

А. А. БАРАН, И. М. СОЛОМЕНЦЕВА, В. В. МАНК, О. Д. КУРИЛЕНКО

**О РОЛИ ФАКТОРА СОЛЬВАТАЦИИ В СТАБИЛИЗАЦИИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 22 V 1972)

Действие добавок высокомолекулярных веществ на дисперсные системы может проявляться в изменении соотношения электрических сил отталкивания и сил ван-дер-ваальсового притяжения между частицами, в появлении между адсорбированными слоями полимера сил отталкивания энтропийной природы (¹), явлении «адсорбционной» флоккуляции (²) и др. В настоящей работе показано, что в механизме стабилизации коллоидных растворов с адсорбированными на поверхности дисперсной фазы молекулами водорастворимых полимеров важная роль принадлежит также полимолекулярным сольватным слоям, обуславливающим появление (усиление) молекулярной слагающей расклинивающего давления (^{3, 4}) при сближении частиц.

Мы изучали влияние добавок простейших водорастворимых полимеров — полиэтиленоксидов (ПЭО) различной средней молекулярной массы \bar{M} (от $2 \cdot 10^3$ до $17 \cdot 10^6$) на устойчивость гидрофобных золей и иодида серебра и сульфида сурьмы, характеризуемую изменением коагулирующих концентраций катионов. Как видно из рис. 1, ПЭО являются эффективными стабилизаторами гидрофобных золей с ярко выраженной зависимостью стабилизирующего действия от молекулярной массы полимера. Различные критических концентраций противоионов разного заряда, характерное для исходных коллоидных растворов, в случае защищенных золей нивелируется. Проведенное нами электронномикроскопическое исследование монодисперсных золей AgJ (полученных по (⁵)) указывает на то, что добавки ПЭО приводят к образованию вокруг частиц дисперсной фазы однородного по толщине слоя адсорбированных макромолекул, причем завершению образования полимерной пленки как раз и соответствует резкое возрастание устойчивости золя (подъемы на кривых рис. 1). Для частиц AgJ со средним радиусом 800 Å толщина завершенной адсорбционной пленки составляет приблизительно 220—240 Å и мало зависит от \bar{M} полимера и его избытка в системе. В то же время до области «предельной» стабилизации коллоидного раствора все введенное в золь высокомолекулярное вещество целиком поглощается дисперсной фазой; на это (помимо электронно-микроскопических данных) указывает также и обнаруженная нами прямо пропорциональная зависимость между концентрацией дисперсной фазы и тем минимальным количеством ПЭО, которое необходимо для обеспечения «предельной» устойчивости (см. также (⁶)). Кроме отмеченных общих закономерностей, действие ПЭО на гидрофобные золи иногда проявляется неожиданным на первый взгляд образом: при его малых добавках в случае одновалентных противоионов возрастанию устойчивости для отрицательного золя предшествует область сенсibilизации (рис. 1), положительный золь AgJ под влиянием ПЭО перезаряжается. Не обсуждая здесь эти явления, отметим, что они обусловлены, по-видимому, дипольным характером

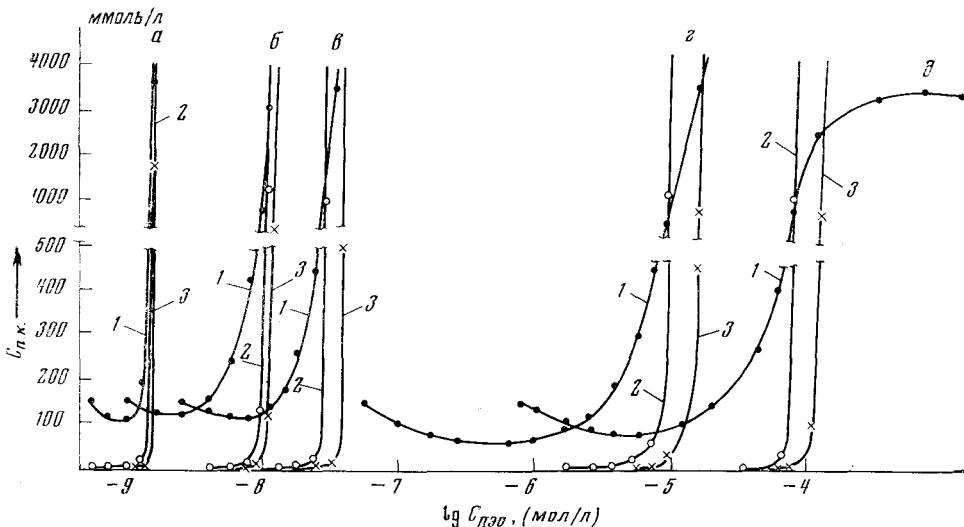


Рис. 1. Зависимость коагулирующих концентраций противоионов (золь подида серебра) от содержания ПЭО в системе для \bar{M} $7,6 \cdot 10^6$ (а), $4 \cdot 10^6$ (б), $2 \cdot 10^6$ (в), $6,6 \cdot 10^4$ (г), $1,5 \cdot 10^4$ (д). 1 — ион Na^+ , 2 — ион Ca^{2+} , 3 — ион La^{3+}

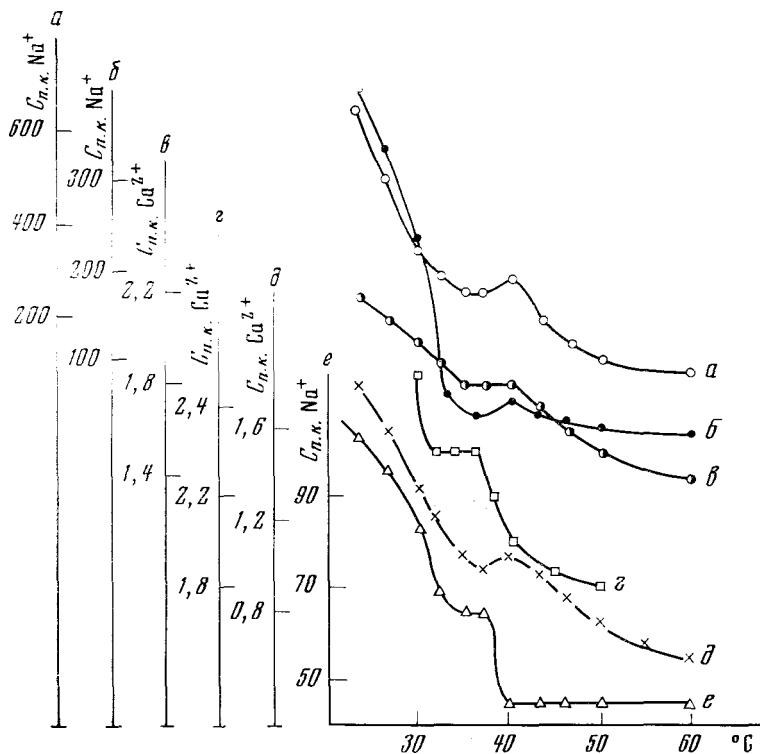


Рис. 2. Зависимость коагулирующих концентраций противоионов для стабилизированных добавками ПЭО зольей AgJ и Sb_2S_3 от температуры: а, б, в, г — золь AgJ ; д, е — золь Sb_2S_3

звеньев $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$, определенным образом ориентированных на поверхности раздела твердая фаза — раствор (⁷).

Изменения устойчивости зольей, защищенных различными добавками ПЭО, исследовали также при повышенных температурах до 70°C (через

2—5°). Из рис. 2 видно, что в интервале температур 32—40° во всех случаях нарушается монотонность кривых температурной зависимости устойчивости: появляются изломы, площадки или даже небольшие максимумы. В такой сложной системе, как гидрофобный золь — раствор высокомолекулярного вещества — раствор неорганического электролита рост температуры проявляется весьма многообразно: в уменьшении устойчивости золь за счет увеличения скорости броуновского движения частиц, в постепенном разрушении граничного сольватного слоя, изменениях конформации адсорбированного полимера, гидратации ионов в растворе, адсорбционного равновесия твердая фаза — полимер, а также самой структуры воды вблизи поверхности раздела фаз. Исходя из общетеоретических соображений, можно полагать, что обнаруженные скачкообразные изменения при 32—40° следует в первую очередь приписать изменениям самой структуры пристенной воды на границе раздела дисперсная фаза — раствор*.

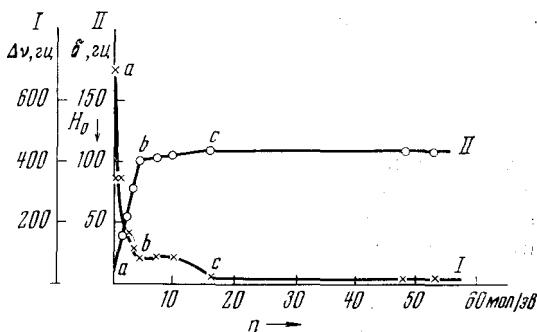


Рис. 3. Зависимость полуширины линий протонов H_2O (I) и величины химического сдвига (II) от содержания воды в смесях ПЭО — H_2O

Исходя из общетеоретических соображений, можно полагать, что обнаруженные скачкообразные изменения при 32—40° следует в первую очередь приписать изменениям самой структуры пристенной воды на границе раздела дисперсная фаза — раствор*. В пользу такого предположения говорят многочисленные опытные данные об аномалиях свойств воды и изменения ее структуры именно в этом температурном интервале (6). Прямые доказательства возможности образования гидратных структур вокруг водорастворимых полимерных цепей получены нами при исследовании гидратации ПЭО методом я.м.р. высокого разрешения (спектры снимали на приборе JNM-4H-100 при температурах от —8 до +60°). В спектрах водных смесей ПЭО наблюдаются две разделенные полосы — от протонов молекул воды (в области более слабого поля) и звеньев $CH_2 - CH_2 - O^{**}$; расстояние между ними зависит от количества воды в смеси и температуры образца. Зависимость полуширины линий протонов H_2O ($\Delta\nu_{H_2O}$), характеризующей подвижность молекул, и соответствующих значений химических сдвигов (δ_{H_2O}) от соотношения компонентов в смесях приведены на рис. 3. При малых влагосодержаниях в полимере (до 1 мол. $H_2O/CH_2 - CH_2 - O$) сигналы протонов молекул воды и звеньев ПЭО являются очень широкими, что связано с их малой подвижностью. С увеличением содержания воды в системе от 1 до 4 мол. H_2O на звено полосы протонов воды по-прежнему сильно уширены и лишь медленно сужаются (участок *ab* кривых рис. 3). В этом же промежутке происходит резкое смещение δ_{H_2O} в сторону слабого поля. Эти факты свидетельствуют, по-видимому, о процессе образования гидратной оболочки вокруг звеньев макромолекулы. Попутно отметим, что путем сопоставления интегральных интенсивностей протонов ($CH_2 - CH_2 - O$) и полос невымерзшей ниже 0° (до —8°) воды удалось определить числа гидратации звеньев ПЭО; они оказались равными 3—4 мол. H_2O на звено и независимыми от общего содержания воды в системе. При дальнейшем оводнении происходит раздвижение полимерных цепей и увеличение подвижности молекул воды, приближающейся к таковой в обычной жидкости. Плавное

* Адсорбционное равновесие твердая фаза (в наших опытах — порошок Sb_2S_3) — раствор ПЭО, как показали специально поставленные исследования, по мере увеличения температуры сдвигается в сторону некоторого монотонного возрастания адсорбции полимера, а не его десорбции.

** Полоса последних использовалась в качестве внутреннего эталона (9), относительно которого рассматривалось положение сигнала воды.

уменьшение ширины линий и увеличение $\delta \text{H}_2\text{O}$ на участке от 4 до 16 мол. H_2O на звеню свидетельствуют о завершении формирования структуры воды, близкой к нормальной (участок *bc* рис. 3). Из приведенных данных следует, таким образом, что водорастворимые полимеры аналогично гидрофильным твердым поверхностям (¹⁰, ¹¹) оказывают «структурирующее» действие на несколько (для ПЭО до 16 мол. H_2O на звеню) молекулярных слоев воды.

Совокупность приведенных опытных данных, в первую очередь — доказательство наличия вокруг звеньев ПЭО полимолекулярных гидратных слоев и отчетливая зависимость устойчивости защищенных зоней от свойств гидратных слоев, в частности от их структуры при повышенных температурах, свидетельствуют о том, что в механизме стабилизации гидрофобных дисперсий водорастворимыми полимерами наряду с силами отталкивания между адсорбированными макромолекулами энтропийной природы необходимо учитывать также гидрофилизацию частиц; она приводит к значительному усилению интенсивности сил взаимодействия дисперсной фазы с интермицеллярной жидкостью и возрастанию роли молекулярной слагающей расклинивающего давления (³, ⁴). Ясно, что в зависимости от условий удельный вес указанных факторов стабилизации может быть весьма различным.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
18 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Lyklema, Adv. in Colloid and Interface Sci., 2, № 2, 67 (1968). ² V. K. La Mer, Ind. Eng. Chem., 44, 1270 (1952); Disc. Farad. Soc., № 42, 248 (1966). ³ Б. В. Дерягин, С. В. Нерпин, ДАН, 99, 1029 (1954); Б. В. Дерягин, ДАН, 109, 967 (1956); Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, В. Н. Кабанов, ДАН, 128, 981 (1959). ⁴ Ю. М. Глазман, Колл. журн., 24, 275 (1962). ⁵ R. H. Ottewill, R. F. Woodbridge, J. Coll. Sci., 16, 581 (1961). ⁶ Ю. М. Глазман, М. Е. Краснорутская, Колл. журн., 27, 815 (1965). ⁷ P. J. Hillson, J. Photogr. Sci., 11 (4), 225 (1963). ⁸ W. Drost-Hansen, Ind. Eng. Chem., 61, № 11, 40 (1969). ⁹ J. M. Gorkill, J. F. Goodman, J. Wyer, Trans. Farad. Soc., 65, 9 (1969). ¹⁰ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Новые свойства жидкостей, «Наука», 1971. ¹¹ В. В. Стрелко, Б. М. Мицюк, З. З. Высоцкий, Теоретич. и эксп. хим., № 2, 263 (1967).