

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2015  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

---

УДК 541.08

*Е. В. ВОРОБЬЁВА, Д. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, Ю. В. МАТРУНЧИК, Н. П. КРУТЬКО*

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ  
Веществ на СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ в ДИНАМИЧЕСКИХ  
УСЛОВИЯХ**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

*(Поступила в редакцию 25.02.2014)*

**Введение.** Поверхностные явления на границе раздела фаз в процессах структурообразования дисперсных систем являются предметом изучения физико-химической механики, выделенной как раздел коллоидной химии благодаря работам П. А. Ребиндера [1]. Одна из форм проявления открытого ученым и названного его именем «эффекта Ребиндера» – это механизм адсорбционного модифицирования поверхности, который заключается в создании условий сначала для облегчения пластического течения дисперсной системы и плотной упаковки частиц, затем стабилизации оптимальной структуры дисперсии. Пластичность структуры регулируется прочностью коагуляционных контактов между частицами.

Коагуляционные контакты между частицами дисперсной фазы образуются через тонкие равновесные пленки жидкости (связанной воды), толщина которых зависит от физико-химических факторов. Важными особенностями коагуляционных контактов являются малая прочность ( $10^{-11}$ – $10^{-9}$  Н) и обратимый характер разрушения. С этим связано явление тиксотропии, заключающееся в потере прочности при динамических воздействиях и ее восстановлении после снятия таких воздействий. Коагуляционные структуры при удалении жидкой фазы переходят в конденсационно-кристаллизационные, которые характеризуются более высокой по сравнению с коагуляционными прочностью, отсутствием тиксотропии и необратимым характером разрушения [2, 3].

Очевидно, что структурообразование дисперсной системы зависит при прочих равных условиях от природы жидкой фазы, из которой формируются прослойки между частицами. Этот фактор особенно важен в условиях динамического структурообразования, когда в дисперсной системе при определенной влажности формируется пластичная структура, которая затем стабилизируется при термической обработке.

Несмотря на многочисленные литературные данные по гранулированию материалов [2–5], которые дают общее представление о физических причинах влияния жидкой фазы на прочность контактов частиц, нет убедительных объяснений механизма структурообразования минеральных дисперсий в присутствии высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В настоящей работе излагаются результаты исследования влияния водорастворимых полимеров и ПАВ на коллоидно-химические процессы, происходящие на границе раздела фаз в солевой (хлорид калия) дисперсии при структурообразовании в динамических условиях. Это позволило расширить представления о взаимодействиях в системе «твердая фаза – раствор полимера – ПАВ» и предложить новые способы получения структурированных дисперсий.

**Материалы и методы исследования.** В экспериментах использовали ПАВ анионного (АПАВ) – додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (ККМ  $8,1 \times 10^{-3}$  моль/л), катионного (КПАВ) – додециламмоний хлорид  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$  (ККМ  $1,5 \times 10^{-2}$  моль/л), неионного (НПАВ) – неол, оксиэтилированный нонилфенол (ККМ  $1,24 \times 10^{-4}$  моль/л) типов.

В работе использовали полиакриламидные (со)полимеры (полиакриламид и сополимеры акриламида с акриловой кислотой (А) и триметиламмонийэтилакрилат хлоридом (К)); полиакриловую кислоту (ПАК), ММ  $0,4-0,9 \cdot 10^5$ ; полиметакриловую кислоту (ПМАК), ММ  $0,4 \cdot 10^5$ , поливиниловый спирт (ПВС), ММ  $0,95 \cdot 10^5$ , полиэтиленгликоль (ПЭГ), ММ  $4,0 \cdot 10^3$ ; натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), ММ  $0,4 \cdot 10^5$  («Aldrich»); сополимер метакриловой кислоты с  $\alpha$ -пиненом (МАК-П), который синтезирован по методике, описанной в [6], ММ  $0,4 \cdot 10^5$ .

Для исследований использовали хлорид калия (KCl) марки «х.ч.», измельченный до тонкодисперсного состояния, соответствующий размеру частиц пылевидной фракции. Оценка возможности структурообразования тонкодисперсной части хлорида калия (пыли) актуальна с позиции улучшения параметров и повышения эффективности технологического процесса получения калийных удобрений. Гидрофобизацию KCl проводили алифатическими аминами в водорастворимой форме (марка «Flotigam S», производитель «Clariant»; состав аминов: длина углеводородной цепи C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>; содержание первичных аминов около 90 %, вторичных – 6 %).

Для оценки эффективности смачивания ( $D_{см}$ ) поверхности KCl использовали методику, разработанную автором работы [7]. Определение пластической прочности дисперсии проводили методом, основанном на измерении усилия, необходимого для погружения конуса в систему на известную глубину (или на измерении глубины погружения под действием постоянной нагрузки) [8].

Гранулы хлорида калия получали в лабораторных условиях на модельной установке. Метод определения прочности гранул заключался в измерении среднего усилия раздавливания 20 образцов на приборе ИПГ-1.

**Результаты и их обсуждение.** Структурообразование дисперсий в динамических условиях происходит за счет последовательного наслоения частиц на поверхности агрегатов и состоит из стадий взаимодействия порошка с жидкой фазой (смачивание поверхности), формирования пластичных агрегатов и стабилизации структуры агрегатов за счет образования прочных фазовых контактов между частицами дисперсной фазы.

Влияние поверхностно-активных веществ на структурообразование хлорида калия проявляется в первую очередь на стадии смачивания поверхности. Результаты наших исследований показали, что ПАВ улучшают смачивание поверхности гидрофобизированного амином хлорида калия на 10–15 % по сравнению с водой, причем повышение эффективности смачивания наблюдается при использовании ПАВ различной природы (табл. 1). При этом прочность гранул мало зависит от типа введенных в систему ПАВ и с увеличением концентрации ПАВ до 0,1 % уменьшается на 0,3–0,4 МПа по сравнению с водой.

Т а б л и ц а 1. Свойства дисперсии и гранул хлорида калия в зависимости от вида и количества введенного ПАВ (содержание амина – 0,2 г/кг, влажность дисперсии – 14 %)

Количество ПАВ, мас. %	Эффективность смачивания поверхности, $D_{см}$ (% к воде дист.)	Пластическая прочность дисперсии, $P$ , МПа	Прочность гранул, $G_c$ , МПа
–		30	0,85
АПАВ			
0,001	9,3	30,5	0,8
0,01	12,4	31,2	0,7
0,1	15,9	32,1	0,5
КПАВ			
0,001	9,2	30	0,7
0,01	11,5	31,1	0,6
0,1	13,8	31,0	0,5
НПАВ			
0,001	10,8	31,3	0,75
0,01	12,3	31,8	0,6
0,1	14,1	31,5	0,55

Неполярные функциональные группы ПАВ взаимодействуют с адсорбированным на частицах хлорида калия амином, что гидрофилизует поверхность. Однако двойной слой из молекул аминов и ПАВ экранирует поверхность и ограничивает непосредственные контакты между частица-

ми, необходимые для структурообразования. Кроме того, ПАВ могут оказывать отрицательное влияние на формирование фазовых контактов (эффект Ребиндера: адсорбционное понижение прочности [1, 5]). ПАВ увеличивают эффективность смачивания поверхности, но этим их влияние на структурообразование хлорида калия ограничивается.

Результаты исследования пластической прочности хлорида калия в зависимости от влажности приведены на рис. 1. На кривой можно выделить несколько участков, соответствующих определенному состоянию материала. В интервале влажности от 1 до 4 % увеличение пластической прочности обусловлено образованием жидкостных мостиков, связывающих частицы. Интервал влагосодержания 12–14 % характеризуется увеличением пластической прочности на 10–12 МПа, что вызвано формированием коагуляционной структуры.

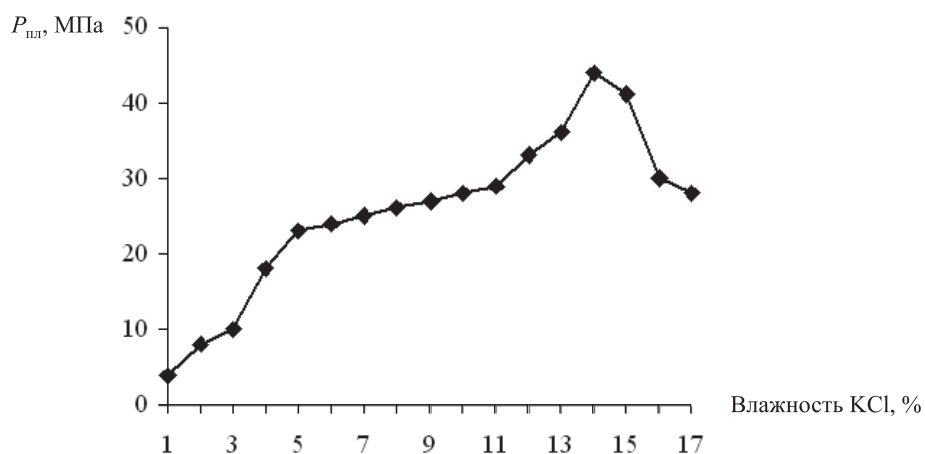


Рис. 1. Зависимость пластической прочности хлорида калия от влажности

Увлажнение более 14 % приводит к уменьшению пластической прочности, что связано с ослаблением взаимодействия между частицами вследствие увеличения толщины жидких прослоек между ними. По мере роста содержания жидкой фазы система переходит в состояние суспензии. Резкое увеличение прочности структуры в узком интервале влагосодержания свидетельствует о том, что стадией формирования пластичных агрегатов в процессе структурообразования хлорида калия трудно управлять.

Введение в хлорид калия водорастворимых полимеров (полиакриламид, поликарбоновые кислоты, ПВС, ПЭГ, КМЦ) приводит к расширению интервала оптимального влагосодержания и увеличению пластической прочности хлорида калия. Как видно из табл. 2, интервал оптимального влагосодержания при использовании полимеров расширяется, пластическая прочность увеличивается в среднем в 1,3 раза, прочность гранул – в 3,9 раза, возрастает количество гранул размером от 2 до 4 мм.

Т а б л и ц а 2. Влияние полимеров на физико-химические свойства хлорида калия (количество полимера 1 г/кг КСl)

Полимер	Интервал влагосодержания, %	Пластическая прочность КСl (максимальное значение), $P$ , МПа	Прочность гранул, $G_c$ , МПа	Содержание гранул размером 2–4 мм (% к массе КСl)
Без полимера	12,5–14	45,5	1,15	34,6
Полиакриламид (ММ $1,1 \cdot 10^7$ )	11–15	60	4,4	65,8
ПАК (ММ $0,4 \cdot 10^5$ )	11,5–15	56,5	4,3	62,3
ПМАК (ММ $0,4 \cdot 10^5$ )	11,5–15	59,4	4,6	65,4
МАК-П (ММ $0,45 \cdot 10^5$ )	12–15,5	64,6	4,5	66,1
ПВС (ММ $0,95 \cdot 10^5$ )	11–15	57,4	4,9	65,5
КМЦ (ММ $0,4 \cdot 10^5$ )	12–15,5	57,3	4,5	63,4
ПЭГ (ММ $4,0 \cdot 10^3$ )	11,5–15	55,1	4,3	61,7
КФС	12,5–14	47,6	2,8	38,8

На рис. 2 приведена зависимость пластической прочности солевой дисперсии, гидрофобизированной амином (содержание амина 0,3 г/кг КСl), от влажности. Видно, что полиакриламид увеличивает пластическую прочность дисперсии на 10–15 МПа, однако ход зависимости пластической прочности от влажности остается сглаженным, как в системе без полимера. По-видимому, гидрофобная пленка из амина на поверхности препятствует распределению водного раствора полимера и ограничивает контакты между частицами хлорида калия.

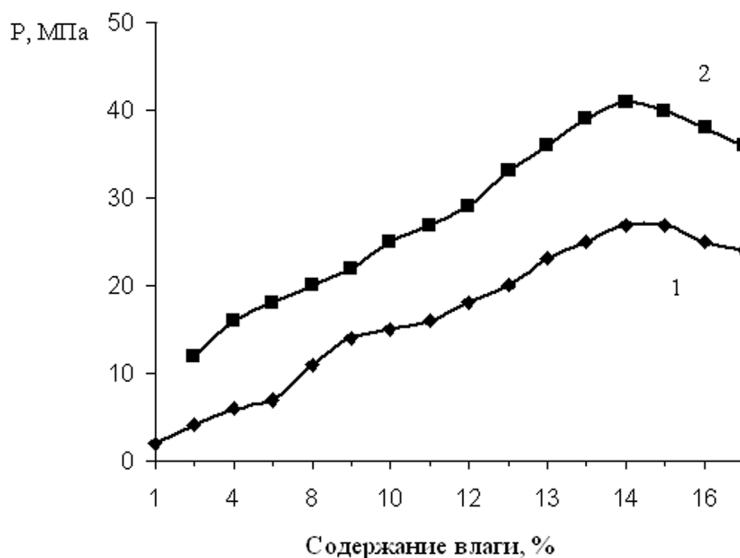


Рис. 2. Пластическая прочность ( $P$ ) хлорида калия, содержащего амин (0,3 г/кг КСl) в зависимости от влажности системы. Хлорид калия: 1 – без полимера; 2 – обработанный водным раствором ПАА (содержание ПАА 1,0 г/кг КСl)

Пластическая прочность солевой дисперсии с амином увеличивается, интервал оптимального влагосодержания расширяется тем больше, чем выше содержание неполярных групп в полимере (рис. 3). Увеличение концентрации и вязкости полимера должно привести к повышению пластической прочности дисперсии вследствие улучшения коагуляционного связывания частиц и увеличению прочности гранул. Однако, как следует из табл. 3, этого не происходит: увеличение содержания МАК-П мало влияет на пластическую прочность, а содержание гранул размером 2–4 мм и прочность гранул снижаются. Это объясняется изменением реологических и поверхностно-активных свойств сополимера МАК-П при контакте с поверхностью хлорида калия и влиянием электролита на полимер, что отрицательно сказывается на структурообразующем действии полимера.

Результаты исследований показали, что ПАВ улучшают смачивание поверхности хлорида калия, но не оказывают влияния на пластическую прочность и интервал оптимального влагосодержания солевой дисперсии. Водорастворимые полимеры заметно улучшают пластичность дисперсии хлорида калия, однако, если в дисперсии содержится амин, эффективность структурообразующего действия снижается.

Т а б л и ц а 3. Влияние сополимера МАК-П на свойства дисперсии хлорида калия, содержащей амин (0,2 г/кг КСl); влажность дисперсии 14 %

Количество полимера, г/кг КСl	Пластическая прочность КСl (максимальное значение), $P$ , МПа	Прочность гранул, $G_c$ , МПа	Содержание гранул размером 2–4 мм (% к массе КСl)
Без полимера	30,0	0,5	18,8
0,05	67,4	0,8	43,3
0,1	72,0	1,1	45,8
0,25	72,3	1,1	32,5
0,5	70,0	1,0	35,6
0,75	71,5	0,9	25,8

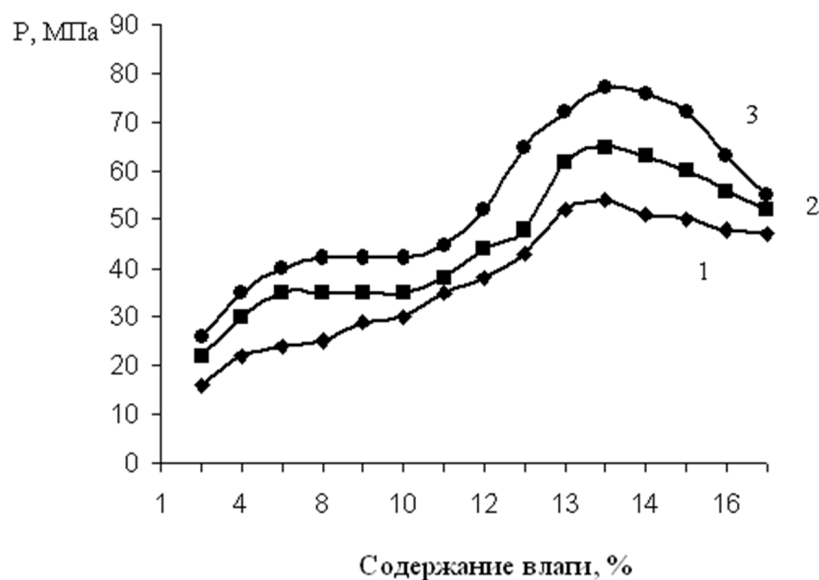


Рис. 3. Пластическая прочность дисперсии хлорида калия (содержание амина 0,3 г/кг KCl) после введения полимеров (содержание 1,0 г/кг KCl) в зависимости от влажности системы: 1 – полиакриловая кислота; 2 – полиметакриловая кислота; 3 – сополимер метакриловой кислоты с α-пиненом

Наши исследования поверхностно-активных и реологических свойств смесей полиакриламидных (со)полимеров с ПАВ различного типа показали, что при относительно низких концентрациях (до критической концентрации мицеллообразования) молекулы ПАВ взаимодействуют с полимером с участием гидрофильных групп так, что неполярные группы ПАВ остаются в свободном состоянии. При введении смеси в дисперсию контакт с солевым раствором, образующимся на границе раздела фаз, не приводит к разрушению взаимодействия полимера и ПАВ, что сохраняет поверхностную активность и вязкость жидкой фазы.

Смеси одноименно заряженных ионогенных ПАВ и полиэлектролитов практически не влияют на смачивание по сравнению с ПАВ в индивидуальном состоянии (рис. 4).

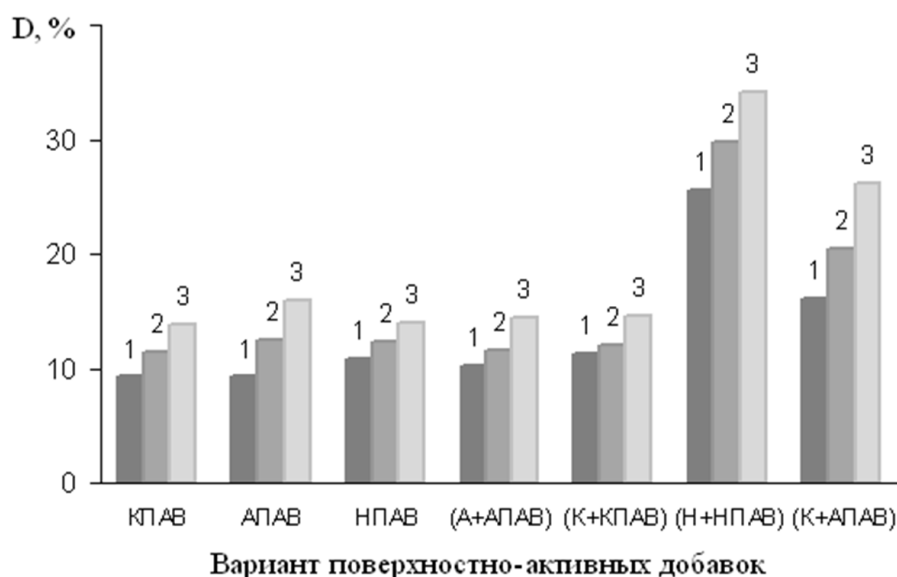


Рис. 4. Эффективность смачивания ( $D$ ) поверхности хлорида калия (содержание амина 0,2 г/кг KCl, влажность 14 %) водными растворами смесей анионного (А), катионного (К) и неионогенного (Н) полимеров (содержание 0,1 г/кг KCl) и ПАВ различного типа. Концентрация ПАВ: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1 г/кг KCl

Смеси неионогенных полимера и ПАВ и катионного полиэлектролита с анионным ПАВ улучшают смачивание поверхности по сравнению с отдельными ПАВ и другими смесями. Эффективность смачивания возрастает в 2,4 и 1,7 раза соответственно, причем максимальный рост отмечен для наиболее низкой концентрации ПАВ из исследуемых (0,001 г/кг КСl). Молекулы введенных вместе с полимером ПАВ располагаются на поверхности, ориентируясь гидрофобными группами к группам амина, а гидрофильными – наружу, с которыми взаимодействует полимер. Улучшение взаимодействия полимера с поверхностью, что выражается в улучшении смачивания, зависит от того, насколько эффективно взаимодействие полимера и ПАВ.

Улучшение смачиваемости поверхности хлорида калия, которое наблюдается при использовании бинарных систем полимер–ПАВ, приводит к увеличению пластической прочности дисперсии. Максимальное отклонение экспериментальной зависимости от аддитивности (12 МПа) наблюдается в смеси с низким содержанием ПАВ – до 0,5 %, с увеличением содержания ПАВ более 1 % отклонение пластической прочности не превышает 3–4 МПа (рис. 5).

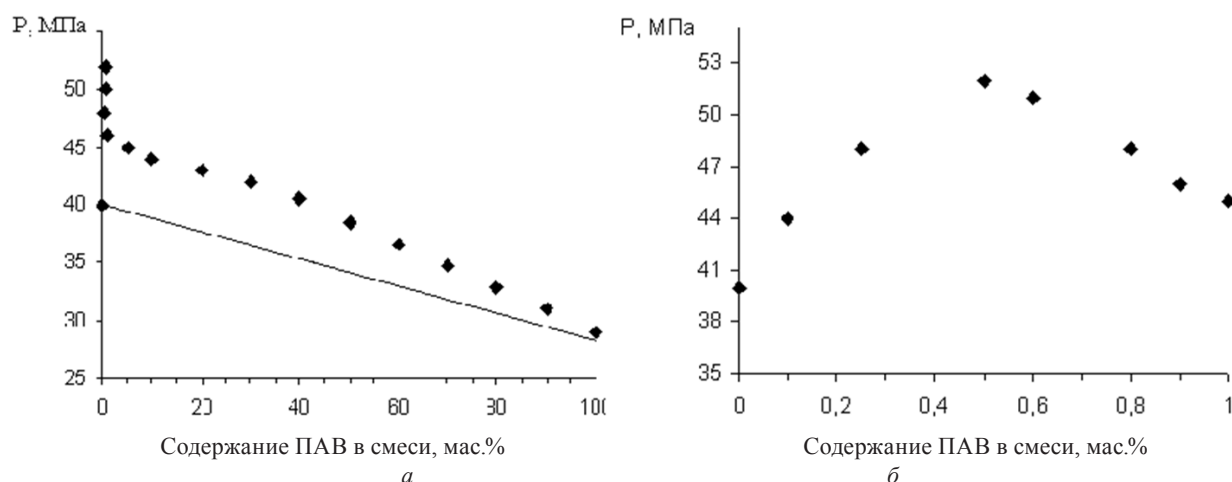


Рис. 5. Пластическая прочность ( $P$ ) дисперсии хлорида калия (содержание амина 0,2 г/кг КСl, влажность 14 %), обработанной бинарной смесью полиакриламида с неионогенным ПАВ. Области концентраций ПАВ, мас. %:  $a$  – (0–100);  $b$  – (0–1). Обозначения: точки – экспериментальные данные

Эффективность смачивания поверхности при использовании смеси неионогенных полимера и ПАВ возрастает в 2,2–2,4 раза по сравнению с ПАВ, пластическая прочность – в 1,3 раза по сравнению с полимером.

Таким образом, использование композиций водорастворимых полимеров и ПАВ улучшает смачивание, приводит к увеличению пластической прочности и расширению интервала оптимального влагосодержания дисперсии хлорида калия. Использование композиций полимера с ПАВ позволяет существенно повысить эффективность структурообразования в случае использования гидрофобизированных порошков хлорида калия.

## Литература

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958.
2. Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А., Щукин Е. Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982.
3. Щукин Е. Д., Перцов Н. В., Осипов В. И. Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М.: Изд-во МГУ, 1985.
4. Vouwman A. M. // Int. J. of Pharm. 2005. Vol. 290, N1–2. P. 129–136.
5. Перцов Н. В., Коган Б. С. Физико-химическая геомеханика. Киев: Наукова думка, 1981. Вып. 13. С. 53–65.
6. Воробьева Е. В., Крутько Н. П. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55, №3. С. 16–20.
7. Чердниченко Д. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. №5. С. 100–102.
8. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии / Под ред. А. В. Перцова. М.: Высшая школа, 1999.

*E. V. VOROBIEVA, D. V. CHEREDNICHENKO, Y. V. MATRUNCHIK, N. P. KRUT'KO*

**THE EFFECT OF WATER-SOLUBLE POLYMERS AND SURFACTANTS ON POTASSIUM CHLORIDE  
STRUCTURE FORMATION UNDER DYNAMIC CONDITIONS**

**Summary**

The possibility of controlling the potassium chloride structure formation under the dynamic conditions using water soluble polymer compositions and surfactants, has been experimentally shown. These compounds improve wetting, increase plastic strength, widen the optimal moisture content range in potassium chloride dispersion and increase strength of granules, as compared to individual components.