

Б. В. ЕРЕМЕНКО, А. А. БАРАН, Б. Э. ПЛАТОНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЗАРЯД ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 IV 1975)

Цель данной работы — изучение влияния добавок водорастворимых не-ионогенных полимеров на некоторые параметры двойного электрического слоя коллоидных частиц — электрокинетический потенциал и плотность заряда поверхности дисперсной фазы. Таких данных в литературе очень мало, хотя они представляют большой интерес с точки зрения раскрытия механизма влияния высокомолекулярных веществ на устойчивость дисперсных систем и расширения границ применения физической теории устойчивости лиофобных золей (¹). Объектами исследования служили коллоидные осадки сернистой сурьмы и подистого серебра, полученные по (²), с $S_{уд}$ 64 и 0,6 м²/г, и один из простейших по строению водорастворимых полимеров — полиоксипэтилен (ПОЭ) с мол. весом от 400 до $2,8 \cdot 10^6$. Электрокинетический потенциал частиц в водных растворах ПОЭ измеряли методом потенциала протекания (³), плотность электрического заряда поверхности частиц дисперсной фазы (σ_0) с помощью прямого радиометрического определения суммарного поглощения протоионов (⁴) (для Sb_2S_3) или по изменению радиоактивности интермицеллярной жидкости суспензий AgJ , меченного по потенциалопределяющему иону J^- изотопом ¹³¹J (⁵).

Возрастающие добавки ПОЭ приводят к закономерному снижению отрицательных значений ζ -потенциала частиц Sb_2S_3 (рис. 1), причем наиболее резкое его падение наблюдается, как показали параллельно проведенные адсорбционные измерения, в той области концентраций, где происходит полное извлечение полимера из раствора. При содержаниях ПОЭ, соответствующих достижению адсорбционного насыщения, наблюдается область независимости величины электрокинетического потенциала от равновесной концентрации полимерной добавки. Максимальное снижение ζ -потенциала зависит от мол. веса ПОЭ; высокомолекулярные ($\bar{M} > 1 \cdot 10^6$) образцы уменьшают ζ -потенциал до нуля.

Несколько иные закономерности наблюдаются в случае суспензии подистого серебра. Снижению отрицательного ζ -потенциала предшествует его рост в области небольших добавок ПОЭ (рис. 2, 1, 2). Введение ПОЭ в положительную суспензию AgJ (положительный заряд частиц в данном случае обеспечивался избытком $AgNO_3$ в интермицеллярной жидкости) приводило к неожиданному, на первый взгляд, эффекту — изменению знака электрокинетического потенциала. Заметим, что явление перезарядки

Таблица 1
Влияние добавок ПОЭ на плотность поверхностного заряда частиц SbS_3

Мол. вес ПОЭ	Нач. конц. ПОЭ, г/л	$\alpha_{ПОЭ}$, мг/г	$\alpha_{Ca^{2+}}$, мкэкв/м ²	σ_0 , мккул/см ²	Мол. вес ПОЭ	Нач. конц. ПОЭ, г/л	$\alpha_{ПОЭ}$, мг/г	$\alpha_{Ca^{2+}}$, мкэкв/м ²	σ_0 , мккул/см ²
6000	0	0	0,84	8,10	$1,26 \cdot 10^6$	0	0	0,84	8,10
	0,1	5	0,78	7,51		0,1	5	0,77	7,40
	0,3	15	0,72	6,94		0,3	15	0,73	7,04
	1,0	—	0,70	6,75		1,0	38	0,73	7,04
	2,5	37	0,70	6,75		2,5	45	0,73	7,04

положительного зольа AgJ в присутствии ПОЭ отмечалось и при изучении коагуляции этого коллоидного раствора электролитами ⁽⁶⁾.

Влияние адсорбированных незаряженных макромолекул на электрокинетический потенциал, судя по данным ^(7, 8), может быть обусловлено действием ряда факторов: изменением плотности заряда поверхности дисперсной фазы, вытеснением противоионов из штерновского двойного электрического слоя в диффузную часть, смещением плоскости скольжения в глубь жидкой фазы, адсорбцией ионов псевдополиэлектролитов. Ни одна из перечисленных причин не может объяснить обнаруженное изменение знака ζ -потенциала частиц AgJ (связать отмеченный факт с адсорбцией отрицательных макроанионов не представляется возможным, поскольку нельзя представить ассоциацию ПОЭ с J^- ⁽⁹⁾ в присутствии избытка AgNO_3).

По нашему мнению, все обнаруженные закономерности влияния ПОЭ на электрокинетический потенциал частиц Sb_2S_3 и AgJ можно объяснить с единой точки зрения, если наряду с представлениями об отодвигании плоскости скольжения учесть также возникновение дополнительного скачка потенциала в результате ориентированной адсорбции на границе раздела фаз части дипольных звеньев макромолекулы. В этом случае полный скачок потенциала на границе раздела фаз ϕ_0 будет состоять из суммы ионного (ϕ_i) и адсорбционного (ϕ_a) скачков. Поскольку ϕ_0 при неизменной активности потенциалопределяющих ионов в растворе постоянен ⁽¹⁰⁾, то возникновение ϕ_a изменяет величину ϕ_i и соответственно ζ -потенциалов. Примем, как и в случае границы раздела ртуть — водный раствор ПОЭ ⁽¹¹⁾, что дипольные звенья $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ориентированы к гидрофобной поверхности иодистого серебра, независимо от знака ее заряда, своими положительными концами. Тогда знак ϕ_a совпадает со знаком поверхностного потенциала для положительных и будет противоположен знаку ϕ_0 для отрицательных частиц AgJ . Появление «адсорбционного скачка потенциала» в случае положительных частиц AgJ неизбежно вызовет уменьшение ион-

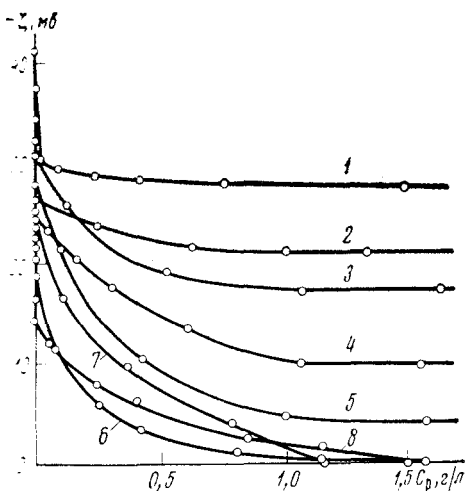


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала частиц Sb_2S_3 от равновесной концентрации ПОЭ в водном растворе. Мол. вес полимера: 1 — 1000; 2 — 6000; 3 — 20 000; 4 — $1,13 \cdot 10^5$; 5 — $2,8 \cdot 10^5$; 6 — $9,9 \cdot 10^5$; 7 — $1,76 \cdot 10^6$; 8 — $1,89 \cdot 10^6$

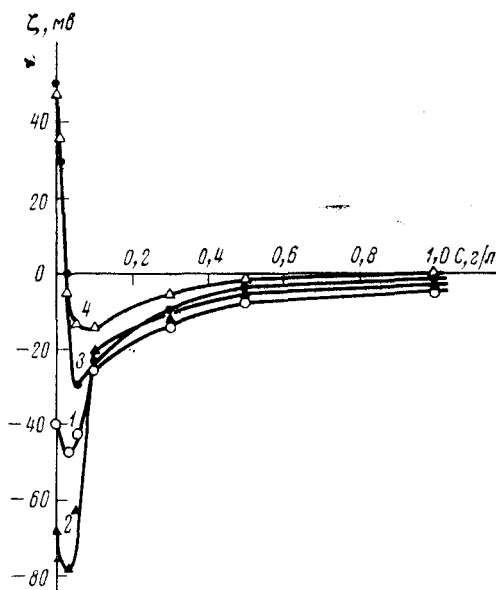


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала AgJ от концентрации ПОЭ оксизтилена с молекулярным весом $1,05 \cdot 10^6$ в воде (1), 10^{-4} N KJ (2), $5 \cdot 10^{-4}$ N AgNO_3 (3), 10^{-3} N AgNO_3 (4). Аналогичные зависимости получены для ПОЭ с мол. весом 40 000

ного скачка по абсолютной величине (при $\varphi_d < \varphi_0$) или даже изменение его знака (при $\varphi_d > \varphi_0$), что и фиксируется в уменьшении положительных величин ξ -потенциала и изменении его знака (рис. 2, 3, 4). Адсорбция ПОЭ на отрицательных частицах AgJ должна, с этой точки зрения, привести к увеличению отрицательных величин φ_i и соответственно ξ -потенциала, что и наблюдается на опыте (рис. 2, 1, 2) *.

С точки зрения развиваемых представлений, рассматриваемая ориентация звеньев ПОЭ на поверхности отрицательных частиц Sb_2S_3 должна

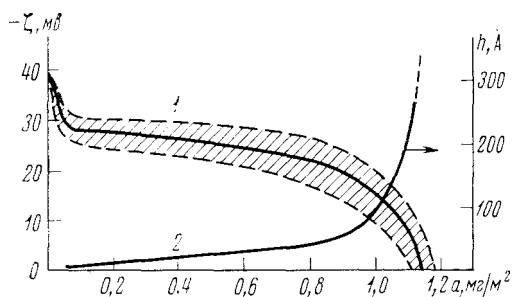


Рис. 3. Зависимость величины электрокинетического потенциала сернистой сурьмы (1) и рассчитанной толщины адсорбционного слоя полиоксидиленна на этой поверхности (2) от величины адсорбции полиоксидиленна. Кривая 1 соответствует усредненным значениям электрокинетического потенциала для образцов ПОЭ с разными мол. весами; экспериментальные точки для разных образцов ПОЭ укладываются в область, ограниченную пунктирными линиями

была бы, как и в случае отрицательного AgJ привести к первоначальному увеличению ξ -потенциалов; между тем даже при низких степенях заполнения поверхности Sb_2S_3 (см. рис. 1 и 3), когда еще нельзя ожидать формирования толстого адсорбционного слоя, наблюдается уменьшение отрицательного ξ -потенциала. Этот экспериментальный факт позволяет предположить противоположную, по сравнению с AgJ, ориентацию звеньев ПОЭ атомом кислорода к поверхности. Ее можно объяснить возникновением водородных связей кислорода оксидиленовой группы с водородом кислых групп на поверхности Sb_2S_3 .

Подобная ориентация в системе SiO_2 —ПОЭ— H_2O получила независимое экспериментальное подтверждение методом и.к. спектроскопии (¹²). Обусловленное такой ориентацией уменьшение отрицательных величин φ должно сопровождаться уменьшением плотности поверхностного заряда (σ_0) частиц Sb_2S_3 , что и было обнаружено на опыте (табл. 1). В то же время отсутствие десорбции потенциалопределяющих ионов J⁻ с поверхности отрицательных частиц AgJ при адсорбции ПОЭ (табл. 2) служит подтверждением отмеченного выше несовпадения знаков φ_d и φ_0 .

Наблюдаемое уменьшение ξ -потенциала (вслед за его резким первоначальным падением) с дальнейшим ростом адсорбции ПОЭ связать с изменением σ_0 невозможно, так как начиная с $a=0,08$ мг ПОЭ/м² заряд поверхности Sb_2S_3 остается постоянным (см. табл. 1). В этой области покрытий поверхности полимером уменьшение ξ -потенциала обусловлено, очевидно, смещением границы скольжения в глубь жидкой фазы в результате формирования на твердой поверхности адсорбционного слоя полимера возрастающей толщины. Образование таких слоев может быть связано с переходом на поверхность как индивидуальных макромолекул (утолщение слоя в этом случае может быть связано с увеличением длины адсорбированных «хвостов» и «петель» полимерной цепи), так и надмолекулярных образований, существование которых в растворах ПОЭ доказано (¹³). Вероятность перехода последних на поверхность возрастает с повышением молекулярного веса и концентрации полимера.

Необходимо иметь в виду, что оба рассматриваемых фактора — влияние «адсорбционного скачка потенциала» и смещение плоскости скольжения —

* Рост электрокинетического потенциала может быть, кроме того, обусловлен втеснением части противоионов из штерновской части двойного электрического слоя адсорбированными звеньями макромолекулы и соответствующим увеличением φ_0 -потенциала (^{7,8}).

Радиоактивность растворов полиоксэтилена после контакта с меченым осадком подистого серебра, в имп/мин·мл *

Нач. конц. ПОЭ, г/л	Молекулярный вес ПОЭ			Нач. конц. ПОЭ, г/л	Молекулярный вес ПОЭ		
	1000	1,05·10 ⁶	1,8·10 ⁶		1000	1,05·10 ⁶	1,8·10 ⁶
0	12	2	7	0,05	3	11	3
0,01	7	7	5	0,1	12	5	6
0,02	16	3	4	0,6	4	12	2

* При десорбции 1% потенциалопределяющих ионов радиоактивность раствора должна была бы составлять 175 имп/мин·мл.

могут действовать одновременно, и наблюдаемое изменение ζ -потенциала в присутствии добавок неионогенного полимера будет определяться относительно вкладом каждого из них. В области малых степеней заполнения поверхности полимером доминирует первый из них; об этом свидетельствует как совпадение величин адсорбции ПОЭ, при которых заканчиваются и первоначальное резкое снижение ζ -потенциала и уменьшение плотности поверхностного заряда сернистой сурьмы (ср. рис. 3 и табл. 1), так и сам факт возрастания отрицательных величин ζ -потенциала AgJ (рис. 2).

Если принять, что адсорбированный полимер не влияет на распределение противоионов в диффузной части двойного электрического слоя, и расстояние плоскости скольжения от поверхности твердой фазы совпадает с эффективной толщиной адсорбированного слоя полимера, то последнюю можно рассчитать по соотношению из теории диффузного ионного слоя:

$$\operatorname{tg} h(ez\zeta/4kT) = \operatorname{tg} h(ez\varphi_0/4kT)e^{-\kappa(h-\delta)},$$

где h — толщина адсорбционного слоя полимера, δ — толщина слоя Штерна ($\sim 4 \text{ \AA}$)⁽¹⁴⁾, а e , z , k , T и κ имеют свои обычные значения.

Для расчета h было принято, что $\varphi_0 = \zeta_0$, где ζ_0 — электрокинетический потенциал сернистой сурьмы при той концентрации ПОЭ, при которой, по видимому, заканчивается действие адсорбционного скачка потенциала и наблюдается переход крутого снижения кривой $\zeta - C$ в плавное (30 мв). Оказалось, что рассчитанные величины h намного меньше параметров статистического клубка в растворе, определенных по теории Флори из значений характеристической вязкости. Таким образом, переход на поверхность кинетических единиц полимера, существующих в растворе, сопровождается их значительной деформацией. Обнаружено также, что толщина адсорбционного слоя, а следовательно, и размер адсорбированных петель ПОЭ на Sb_2S_3 практически не зависят от молекулярного веса полимера, и определяются, таким образом, только степенью покрытия поверхности.

Авторы благодарны член-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за критический просмотр рукописи.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
31 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, т. 11, 802 (1941); т. 15, 662 (1945); Б. В. Дерягин, Тр. III Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 225; Acta Physicochim. URSS, v. 10, 25, 153, 333 (1939). ² Б. В. Еременко, Радиометрическое исследование сорбции ионов из растворов коллоидными осадками. Канд. дисс., Киев, 1966. ³ Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов и др., Колл. журн., т. 36, 240 (1974). ⁴ А. А. Баран, Д. Н. Стражеско, Б. В. Еременко, ДАН, т. 163, 125 (1965). ⁵ Г. М. Кабыш, В. Г. Алейников, Д. Н. Стражеско, Укр. хим. журн., т. 38, 163 (1972). ⁶ И. М. Коломенцева, А. А. Баран и др., Колл. журн., т. 35, 699 (1973). ⁷ B. Vincent, B. H. Bijsterbosch, J. Lyklema, J. Coll. and Interface Sci., v. 37, 171 (1971). ⁸ D. E. Brooks, *ibid.*, v. 43, 687 (1973). ⁹ K. Liu, J. E. Anderson, Macromolec., v. 2, 235 (1969). ¹⁰ H. R. Kruyt, M. A. M. Klompe, Kolloidchem. Bihefte, v. 54, 484 (1943). ¹¹ P. J. Hillson, J. Photogr. Sci., v. 11, 225 (1963). ¹² Б. В. Еременко, И. А. Усков, Ж. В. Черненко, Сб. Физическая химия полимерных композиций, Киев, «Наукова думка», 1974, стр. 60. ¹³ А. А. Тагер, С. А. Вшивков и др., Высокомолек. соед., т. A16, 9 (1974).