

Н.Ш. Стамкулов, К.Б.Мусабеков, С.Б.Айдарова, П.Лукхам, С.Ш.Кумаргалиева, А.Кенжебеков
Стабилизация прямых эмульсий с помощью композиции маслорастворимого ПАВ и водорастворимого полиэлектролита

С целью разработки эффективных эмульгаторов нефтей изучено влияние композиции маслорастворимого ПАВ и водорастворимого полиэлектролита на устойчивость прямых эмульсий. Установлено, что новые композиционные эмульгаторы обеспечивают высокую устойчивость эмульсий. Измерение межфазного натяжения на границе масляный раствор ПАВ - водный раствор полиэлектролита показало, что обнаруженный эффект обусловлен сильным снижением межфазного натяжения.

Ключевые слова: эмульсии, поверхностное натяжение, полиэлектролит, ПАВ.

УДК 544.576

¹ Л.М.Молодкина, ²Е.В.Голикова, Ю.В.Дудкина, ³Р.С.Бареева

¹Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет, Россия, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

³Военно-Медицинская академия им. С.М. Кирова МО РФ, Россия, г. Санкт-Петербург

E-mail: ²golikova2319@rambler.ru

E-mail: ³RosaBareeva@mail.ru

Коллоидно-химические характеристики золя, приготовленного на основе нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Исследованы электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Alu C, «Degussa») в растворах NaCl. Определены оптические характеристики золя – волновой экспонент и относительный коэффициент рассеяния частиц. Сделано заключение, что коагуляция золя протекает преимущественно по безбарьерному механизму в потенциальном минимуме, обусловленном преобладанием сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания на относительно больших расстояниях между частицами.

Ключевые слова: нанопорошки, синтез, агрегаты частиц, устойчивость, коллоидно-химические характеристики золя.

Введение

Разработка современных конструкционных и оптических материалов с заданными функциональными свойствами предполагает необходимость детального изучения физико-химических и коллоидно-химических свойств дисперсий (золей и суспензий), полученных на основе нанопорошков различного происхождения и кристаллической модификации. В последнее время большой интерес вызывает получение функциональных материалов на основе наноструктурированных систем оксидов металлов с заданными физико-химическими свойствами. В большой степени это относится к системам на основе Al_2O_3 .

Экспериментальная часть

В работе были исследованы золи $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленные на основе коммерческого нанопорошка, полученного методом плазмохимического синтеза (Alu C, фирма Degussa). Порошок отличался высокой чистотой, содержание Al_2O_3 составляло 99,8 %. Удельная поверхность порошка равна $100 \pm 15 \text{ м}^2/\text{г}$, исходные частицы оксида алюминия в порошках и золях агломерированы, средний размер структурной единицы агрегата, согласно электронно-микроскопическим данным) составлял $\approx 26 \text{ нм}$.

Результаты и их обсуждение

Потенциометрическое титрование дисперсии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили в интервале $\text{pH}=3.5\text{--}9.0$ с концентрацией фонового электролита $\text{NaCl } 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$ и 1 М . Результаты приведены на рисунке 1. Видно, что точка нулевого заряда (ТНЗ) с ростом концентрации фонового электролита смещалась в

щелочную область от значения $pH = 5.4$ в $10^{-3}M$ растворе $NaCl$ до $pH = 7.1$ в $1M$ растворе, что ниже значений ТНЗ $\gamma-Al_2O_3$, обычно приводимых в литературе. Полученные результаты свидетельствуют, по нашему мнению, о наличии на поверхности образца специфически сорбированных катионных примесей. Дополнительная очистка образца методом электродиализа приводит к смещению ТНЗ до значения $pH_{ТНЗ} = 8.3 \pm 0.1$, практически не зависящему от концентрации фонового электролита.

Из результатов электрофоретического исследования (на приборах Microtrac и Zetasizer Nano) золя, исходного и отмытого электродиализом, в растворе $NaCl$ установлено, что изоэлектрическая точка (ИЭТ) находится в щелочной области pH : $pH_{ИЭТ} = 8,9$ и $pH_{ИЭТ} = 8,7$, соответственно. Определение размера частиц золя $\gamma-Al_2O_3$ проводилось на этих же приборах в стандартном режиме и в режиме измерения электрокинетического потенциала. Средний размер частиц составлял $195,5 \pm 1.5$ нм, дифференциальная кривая распределения частиц по размеру была одномодальной и характеризовалась значительной шириной (диапазоном разброса параметров), размер наименьших частиц составлял 70 нм, наибольших – 700 нм.

В порошке $\gamma-Al_2O_3$ (Alu C), средний размер частиц составлял 26 нм, и, следовательно, измеряемый методом лазерной дифракции размер частиц золя, приготовленного на его основе, соответствовал размеру агрегата, содержащему N единичных (первичных) частиц порошка.

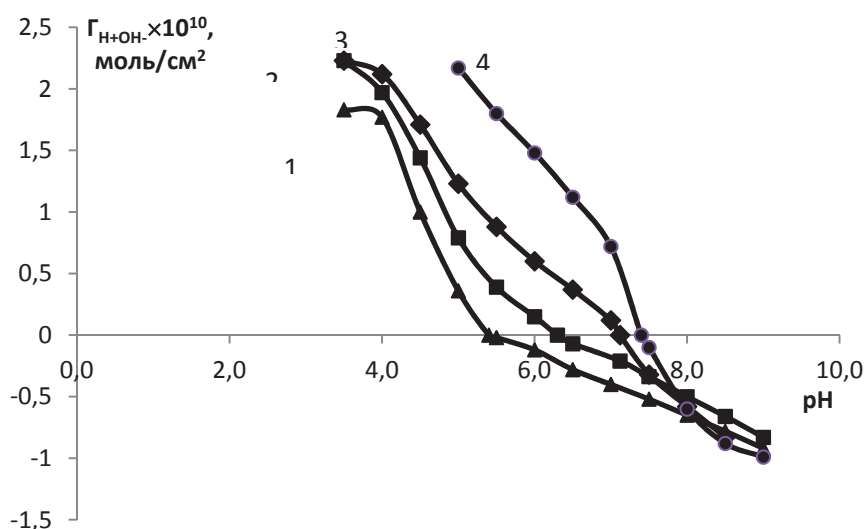


Рисунок 1 – Зависимость величины Γ_{H+OH-} от pH при различной концентрации $NaCl$ ($1 - 10^{-3}$; $2 - 10^{-2}$; $3 - 10^{-1}$; $4 - 1M$)

Используя ту или иную модель упаковки частиц в агрегате, можно оценить число единичных частиц, составляющих кинетическую единицу приготовленного из нанопорошка золя. Схематические изображения «сложных» частиц золя, представляющих собой относительно компактные агрегаты исходных наночастиц, приведены на рисунке 2. Очевидно, что в зависимости от плотности упаковки агрегата число N может быть разным. В нашем случае величина N , составляла предположительно 1500–3000 частиц.

Концентрация частиц золя, используемого для проведения фотометрических измерений, определялась методом лазерной поточной микроскопии (с регистрацией частиц при помощи телевизионной приставки), она составляла $n = 3,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. При визуальном наблюдении золя в поточный микроскоп и при анализе видеофайлов частицы представляются как интенсивно рассеивающие свет микрообъекты. Об этом можно судить по ряду фотографий (рисунок 3), полученных для концентрированного золя при разных положениях оптического клина, т. е. при изменении интенсивности падающего света (таблица 1). Видно, что в отсутствии оптического клина и при первых двух положениях клина имеет место интенсивное рассеивание света (ярко-розовая окраска выше и ниже падающего луча лазера). При положениях клина (3–8), частицы остаются достаточно хорошо видимыми. И лишь при положении 10, когда относительное рассеивание света составляет лишь 0,6%, частицы становятся едва различимыми.

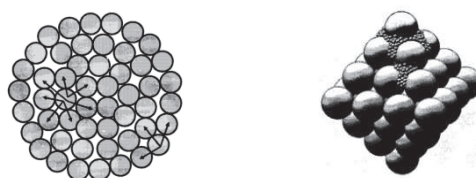


Рисунок 2 – Схематические изображения «сложных» частиц золя

Методом фотометрии были определены такие характеристические функции золя, как волновой экспонент $n = 2.77$ и относительный коэффициент рассеяния $K = 0.17$ [1].

Таблица 1 – Величины относительной интенсивности падающего света при различных положениях оптического клина, а также соответствующие им относительные радиусы частиц

№ клина	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$I_o(n)/I_o(0)$	100	91,5	75	65,3	33,3	17	8,6	4,4	1,1	0,6
R/R_{min}	1	1,0149	1,0491	1,0736	1,2011	1,3436	1,5052	1,683	2,1205	2,3459

Агрегативная устойчивость золя в растворах NaCl исследовалась методом фотометрии в интервале pH 4.2 – 10.2. В качестве примера на рисунке 4 приведены результаты изучения кинетики оптической плотности золя γ - Al_2O_3 при pH = 4.5 и различных концентрациях коагулянта приведены на рисунке 4.

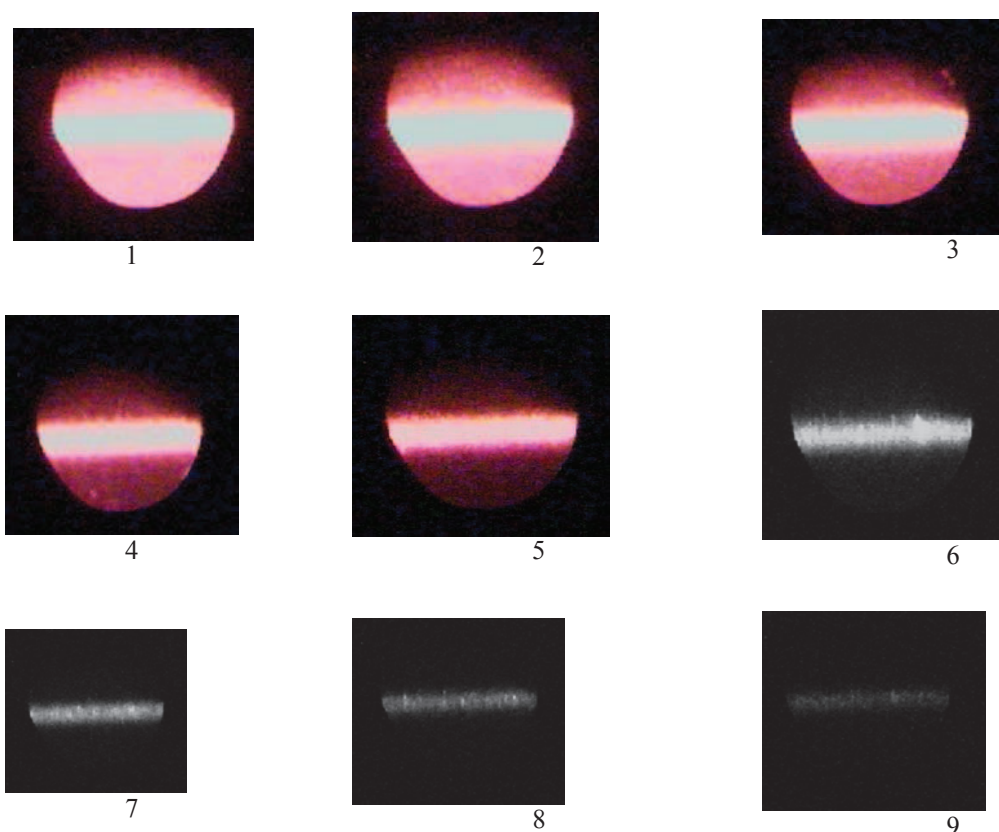


Рисунок 3 – Фотографии золя γ - Al_2O_3 при изменении интенсивности падающего света (при разных положениях оптического клина)

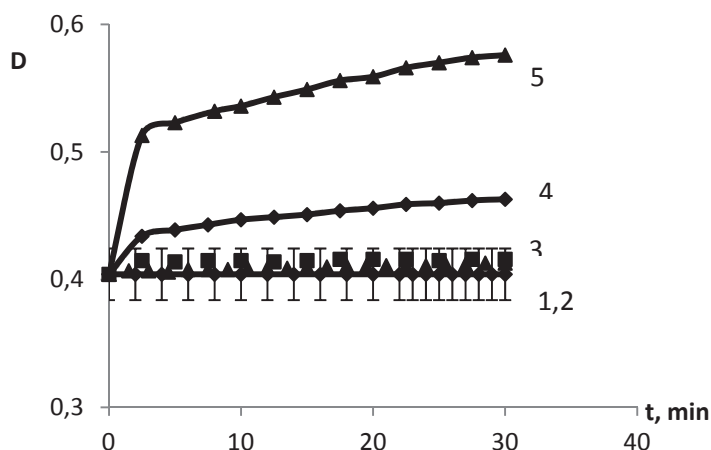


Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности золя γ - Al_2O_3 от времени наблюдения при pH 4,5 и C_{NaCl} (М): 1 – 0; 2 – 10^{-3} ; 3 – 10^{-2} ; 4 – 10^{-1} ; 5 – $2 \cdot 10^{-1}$

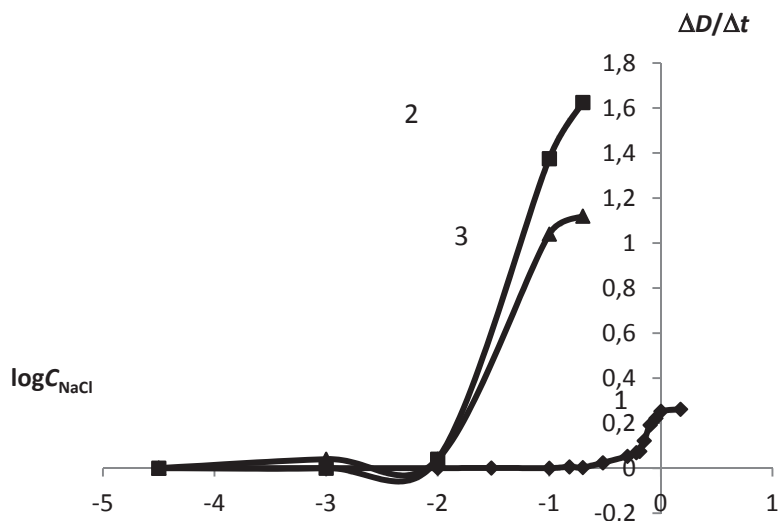
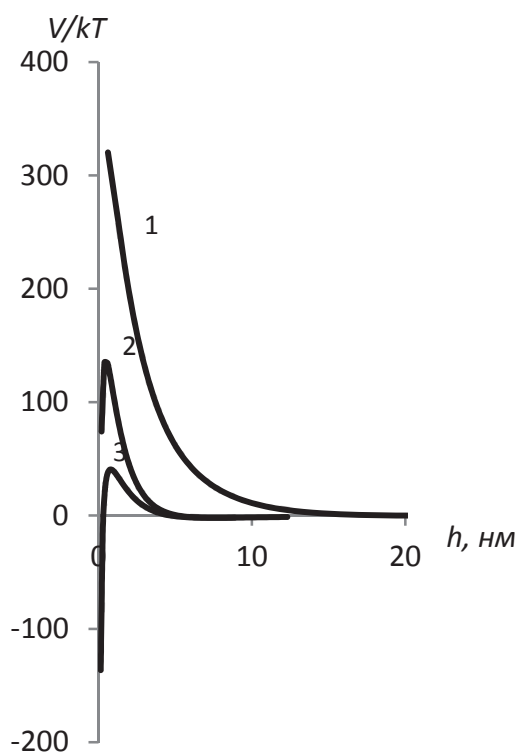


Рисунок 5 – Зависимости относительного изменения оптической плотности золя Al_2O_3 ($\Delta D/\Delta t$) за время наблюдения $t=1$ мин от логарифма концентрации добавленного электролита NaCl при различных pH (1 – 4.15; 2 – 4.5, 3 – 5.5)

При интерпретации фотометрических данных скорость коагуляции можно охарактеризовать изменением оптической плотности во времени в начальный период наблюдения. На рисунке 5 приведены зависимости величины ($\Delta D/\Delta t$) от логарифма концентрации NaCl, отнесенные к первой минуте наблюдения, для трех значений pH. Сопоставление результатов расчета по классической и обобщенной теориям Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) с экспериментальными данными показало, что полученные результаты для pH 4.15 – 5.5 могут быть объяснены с привлечением представлений о структурной компоненте энергии парного взаимодействия частиц, обусловленной перекрытием граничных слоев воды у поверхности частиц [2]. Кроме того, необходимо было учесть, что дисперсионное взаимодействие «сложных» частиц золя, представляющих собой компактные агрегаты, слабее взаимодействия монолитных частиц γ - Al_2O_3 . Для иллюстрации этого вывода на рис.6 представлены результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц γ - Al_2O_3 по обобщенной теории ДЛФО для pH 4.5. Из их анализа следует, что устойчивость золя при $C_{\text{NaCl}} < 10^{-2}$ М обусловлена, в первую очередь, высоким ионно-электростатическим барьером отталкивания частиц, медленная коагуляция при $C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ М и 10^{-1} М – наличием дальних потенциальных минимумов, глубиной $0.3kT$ и $2.0kT$ на расстояниях 24.5 и 7.5 нм, соответственно.



Константы Гамакера $A = 1.9 \cdot 10^{-20}$ Дж; параметры структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц: $K = 10^6$ Дж/м³ и $\ell = 1.4$ нм

Рисунок 6 – Зависимость энергии парного взаимодействия частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от расстояния между ними при pH 4.5 и концентрациях NaCl: 1 – 10^{-2} ; 2 – 10^{-1} ; 3 – $2 \cdot 10^{-1}$, рассчитанные с учетом структурной компоненты энергии взаимодействия частиц

Коагуляция при $C_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-1}$ М в отсутствие сколько-нибудь заметных сил ионно-электростатического отталкивания обусловлена потенциальным минимумом, возникающем в результате преобладания на дальних расстояниях (>7 нм) дисперсионных сил притяжения над структурными силами отталкивания.

Агрегация отрицательно заряженного золя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в щелочной области pH 10,2 протекает по гетерокоагуляционно-флокуляционному механизму, благодаря резкому возрастанию при этом значении pH концентрации гидролизных форм алюминия в золе.

Заключение

Исследованный золь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является иерархически организованной дисперсией, структурной единицей которой является наночастицы, кинетическая единица золя представляет собой достаточно компактный и хорошо рассеивающий агрегат первичных частиц. Устойчивость и коагуляция золя может быть удовлетворительно описана с позиции обобщенной теории ДЛФО. Коагуляция золя в области средних концентраций электролита ($C_{\text{NaCl}} \geq 10^{-2}$ М) протекает в дальнем потенциальном минимуме.

Литература

- 1 Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Издательство Саратовского университета, 1977. – 177 с.
- 2 Чураев Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, Вып. 1. – С. 26–38.

Л.М.Молодкина, Е.В.Голикова, Ю.В.Дудкина, Р.С.Бареева
 γ -Al₂O₃ наноұнтақ негізінде жасалған зольдің коллоидты-химиялық сипаттамалары

NaCl ерітіндісінде γ -Al₂O₃ электрбеттік және агрегатты тұрақтылығы зерттелінген. Зольдің оптикалық сипаттамалары – толқынды экспонент және бөлшектердің салыстырмалы шашырау коэффициенті анықталды. Зольдің коагуляциясы тосқауылсыз механизм бойынша бөлшектердің арасында үлкен қашықтарда дисперсионды күштерінің құрылымды тебілу күштерінен басым болған жағдайда пайда болатын потенциалдық минимумда жүретін тұралы қорытынды жасалынды.

Кілттік сөздер: наноұнтақтар, синтез, бөлшектердің агрегаттары, тұрақтылық, зольдердің коллоидтық химиялық қасиеттері.

Л.М.Молодкина, Е.В.Голикова, Ю.В.Дудкина, Р.С.Бареева
The colloidal and chemical characteristics of sol, prepared on the basis of the nanopowder γ -Al₂O₃

Electrosurface properties and aggregate stability of γ -Al₂O₃ sol in NaCl solutions are investigated. The optical characteristics of sol – a wave exponent and relative coefficient of light dispersion of particles are defined. The conclusion has done that coagulation of sol γ -Al₂O₃ proceeds mainly on barrierless mechanism in the distant potential minimum resulting from predominance of structural forces of repulsion on dispersion forces of an attraction.

Keywords: nanopowders, synthesis, particle aggregate, stability, colloidal chemical properties of sols.

УДК 544.576

¹Н.А.Новикова, ¹Е.В.Голикова, ²Ю.М.Чернобережский

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
Россия, г. Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

E-mail: golikova2319@rambler.ru

**Роль структурной компоненты энергии взаимодействия частиц в устойчивости
монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl**

Методом поточной ультрамикроскопии исследована кинетика агрегации монодисперсного золя кремнезема (с размером 250 нм) в водных растворах NaCl при pH 2.0; 3.0; 6.2 и 9.0 и 10.2. Медленная коагуляция частиц монодисперсного золя кремнезема ($2a=250$ нм) в растворах NaCl ($C \geq 0.05$ М) при происходит преимущественно в дальнем потенциальном минимуме, обусловленным преобладанием сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания на относительно больших расстояниях между частицами (>10 нм).

Ключевые слова: кинетика агрегации, обратимая агрегация, поточная ультрамикроскопия, монодисперсный золь кремнезема.

Введение

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают высокодисперсные порошки, в том числе полученные методами гидролиза в пламени и плазмохимического синтеза. Наиболее широко применяются аэросилы, которые используются в качестве наполнителей, связующих или исходных материалов для получения кварцевого стекла или стекловидных пленок низкотемпературным золь-гель методом. Следует отметить также, что золи и суспензии аэросилов благодаря высокой степени химической чистоты, узкому распределению частиц по размерам, их сферичности, могут служить модельными системами, в частности, для изучения электроповерхностных свойств частиц, агрегативной устойчивости зольей, и взаимосвязи этих свойств с физико-химическими и механическими характеристиками приготовленных на их основе дисперсий. В настоящей работе исследована агрегативная устойчивость водной дисперсии кремнезема в зависимости от концентрации индифферентного электролита NaCl и pH. Задачей исследования было установление основных факторов, определяющих устойчивость дисперсий, и оценка возможности количественного описания свойств дисперсий с точки зрения современной теории устойчивости