КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2006, том 68, № 1, с. 1–7

УДК [532.135 + 66.063.67] : 661.183.2

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ВОЛОКНИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

© 2006 г. Т. А. Савицкая, Т. Н. Невар, Д. Д. Гриншпан

Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем"

Республика Беларусь, 220050 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 30.03.2005 г.

Определены стабильность и реологические характеристики полимерсодержащих суспензий волокнистого активированного угля в воде. Установлено, что повышение стабильности суспензий обеспечивают карбоксиметилцеллюлоза, оксипропилметилцеллюлоза, поливинилпирролидон и новое водорастворимое производное целлюлозы, тогда как в присутствии полиакриламида, полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и крахмала образуются неустойчивые суспензии с широким распределением частиц по размерам. Показана корреляция между концентрацией частиц дисперсной фазы, соответствующей переходу к неньютоновскому течению, и такими характеристиками устойчивости суспензий как скорость седиментации, объем седиментационного осадка, распределение частиц по размерам. Высказано предположение о высокой степени гидрофилизации поверхности частиц угля поливинилпирролидоном и водорастворимым производным целлюлозы как основной причине стабильности модифицированных ими суспензий.

ВВЕДЕНИЕ

Активированные угли, являясь неспецифическими энтеросорбентами, находят широкое применение в медицине для выведения из организма эндо- и экзогенных токсинов, балластных метаболитов, для коррекции дислипидемий и т.п. [1]. Среди них улучшенными физико-механическими и адсорбционно-структурными свойствами обладают волокнистые активированные угли – продукты карбонизации и последующего активирования гидратцеллюлозного сырья (волокон, тканей, нетканых материалов). Такие адсорбенты разрешены к применению в медицине в виде ткани или порошка, который получают ее измельчением.

В литературе отсутствуют публикации о свойствах дисперсий волокнистого активированного угля (**ВАУ**). Целью нашего исследования явилось изучение стабильности и реологических характеристик водных дисперсий ВАУ, модифицированных различными полимерами. Целесообразность постановки такой работы обусловлена тем, что все лекарственные формы активированного угля (порошок, капсулы, таблетки), попадая в желудочно-кишечный тракт больного, образуют угольную суспензию, от скорости образования, дисперсности, устойчивости и текучести которой зависит эффективность лечебного действия энтеросорбента. При этом свойства суспензии определяются не только коллоидно-химическими характеристиками частиц угля, но и во многом природой водорастворимого полимера, который, являясь связующим при производстве таблеток или материалом оболочки капсул, адсорбируется на поверхности угольных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ВАУ в виде порошка марки АУТ-МИ (активированная углеродная ткань мелко измельченная). Лекарственные формы АУТ-МИ получали в лабораторных условиях в виде гранулята и таблеток. Для приготовления гранулята к соответствующей навеске угольного порошка добавляли водный раствор полимера и тщательно перемешивали. Полученную массу сушили или подвергали прессованию в таблетки, а затем сушили. В качестве водорастворимых полимеров использовали полимеры винилового ряда (поливиниловый спирт (**ПВС**), полиакриламид (**ПАА**), полиакриловую кислоту (**ПАК**) и поливинилпирролидон (**ПВП**) с молекулярными массами M_η, равными соответственно 4.4×10^6, 4×10^6, 5×10^5 и 3×10^5), производные целлюлозы (оксипропилметилцеллюлозу (**ОПМЦ**), карбоксиметилцеллюлозу (**Na-КМЦ**) и новое водорастворимое производное целлюлозы (**ВРПЦ**)* с $M_\eta = 5.5 \times 10^5$, 1.35×10^5 и 3.4×10^4), а также растворимый крах-

*ВРПЦ синтезировано в лаборатории растворов целлюлозы НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

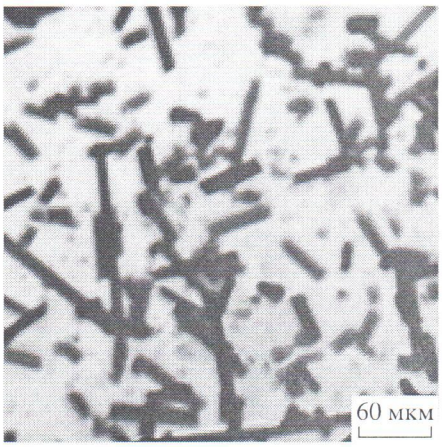

Рис. 1. Микрофотография частиц угля АУТ-МИ.

мал. Содержание полимеров в грануляте и таблетках составляло (1–18) × 10^{-4} моль звеньев на 1 г угля и соответствовало образованию растворов одинаковой вязкости.

Водные суспензии угля с концентрацией дисперсной фазы 5–35 мас.% готовили при одинаковых времени и интенсивности перемешивания. Седиментационный анализ 5%-ных суспензий проводили по методике [2] на седиментометре Фигуровского [3]. В использованном варианте седиментационного анализа значения величины n (числа делений микроскопа) эквивалентны весу осевших частиц, а значения радиусов анизометричных частиц ВАУ являются эффективными, т.е. соответствуют радиусам сферических частиц, движущихся с той же скоростью.

Для определения объемов седиментационных осадков 5%-ных водных суспензий использовали градуированные пробирки с притертыми пробками диаметром 1 см и высотой 30 см. Объем суспензии составлял 25 $см^3$, высота столба суспензии – 25 см. По истечении 30 суток визуально определяли объем осадка и пипеточным методом [4] находили концентрацию фракций частиц, содержащихся в объеме 5 $см^3$ в верхней и нижней (придонной) частях пробирки. Характер распределения угольных частиц в двухфазной системе вода–трихлорметан, определяющий их гидрофильно-гидрофобные свойства, оценивали согласно [5].

Реологические исследования 5–35%-ных суспензий проводили на реовискозиметре "Rheotest-2" с измерительным устройством типа цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 1–200 Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковая форма исследованного ВАУ состоит из анизометричных частиц (рис. 1) и, несмотря на свою достаточно высокую гидрофильность (степень набухания в воде составляет 50–55%), образует в воде агрегативно неустойчивые суспензии [5].

Как видно из данных рис. 2, седиментационные кривые водных суспензий ВАУ, модифицированных полимерами (кривые *2*–*7*), отличаются от су-

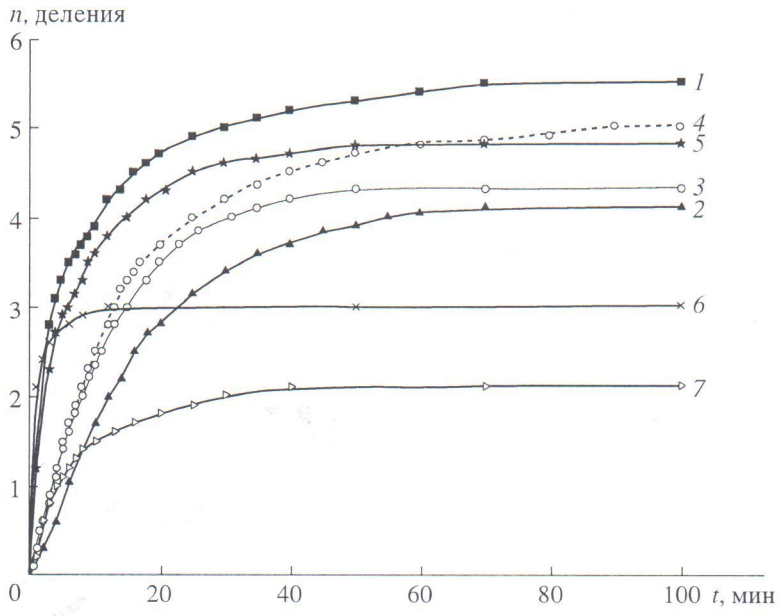

Рис. 2. Седиментационные кривые для водных суспензий исходного (*1*) и модифицированного ВРПЦ (*2*), Na-КМЦ (*3*), ОПМЦ (*4*), крахмалом (*5*), ПАА (*6*) и ПВС (*7*) угля АУТ-МИ.

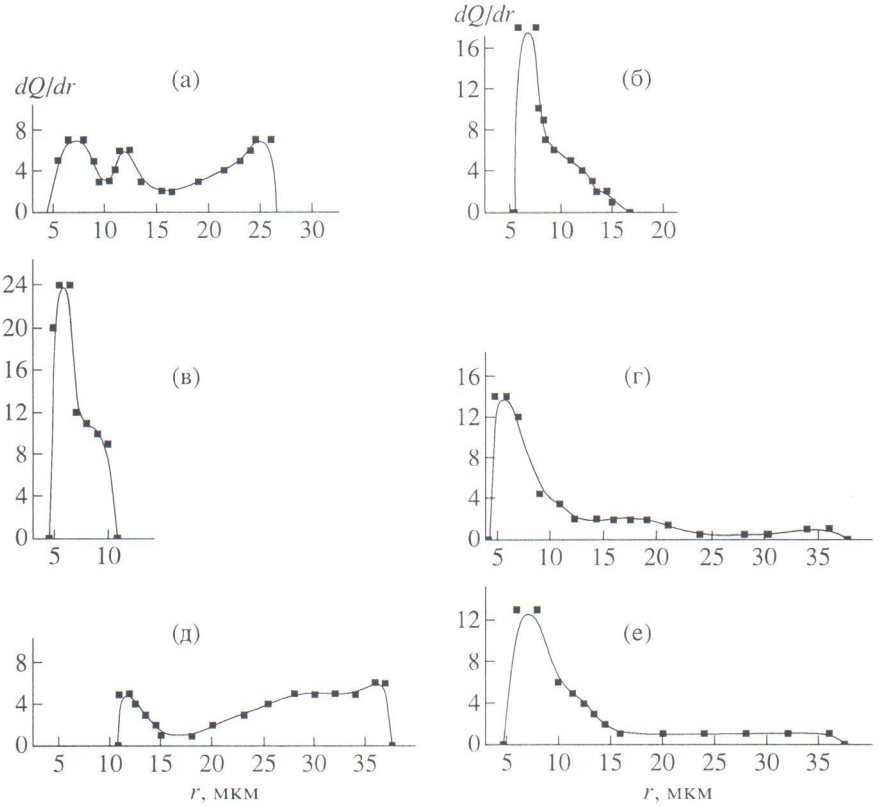

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для суспензий исходного (а) и модифицированного Na-КМЦ (б), ВРПЦ (в), ПВП (г), ПАА (д) и ПАК (е) угля АУТ-МИ.

спензии исходного угля (кривая *1*) бóльшим наклоном начальных участков, т.е. меньшей скоростью накопления осадка и меньшим весом частиц, полностью осевших за время проведения анализа. При этом наименьший вес осадка был зафиксирован для ПАА и ПВС (кривые *6* и *7*). Данный факт объясняется тем, что суспензии АУТ-МИ, модифицированные этими полимерами, седиментационно не устойчивы, и основное количество частиц, имеющих размер более 50 мкм, оседает очень быстро (еще до начала наблюдения за системой). Таким образом, полученные кривые накопления осадка отражают седиментацию оставшихся частиц, имеющих более широкое, чем у частиц исходного угля, распределение по размерам (рис. 3а, 3д). В то же время уменьшение количества полностью осевших частиц по сравнению с суспензией исходного угля наблюдалось и для самой стабильной суспензии, образуемой углем в присутствии ВРПЦ (рис. 2, кривая *2*). В этом случае причиной уменьшения веса частиц, осевших за время проведения анализа, явилась не сверхбыстрая седиментация, а появление в суспензии фракции ультрадисперсных частиц ($r \leq 8 \times 10^{-7}$ м), остающихся во взвешенном состоянии в течение 3-х и более месяцев. Содержание таких частиц в суспензии в зависимости от содержания ВРПЦ составляет 3–12% [5].

Быстрое образование прозрачного водного слоя и хлопьевидного осадка угольных частиц имело место для суспензий, содержащих крахмал, ПВС, ПАА и ПАК. Для остальных суспензий только в первые двое суток на дне пробирок накапливались осадки из самых крупных частиц. Объемы седиментационных осадков были приблизительно такими же, как у исходной угольной суспензии, у суспензий с Na-КМЦ и ОПМЦ, меньшими у суспензий с ВРПЦ, ПВП и большими у суспензий с крахмалом, ПАК, ПВС и ПАА (табл. 1). При этом оказалось, что для всех суспензий, за исключением стабилизированных ПВП и ВРПЦ, концентрация частиц в верхней части столба суспензии очень мала и находится на уровне погрешности определения.

Сопоставление объемов седиментационных осадков с концентрацией дисперсной фазы в придонной части столба суспензии свидетельствует о том, что наиболее рыхлые осадки со свободной упаковкой частиц образуются в присутствии соответственно ПАА, ПАК, ПВС и крахмала. Более плотный осадок по сравнению с исходным углем образуют частицы суспензии, модифициро-

Таблица 1. Объем седиментационного осадка, V и концентрации частиц дисперсной фазы в верхней, $\varphi_в$, и нижней, $\varphi_н$, частях столба 5%-ных угольных суспензий, модифицированных полимерами, при 25°C

Полимер	V, см^3	$\varphi_в$, мас. %	$\varphi_н$, мас. %
ВРПЦ	2.5	0.48	9.08
ПВП	3.0	0.28	19.06
ОПМЦ	3.8	0.07	18.53
Na-КМЦ	4.1	0.06	21.57
Крахмал	8.3	0.03	13.95
ПАК	9.1	0.02	13.2
ПВС	9.4	0.03	15.37
ПАА	9.8	0.02	10.61
–	4	0.03	14.38

ванной Na-КМЦ: при одинаковом объеме осадка концентрация дисперсной фазы в последнем случае выше в 1.5 раза. Полученные данные коррелируют с характером распределения частиц по размерам: оно шире в случае более рыхлых осадков (рис. 3д, 3е).

Результаты проведенных экспериментов четко указывают на то, что адсорбция полимеров на поверхности угольных частиц по-разному влияет на устойчивость суспензий. Это можно объяснить следующим образом. С одной стороны, при адсорбции может происходить мостичная флокуляция и, как следствие, сначала потеря агрегативной, а затем и седиментационной устойчивости. В частности, такое явление характерно для суспензий, модифицированных ПАА, ПВС, ПАК и крахмалом. С другой стороны, возможна стерическая стабилизация за счет адсорбционных слоев, образованных на поверхности угольных частиц макромолекулами таких полимеров как ПВП и производные целлюлозы. Эти полимеры, вероятно, пептизируют и агрегаты частиц. На это указывает то, что, в основном, они обеспечивают более узкое, чем у исходного угля, распределение частиц по размерам при одновременном уменьшении объема седиментационных осадков (см. рис. 3б, 3в, табл. 1). Из этого ряда несколько выпадает ПВП (рис. 3г), который, хотя и обеспечивает преимущественное содержание в суспензии высокодисперсной фракции частиц (5–10 мкм), но при этом образует и довольно значительное количество бóльших по размерам агрегатов.

Наибольшую устойчивость имеют суспензии, содержащие ПВП и ВРПЦ. Вероятной причиной этого может быть то, что данные полимеры отличаются повышенным сродством к воде (высокой гидрофильностью). Например, скорость их растворения при прочих равных условиях в случае образования 1%-ных растворов в 100 и более раз превосходит скорость растворения остальных полимеров. Адсорбируясь на поверхности частиц угля, ПВП и ВРПЦ сильно гидрофилизируют ее и поэтому в наибольшей степени увеличивают сродство межфазного слоя к дисперсионной среде.

Поскольку устойчивость дисперсных систем влияет на многие их свойства и, в частности, определяет реологическое поведение суспензий, мы исследовали модифицированные угольные суспензии в режиме сдвигового деформирования. Как показывают результаты исследования, суспензии ВАУ без добавок полимеров в интервале концентраций дисперсной фазы 5–20% демонстрируют практически ньютоновское течение (рис. 4а). Начиная с концентрации 21%, на реологических кривых появляются два участка: участок резкого падения вязкости, указывающий на разрушение структуры суспензии, и участок постоянной вязкости, характерный для течения суспензий с предельно разрушенной структурой [6, с. 40]. Помимо разрушения структуры дополнительным фактором, снижающим вязкость суспензий с ростом напряжения сдвига, может быть ориентация анизометричных частиц угля в потоке. Структурообразование в суспензии следует понимать как установление коагуляционных контактов между частицами и их агрегатами. Причем, поскольку экспериментальные точки при проведении деформирования дисперсных систем по схеме "увеличение–уменьшение" напряжения сдвига совпадают, характер структуры можно определить как тиксотропный.

Подобным образом ведут себя и суспензии, стабилизированные ПАА, ПАК, крахмалом (рис. 4б), а также Na-КМЦ и ОПМЦ (рис. 4в), с той лишь разницей, что первые снижают, а вторые повышают начальную концентрацию частиц дисперсной фазы, соответствующую переходу угольной суспензии к неньютоновскому течению (табл. 2). Эта концентрация практически соответствует критической концентрации структурообразования. Таким образом, начиная с некоторой концентрации, наблюдается поведение, соответствующее слабоструктурированным дисперсным системам, для

Таблица 2. Критическая концентрация частиц дисперсной фазы, $\varphi_{кр}$, определяемая как точка перехода к неньютоновскому течению для гидроугольных суспензий, модифицированных различными полимерами

Полимер	ПАА	ПАК	крахмал	ПВС	–	Na-КМЦ	ОПМЦ	ПВП	ВРПЦ
$\varphi_{кр}$, мас. %	6	9	11	12	21	21	28	–	–

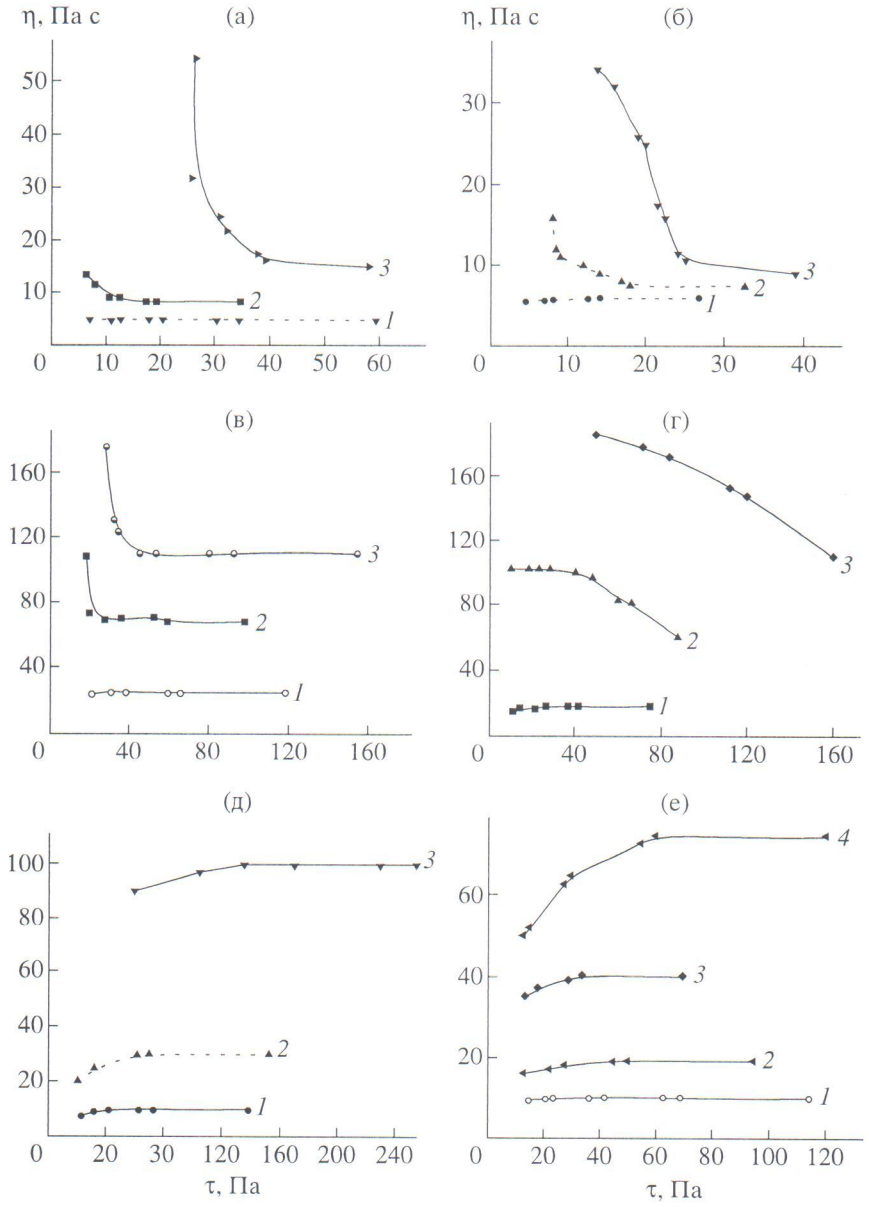

Рис. 4. Реологические кривые для суспензий исходного угля АУТ-МИ (а) с концентрацией дисперсной фазы 17 (*1*), 21 (*2*) и 25% (*3*) и угля модифицированного: крахмалом (б) с концентрацией частиц дисперсной фазы 10 (*1*), 12 (*2*) и 15% (*3*); ОПМЦ (в) с 25 (*1*), 28 (*2*) и 30% (*3*); ПВС (г) с 5 (*1*), 13 (*2*) и 18% (*3*); ПВП (д) с 25 (*1*), 30 (*2*) и 33 % (*3*); ВРПЦ (е) с 17 (1), 25 (2), 30 (*3*) и 35% (*4*).

которых характерно наличие участка течения с предельно разрушенной структурой.

В то же время на реограммах суспензий, содержащих ВРПЦ и ПВП, во всем исследованном интервале концентраций, при которых суспензии еще текут под действием собственного веса, отсутствует участок резкого падения вязкости (рис. 4д, 4е), т. е. эти системы ведут себя в динамических условиях как практически ньютоновские жидкости в широкой области концентраций дисперсной фазы. Заметим, что ньютоновское течение реализуется обычно для агрегативно устойчивых систем [7]. Вполне возможно, что при низких концентрациях дисперсной фазы ньютоновский характер течения объясняется отсутствием структурообразования, а при высоких – уже значительная дисперсность и гидрофильность поверхности определяют прочность фиксации анизометричных частиц угля в непрерывной пространственной сетке, которая не разрушается в исследованном диапазоне напряжений сдвига. При концентрации час-

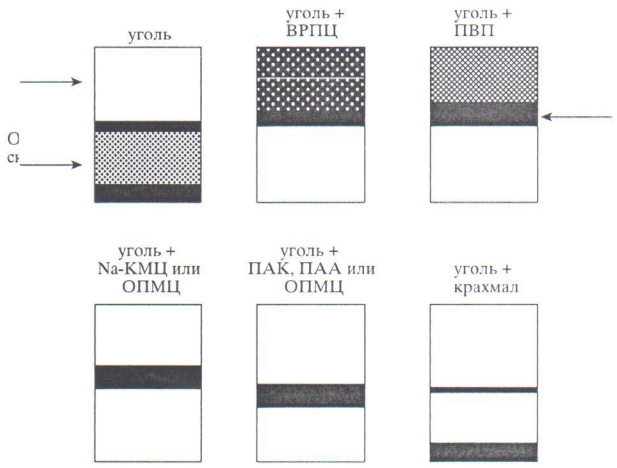

Рис. 5. Схема распределения частиц исходного и модифицированного различными полимерами угля АУТ- МИ между водой и трихлорметаном.

тиц дисперсной фазы выше 30% для суспензий с ВРПЦ и ПВП наблюдается небольшой рост вязкости с увеличением напряжения сдвига, что характерно для дилатантных систем, в случае с ВРПЦ эта тенденция выражена в большей степени. Возможной причиной такого поведения является реализация течения в "стесненных" условиях при высокой концентрации дисперсной фазы под действием малых нагрузок [8, с. 295].

Особый характер реологического поведения отмечен и для суспензии угля, модифицированного ПВС (рис. 4г). В этом случае после достижения критической концентрации на реологических кривых появляется линейный участок, свидетельствующий о том, что в процессе разрушения структура успевает обратимо восстановиться, и отсутствует участок течения с полностью разрушенной структурой. При дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы предел текучести, определяемый по уравнению Кэссэна, увеличивается, а линейный участок исчезает. Например, при росте концентрации от 13 до 18% предел текучести увеличивается от 4.3 до 5.0 Па. Именно эта дисперсная система имеет наибольшую вязкость.

Таблица 3. Время распада угольных таблеток, t, содержащих различные полимерные связующие, в воде

Связующее	t, с
ПАА	более 3600
ПАК	210
ПВС	180
Крахмал	150
ОПМЦ	120
Na-КМЦ	30
ПВП	25
ВРПЦ	10

В целом, реологические свойства суспензий находятся в полной корреляции с параметрами седиментационной устойчивости. В частности, концентрацию дисперсной фазы, соответствующую переходу от ньютоновского течения суспензии к неньютоновскому, можно рекомендовать в качестве критерия оценки их стабильности.

Как уже упоминалось ранее, особый характер действия ПВП и ВРПЦ в качестве полимеров–стабилизаторов обусловлен их более высоким, чем у остальных полимеров сродством к дисперсионной среде и, следовательно, большей гидрофилизацией поверхности частиц угля. Свидетельством последней, помимо высокой скорости диспергирования в воде, является и характер распределения частиц суспензий между водной и органической фазами. Как следует из данных рис. 5, устойчивая суспензия угля в водной фазе образуется только в присутствии ПВП и ВРПЦ. Некоторое различие в действии этих полимеров проявляется в том, что объем осадка, формирующегося на границе фаз, больше в случае ПВП. На меньшую устойчивость суспензии в присутствии ПВП указывает и более высокая концентрация частиц в осадке (табл. 1), а также более широкое распределение частиц по размерам (рис. 3г). Отличие в поведении ВРПЦ от ПВП, вероятнее всего, связано с полиэлектролитной природой первого, в связи с чем стерическая стабилизация дополняется электростатической. Угольные частицы суспензий, модифицированные остальными исследованными полимерами, располагаются в органической фазе (крахмал) или вблизи межфазной границы раздела со стороны как водной (Na-КМЦ, ОПМЦ), так и органической фаз (ПАК, ПАА, ПВС) в виде отдельного слоя определенной толщины.

Высокая гидрофилизация угля в присутствии ПВП и ВРПЦ подтверждается данными о времени распада угольных таблеток в воде (табл. 3). Так, сформованные с ПВП и ВРПЦ таблетки полностью распадаются за 25 и 10 с соответственно с образованием устойчивой дисперсии, в то время как таблетки с ПВС распадаются лишь частично, а таблетки с ПАА не распадаются в течение 1 ч.

ВЫВОДЫ

1. Результаты седиментационного анализа показали, что природа использованных для модификации ВАУ полимеров влияет на агрегативную устойчивость угольных суспензий. В присутствии ПАА, ПАК, ПВС и крахмала суспензии агрегативно не устойчивы, быстро оседают и образуют рыхлые осадки. Напротив, Na-КМЦ,

ОПМЦ, ВРПЦ и ПВП препятствуют коагуляции, придают суспензиям повышенную устойчивость, обеспечивают, в основном, более узкое, чем у исходного угля, распределение частиц по размерам и наличие значительного количества частиц коллоидной степени дисперсности.

2. Характер реологических кривых свидетельствует о том, что в зависимости от наличия и вида полимерного связующего исследованные угольные суспензии при концентрациях выше критической ведут себя, в основном, как структурированные дисперсные системы, прочность структуры которых увеличивается с ростом концентрации частиц дисперсной фазы.

3. Ньютоновское течение, характерное для агрегативно устойчивых систем, проявляют в широкой области концентраций суспензии, модифицированные ПВП и ВРПЦ. В них в области значительных концентраций частиц дисперсной фазы возможно образование пространственной сетки с прочной фиксацией анизометричных гидрофилизованных высокодисперсных частиц угля без потери седиментационной устойчивости. Стабилизирующее действие ПВП и ВРПЦ обусловлено более высоким, чем у остальных полимеров, сродством к воде и, следовательно, большей гидрофилизацией поверхности частиц угля. В случае ВРПЦ особую роль помимо структурно-механического играет, по-видимому, электростатический фактор агрегативной устойчивости.

4. Установлена корреляция между устойчивостью и реологическими характеристиками угольных суспензий в воде. Предложено величину концентрации перехода от ньютоновского течения к неньютоновскому использовать в качестве характеристики стабилизирующего действия полимера. Полимеры, обеспечивающие большую чем у исходной угольной суспензии концентрацию перехода, следует рассматривать как стабилизаторы суспензии (Na-КМЦ, ОПМЦ, ПВП и ВРПЦ), а меньшую – как флокулянты (ПАА, ПАК, ПВС и крахмал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М.* Эфферентные методы в медицине. М.: Медицина, 1989. С. 44.
2. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. Барановой В.И. М.: Химия, 1981.
3. *Ходаков Т.С., Юдкин Ю.П.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981.
4. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. 3-е изд. М.: Высш. школа, 2004.
5. *Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д., Савицкая Т.А., Лазарев П.М.* // Весці НАН Беларусі. 2001. Серыя хім. навук. № 4. С. 5.
6. *Уилкинсон У.П.* Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964.
7. *Урьев Б.Н., Потанин А.А.* Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
8. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. С-Пб.: Химия, 1995.