gg 2 \times 10^{-7}$ М величина z-потенциала составляет +38 мВ, а адсорбция достигает своего максимального значения $\gg 2 \times 10^{-6}$ моль/г.

Аналогичный вид имеют зависимости $z(C)$ и для других волокон в растворах изученных катионных ПАВ. При этом, естественно, исходные значения z-потенциала, диапазон их изменения и концентрации, при которых происходит смена его знака, зависят и от природы волокна, и от природы ПАВ.

В случае ЦТАБ и ТБАИ, содержащих ионы Br^- и I^- , адсорбция этих ПАВ, как и ионов Br^- и I^- , может изменить соотношение факторов, способствующих усилению взаимодействия волокон (уменьшение заряда и гидрофобизация) и ослабляющих его (увеличение заряда и гидрофилизация). Так, определение коэффициента трения волокон вискозы показало, что в растворе КВr по сравнению с чистой водой значения m понижаются, что обусловлено увеличением исходно низкого отрицательного поверхностного заряда ($z \gg 1-2$ мВ) из-за адсорбции ионов Br^- . Добавление КВr в раствор ЦТАБ, не меняя общий характер зависимости $m(C)$ (рис. 1), приводит к заметному снижению максимума, который в этом случае будет связан, главным образом, с гидрофобизацией поверхности из-за адсорбции катиона ЦТА⁺, которая в свою очередь интенсифицируется адсорбцией ионов Br^- . Как показали результаты адсорбционных измерений, адсорбция ЦТАБ оказывается заметно выше в присутствии КВr (рис. 8). Подобные результаты получены при изучении адсорбции ЦТАБ на ацетилцеллюлозе.

В отличие от ПЭИ и ЦТАБ, добавки которых вызывают усиление взаимодействия волокон целлюлозы и ацетилцеллюлозы в области самых низких концентраций, малые добавки ТБАИ ($C < 10^{-3}$ М) немного увеличивают сцепление волокон целлюлозы (рис. 4) и резко снижают сцепление ацетилцеллюлозных волокон (рис. 6). Волокна аце-

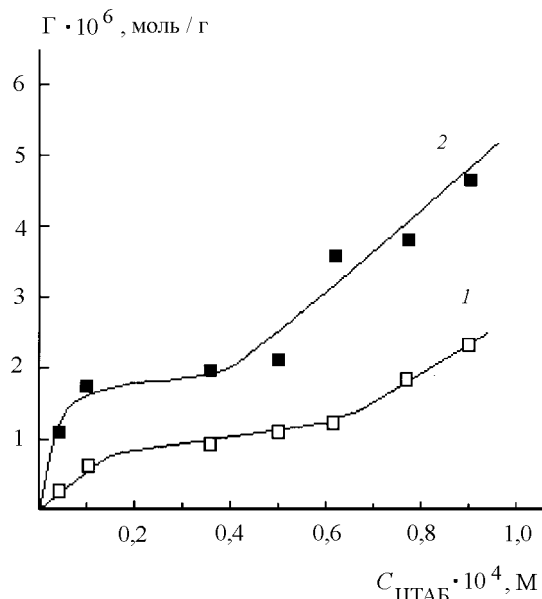


Рис. 8. Изотерма адсорбции ЦТАБ на волокнах вискозы из водного раствора (1) и в присутствии фонового электролита (2) (10^{-3} М КВr)

тилцеллюлозы в чистой воде имеют невысокий отрицательный заряд поверхности ($z \approx -2$ мВ). В растворах ТБАИ при $C < 10^{-3}$ М наблюдается увеличение отрицательного z -потенциала до -10 мВ, которое скорее всего вызвано ростом поверхностного заряда из-за специфической адсорбции ионов йода. Однако изменение z -потенциала не столь велико, чтобы заметно усилить электростатическое отталкивание и вызвать почти четырехкратное снижение сил сцепления. По-видимому, превалирующую роль в таком снижении величины p играет сильная гидрофилизация поверхности. Действительно, измерения адсорбции показали, что при $C \gg 2 \times 10^{-3}$ М адсорбция ТБАИ на АЦ составляет 2×10^{-4} моль/см², что соответствует образованию полимолекулярного адсорбционного слоя, способного существенно ослабить сцепление волокон АЦ. При дальнейшем увеличении концентрации ТБАИ наблюдается уменьшение отрицательного z -потенциала с переходом системы через изоэлектрическое состояние при $C \approx 2,3 \times 10^{-3}$ М, а затем рост теперь уже положительного z -потенциала до $+10$ мВ (при $C \gg 2,5 \times 10^{-2}$ М). Соответственно этому изменяется и электростатическое отталкивание. В результате на кривой зависимости $p(C)$ обнаруживается небольшой максимум, расположенный в области концентрации, соответствующей изоэлектрическому состоянию системы. Однако вклад уменьшения электростатического отталкивания в усиление сцепления, по-видимому, малосуществен, что отражается небольшой высотой максимума.

В случае волокон целлюлозы, имеющих исходно высокий отрицательный заряд ($z \approx -23$ мВ), адсорбция ионов йода, по-видимому, невелика и определяющую роль в сцеплении волокон играет адсорбция поверхностно-активного катиона, приводящая наряду с нейтрализацией поверхностного заряда к заметной гидрофобизации волокон. По данным работы [6] адсорбция ТБАИ на целлюлозе при $C \in 10^{-3}$ М существенно (почти на два порядка) ниже, чем на АЦ. Это свидетельствует о возможности образования гидрофобизирующего адсорбционного слоя, присутствие которого способствует сцеплению волокон. Последующее увеличение концентрации, сопровождающееся ростом адсорбции, приводит к образованию полимолекулярного слоя, гидрофилизирующего волокна и ослабляющего их сцепление.

Рассмотренные выше обстоятельства определяют различную высоту и положение максимумов на кривых зависимостей $p(C)$ для различных волокон.

Измерение параметров взаимодействия волокон при испытаниях на сдвиг (m) и на отрыв (p) позволяет оценить величину молекулярной составляющей сил трения F_0 между волокнами, определив ее как $F_0 = \tau \cdot r$. Результаты такой оценки величины F_0 для различных волокон в растворах ПАВ показали, что кривые зависимости $F_0(C)$ также имеют немонотонный характер с экстремумами в области практически тех же концентраций, что и в случае сил сцепления. Это позволяет рассматривать механизм влияния ПАВ на эту составляющую сил трения с позиций высказанных выше соображений, связав его с изменением поверхностного заряда, гидрофобизацией и гидрофи-

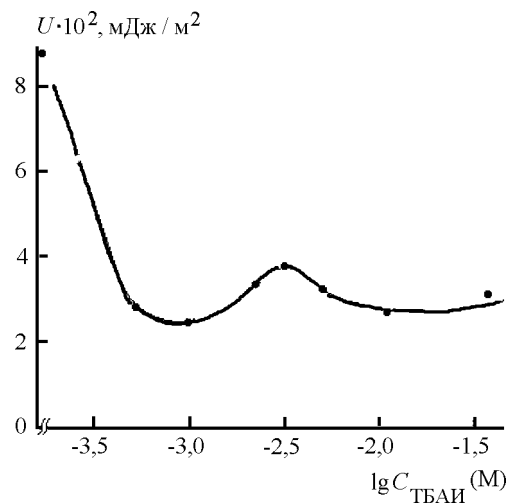


Рис. 9. Зависимость энергии взаимодействия поверхности ацетилцеллюлозы от концентрации ТБАИ в водном растворе

лизацией волокон, с превалированием того или иного фактора в зависимости от природы волокна и ПАВ (по мере изменения концентрации).

Вышеописанные результаты относятся к силовым характеристикам взаимодействия волокон. Неопределенность микрогеометрии поверхности волокон в области контакта не позволяет оценить принципиальный термодинамический параметр контактных взаимодействий – удельную свободную энергию взаимодействия U (Дж/м²). Между тем этот параметр важен для перехода от микрок характеристикам волокнистых дисперсных систем и оценки уровня энергии, требуемой для воздействия на систему в целом, чтобы оптимизировать процесс обработки на разных этапах производства волокнистых материалов.

Оценка термодинамической характеристики U контактных взаимодействий волокон проведена на основе опытов с модельными образцами – сферическими частицами, покрытыми пленкой АЦ. Поверхностные свойства таких частиц полностью идентичны использованным волокнам ацетилцеллюлозы. Большие, по сравнению с волокнами, радиусы кривизны частиц и гладкость их поверхности обеспечивают достаточно высокие и надежно измеряемые силы сцепления p . Это позволяет оценить удельную свободную энергию взаимодействия по уравнению Дерягина [11]. На рис. 9 представлена зависимость величины U от концентрации ТБАИ. Видно, что зависимость $U(C)$ имеет немонотонный характер с экстремумами в области таких же концентраций, что и в случае сил сцепления p волокон. Подобная картина имеет место и при контактировании частиц в растворах ПЭИ. Причины такой немонотонной зависимости $U(C)$ те же, что и в случае сил сцепления p .

Следует отметить, что рассмотренные параметры – силы сцепления (p) и силы трения (F) – характеризуют взаимодействие волокон в точечных контактах и отвечают минимальным значениям. В реальных волокнистых системах в силу анизотропии волокон и особенно при их текстурировании между волокнами может возникать мно-

жество точечных контактов; соответственно значения этих силовых характеристик взаимодействия волокон будут существенно (на порядки) более высокими, что естественно создаст значительное реологическое сопротивление системы в целом. Тем не менее исследование точечных кон-

тактов между индивидуальными волокнами в присутствии ПАВ в сочетании с данными о влиянии последних на поверхностные свойства волокон позволяют прояснить механизм и оценить эффективность действия ПАВ на свойства волокнистых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-03-32754а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М., 1979.
2. *Рейзиньш Р.Э.* Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. Рига, 1987.
3. *Gullichsen J., Harkonen E.* // *Tappi Journal*. 1981. **64**. P. 113.
4. *Kerekes R.J., Schell C.J.*, // *J. Pulp Paper Sci.* 1992. **18**. P. 132.
5. *Swerin A.* // *Colloids and Surfaces*. 1998. **133**. P. 279.
6. *Нежурина Т.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1986.
7. *Andersson S.R., Rasmuson A.* // *J. Pulp Paper Sci.* 1997. **23**. P. 5.
8. *Амелина Е.А., Щукин Е.Д., Парфенова А.М., Бессонов А.И., Виденский И.В.* // *Коллоид.журн.* 1998. **60**. С. 583.
9. *Щукин Е.Д., Виденский И.В., Амелина Е.А., Бессонов А.И., Парфенова А.М., Аранович Г., Донохи М.* // *Коллоид. журн.* 1998. **60**. С. 588.
10. *Дерягин Б.В.* // *ЖФХ*. 1934. **5**. С. 11
11. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П.* Адгезия твердых тел. М., 1973.
12. *Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А.* Полиэтиленимин. М., 1974.
13. *Лашкевич О.В., Дягилева А.Б., Чернобережский Ю.М.* // *Коллоид. журн.* 1998. **60**. С. 42
14. *Липатов Н.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев, 1979.

Поступила в редакцию 20. 09.00