

Тематическое направление: Агрегативная устойчивость дисперсных систем. Часть 1.

Исследование электроповерхностных свойств и кинетики коагуляции монодисперсных полимерных частиц с карбоксилированной поверхностью

© Широкова¹⁺ Ирина Юрьевна, Кучук¹ Вера Ивановна, Беляев¹ Алексей Петрович, Шевченко² Наталья Николаевна и Голикова^{3*} Евгения Викторовна

¹ Кафедра физической и коллоидной химии. Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия. Ул. проф. Попова, 14. г. Санкт-Петербург, 197022. Россия.

E-mail: irina.shirokova@pharminnotech.com, kuchuk-vera@mail.ru, alexei.belyaev@pharminnotech.com.

² Лаборатория №9 Синтеза пептидов и полимерных микросфер. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук. Большой пр. 31. г. Санкт-Петербург, 199004. Россия. E-mail: nata_non@hq.macro.ru

³ Санкт-Петербургский государственный университет. Старый Петергоф, Университетский пр., 26. г. Санкт-Петербург, 198504. Россия. E-mail: golikova2319@rambler.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: агрегативная устойчивость дисперсных систем, электрокинетический потенциал, коагуляция золь, латексы полистирола.

Аннотация

Получены зависимости электрокинетического потенциала разбавленных монодисперсных латексов полистирола с размерами частиц 0.55 и 1.02 мкм частиц в зависимости от pH при концентрациях NaCl 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} моль/л. С использованием прямого метода поточной ультрамикроскопии исследована кинетика коагуляции латексов в растворах NaCl в интервале pH от 3-9. Показано, что скорость коагуляции зависела как от состава дисперсионной среды (pH и NaCl), так и размера полистирольных частиц. Найдено, что скорости коагуляции латексов в присутствии индифферентного электролита NaCl в концентрации 0.1 моль/л при pH 9 превышали рассчитанные по теории быстрой коагуляции Смолуховского.

Введение

Коллоидные системы в отличие от молекулярных растворов вследствие наличия поверхности раздела частиц с дисперсионной средой гетерогенны, большей частью термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Именно поэтому проблема агрегативной устойчивости коллоидных систем является одной из центральных проблем коллоидной химии, а процесс коагуляции, как правило, можно считать наиболее важным при переходе к более устойчивому состоянию.

Неустойчивость дисперсных систем типа золь может проявляться как в укрупнении частиц за счет исчезновения или уменьшения размера более мелких (изотермическая перегонка), так и в коагуляции, ведущей к образованию агрегатов из двух и более частиц.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем в очень сильной степени зависит от состава дисперсионной среды и может быть резко изменена введением в нее даже очень малых количеств электролитов. По влиянию электролитов на устойчивость коллоидные системы можно разделить на два класса: лиофобные и лиофильные системы.

Процессы, происходящие в системе при введении электролита, описывает теория кинетики коагуляции. Различают быструю и медленную коагуляцию. Под быстрой коагуляцией подразумевают такую коагуляцию, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, оканчиваются их слипанием. При медленной коагуляции вследствие того,

что на поверхности коллоидных частиц частично сохранился двойной электрический слой (ДЭС) слипание частиц происходит лишь в результате некоторой доли соударений от всех, происходящих в системе.

Теория кинетики быстрой коагуляции создана Смолуховским, ее основные положения, сводятся к тому, что между частицами золя действуют силы притяжения и отталкивания; последние ослабевают при введении электролита до определенного критического значения.

Дальнейшее добавление электролита не может ускорить коагуляцию. Частицы такого астабилизированного золя при сближении в процессе броуновского движения на достаточно близкое расстояние слипаются под действием сил молекулярного притяжения, образуя агрегат, который в дальнейшем совершает движение как одно целое. Природу сил, действующих между частицами, Смолуховский не рассматривал.

Дальнейшие исследования коллоидных систем показало, что сила притяжения является результатом действия сил дисперсионного межмолекулярного притяжения, а силу отталкивания формирует ряд составляющих: электростатическая, структурная, гидродинамическая и другие. Электростатическая составляющая обусловлена перекрыванием диффузных частей двойных электрических слоев (ДЭС), структурная – перекрыванием граничных слоев жидкой дисперсионной среды. Учет этих составляющих в ряде случаев позволяет более корректно объяснить наблюдаемые закономерности коагуляции дисперсных систем.

Так, показано, что в области высокодисперсных систем, требуется корректировка расчета энергии межмолекулярного притяжения [1, 2]. Электростатическая составляющая учитывает перекрывание диффузных частей двойных электрических слоев. Учет структурной и гидродинамической составляющих в ряде случаев позволяет более корректно объяснить наблюдаемые закономерности коагуляции дисперсных систем.

ДЭС возникает на поверхности частиц дисперсной фазы либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в дисперсионной среде, либо за счет ионизации поверхностных функциональных групп [3]. Изменение ζ -потенциала отражает как изменение потенциалов поверхности (межфазного потенциала – Ψ_0 , штерновского потенциала – Ψ^d), так и толщины диффузной части ДЭС в результате добавления индифферентных электролитов, изменения pH, температуры системы, концентрации дисперсной фазы и ряда других факторов.

Современные теории устойчивости, кроме того, учитывают значительную зависимость фактора агрегативной устойчивости от размера частиц дисперсной фазы [4-8].

Целью данной работы являлось исследование электроповерхностных свойств и коагуляции латексов полистирола различного размера в широкой области концентраций индифферентного электролита NaCl ($C = 10^{-3}$, 10^{-2} и 10^{-1} моль/л) в диапазоне pH 3-9.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. В качестве объектов были выбраны монодисперсные (с отклонением от среднего диаметра менее 5%) гидрофобные сферические частицы полистирола, полученные безэмульгаторной эмульсионной и дисперсионной полимеризацией стирола [9, 10]. Поверхностные карбоксильные группы, локализованные только на концах полимерных цепей, обеспечивали отрицательный знак заряда частиц. Диаметры частиц латексов составляли 0.55 мкм и 1.02 мкм (табл. 1), индекс полидисперсности, определенный методом динамического светорассеяния не превышал значений 1.05. Размер и форму дисперсных частиц определяли методом сканирующей электронной микроскопии.

Монодисперсность и сферичность объектов позволяет повысить точность определения электрокинетического потенциала частиц при введении соответствующих поправок, используя современные теории устойчивости дисперсных систем.

Плотность поверхностного заряда полистирольных частиц определяли методом кондуктометрического титрования в отсутствии индифферентного электролита NaCl, при непрерывном продувании измерительной ячейки азотом. Полученные значения концентрации поверхностных функциональных групп для обоих образцов отличаются в 1.7 раза, но имеют одинаковый порядок (табл. 1).

Удельная поверхность полимерных частиц рассчитывалась по формуле (1):

$$S_{уд} = \frac{6 \times 10^{-3}}{\rho D} \quad (1)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность полимерных частиц, м²/г, ρ – плотность полимера, кг/м³; D – диаметр частиц, м.

Вода, используемая в качестве дисперсионной среды, готовилась кипячением дистиллята с последующим выдерживанием в течение 24 часов в отсутствие доступа углекислого газа. Диапазон pH 3-9 регулировался добавлением стандартных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия.

Табл. 1. Характеристики монодисперсных полимерных частиц

№ образца	Диаметр частиц, мкм	Природа полимера	Тип поверхностных функциональных групп	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Концентрация поверхностных функциональных групп, мкмоль/м ²
1	0.55	Полистирол	-COOH	10.01	1.50
2	1.02			5.40	2.68

Электрофоретическую подвижность U_{ef} частиц измеряли как на установке для проведения микроэлектрофореза с визуальным наблюдением, так и с помощью анализатора *Zetasizer Nano Nano-ZS* компании *Malvern Instruments*.

Измерения проводили в присутствии фоновго электролита NaCl (10^{-3} моль/л– 10^{-1} моль/л) в диапазоне pH = 3-9. Достоверность полученных результатов подтверждалась проведением повторных измерений.

Установка для микроэлектрофореза состояла из прозрачной плоскопараллельной ячейки, на которую был сфокусирован микроскоп, системы электродов и приспособлений для наполнения и очистки системы [11, 12]. Уровень наблюдения соответствовал 0.21 и 0.79 от внутренней высоты ячейки поскольку, именно на этих стационарных уровнях электроосмотическое движение жидкости становится равным нулю, а, следовательно, наблюдаемая скорость движения частиц совпадает с истинной скоростью электрофореза [13]. В условиях низких концентраций электролита от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л использовали платиновые электроды, при концентрации NaCl равной 10^{-1} моль/л использовали медные электроды с прослойкой из агарового студня для предотвращения попадания продуктов электролиза в исследуемую систему. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) рассчитывали по уравнению Гемгольца-Смолуховского (2) [14]:

$$\zeta = \frac{U_{ef} \eta}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2)$$

где ζ – электрокинетический потенциал (В), U_{ef} – электрофоретическая подвижность (м²/В с), ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость жидкости, ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), η – вязкость раствора электролита (Па·с).

В зависимости от условий синтеза поверхностный слой полимерных частиц может набухать или поджиматься при изменении состава дисперсионной среды, за счет выдвигания или поджатия полимерных цепей обогащенных ионогенными функциональными группами. В результате положение границы скольжения сдвигается, что приводит к изменению значений ζ -потенциала. Использование в качестве инициатора – 4-4'-азо-бис-4-цианизовалериановой кислоты обеспечило локализацию карбоксильных групп только на концах полимерных цепей. В результате поверхностный слой исследуемых монодисперсных полимерных частиц не должен «набухать» в дисперсионной среде.

Экспериментальное подтверждение данного факта проводили путем измерения значений ζ -потенциала в течение двух суток. Результаты измерения ζ -потенциала частиц приведены на рис. 1, и свидетельствуют о том, что значения ζ -потенциала можно считать неизменным в течение времени проведения эксперимента (5 часов).

Для образца №1 ($D = 0.55$ мкм) ζ -потенциал определяли также на анализаторе *Malvern Zetasizer Nano-ZS* методом динамического рассеяния света. Экспериментальные данные по измерению электрокинетического потенциала, полученные разными методами, показали хорошую сходимость (рис. 2). Это позволило в дальнейшем рассматривать результаты определения ζ -потенциала обоими методами как единую экспериментальную базу.

Метод поточной ультрамикроскопии позволяет констатировать присутствие коллоидных частиц, подсчитывать и наблюдать их движение. Каждая частица, пересекая зону, освещенную источником света, дает вспышку. Общее число таких вспышек (n_t) подсчитывается наблюдателем [15-17, 19].

Численная концентрация частиц в золе может быть определена как отношение числа зафиксированных вспышек к объему золя, в котором проводили подсчет вспышек, по формуле 3.

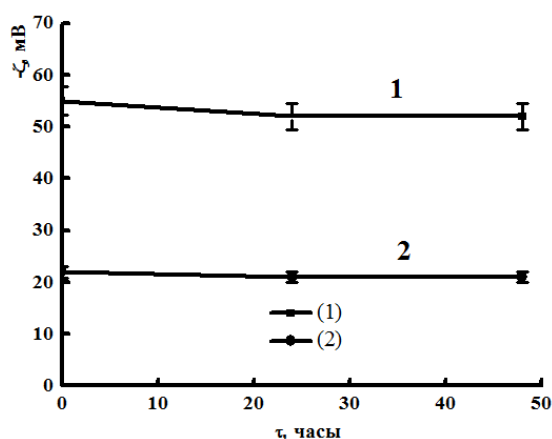


Рис. 1. Кинетика изменения ζ -потенциала частиц образца №1 ($D = 0.55$ мкм) в реде фонового электролита NaCl (моль/л): $C = 10^{-3}$ (1) при pH 6 и $C = 10^{-2}$ (2) при pH 4

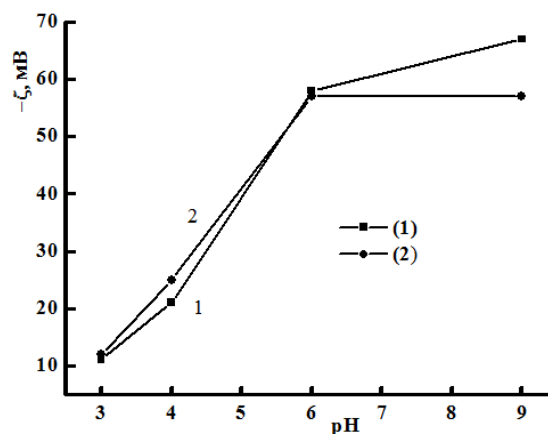


Рис. 2. Зависимости ζ -потенциала частиц образца №1 ($D = 0.55$ мкм) от pH, полученные на анализаторе Malvern Zetasizer Nano-ZS(1) и при визуальном наблюдении на установке для проведения микро-электрофореза (2). $C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ моль/л

$$n = \frac{an_{\tau}}{w\tau} \quad (3)$$

где n – численная концентрация золя, частицы/см³, a – константа диафрагмы микроскопа, n_{τ} – число частиц, наблюдаемое в течение времени τ , w – скорость протекания золя через кювету, см³/мин, τ – время наблюдения, мин.

При таком методе определения численной концентрации отпадают почти все источники ошибок, возможные при других методах счета, кроме того, значительно сокращается время исследования. В процессе ультрамикроскопических наблюдениях необходимо соблюдать следующие условия: золь должен быть достаточно разбавленным, чтобы расстояние между частицами было больше разрешающей способности микроскопа. В противном случае отдельные точки будут сливаться друг с другом и наблюдение за ними будет затруднено.

Частицы не должны быть слишком малы или слишком велики. В первом случае их можно не увидеть из-за незначительной интенсивности рассеиваемого ими света. Во втором – дифракционные кольца, образующиеся вокруг больших частиц, будут мешать наблюдению.

Коэффициент преломления дисперсной фазы должен заметно отличаться от коэффициента преломления дисперсионной среды, иначе светорассеяние незначительно и частицы будут мало заметны [16].

В неметаллических золях с водной дисперсионной средой, из-за небольшой разности в коэффициентах преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, с помощью ультрамикроскопа можно видеть частицы с диаметром не менее 0.2 мкм.

В данной работе отработана методика поточной ультрамикроскопии для исследуемых объектов: образец №1 $D = 0.55$ мкм и образец №2 $D = 1.02$ мкм. Относительный показатель преломления составляет 1.59. Численная концентрация золя составляла $1 \cdot 10^7$ частиц/см³. В качестве источника поляризованного света использовали красный лазер с длиной волны 620 нм. Оптимальная скорость протекания золя через кювету была равной 0.10-0.13 мл/мин. Время от момента приготовления системы до начала измерений не превышало 10 минут. Частицы были видны в виде ровных, немерцающих красных отблесков в темном поле, наблюдаемых с периодичностью приблизительно одна частица в секунду.

Результаты представляли в виде зависимости обратной численной концентрации частиц, рассчитанной по формуле (3), от времени наблюдения t . На рис. 3 приведены результаты наблюдения золя №1 при pH_{ест.} (pH_{ест.}: 5.5-6.5) в отсутствии NaCl (прямая 1), а также при его добавлении до $C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ моль/л pH 4 (прямая 2). Постоянство частиц золя во времени (базовая линия) указывает на то, что исследуемая система является при данном значении pH агрегативно и седиментационно устойчивой

системой. Изменение обратной численной концентрации во времени при добавлении электролита (2) обусловлено протеканием процесса коагуляции латекса.

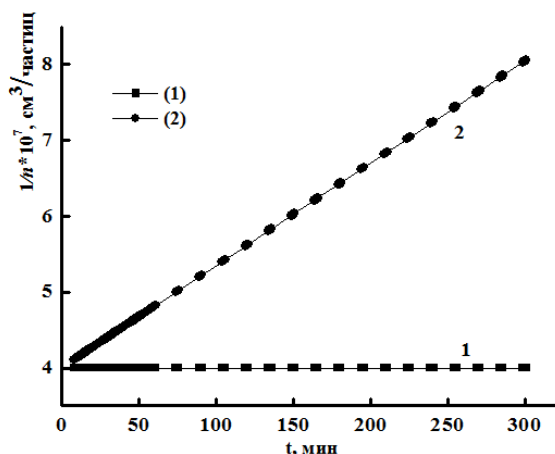


Рис. 3. Зависимость обратной численной концентрации частиц золя №1 ($D = 0.55$ мкм) от времени наблюдения. C_{NaCl} (моль/л): 0 (1); 10^{-2} (2). pH 4.

Следует отметить, что наблюдаемое число частиц оказывается меньше ожидаемого при разведении полимерной дисперсии частиц, при этом, занижение концентрации составляет приблизительно одинаковую величину во всех экспериментах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлены зависимости электрокинетического потенциала частиц полистирола от pH для образца №1 для трех концентраций NaCl (10^{-3} - 10^{-1} моль/л). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что характер изменения $\zeta(\text{pH})$ не зависит от концентрации фонового электролита, при этом значения ζ -потенциала возрастают при увеличении pH от 3 до 6 и остаются постоянными в области pH 6-9. Существенное увеличение значений ζ -потенциала полистирольных частиц в области pH 3-6 обусловлено ростом степени ионизации карбоксильных групп в поверхностном слое частиц.

С ростом концентрации NaCl наблюдается снижение (по абсолютной величине) электрокинетического потенциала частиц. Полагая, что для изучаемой системы NaCl является индифферентным электролитом [18-20], не способным оказывать существенное влияния на межфазный потенциал частиц, изменение ζ -потенциала с ростом концентрации электролита связано с изменением толщины диффузной части ДЭС. Подобная зависимость снижения ζ -потенциала полистирольных частиц от концентрации фонового электролита характерна для полимерных частиц с гидрофобным поверхностным слоем. Следует отметить, что наблюдаемые различия в величинах электрокинетического потенциала для разных ионных сил дисперсионной среды относительно невелики. (59, 57 и 54 мВ при концентрации NaCl от 10^{-3} до 10^{-1}) Аналогичный характер зависимости $\zeta(\text{pH})$ был получен и для образца №2 ($D = 1.02$ мкм).

Зависимости электрокинетического потенциала от pH для двух образцов латексов №1 и 2 при ионной силе 10^{-1} моль/л приведены на рис. 5. Линии 1 и 2 соответствуют зависимостям ζ -потенциала частиц от pH, рассчитанного по формуле Смолуховского (формула 3), линии 3 и 4 – зависимостям ζ -потенциала частиц, рассчитанным с поправками на поляризацию ДЭС.

Видно, что зависимости $\zeta(\text{pH})$ для двух образцов разного размера (1 и 2), отличаются абсолютными значениями ζ -потенциала, (кроме того, для образца №2 возрастание ζ -потенциала наблюдается вплоть до pH 9). При этом корреляции с концентрацией поверхностных функциональных групп не обнаружено.

Однако, для обоих образцов в связи с особенностями измерения ζ -потенциала частиц необходимо учитывать стационарную поляризацию ДЭС. Это явление возникает вскоре после включения статического электрического поля и связано с тем, что при достижении стационарного состояния потоки ионов в двойном слое не исчезают, так что устанавливающиеся стационарное состояние отличается от исходного равновесного. Если исходный равновесный

двойной слой сферической частицы симметричен, то при электрофорезе в результате деформации ДЭС под влиянием потока ионов последний утрачивает сферическую симметрию.

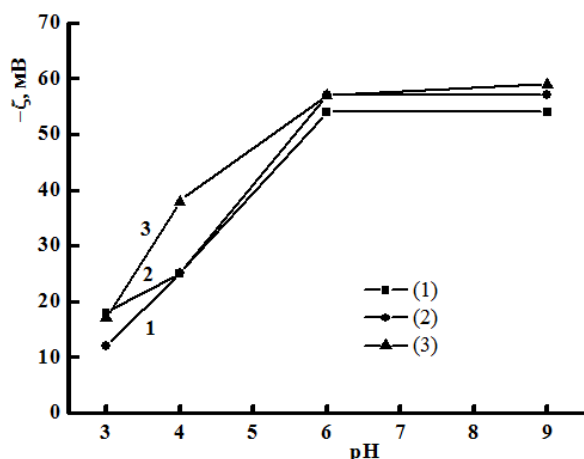


Рис. 4. Зависимость ζ-потенциала частиц полистирола от pH для образца №1 ($D = 0.55$ мкм) в присутствии C_{NaCl} (моль/л) = 10^{-1} (1), $C = 10^{-2}$ (2), $C = 10^{-3}$ (3)

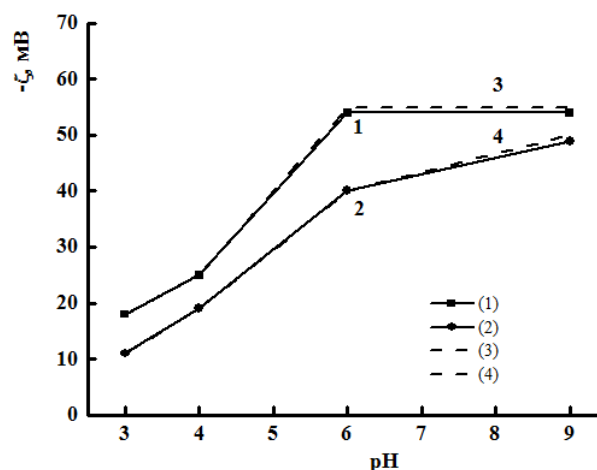


Рис. 5. Зависимость ζ-потенциала частиц образца №1 ($D = 0.55$ мкм) (1, 3) и образца №2 ($D = 1.02$ мкм) (2, 4) от pH в присутствии NaCl ($C_{NaCl} = 0.1$ моль/л), рассчитанного по Смолуховскому (1, 2) и с учетом поляризации ДЭС (4)

Принято считать, что процессы переноса и перераспределения заряда затрагивают только подвижную часть ДЭС. При этом природа гидродинамических сил, действующих на частицу наряду с электрическими, не изменяется. Отличие состоит в том, что при вычислении силы электрофоретического торможения следует учитывать изменение объемных сил, обусловленное поляризацией. Это приводит к тому, что в выражении для суммарной электрической силы, появляется новая составляющая, отражающая воздействие поля поляризационного заряда диффузной атмосферы на поверхностный заряд частицы, проявление которой в электрофорезе называют эффектом релаксации. Наиболее полно математическую постановку задачи и её решение осуществили Овербек, Бус и Вирсема [21-23]. Границы рассмотренного ими диапазона составляют 25-150 мВ для ζ-потенциала и $0.1 < \kappa R < 50$ для параметра κR , где κ – обратный дебаевский радиус, m^{-1} , R – радиус частицы, м.

Табл. 2. Экспериментальные и скорректированные по теории Вирсема значения ζ-потенциала частиц, $C_{NaCl} = 10^{-1}$ моль/л

pH	образец №1 $D = 0.55$ мкм			образец №2 $D = 1.02$ мкм		
	κR	$-\zeta^{Sm}$, мВ	$-\zeta^W$, мВ	κR	$-\zeta^{Sm}$, мВ	$-\zeta^W$, мВ
3	641.10	18	18*	1188.95	11	11*
4	638.79	25	25	1184.52	19	19*
6	638.57	54	55	1184.26	40	40
9	638.57	54	55	1184.25	49	50

* Не входит в диапазон значений, корректируемых по теории Вирсема

В данной работе коррекция на поляризацию ДЭС была проведена в приемлемом для расчетов диапазоне, для значений, превышающих 25 мВ. На рис. 5 штриховыми линиями показаны значения ζ-потенциала с учетом поправок, разработанных Вирсема. Для частиц с большим размером, а, следовательно, большим значением произведения параметра κR (для рассматриваемых систем pH и концентрация электролита, а, следовательно, и κ , одинаковы) поправка составляет меньшую величину (табл. 2). Такие результаты вполне согласуются с теорией, показывающей, что в наибольшей степени эффект поляризации ДЭС проявляется при значениях κR , лежащих в диапазоне от 0.2 до 50, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении параметра κR до бесконечности. Учет поляризации ДЭС привел к незначительному увеличению значений ζ-потенциала обоих исследуемых образцов.

Методом поточной ультрамикроскопии исследована коагуляция обоих образцов полистирольных частиц при варьировании pH и концентрации электролита. Полученные экспериментальные данные зависимости обратной численной концентрации от времени наблюдения при pH 3 и 9 и $C_{\text{NaCl}} = 10^{-1}$ моль/л представлены на рис. 6а,б.

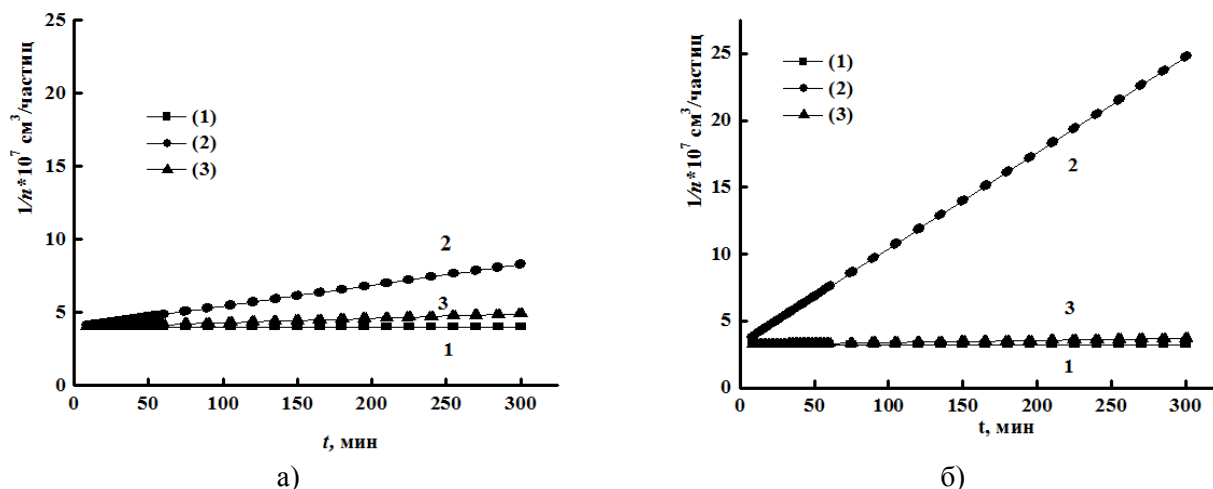


Рис. 6. Зависимость численной концентрации частиц полистирола образца №1 ($D = 0.55 \text{ мкм}$) (а) образца №2 ($D = 1.02 \text{ мкм}$) (б) от времени наблюдения в присутствии NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 10^{-1}$ моль/л) при pH 3(2) и pH 9(3); базовая линия (1) соответствует $C_{\text{NaCl}} = 0$ и $\text{pH}_{\text{ест}}$

Оказалось, что при pH 9 и добавлении NaCl изменение концентрации частиц обоих образцов во времени было незначительным, что свидетельствовало о слабой агрегации частиц. Напротив, при pH 3 число частиц резко уменьшалось во времени: для латекса №1 – приблизительно в 3 раза, а для латекса №2 – в 6 раз.

Такое поведение латексов может быть объяснено различием в величинах их электрокинетического потенциала при pH 9 и pH 3. Как видно из табл. 2, при pH 9 ζ^W составляет 55 мВ для латекса №1 и 50 мВ для латекса №2. Высокие значения электрокинетического потенциала частиц обоих латексов обеспечивали отталкивание подавляющей доли частиц при их соударениях, то есть не позволяли частицам соприкоснуться на расстояниях, сопоставимых с радиусом действия сил притяжения. При снижении pH системы до 3 ζ^W -потенциал уменьшается до 18 мВ для латекса №1 и до 11 мВ для латекса №2. В результате, такие величины электрокинетического потенциала оказались недостаточным для обеспечения агрегативной устойчивости частиц.

Обращает на себя внимание тот факт, что сопоставимым значениям электрокинетического потенциала частиц латексов №1 и №2 отвечают заметно различающиеся скорости их коагуляции (рис. 6а, прямая 2, и рис. 6б, прямая 2). Для латекса с более крупными частицами агрегация протекает значительно быстрее, чем для латекса с относительно мелкими частицами. Эти данные позволили предположить, что различия в поведении латексов в кислой среде могут быть связаны с размером частиц.

Для удобства сравнения полученных данных с теорией быстрой коагуляции Смолуховского результаты изучения кинетики коагуляции частиц были представлены в виде зависимости степени их агрегации от времени. Степень агрегации определяли по формуле [24]:

$$m = \frac{n_0}{n_t} \quad (4)$$

где m – степень агрегации, n_0 – начальная концентрация частиц золя, $\text{частиц}/\text{см}^3$, n_t – текущая концентрация частиц, $\text{частиц}/\text{см}^3$.

На рис. 7 (прямые 1 и 3) приведены зависимости степени агрегации двух видов частиц $m(t)$ в присутствии NaCl ($C = 10^{-1}$ моль/л) при pH 9. Для сравнения на этом же рисунке (сплошная и пунктирная прямые 2 и 4) представлены теоретические зависимости степени

агрегации этих же образцов $m(t)$, рассчитанные по теории Смолуховского [25]. При этом характеристическое время коагуляции (τ^{Sm}) в течение которого число частиц золя уменьшается в 2 раза, рассчитывалось по формуле:

$$\tau^{Sm} = \frac{3\eta}{4kTn_0} \quad (5)$$

где η – вязкость раствора электролита Па·с, k – постоянная Больцмана Дж/К, T – абсолютная температура, n_0 – число частиц золя в начальный момент времени, частиц/м³.

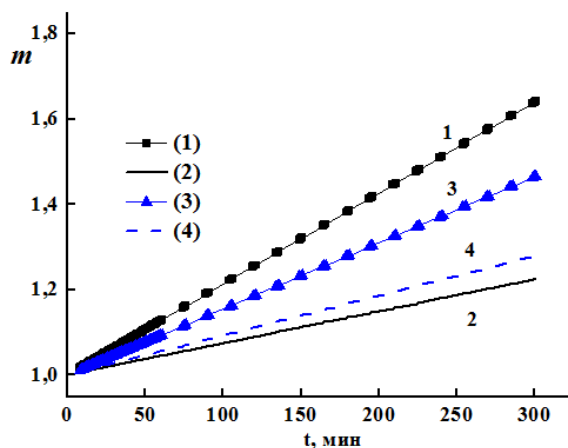


Рис. 7. Зависимость степени агрегации частиц образца №1 ($D = 0.55$ мкм) (1) и образца №2 ($D = 1.02$ мкм) (3) от времени наблюдения в присутствии NaCl ($C = 10^{-1}$ моль/л) при pH 9.

Сплошная и пунктирная (2 и 4) линии отвечают протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому для образца №1 и №2, соответственно.

Оказалось, что экспериментальные зависимости степени агрегации $m(t)$ обоих латексов идут выше, чем теоретически рассчитанные при условии быстрой коагуляции частиц. При этом, для частиц образца 2 наблюдаемое превышение экспериментально полученной скорости коагуляции над теоретически рассчитанной скоростью существенно меньше, чем аналогичное превышение для относительно мелких частиц.

Известно, что скорость коагуляции зависит от числа частиц и радиуса их взаимодействия [26]. Если предполагать, что образование прочных агрегатов происходит при непосредственном контакте частиц, то есть протекает необратимая коагуляция частиц, то можно считать, что радиус взаимодействия частиц равен их удвоенному радиусу, и период коагуляции системы совпадает с характеристическим периодом, рассчитываемым по формуле (5).

Возможно, что в случае изучаемых латексов, коагуляция происходит на относительно дальних расстояниях между частицами, соответствующих положению дальнего потенциального минимума на суммарных кривых энергии парного взаимодействия частиц. В результате реальный радиус взаимодействия должен существенно превышать удвоенный радиус частиц, а период коагуляции – быть меньше, рассчитываемого по формуле (5), и, соответственно, реально определяемая скорость коагуляции должна быть заметно выше, чем это следует из прямых 2 и 4. Следует заметить, что данное предположение требует проведения дальнейших экспериментов.

Выводы

1. При исследовании двух разбавленных монодисперсных латексов полистирола методом микроэлектрофореза показано, что электрокинетический потенциал частиц практически не зависит от размера частиц и остается постоянным в течение 5 часов наблюдения. С понижением pH наблюдалось падение величины ζ -потенциала частиц, рассчитанного как с поправкой, так и без поправки на поляризацию двойного электрического слоя. Этот факт

обусловлен уменьшением степени ионизации поверхностных карбоксильных групп латексов.

2. Изучение методом поточной ультрамикроскопии агрегативной устойчивости латексов при pH 3 и 9 в области концентраций 10^{-3} - 10^{-1} моль/л показало, что устойчивость и коагуляция в значительной мере определялись величиной электрокинетического потенциала частиц. Снижение величины ζ -потенциала частиц при подкислении зольей и при увеличении концентрации добавленного коагулянта NaCl вызывало их коагуляцию. Показано, что скорость коагуляции зависит как от состава дисперсионной среды (pH и C_{NaCl}), так и размера частиц латекса. Наблюдаемые скорости коагуляции латексов в среде NaCl $C = 10^{-1}$ моль/л при pH 9 заметно (в 1.2 раза) превышали, рассчитанные по теории быстрой коагуляции Смолуховского.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №13-03-00741) и стипендии президента РФ (СП-968.2012.5).

Литература

- [1] R.H. Ottewill, J.N. Shaw. Stability of monodisperse polystyrene latex of various size. *J.Chem.Soc.Faraday Discuss.* **1966**. Vol.42. P.154-168.
- [2] G.R. Wiese, T.W. Healy. Effect of particle size on colloid stability. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **1970**. Vol.66. No.2. P.490-499.
- [3] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. **1984**. 368с.
- [4] J.Th.G. Overbeek. Recent developments on the understanding of colloid stability. *J.Colloid Interface Sci.* **1977**. Vol.58. No.2. P.408-422.
- [5] Муллер В.М., Дерягин Б.В. Озависимости пороговой концентрации электролита от размера коллоидных частиц. *Докл. АН СССР, сер.хим.* **1967**. Т.176. №5. С.1111-1113.
- [6] Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных зольей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. *ЖЭТФ*. **1941**. Т.11. №2. С.802-821.
- [7] Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука. **1986**. 206с.
- [8] Муллер В.М. Теория обратимой коагуляции. *Коллоид. ж.* **1996**. Т.58. №5. С.634-647.
- [9] Лишанский И.С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г. и др. Особенности синтеза безэмульгаторных латексов полистирола в присутствии карбоксилсодержащего инициатора. *ВМС. Т.33. Сер. Б. N 6*. **1991**. С.413-416.
- [10] Меньшикова А.Ю., Шабсельс Б.М., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Билибин А.Ю. Синтез карбоксилированных монодисперсных латексов и их самоорганизация в тонких пленках. *Журн. прикладн. химии*. **2005**. Т.78. №1. С.161-167.
- [11] Родионова Е.Ю., Дмитриева И.Б., Чухно А.С. Электрокинетические свойства гемоглобина в водных растворах HCl и KCl. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.30. №6. С.103-107.
- [12] Родионова Е.Ю., Дмитриева И. Б., Чухно А.С. Электрокинетические свойства хлорофилла в водных растворах 1-, 2- и 3-зарядных катионов. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.34. №6. С.130-134.
- [13] Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука. **1976**.
- [14] Жуков А.Н. Электроповерхностные явления в капиллярных и дисперсных системах. *Издательский дом Санкт-Петербургского государственного университета*. **2012**. 111с.
- [15] Кудрявцева Н.М., Дерягин Б.В. Лабораторная установка для измерения концентрации частиц и дисперсного состава гидрозольей и олеозольей. *Коллоид. ж.* **1963**. Т.25. №6. С.739-741.
- [16] Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. **1976**.
- [17] Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Молодкина Л.А., Иогансон О.М. Исследование кинетики безбарьерной коагуляции зольей в растворах электролитов. *Коллоид. журн.* **2008**. Т.70 №6. С.765-778.
- [18] B.V. Derjaguin, G.Ia. Vlasenko, A.I. Storoshilova, N.M. Kudrjavitseva. Flow-ultramicroscopi cmethod of determinig to number concentration and particle size analysis of aerosolsandhydrosols. *J. Colloid. Sci.* **1962**. Vol.17. No.7. P.605-627.
- [19] Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Молчанова Л.Л. Изучение агрегативной устойчивости и электрофоретического поведения дисперсий природного алмаза. *Коллоид. ж.* **1983**. Т.45. №5. С.864-869.

- [20] Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Тихомолова К.П., Фридрихсберг Д.А., Чернобережский Ю.М. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.-Л.: Из-во ЛГУ. **1964**. 287с.
- [21] A.L. Loeb, P.H. Wiersema, J. Th.G. Overbeek. The electrical double layer around the spherical colloidal particle. *Cambrige: M.I.T. Press*. **1961**.
- [22] P.H. Wiersema, A.L. Loeb, J.Th.G. Overbeek. Calculation of the electroforetic mobility of a spherical colloid particle. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**. Vol.22. P.78-99.
- [23] R.W. O'Brein, L.R. White. Electroforetic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**. Vol.74. No.9. P.1607-1626.
- [24] Клочкова О.В., Кучук В.И., Голикова Е.В., Электрофоретическое поведение водной дисперсии природного алмаза. *Коллоид. журн.* **1983**. Т.45. №5. С.564-569.
- [25] Кучук В.И., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Григорьев В.С. Электроповерхностные свойства и кинетика агрегации золя природного алмаза в растворах LiCl. *Коллоид. журн.* **2011**. Т.73 №3. С.348-358.
- [26] Y.M. Chernoberezhskii, V.I. Kuchuk, O.V. Clochkova, E.V. Golikova. Temperature Dependence of the Stability of Natural Diamond Dispersions in Electrolyte Solutions. *Langmuir*. **1987**. Vol.3. No.5. P.654-659.