

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.

I.M.Molodkina, E.V.Golikova, Yu.V.Dudkina, R.C.Bareeva
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

коллоидов с целью возможного прогнозирования поведения частиц SiO_2 в процессах золь-гель синтеза кварцевого стекла и высококремнеземистых материалов.

Результаты и их обсуждение

Изучение агрегативной устойчивости и коагуляции золя SiO_2 проводили методом поточной ультрамикроскопии. Были получены зависимости численной концентрации частиц n от времени наблюдения. Исходная концентрация частиц в золях n_0 составляла $\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$. Максимальная погрешность измерений не превышала 10%. Температура опытов составляла $20 \pm 1^\circ\text{C}$. За нулевую точку принимался момент времени добавления электролита в систему с заданным значением pH.

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя SiO_2 были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц SiO_2 по классической и обобщенной (с учетом структурной составляющей) теории устойчивости коллоидов Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека.

В работе исследовали гидрозоль SiO_2 , полученный из порошка монодисперсного аморфного кремнезема фирмы «Merk» «Monospher 250» со сферической формой частиц диаметром $2a = 250$ нм. Агрегативную устойчивость золя SiO_2 изучали в широком интервале pH (2.0–10.2) в отсутствие электролита и в растворах NaCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$, 0,15 и 1М. Предварительная ультразвуковая обработка золя проводилась в течение 15 мин. Результаты исследования кинетики коагуляции золя при pH 6.2 приведены на рисунке 1 в виде зависимостей обратной численной концентрации частиц ($1/n$) от времени наблюдения. В отсутствие электролита величина ($1/n$) оставалась неизменной в течение всего периода наблюдения, что свидетельствует об агрегативной устойчивости золя (прямая 1). Аналогичная картина наблюдалась при добавлении NaCl до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl до 0,15М привело к возрастанию величины $1/n$ во времени, что свидетельствовало о протекании в золе процесса коагуляции. Зависимость изменения величин ($1/n$) во времени, рассчитанная по теории быстрой коагуляции Смолуховского, представлена на рисунке 1 пунктирной прямой. Очевидно, что наблюдаемая в 0,15М растворе NaCl коагуляция протекает со скоростью меньшей, чем скорость быстрой коагуляции (по Смолуховскому).

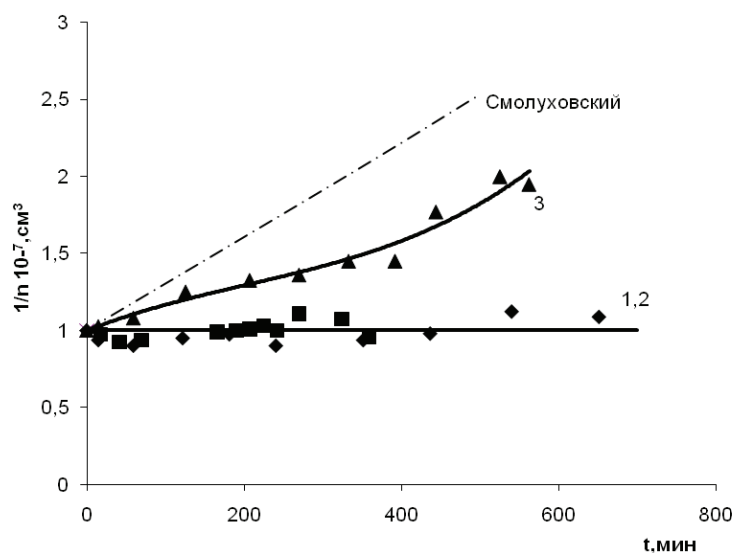


Рисунок 1 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO_2 от времени наблюдения при pH 6.2 в растворах NaCl (М): 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15. Пунктирная линия соответствует протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя SiO_2 были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц кремнезоля по классической теории [1,2] и обобщенной теории ДЛФО [3,4]. В первом случае расчет проводили с использованием формулы (1), во втором – формулы (2).

$$V = V_i + V_m, \quad (1)$$

$$V = V_i + V_m + V_s, \quad (2)$$

где V_i , V_m и V_s , –ионно-электростатическая, дисперсионная и структурная составляющие энергии взаимодействия частиц, соответственно. Первая из них характеризует отталкивание ДЭС, вторая – молекулярное (дисперсионное) притяжение частиц, третья – отталкивание граничных слоев (ГС) воды, окружающих частицы кремнезема.

Энергию ионно-электростатического взаимодействия одинаковых частиц при условии постоянства потенциала рассчитывали для симметричного электролита по формуле Ошима, Хили и Уайта [5]. При расчете ионно-электростатического взаимодействия использовали измеренные величины электрокинетического потенциала (ζ - потенциала). Расчет молекулярной составляющей проводили согласно микроскопической теории с учетом запаздывания дисперсионных сил [6,7].

Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии граничных слоев у поверхности сферических частиц, рассчитывали, согласно [3, 4,8], по формуле:

$$V_s = \pi a K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (3)$$

здесь K - параметр интенсивности, l - длина корреляции, a – радиус частиц, h – межчастичное расстояние.

Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены без учета структурной составляющей, поскольку в этом случае уже при концентрации $C_{\text{NaCl}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ барьер отталкивания на суммарных кривых энергии парного взаимодействия частиц отсутствует (рисунке 2), и, следовательно, в системе должна протекать быстрая коагуляция.

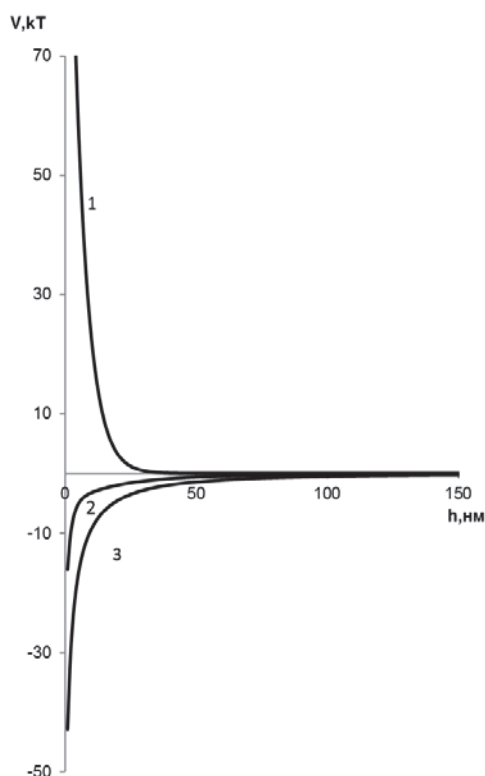
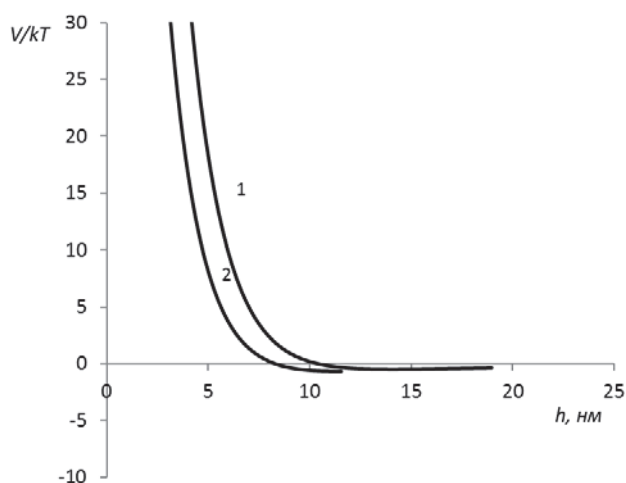


Рисунок 2 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц SiO_2 от расстояния в растворах NaCl (М):
1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15 при $\text{pH} = 6.2$, рассчитанные по классической теории ДЛФО

В общем случае, на расчетных зависимостях $V(h)$, полученных с использованием уравнения (3), можно выделить два энергетических минимума (глубокий первичный, расположенный на

относительно малых расстояниях между частицами и неглубокий вторичный, расположенный на дальних расстояниях между частицами), разделенных барьером, который обусловлен взаимодействием ДЭС и (или) ГС частиц. Значения высот барьера отталкивания и глубин дальнего (вторичного) минимума использовались для расчета факторов устойчивости при коагуляции по барьерному и безбарьерному механизмам коагуляции. В последнем случае при коагуляции происходит фиксация частиц через прослойки дисперсионной среды, толщина которых определяется координатой дальнего потенциального минимума. Сопоставление экспериментальных и теоретических факторов устойчивости позволило найти области параметров структурной компоненты V_s для различных значений pH и концентраций NaCl. На рисунке 3 приведены зависимости энергии взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния при pH = 6.2 с использованием установленных значений параметров K и l .

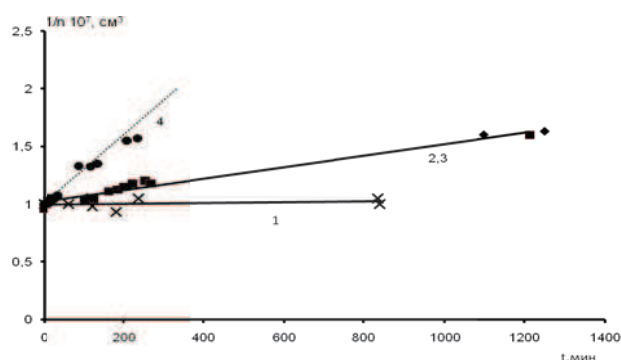


$$K = 1 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3, l = 1,8 \text{ нм для } C_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ М и } K = 1 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3, l = 1,6 \text{ нм при } C_{\text{NaCl}} = 0,15 \text{ М}$$

Рисунок 3 – Зависимость энергии парного взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния при pH = 6.2 в растворах NaCl (М): 1–0,05; 1–0,15, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО

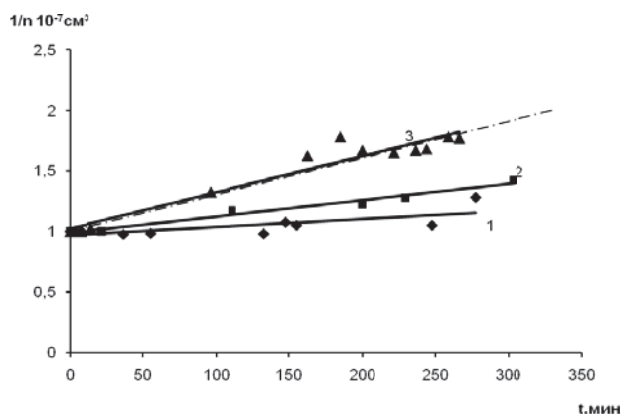
Наблюдаемую при pH 6.2 в растворах NaCl ($C_{\text{NaCl}} \geq 0,05\text{М}$) медленную коагуляцию золя SiO₂ можно объяснить существованием потенциальных минимумов, составляющих доли kT и образующихся в результате преобладания на дальних расстояниях (>10 нм) дисперсионных сил притяжения над структурными силами отталкивания. Золь SiO₂ при pH 9.0 агрегативно устойчив в отсутствие NaCl и очень медленно коагулирует в 0.15М растворе NaCl, тогда как, согласно расчетам по классической теории ДЛФО, в этом случае должен происходить процесс быстрой коагуляции в ближнем потенциальном минимуме. Константа скорости коагуляции золя $K_{\text{нач}}$ почти на порядок ниже $K_{\text{теор}}$ для быстрой коагуляции. Наблюдаемое несоответствие, так же как и для pH 6.2 может быть объяснено проявлением дополнительных сил отталкивания неэлектростатической природы (“non DLVO forces”). Пренебрегая фактом незначительного растворения кремнезема при pH 9,0 и проводя расчеты, аналогичные описанным выше, можно оценить протяженность ГС, которые обуславливают наблюдаемую малую скорость коагуляции (фактор устойчивости составляет $W \approx 10$). В этом случае из сопоставления экспериментальных и расчетных данных следует, что при pH 9.0 ГС воды у поверхности частиц SiO₂ более протяженные, чем в нейтральной среде.

Результаты исследования кинетики коагуляции золя SiO₂ при pH 3.0 и 2.0 приведены на рисунке 4. Неизменность концентрации частиц золя SiO₂ (в пределах погрешности эксперимента) при pH 3.0 и $C_{\text{NaCl}} = 0$ в течение времени наблюдения (840 минут) (рисунок 4, прямая 1) может быть обусловлена фактором устойчивости золя, не меньшим, чем $W = 35$, в противном случае зависимость 1 была бы уже не прямой линией. Можно показать, что в этом случае стабилизирующими факторами устойчивости являются как ионно-электростатический, так и структурный факторы.



Пунктирная линия соответствует протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому
Рисунок 4 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO_2 от времени наблюдения в растворах NaCl (M): 1– 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15; 4 – 1.0 при pH 3.0.

При добавлении NaCl (0.05M) начальная скорость коагуляции возрастает, фактор устойчивости составляет $W=5.5\pm 0.5$. И в этом случае наблюдаемую медленную коагуляцию можно объяснить протеканием коагуляции в дальнем потенциальном минимуме, возникающем в результате преобладания над структурными силами отталкивания сил дисперсионного притяжения. При увеличении концентрации NaCl до 0,15M наблюдаемая скорость коагуляции практически не меняется. Неизменным, по-видимому, остается и механизм коагуляции (безбарьерная агрегация на относительно дальних расстояниях между частицами). Кинетика агрегации при pH 2.0 и концентрациях электролита $C_{\text{NaCl}}=0,05$ также обусловлена дальним потенциальным минимумом.



Пунктирная линия соответствует протеканию скорости быстрой коагуляции по Смолуховскому
Рисунок 5 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO_2 от времени наблюдения в растворах NaCl (M): 1– 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15 при pH = 2.0.

Оценка параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц на основе сопоставления расчетных и экспериментально установленных факторов устойчивости показала, что вклад структурной составляющей в устойчивость золей в значительной степени зависит от pH и изменяется с ростом pH немонотонно.

Заключение

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).

Литература

- 1 Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ – 1941. – Т.11, № 2 – С. 802–821.
- 2 Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986 – 206 с.
- 3 Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985 – 400 с.
- 4 Derjaguin B.V., Churaev N.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // J. Colloid Interface Sci. – 1985 - Vol.103, № 2 – P.542–553.
- 5 Oshima H. J., Healy T.W., White L.R. Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau formulas for the interaction on dissimilar double layers // Colloid. Interface Sci. 1982 –Vol. 9, № 2 – P.484–493.
- 6 Casimir H., Polder D. The influence of retardation of the London-van-der-Waals // Phys. Rev. – 1948 –Vol. 73, № 4 –P.360.
- 7 Schenkel J.H., and Kitchener J.A. A test of the Derjaguin- Vervy-Overbeek theory with a colloid suspensions // J.Chem. Soc. Faraday Trans. – 1960 – Vol.56, № 1 – P.161–163.
- 8 Чураев Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии – 2004 – Т. 73, В. 1 – С. 26–38

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

NaCl ерітінділерінде монодисперсті кремнезем золінің тұрақтылығына бөлшектердің әрекеттесу энергиясының құрылымдық компоненттерінің ролі

Ағынды ультрамикроскопиялық әдісімен сулы NaCl ерітінділерінде pH 2.0; 3.0; 6.2; 9.0 және 10.2 мәндерінде монодисперсті (өлшемдері 250 нм) кремнезем золінің агрегаттану кинетикасы зерттелінген. Монодисперсті кремнезем золінің бөлшектерінде NaCl ерітінділерінде ($C \geq 0.05$ М) баяу коагуляция жүреді, үйткені бөлшектердің арасында үлкен қашықтықтарда (>10 нм) дисперсионды тартылыс күштерінің құрылыстық тебілу күштерінен басым болған жағдайда пайда болатын алыстаған потенциалдық минимумда өтеді.

Кілттік сөздер: агрегациялау кинетикасы, қайтымды агрегация, ағындық ультрамикроскопия, кремнеземнің монодисперсті золі.

E.V. Golikova, N.A. Novikova, Yu.M. Chernoberezhskii

The study of aggregate stability of monodisperse silica sol in NaCl solutions

By flow ultramicroscopy method the kinetics of aggregation of monodisperse silica sol (with a size 250 nanometers) in aqueous solutions NaCl at pH 6.2, 9.0 and 10.2 has been investigated. It was established that slow coagulation of sol SiO_2 proceeds on barrierless mechanism in the distant potential minimum resulting from predominance of structural forces of repulsion on dispersion forces of an attraction.

Keywords: kinetics of aggregation, reversible aggregation, flow ultramicroscopy, monodisperse silica sol.

УДК 546.722:546.271

¹*Г.К.Алимбекова, ¹ С.Б.Айдарова, ² С.Ш.Кумаргалиева, ² К.Б.Мусабеков, ³И.Декани, ²М.О.Исахов

¹Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”, Казахстан, г. Алматы

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Сегедский университет, Венгрия, г. Сегед

E-mail: *gulnur.alimbekova@gmail.com

Тонкие пленки на основе магнитных наночастиц

В данной работе методом послойной сборки (LBL) подготовлены наногибридные тонкие пленки на основе магнитных наночастиц. Исследована адсорбция тонких пленок из наногибридных структур на основе магнитных наночастиц и водного раствора поливинилового спирта. Получены оптические спектры абсорбции