

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.К. Стройкова, А.И. Максимов, К.Н. Железнов

Институт химии растворов РАН

153045, Академическая, 1, Иваново, Россия. aim@ihnr.polytech.ivanovo.su

Газоразрядная плазма инициирует различные химические превращения на контактирующих с ней поверхностях и в газовой фазе за счет действия химически активных частиц, образующихся в зоне плазмы при горении разряда. Особенно перспективным при этом является использование газовых разрядов атмосферного давления. Их воздействие сочетает в себе компоненты различных экстремальных воздействий (кавитационное, УФ, электрохимическое), что позволяет более эффективно воздействовать на поверхность обрабатываемого объекта, приводя к ее модифицированию. Объектами такого воздействия могут быть материалы различной природы и назначения: природные и синтетические полимеры, растворы красителей и т.д. Одним из возможных направлений практического применения плазмы атмосферного давления является обработка материалов, содержащих в своем составе молекулы целлюлозы, поскольку именно целлюлоза является одним из основных видов сырья в фармацевтической, текстильной, пищевой промышленности. Изменение поверхности целлюлозы посредством газоразрядной активации может привести к изменению ее реакционной способности и появлению специфических свойств.

В связи с этим, в работе исследовалось влияние газоразрядной активации водной дисперсии порошковой целлюлозы (ПЦ) на ее электрокинетические свойства путем измерения электрофоретической подвижности (ЭФП) частиц целлюлозы. В качестве источника активирующего воздействия использованы тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом, зажигаемый над поверхностью раствора, и диафрагменный газовый разряд, инициируемый непосредственно в объеме электролита, а именно, в узком отверстии диэлектрической перегородки, разделяющей межэлектродное пространство (в диафрагме). В отличие от достаточно хорошо изученного тлеющего диафрагменный разряд способен вызывать возникновение ударной волны в жидкости, что и обуславливает специфичность его действия на растворы и объекты.

На рис.1 приведено схематичное изображение плазмохимических ячеек, используемых для газоразрядной обработки целлюлозы. Электродные системы ячеек были выполнены из графита, а приложенное к ним напряжение составило 2000 В при зажигании тлеющего и 500 В при зажигании диафрагменного разрядов. Ток разряда в обоих случаях составлял 50 мА.

Объектом исследования стал 0.04 % раствор порошковой целлюлозы с диаметром коллоидных частиц менее 63 мкм. Для создания необходимой электрической проводимости раствора использовалась добавка хлорида натрия с концентрацией 10^{-3} моль/л. Кислотность дисперсионной среды регулировалась добавлением определенных количеств гидроксида натрия или соляной кислоты.

Объем исследуемой суспензии, равный 50 мл, помещался в плазменную ячейку и при непрерывном перемешивании и поддержании постоянной температуры (20⁰С) обрабатывался газовым разрядом в течение 20 минут, после чего проводились измерения электрофоретической подвижности обработанной дисперсии. Перед измерениями частицы дисперсионной фазы приводили в равновесие со средой более пяти часов с целью максимального уменьшения нестационарных поверхностных эффектов.

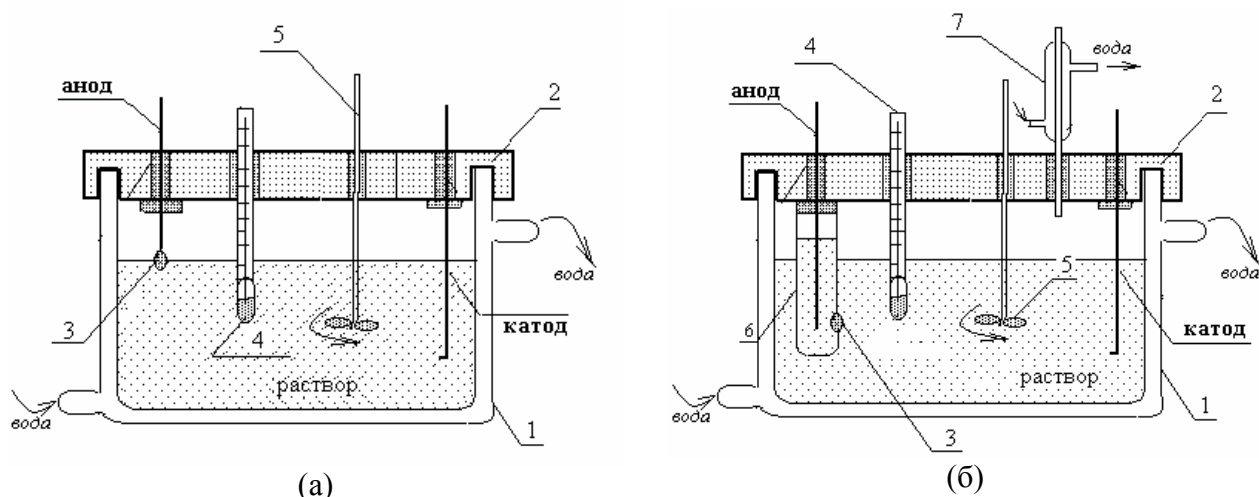


Рис.1. Принципиальные схемы плазмохимических ячеек:

1 – корпус ячейки с охлаждающей рубашкой; 2 - кварцевая крышка разрядной ячейки; 3 – зона плазмы; 4 - термометр; 5 - электрическая мешалка; 6 - кварцевая ампула с диафрагмой; 7 – обратный холодильник.

а - ячейка для генерирования тлеющего разряда с электролитным катодом;

б – ячейка для инициирования диафрагменного газового разряда.

Измерения электрофоретической подвижности заключались в непосредственной регистрации линейной скорости перемещения частиц в кварцевой плоскопараллельной горизонтальной ячейке. В качестве электродов использовали обратимые серебряные электроды, отделенные от рабочего пространства ячейки солевыми мостиками агар-агара, приготовленного на 0.1 моль/л растворе хлорида натрия. Напряженность постоянного электрического поля составляла 12 В/см. Электрофоретическую подвижность рассчитывали по уравнению (1) как среднестатистическое значение двадцати измерений скорости перемещения частицы, наблюдение за которыми осуществляли с помощью микроскопа, оснащенного окулярмикрометром.

$$U_{эфф} = U_0 / E \quad (1).$$

Проведенные исследования зависимости электрофоретической подвижности целлюлозы, подвергнутой воздействию плазмы тлеющего и диафрагменного разрядов, от кислотности среды, показали, что изоэлектрическая точка частиц находится при $pH=2.5$, а максимальные значения ЭФП достигаются при $pH=6.5$ (рис.2). При этом, для исходной ПЦ результаты исследования влияния pH на электрофоретическую подвижность хорошо согласуются с литературными данными.

20-минутное воздействие тлеющего и диафрагменного разрядов на исследуемую дисперсию привело к возрастанию электрофоретической подвижности частиц целлюлозы по сравнению с контрольным необработанным раствором (рис.2). По нашему мнению, это связано с генерированием химически активных частиц в зоне катодного падения, вызывающим увеличение ионной силы раствора.

Кроме того, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии типа разряда на ЭФП частиц порошковой целлюлозы. Так, в случае тлеющего разряда наблюдается максимальное возрастание значений электрофоретической подвижности, тогда как при активации исходной суспензии диафрагменным разрядом измеряемые величины ЭФП имеют более низкие значения.

На наш взгляд, такие результаты свидетельствуют о различном механизме воздействия тлеющего и диафрагменного разрядов на растворы.

Наши предыдущие исследования позволили предположить, что помимо образования химически активных частиц в зоне плазмы инициирование диафрагменного газового разряда сопровождается возникновением ударной волны в районе диафрагмы. При возбуждении же тлеющего разряда этот активирующий компонент отсутствует, и основной вклад в модифицирование свойств раствора вносит именно генерация активных окисляющих агентов.

В связи с выше сказанным можно предположить, что активация исходной дисперсии диафрагменным разрядом может сопровождаться увеличением внутренней поверхности целлюлозы по сравнению с исходной вследствие разрыхления структуры и увеличения доли аморфных областей за счет действия ударной волны разряда. Это приводит к снижению электрофоретической подвижности частиц ПЦ при обработке суспензии диафрагменным разрядом. В сравнении

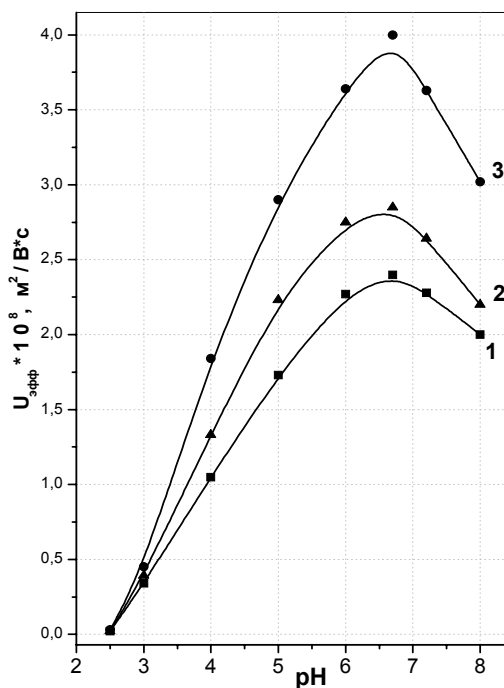


Рис.2. Изменение ЭФП ПЦ в результате непосредственной 20-минутной обработки ее раствора газовым разрядом:

- 1 – контрольный необработанный раствор;
- 2 – обработка диафрагменным разрядом;
- 3 – обработка тлеющим разрядом.

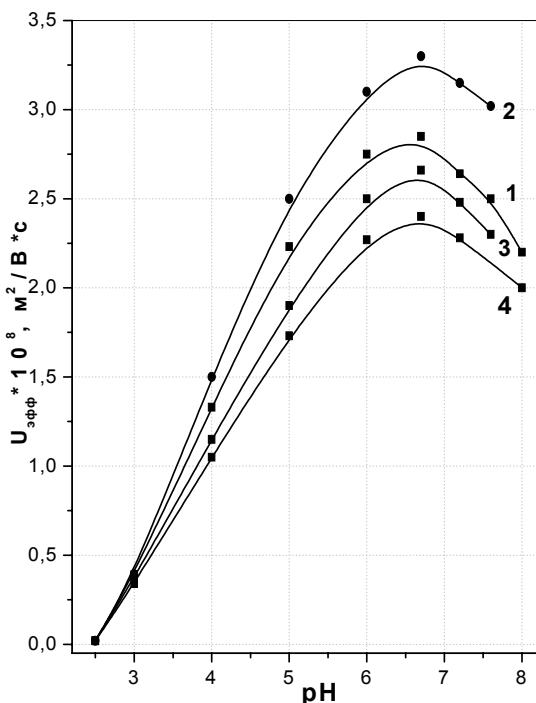


Рис.3. Влияние условий активации ПЦ диафрагменным разрядом:

- 1 – прямая обработка;
- 2 – пост-эффект;
- 3 – предварительная обработка дисперсионной среды;
- 4 – контрольный раствор

же с контрольным необработанным образцом электрофоретическая подвижность возрастает, что, по нашему мнению, связано (как и в случае тлеющего разряда) с образованием активных химических частиц в зоне плазмы и их взаимодействием с концевыми группами молекул целлюлозы.

Более того, экспериментальные данные показали, что в случае активации раствора диафрагменным разрядом наблюдается ярко выраженный пост-эффект, проявляющийся в протекании процессов, вызванных действием разряда на исследуемый раствор после прекращения непосредственной обработки (рис.3 - 4). Мы объясняем этот факт тем, что возникновение ударной волны в объеме обрабатываемой жидкости в момент инициирования разряда может привести к изменению структуры раствора, что и выражается в мощном и длительном пост-эффекте диафрагменного разряда, отсутствующем в случае активации раствора плазмой тлеющего газового разряда.

В пользу данного предположения говорит и тот экспериментально полученный

факт, что предварительное кратковременное воздействие диафрагменного разряда на дисперсию порошковой целлюлозы вызывало значительное понижение электрофоретической подвижности ее частиц, тогда как воздействие тлеющего при тех же условиях не приводило к каким-либо видимым изменениям значений ЭФП (рис. 3).

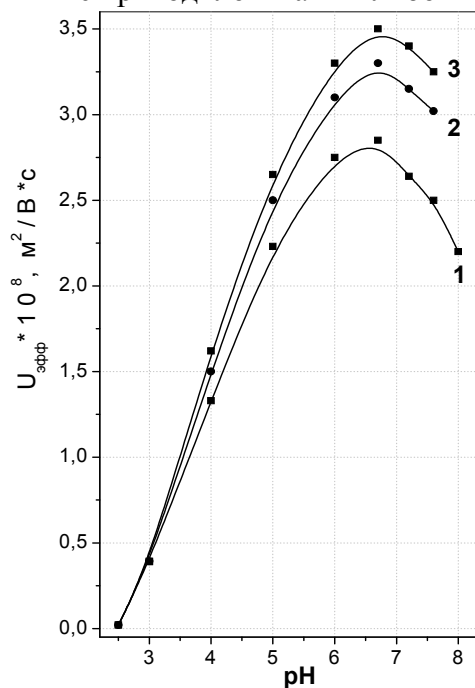


Рис.4. Постэффект диафрагменного разряда:

- 1 – непосредственно после обработки;
- 2 – 24 часа после обработки;
- 3 – 72 часа после обработки.

Вполне очевидно, что подобный эффект не может быть вызван только лишь воздействием первичных активных, но короткоживущих атомов и радикалов на химическую природу раствора и обрабатываемой поверхности. В связи с этим причину пост-эффекта и эффекта предварительной активации следует искать в воздействии разряда на механическую целостность частиц и структуру жидкости, которые могут быть наиболее ярко выражены в условиях ударной волны диафрагменного разряда.