

ях h_1 , отвечающий необратимой агрегации частиц, и второй U_2^{\min} — менее глубокий на дальних расстояниях h_2 (здесь частицы агрегируют обратимо), а также максимум — U^{\max} в области средних расстояний, соответствующий потенциальному барьеру ΔE . Наличие двух минимумов и максимума на изотермах $U(h)$ связано с тем, что силы молекулярного притяжения частиц уменьшаются с расстоянием по степенному закону, а силы электростатического отталкивания — по экспоненте, т. е. более резко. В результате этого на больших и малых расстояниях h между частицами преобладают силы притяжения, а на средних — силы отталкивания. Первый минимум имеет конечную глубину, поскольку при очень малых зазорах h между взаимодействующими частицами возникают силы борновского отталкивания электронных оболочек. Кроме того, при этих h могут действовать другие составляющие расклинивающего давления ($P_c, P_a, P_{\text{стер}}$).

Поскольку энергии притяжения и отталкивания частиц пропорциональны их размерам, глубина первого и второго минимумов, а также высота U^{\max} увеличиваются с ростом r . Это означает, что вероятность агрегации частиц на дальних расстояниях (во втором минимуме) при увеличении их размеров повышается.

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании или при замораживании системы. Коагуляция лиофобных золей может быть вызвана также их сильным разбавлением или концентрированием. Наиболее часто коагуляцию дисперсных систем вызывают добавлением электролитов. Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем: *нейтрализационную коагуляцию*, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц (см. рис. III.2 и III.3) и *концентрационную коагуляцию*, протекающую вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (потенциал поверхности в этом случае не изменяется).

Введение электролитов снижает высоту потенциального барьера (см. рис. V.2), но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно велик, и коагуляции частиц не происходит. С увеличением содержания электролита в системе скорость коагуляции растет. При определенной для данной системы критической концентрации электролита c_{cr} потенциальный барьер ΔE полностью исчезает, и скорость процесса достигает максимального значения. Эту концентрацию электролита, выше которой скорость коагуляции остается постоянной, принято называть *порогом быстрой коагуляции*.

При электролитной коагуляции по концентрационному механизму (для сильно заряженных частиц) порог коагуляции c_{cr} в соответствии с правилом Дерягина—Ландау (обоснование эмпирического правила Шульце—Гарди) обратно пропорционален заряду z противоионов в шестой степени, т. е.

$$c_{cr} = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (\text{V.16})$$

При нейтрализационной коагуляции (при малых потенциалах поверхности ϕ_0 частиц) показатель степени при z в уравнении (V.16) уменьшается до двух (правило Эйлера—Корфа).

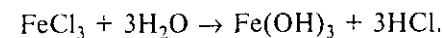
Работа 25

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ИЗУЧЕНИЕ ЕГО КОАГУЛЯЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ

Цель работы:

синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порогов коагуляции золя электролитами, содержащими одно- и двухзарядные противоионы; определение защитного числа стабилизатора (высокомолекулярного соединения).

Гидрозоль гидроксида железа синтезируют методом конденсации путем проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100 °С:



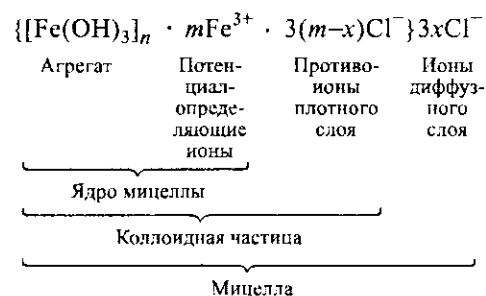
Реакция гидролиза FeCl_3 идет интенсивно с образованием высокодисперсных нерастворимых в воде частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Коллоидно-химические свойства золя гидроксида железа во многом определяются наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев (ДЭС). Частицы, на поверхности которых имеются ДЭС, называются мицеллами. Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из множества молекул $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$, где n — число молекул, входящих в агрегат.

Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Фаянса—Панета адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним.

Ионы, сообщающие агрегату поверхностный заряд, называются потенциалопределяющими. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами образует ядро мицеллы. При данном методе получения золя гидроксида железа ядро $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \cdot m\text{Fe}^{3+}$ имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов Fe^{3+} из среды (m — число адсорбированных ионов). Присутствие ионов Fe^{3+} в дисперсионной среде обусловлено неполным протеканием гидролиза FeCl_3 . Заряд ядра мицеллы компенсируется эквивалентным зарядом противоположно заряженных ионов — противоионов, расположенных в объеме среды. Противоионы, находящиеся непосредственно у поверхности ядра (на расстояниях, близких к диаметрам ионов), помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного притяжения поверхности. Поэтому они особо прочно связаны с ядром мицеллы и носят название противоионов адсорбционного слоя [их число ($m - x$)]. Остальные противоионы составляют диффузную построенную ионную оболочку и называются противоионами диффузного слоя (их число соответствует x).

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. Формулу мицеллы золя гидроксида железа можно записать следующим образом:



В формуле мицеллы границы коллоидной частицы обозначены фигурными скобками.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем, на поверхности частиц которых возникает ДЭС, обеспечивается преимущественно электростатическим фактором стабилизации и обуславливается действием электростатической составляющей расклинивающего давления P_z . Поэтому энергия отталкивания частиц в таких системах в значительной степени определяется структурой ДЭС и, прежде всего, толщиной их диффузной части λ и величиной потенциала ϕ_0 .

Толщина диффузного слоя, в свою очередь, зависит от ионной силы дисперсионной среды. При увеличении ионной силы среды толщина диффузного слоя λ уменьшается, и энергия электростатического отталкивания также становится меньше.

Исходный, синтезированный путем гидролиза, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ кинетически устойчив к коагуляции, поскольку при малой ионной силе среды силы электростатического отталкивания частиц создают большой потенциальный барьер ΔE , практически исключая их агрегацию в первом минимуме (см. рис. V.2). При введении в золь электролита ионная сила дисперсионной среды увеличивается и λ , соответственно, уменьшается. В результате энергия электростатического отталкивания частиц гидроксида железа снижается, и потенциальный барьер ΔE также уменьшается. При определенной концентрации электролита в системе начинается процесс агрегации частиц. В зависимости от концентрации электролита может происходить медленная или быстрая коагуляция золя. Последняя начинается при критической концентрации электролита c_{cr} , отвечающей порогу быстрой коагуляции, при которой потенциальный барьер ΔE становится равным нулю.

Значение c_{cr} зависит от заряда z коагулирующих ионов (противоионов). В случае концентрационной коагуляции, обусловленной сжатием ДЭС, порог коагуляции (c_{cr}) обратно пропорционален заряду противоиона в шестой степени [см. уравнение Дерягина (V.16)]. При нейтрализационной коагуляции, связанной, в первую очередь, с уменьшением поверхностного потенциала частиц, порог коагуляции обратно пропорционален заряду противоиона в квадрате.

В процессе коагуляции высокодисперсного золя гидроксида железа образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно-устойчивые агрегаты. Поэтому исследование коагуляции частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ удобнее всего проводить с помощью турбидиметрического метода (см. лабораторную работу 13). Применимость этого метода основывается на сильной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции частиц она повышается, соответственно увеличивается оптическая плотность золя. Поскольку при прохождении светового потока через окрашенные золи часть света рассеивается, а часть поглощается, то при изучении коагуляции в таких системах методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света. Для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ этого можно достичь, проводя измерения при длине волны падающего света $\lambda = 620$ нм.

Порог быстрой коагуляции находят по пороговому объему электролита V_{cr} (мл), при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется (рис. V.3). Значение c_{cr} рассчитывают по формуле

$$c_{cr} = \frac{c_{эл} V_{cr}}{V}, \quad (\text{V.17})$$

где $c_{эл}$ — концентрация введенного электролита, моль/л; V — объем системы, мл.

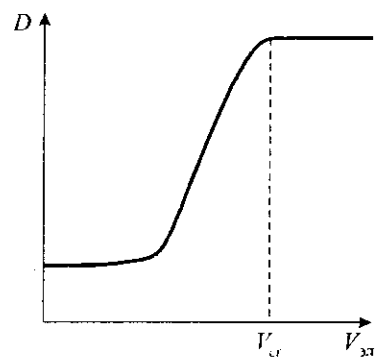


Рис. V.3. Зависимость оптической плотности D золя от объема электролита-коагулятора $V_{эл}$

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей и гидросуспензий от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения, растворимые в воде, например белки, поливиниловый спирт, крахмал, декстрин или коллоидные ПАВ. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами.

Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом S — количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число S , как и порог коагуляции $c_{кр}$, определяют методом турбидиметрии. Защитное число S (г/л золя) вычисляют по уравнению:

$$S = \frac{c_{ст} V_{защ}}{V}, \quad (V.18)$$

где $c_{ст}$ — концентрация раствора стабилизатора, г/л; $V_{защ}$ — объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл.

Значение $V_{защ}$ соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем $V_{кр}$ электролита, при котором на кривой зависимости $D = f(V_{эл})$ появляется нижний горизонтальный участок (рис. V.4).

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- фотоэлектроколориметр;
- электрическая плитка;

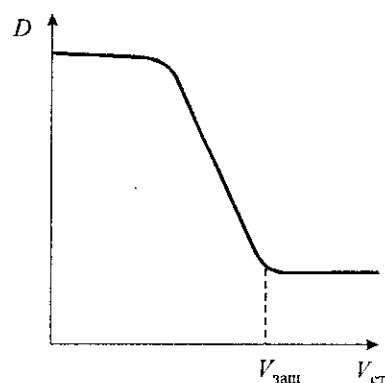


Рис. V.4. Зависимость оптической плотности D золя от объема раствора стабилизатора $V_{ст}$

- коническая колба емкостью 250 мл;
- пробирки емкостью 20 мл;
- бюретки емкостью 25 мл и градуированные пипетки;
- 2 %-й (мас.) раствор хлорида железа(III);
- 0,00125M раствор сульфата натрия;
- 0,5M раствор ацетата натрия;
- 0,01 %-й (мас.) раствор желатины.

Для получения гидрозоля $Fe(OH)_3$ в колбу с 250 мл кипящей дистиллированной воды наливают 10 мл раствора хлорида железа. Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры.

Далее исследуют коагуляцию золя гидроксида железа при введении в него растворов сульфата натрия или ацетата натрия путем измерения оптической плотности полученных систем.

В 10 пробирок наливают по 10 мл золя, воду и электролит (раствор Na_2SO_4 или CH_3COONa) в следующих объемах (общий объем системы V в каждой пробирке составляет 20 мл):

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита $V_{эл}$, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Электролит вводят в каждую пробу золя за 2 мин непосредственно перед измерением ее оптической плотности. Измеряют оптическую плотность золя в каждой колбе с помощью фотоэлектроколориметра и полученные данные записывают в таблицу (табл. V.1).

Таблица V.1. Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа оптическим методом

Объем электролита $V_{эл}$, мл	Оптическая плотность золя D	
	Электролит CH_3COONa	Электролит Na_2SO_4

Строят график зависимости $D = f(V_{эл})$, для Na_2SO_4 и CH_3COONa , по нему находят пороговые объемы электролита $V_{кр}$, вызывающие быструю коагуляцию золя, и по формуле (V.17) рассчитывают значения $c_{кр}$. Сравнивают найденные значения $c_{кр}$ для Na_2SO_4 и

CH_3COONa и делают вывод о характере электролитной коагуляции исследуемого золя.

Затем определяют защитное число полимера (желатины) относительно золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в следующем объеме и последовательности:

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	До 20 мл, учитывая объемы золя, раствора желатины и электролита									
Объем раствора желатины $V_{\text{ст}}$, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объем электролита, мл	В объеме, соответствующем $V_{\text{ст}}$									

Как и при исследовании коагуляции, общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 мл. Электролит-коагулятор добавляют через 15 минут после введения желатины (такое время необходимо для адсорбции желатины на частицах золя). Оптическую плотность золя измеряют через 2 минуты после введения электролита. Значения D записывают в таблицу (табл. V.2).

Таблица V.2. Экспериментальные данные для определения защитного числа желатины

№ пробирки	Объем раствора желатины $V_{\text{ст}}$, мл	Оптическая плотность золя D

Строят график зависимости $D = f(V_{\text{ст}})$. Находят объем раствора желатины $V_{\text{защ}}$, необходимый для предотвращения коагуляции золя, и по формуле (V.18) рассчитывают защитное число S .

Работа 26

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОАГУЛЯЦИИ ЛАТЕКСОВ

Цель работы:

изучение кинетики коагуляции латексов электролитами с одно- и двухзарядными катионами; определение порогов коагуляции; расчет фактора стабильности и энергетического барьера отталкивания; расчет константы скорости быстрой коагуляции и сравнение ее значения с теоретической величиной.

Кинетику электролитной коагуляции латексов, являющихся «белыми» золями, удобно исследовать оптическим методом.

Используя уравнение Рэля (II.36), для оптической плотности латекса, в котором протекает электролитная коагуляция, в общем случае можно записать:

$$D = \frac{l}{2,3} \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \sum_{m=1}^{\infty} v_m V_m^2, \quad (\text{V.19})$$

где l — толщина слоя латекса, рассеивающего свет; λ — длина волны падающего света; n_1, n_0 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; v_m, V_m — численная концентрация и объем m -мерных частиц.

Комбинируя уравнение (V.19) с уравнением Смолуховского (V.5), для начального момента коагуляции, когда практически все частицы одинарны, получаем:

$$D = Av_0 V_1^2 (1 + kv_0 \tau), \quad (\text{V.20})$$

где v_0 — численная концентрация исходного латекса (до коагуляции); k — константа скорости коагуляции; $V_1 = c/(\rho v_0)$ — объем одинарной частицы в исходном латексе; c — массовая концентрация золя; ρ — плотность вещества дисперсной фазы; A — константа, равная

$$A = \frac{l}{2,3} \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

Из уравнения (V.20) следует, что в начальный период коагуляции оптическая плотность латекса линейно зависит от времени, что позволяет рассчитать константу скорости коагуляции, поскольку

$$\frac{dD}{d\tau} = Av_0^2 V_1^2 k = \frac{Ac^2 k}{\rho^2}. \quad (\text{V.21})$$

Как уже отмечалось выше, уравнение (V.20), а следовательно, и уравнение (V.21) справедливы только в начальный период коагуляции, когда еще можно пренебречь ростом размеров агрегатов. Вследствие этого, для расчета k следует использовать только начальный участок зависимости $D = f(\tau)$, т. е.

$$k = \frac{\rho^2}{Ac^2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}. \quad (\text{V.22})$$