

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Н. М. КУДРЯВЦЕВА,  
И. Я. МАЛИКОВА

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГИДРОЗОЛЬ ЗОЛОТА

Известно, что поверхностноактивные вещества (п.а.в.), адсорбируясь на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды, способны стабилизировать гидрофобные золи и резко повышать коагулирующие концентрации электролитов (пороги быстрой коагуляции). Однако до настоящего времени вопрос о механизме стабилизирующего действия п.а.в. полностью не решен, поэтому экспериментальные исследования в этой области представляют значительный интерес.

В настоящей работе стабилизирующее действие п.а.в. изучалось на красном гидрозоль золота, типичном представителе гидрофобных коллоидов. Золь готовился по зародышевому методу (1). Концентрация дисперсной фазы в золе составляла  $4,8 \cdot 10^{-2}$  г/л. Начальная концентрация частиц была  $\sim 10^{19}$  частиц/см<sup>3</sup>. Диаметры основной массы частиц находились в интервале  $30 \leq d \leq 50$  нм. Данные по коагулирующим концентрациям для этого же золя в отсутствие п.а.в. были получены ранее (2). Авторами было показано, что красный гидрозоль золота в отсутствие п.а.в. представляет собой ионостабилизированную дисперсную систему, в которой потенциалоопределяющими ионами являются ионы  $\text{OH}^-$ . Коагулирующие концентрации для электролитов с различной валентностью противоионов находятся в хорошем соответствии с правилом, выведенным Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (3).

В качестве п.а.в. были взяты: анионоактивный додецилсульфат натрия (п.а.в<sub>1</sub>), неионогенное вещество ОП-15 (полиоксиэтиленовый эфир октил — фенола) и предельные спирты жирного ряда. Все п.а.в. добавлялись в золь за 2 часа до начала коагуляционных исследований. Коагулирующими электролитами служили:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ .

Пороги быстрой коагуляции золя определялись по кривым кинетики коагуляции золя, полученным методом поточной ультрамикроскопии на установке, применявшейся уже ранее (4). За порог быстрой коагуляции принималась та концентрация электролита, начиная с которой не было заметно дальнейшего роста скорости коагуляции. Об этом мы судили по сохранению наклона кривой зависимости  $1/n$  от  $t$ . Здесь  $n$  — численная концентрация частиц,  $t$  — время. Для ОП-15 пороги быстрой коагуляции (что было связано с ограниченным количеством ОП-15) определялись визуально по изменению цвета золя через один и тот же промежуток времени без использования поточного ультрамикроскопа.

Результаты исследований для додецилсульфата натрия представлены на рис. 1–4. На рис. 1 дана зависимость коагулирующей концентрации электролита от концентрации додецилсульфата натрия. Как видно, резкое увеличение порога быстрой коагуляции золя происходит при concentra-

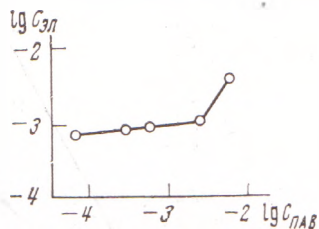


Рис. 1. Зависимость пороговой концентрации от концентрации п.а.в. (додецилсульфат натрия)

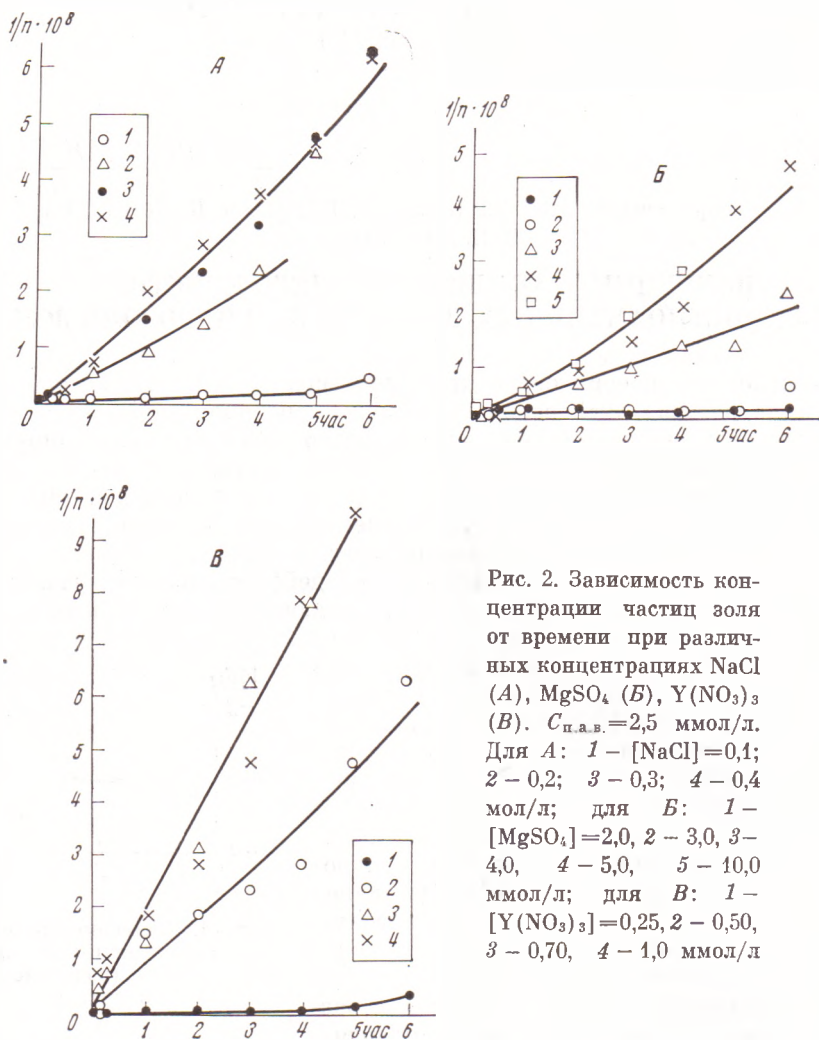


Рис. 2. Зависимость концентрации частиц золя от времени при различных концентрациях NaCl (A), MgSO<sub>4</sub> (B), Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (B).  $C_{\text{п.в.}} = 2,5$  ммол/л. Для A: 1 - [NaCl] = 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4 мол/л; для B: 1 - [MgSO<sub>4</sub>] = 2,0, 2 - 3,0, 3 - 4,0, 4 - 5,0, 5 - 10,0 ммол/л; для B: 1 - [Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 0,25, 2 - 0,50, 3 - 0,70, 4 - 1,0 ммол/л

дии п.в., равной  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л. На рис. 2–4 представлены кривые кинетики коагуляции золя противоионами различной валентности при концентрации п.в., равной  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Как видно из приведенных кривых (рис. 2), при низких концентрациях наблюдается область медленной коагуляции, которая характеризуется резко выраженной зависимостью скорости коагуляции от концентрации электролита. Начиная с определенной концентрации, дальнейшее добавление электролита не приводит к изменению скорости коагуляции, что свидетельствует о переходе в область быстрой коагуляции. Полученные величины порогов быстрой коагуляции для золя, стабилизированного веществом ОП-15, приведены в табл. 1.

**Обсуждение результатов.** Кривые кинетики коагуляции золя, стабилизированного додецилсульфатом натрия, похожи на кинетические кривые в отсутствие стабилизатора<sup>(2)</sup>. Переход от устойчивого состояния к медленной коагуляции и затем к быстрой происходит обычным образом, но в случае стабилизированного золя при более высоких концентрациях электролитов. Пороги быстрой коагуляции в присутствии п.в. оказались значительно выше, чем для нестабилизированного золя. При этом сохранились резкие различия в коагулирующих концентрациях для электролитов с противоионами разной валентности (табл. 1). Соотношения для ко-

агулирующих концентраций хорошо укладываются в рамки теории Дерягина — Ландау.

Таким образом, можно предположить, что устойчивость золя в присутствии додецилсульфата натрия в пределах исследованных концентраций п.а.в. обусловлена электростатическим фактором, связанным с возникновением энергетического барьера при сближении частиц, вследствие перекрытия окружающих их диффузных ионных слоев.

Для объяснения повышенных значений коагулирующих концентраций можно допустить, как это делают авторы работы (5), следующее: в то время как электрический двойной слой формируется, начиная от поверхности адсорбционной пленки, т.е. отступает от поверхности частиц на величину  $h$ , равную толщине пленки, закон изменения молекулярных сил с расстоянием  $R$  между частицами остается прежним, поскольку величина постоянной Гамакера адсорбционного слоя значительно меньше аналогичной величины для частиц. Таким образом, те же значения силы ионно-электростатического отталкивания начинают проявляться на больших расстояниях между частицами. Поэтому баланс сил сдвигается в пользу сил отталкивания и барьерный эффект возрастает.

В пользу этого предположения говорит то, что для заметной стабилизации золя необходима достаточная толщина адсорбционной пленки п.а.в. Действительно, как показали эксперименты, существенное увеличение коагулирующих концентраций относится к концентрации п.а.в., равной 2,5 ммол/л. Проведенные адсорбционные измерения показали, что при этой концентрации адсорбция п.а.в. резко увеличивается.

Была проведена оценка возможной толщины адсорбционной пленки, с учетом плотной упаковки молекул п.а.в. при их вертикальной ориентации.

Толщина адсорбционной пленки  $h$  принималась равной  $h=lk$ , где  $l$  — длина молекулы п.а.в.,  $k$  — число молекулярных слоев. Величину  $l$  получили, используя модель Стюарта — Бриглеба. Она оказалась для молекулы додецилсульфата натрия равной 20 Å. Расчет числа молекулярных слоев  $k$  проведен с учетом того, что по мере утолщения адсорбционного слоя увеличивается его внешняя поверхность. Действительно, внешняя поверхность частицы, покрытой  $k$ -м слоем равна:

$$S_k = \pi (d + k\Delta d)^2,$$

где  $d$  — средний диаметр частицы;  $\Delta d$  — удвоенная толщина одного молекулярного слоя, равна  $2l$ .

Сумма поверхностей  $k$  молекулярных слоев одной частицы равна

$$\sum_1^k \pi (d + k\Delta d)^2.$$

С другой стороны, зная величину адсорбции  $a$  (в ммол/г), посадочную площадку, занимаемую одной молекулой п.а.в.  $\omega$  (7) и число частиц в 1 г дисперсной фазы  $m$ , можно рассчитать общую поверхность, занимаемую адсорбированными молекулами на одной частице. Она равна  $a\omega N/m$ . Приравнявая эти величины, получим:

$$\frac{a\omega N}{m} = \sum_1^k \pi (d + k\Delta d)^2,$$

где  $N$  — число Авогадро. Подставив в это соотношение полученную величину адсорбции  $a=0,28$  ммол/г и, полагая  $\omega=20$  Å,  $d=400$  Å,  $\Delta d=40$  Å и  $m=1,5 \cdot 10^{15}$  частиц, получим  $k=3$ .

Таким образом, толщина адсорбционной пленки п.а.в. при концентрации равной  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л достигает величины  $H=60$  Å.

Величина порогов быстрой коагуляции в присутствии п.а.в. различной концентрации (мол/л)

Электролит	Додецилсульфат натрия			ОП-15				
	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
NaCl	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,0	2,0
MgSO <sub>4</sub>	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	2,0	2,0
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,0	2,0

Несколько другой результат получился при использовании в качестве стабилизатора неионогенного вещества ОП-15. Из данных табл. 1 видно, что при низких концентрациях ОП-15 еще сохраняется обычная зависимость порога быстрой коагуляции от валентности противоиона, а при концентрациях  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л и выше эта зависимость исчезает. Этот результат убедительно показывает, что при достаточно высоких концентрациях ОП-15 вступает в силу другой фактор стабилизации коллоидных систем, не связанный с электростатическим взаимодействием двойных ионных слоев. Устойчивость дисперсной системы в этом случае может объясняться гидрофиллизацией поверхности частиц, вызываемой адсорбцией молекул ОП-15 и образованием полимолекулярных гидратных слоев. Аналогичные экспериментальные результаты были получены на других системах в работе (6).

Как было сказано ранее, изучено также влияние предельных спиртов жирного ряда на устойчивость золя золота. Эксперименты показали отсутствие стабилизирующего действия у всех исследованных спиртов.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность проф. В. М. Лукьяновичу за помощь при получении электронно-микроскопических снимков.

Институт физической химии  
Академия наук СССР  
Москва

Поступило  
20 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905, S. 100. <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева, Колл. журн., т. 26, 61 (1964); J. Coll. Sci., v. 17, 605 (1962). <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, т. 11, 802 (1941); т. 15, 662 (1945); Acta Physicochim. URSS, v. 14, 633 (1941). <sup>4</sup> Н. М. Кудрявцева, Б. В. Дерягин, Колл. журн., т. 25, 739 (1963); J. Coll. Sci., v. 17, 605 (1962). <sup>5</sup> Г. А. Маргенов, Д. С. Лычников, В сборн. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1967, стр. 256; Research in the Region of Surface Phenomena, N. Y., 1969. <sup>6</sup> Ю. М. Глазман, М. Е. Краснокутская, Колл. журн., т. 27, 815 (1965); т. 28, 847 (1966). <sup>7</sup> А. Б. Таубман, ДАН, т. 71, 343 (1950).