

УДК 541.182

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ****А. А. Баран, Б. Э. Платонов**

Обобщены результаты изучения влияния адсорбции неионогенных полимеров из водных растворов на плотность поверхностного заряда, электрокинетический потенциал и поверхностную проводимость дисперсных частиц. Рассмотрены теоретические представления о механизме этого явления. Описаны и проанализированы методы расчета параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений.

Библиография — 84 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	161
II. Влияние адсорбции полимеров на плотность поверхностного заряда	162
III. Адсорбция полимеров и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы	170
IV. Влияние адсорбции полимеров на электропроводность дисперсий	177
V. Определение параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений	180

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый в последние годы исследователями различных стран к изучению полимерсодержащих дисперсных систем, обусловлен той важной ролью, которую играют эти системы в различных отраслях современного производства. Все более широкое применение находят водорастворимые полимеры в качестве эффективных флокулянтов и стабилизаторов, связующих и пластификаторов, структурорегулирующих агентов. В то же время механизм влияния высокомолекулярных веществ на различные свойства дисперсных систем изучен далеко не полностью, а теоретические основы подбора и применения полимеров для перечисленных целей находятся в начальной стадии разработки.

Общезвестно, что фундаментальным процессом, который во многом определяет поведение дисперсных систем, содержащих добавки полимеров, является адсорбционное взаимодействие макромолекул высокомолекулярного вещества (ВМС) с поверхностью частиц дисперсной фазы; поэтому исследования адсорбции и структуры адсорбционных слоев полимеров позволит подойти к раскрытию механизмов влияния ВМС на различные свойства, в частности, на агрегативную устойчивость дисперсий.

Описание структуры адсорбционного слоя высокомолекулярного вещества предполагает знание по крайней мере трех основных параметров¹: а) общей величины адсорбции; б) числа или доли элементарных звеньев в полимерной цепи, контактирующих с поверхностью адсорбента; в) характера распределения плотности звеньев по нормали к поверхности, или, в качестве первого приближения, толщины адсорбционного слоя. Определение первого из перечисленных параметров обычно не вызывает затруднений, для нахождения двух других требуется применение специальных методов.

ные в ⁶⁻⁹. Определение σ в случае полимерсодержащих дисперсных систем имеет ряд особенностей, которые необходимо принимать во внимание при трактовке влияния на σ адсорбции высокомолекулярных соединений ^{1, 2}.

Если макромолекулы полимера адсорбируются на частицах суспензии или золя, то есть основания предполагать, что поверхность дисперсной фазы, доступная для адсорбции макромолекул, будет отличаться от поверхности, доступной для адсорбции потенциалопределяющих ионов (ПОИ). Количественные характеристики этого эффекта зависят от природы дисперсной фазы и добавленного полимера и, возможно, от порядка смешения компонентов, концентрации и размера дисперсных частиц. Однако в большинстве случаев следует ожидать, что для адсорбции макромолекул доступна меньшая поверхность, чем для ПОИ; это связано с недоступностью для адсорбции макромолекул внутренней поверхности узких пор, а также с агрегацией частиц дисперсной фазы. Последний фактор является причиной хорошо известного эффекта уменьшения величины адсорбции полимеров при увеличении концентрации дисперсной фазы ^{10, 11}. Исследуя адсорбцию поливинилового спирта (ПВС), ПОИ и красителей на поверхности частиц в суспензиях и золях иодистого серебра, авторы ^{1, 2, 12} показали, что при прочих равных условиях частицы суспензии адсорбируют меньшее количество полимера, чем частицы золь, и что в суспензиях 35% поверхности недоступно для адсорбции полимера.

Из изложенного выше следует, что для дисперсий, содержащих полимерные добавки, экспериментально определяемая плотность поверхностного заряда является составной, «смешанной» величиной, представляющей нечто среднее между значением σ в отсутствие адсорбционного слоя и значением σ участков поверхности, модифицированных адсорбцией полимера. Полагая, что покрытые и непокрытые адсорбированным полимером участки поверхности независимы, можно записать ²:

$$\sigma_{\text{ср}} = f\sigma(\theta) + (1-f)\sigma_0, \quad (1)$$

где f — часть поверхности с модифицированной вследствие адсорбции полимера плотностью заряда $\sigma(\theta)$; $(1-f)$ — часть поверхности с немодифицированной плотностью заряда σ_0 ; θ — степень покрытия поверхности звеньями адсорбированных макромолекул. Если величины f и σ_0 известны, то по соотношению (1) можно определить $\sigma(\theta)$. Отсутствие информации о соотношении поверхности для макромолекул может служить источником ошибок при проведении расчетов параметров адсорбционных слоев. К настоящему времени водная дисперсия иодистого серебра, содержащая ПВС, является единственной системой, для которой такая информация получена на основании систематических исследований ^{1, 2, 12}.

Вторая особенность заключается в том, что экспериментально определяемая $\sigma_{\text{ср}}$ является усредненным параметром, так как адсорбционные свойства поверхности на различных участках неодинаковы, что приводит к негомогенности адсорбционного слоя. Комплексные электроповерхностные измерения не позволяют пока получить более подробную информацию, но этот недостаток присущ и большинству других методов изучения адсорбции полимеров.

Третья особенность связана с тем, что адсорбция высокомолекулярных веществ, в отличие от низкомолекулярных ПАВ, во многих случаях является необратимой. В то же время термодинамика поверхностных явлений, которая обычно используется для количественной трактовки электроповерхностных измерений, применима только к равновесным обратимым процессам. Поскольку адсорбция полимеров на поверхности раздела твердое тело/жидкий раствор зависит как от концентрации самого по-

лимера, так и от параметров ДЭС, то в данном случае следует различать два вида обратимости по концентрации адсорбата и по концентрации ПОИ (например, pAg для AgI или pH для окислов).

Обычно адсорбция высокомолекулярных соединений из растворов на поверхности коллоидных частиц необратима по концентрации адсорбата², но она может быть обратима (если и не полностью, то в значительной степени) по концентрации ПОИ, и тогда зависимость параметров адсорбционного слоя от концентрации ПОИ может служить предметом термодинамического анализа². Заключение о той или иной степени обратимости адсорбции может быть сделано на основании результатов специально проведенных адсорбционных опытов, а также по некоторым косвенным признакам, например по появлению гистерезиса кривых $\sigma(pAg)$ или $\sigma(pH)$, полученных в присутствии полимера при повышении и понижении концентрации ПОИ, и по наличию общей точки пересечения этих кривых для разных концентраций исследуемого полимера, что будет обсуждено ниже. Отметим, что проявление той или иной степени обратимости зависит также от временного фактора, а именно от скорости изменения pAg или pH при проведении эксперимента.

Прежде чем перейти к анализу экспериментальных результатов, рассмотрим кратко теоретические представления о механизме влияния адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров на плотность поверхностного заряда дисперсных частиц. Это влияние обычно обусловлено одновременным действием ряда факторов.

а) Изменение χ -потенциала. Известно¹³, что межфазный скачок потенциала $\Delta\phi$, возникающий при контакте частиц дисперсной фазы с жидким раствором, в общем случае складывается из двух составляющих: ионной ($\Delta\phi_i$), связанной с наличием на межфазной поверхности раздела ионного ДЭС, и дипольной (χ), обусловленной ориентацией вблизи поверхности раздела дипольных молекул растворителя (воды). Если при адсорбции полимера происходит ориентация дипольных звеньев макромолекул вблизи поверхности адсорбента, то такая ориентация приведет к возникновению дополнительного межфазного скачка потенциала $\Delta\phi_a$, величина и знак которого зависят от числа и полярности звеньев, характера и степени их ориентации, а также от степени вытеснения молекул воды из приповерхностного слоя. Поскольку для обратной поверхности раздела величина межфазного скачка потенциала однозначно определяется активностью ПОИ в растворе¹⁴, то появление $\Delta\phi_a$ будет сопровождаться изменением ионной составляющей $\Delta\phi_i$ и соответственно * изменением σ . В зависимости от соотношения знаков $\Delta\phi_i$ и $\Delta\phi_a$ величина σ может при наличии адсорбции возрасти или уменьшиться. Изменение χ в результате возникновения $\Delta\phi_a$ получило в литературе название «адсорбционного скачка потенциала» и было с успехом использовано для объяснения ряда коллоидно-химических явлений^{1, 2, 7, 15-20} (см. ниже).

б) Конкуренция с ПОИ. В каждом из рассматриваемых случаев изменение σ происходит за счет адсорбции (десорбции) части ПОИ. Смещение адсорбционного равновесия ПОИ должно быть особенно заметным, если адсорбция ПОИ и адсорбата происходит на одних и тех же адсорбционных центрах. Возникающий эффект не тождествен «адсорбционному скачку потенциала», так как он носит чисто статистиче-

* Предполагается, что за исключением специально оговоренных случаев, скачок потенциала между поверхностью и точкой в глубине твердой фазы есть величина постоянная. При этом условия изменения $\Delta\phi_i$ могут быть отождествлены с изменениями поверхностного потенциала ϕ_0 .

ский характер и связан с тем, что часть поверхностных центров, пригодных для адсорбции ПОИ, оказывается занятой адсорбатом. Так, в случае, если адсорбция полимера происходит за счет образования водородных связей с поверхностными кислотно-основными центрами (например, гидроксильными группами), то в зависимости от точки нулевого заряда (т. н. з.) окисла и от pH раствора адсорбат может конкурировать как с H^+ , так и с OH^- -ионами. В области достаточно низких pH, где значительная часть поверхностных OH -групп связана с протонами, образование адсорбционной связи затруднено и должно сопровождаться вытеснением с поверхности части ионов H^+ . По мере увеличения pH число свободных поверхностных OH -групп будет возрастать и конкуренция с H^+ ослабевает; в этой области значений pH образование адсорбционных связей с макромолекулами полимера облегчено. Наконец, при еще более высоких pH уменьшение общего числа недиссоциированных гидроксильных групп на поверхности приведет к конкуренции с ионами OH^- и будет препятствовать адсорбции полимера; в результате конкуренции с ПОИ величина σ уменьшается.

в) Конкуренция с противоионами в слое Штерна. Если энергии адсорбции звеньев полимерной цепи и противоионов в слое Штерна соизмеримы, то при адсорбции полимера может происходить вытеснение противоионов из слоя Штерна в диффузную часть ДЭС. Это эквивалентно увеличению толщины ДЭС и при условии постоянства $\Delta\phi$ должно приводить к уменьшению σ , т. е. к десорбции части ПОИ. Данный механизм предложен в ²¹ для объяснения уменьшения σ на иодистом серебре в результате адсорбции низкомолекулярных спиртов жирного ряда, а затем перенесен на случай адсорбции полимеров ^{1, 16}. Можно ожидать, что влияние конкуренции в слое Штерна на σ будет зависеть от плотности зарядов в слое Штерна и соответственно от ионной силы раствора. В то же время в ¹ наблюдалось хорошее совпадение результатов, полученных при высокой и низкой ионной силе раствора. С другой стороны, в работе ²² показано, что адсорбция 1-гептанола на AgI сопровождается десорбцией ПОИ (и ионов Ag^+ и I^-) только в присутствии поддерживающего электролита. Этот факт позволяет предположить, что наблюдаемый эффект является следствием конкуренции в слое Штерна, а не конкуренции молекул спирта и ПОИ, как полагают сами авторы ²²; кроме того, трудно себе представить конкуренцию нейтральных молекул и ПОИ и за адсорбционные центры на поверхности ионного кристалла.

г) Изменение распределения противоионов в диффузной части ДЭС. Хотя в ряде работ, посвященных исследованию полимерсодержащих дисперсных систем, предполагалось отсутствие влияния адсорбции полимера на распределение противоионов в диффузной части ДЭС ^{6, 17, 20, 23-25}, логично допустить, что это предположение не оправдывается при достаточно высоких степенях заполнения адсорбционного слоя. Для случая адсорбции гибких макромолекул на поверхности с постоянной плотностью поверхностного заряда Брукс ²⁶ предложил модель, учитывающую влияние на распределение противоионов эффекта исключенного объема. Подробнее эта модель будет рассмотрена в следующем разделе данного обзора. При условии постоянства $\Delta\phi$ проявление эффекта исключенного объема должно сопровождаться уменьшением величины σ .

д) Изменение диэлектрической проницаемости (ϵ) приповерхностного слоя жидкости. Если диэлектрические проницаемости адсорбата и воды в приповерхностном слое различны, то по мере обогащения этого слоя адсорбированными макромолекулами его диэлектрическая проницаемость будет изменяться, что приведет к изме-

нению емкости ДЭС и, при неизменном $\Delta\phi$, к изменению σ (для диффузного ионного ДЭС $\sigma \sim e^{1/2}$).

Относительный вклад каждого из перечисленных факторов в общее изменение σ зависит от природы адсорбата и адсорбента, степени заполнения адсорбционного слоя и его структуры, а также от концентрации ПОИ, состава и ионной силы раствора. Естественно, что в т. н. з., где ионный ДЭС отсутствует, действие факторов (б), (в), (г), связанных с влиянием полимера на структуру ионного ДЭС, проявиться не может. С увеличением ионной силы раствора действие фактора (в) должно усиливаться, а фактора (г) — ослабевать. Помимо рассмотренных выше факторов следует учитывать возможность изменения коэффициентов активности ионов в растворах полимеров, а также адсорбцию на поверхности макроионов псевдополиэлектролитов, образование которых для неоионогенных полимеров в концентрированных растворах солей предполагалось некоторыми авторами^{27, 28}.

Отметим, что при адсорбции полимера смещение адсорбционного равновесия ПОИ приводит к более или менее значительному изменению их активности в растворе, и, следовательно, к принципу постоянства межфазного скачка потенциала следует в данном случае подходить с осторожностью. Кроме того, из приведенного выше теоретического анализа можно сделать вывод, что влияние на плотность поверхностного заряда адсорбции полимеров и низкомолекулярных ПАВ во многом схоже.

Большинство экспериментальных данных по влиянию адсорбции полимеров на σ получено на классических гидрофобных дисперсиях иодида серебра или сульфидов металлов, а также на дисперсиях окислов.

Иодид серебра. Поверхность раздела AgI — водный раствор является одной из наиболее изученных коллоидно-химическими методами, поэтому не удивительно, что исследование влияния адсорбции неоионогенных водорастворимых полимеров на плотность поверхностного заряда коллоидных частиц было впервые проведено именно на водных дисперсиях иодида серебра. Леклема с сотр.^{1, 2, 6, 12, 29} методом потенциометрического титрования изучили влияние на σ частиц AgI адсорбции из водных растворов ряда образцов поливинилового спирта, отличающихся молекулярной массой и содержанием ацетатных групп. Типичные зависимости $\sigma(\text{pAg})$ приведены на рис. 2. Из этих данных видно, что 1) адсорбция ПВС уменьшает наклон кривых, 2) точка нулевого заряда смещается в область более положительных значений, 3) все кривые проходят через общую точку пересечения. Производимый эффект зависит от характеристик применяемого образца ПВС: для полимера с 12%-ным содержанием ацетатных групп он выражен сильнее, чем для 2%-ного содержания.

Уменьшение угла наклона кривых $\sigma(\text{pAg})$ эквивалентно уменьшению дифференциальной емкости ДЭС и, по мнению авторов¹, должно быть отнесено за счет действия двух основных факторов: вытеснения звеньями полимера первоначально специфически адсорбированных противоионов и уменьшения диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя вследствие замещения молекул воды на звенья полимерной цепи, т. е. описанных выше факторов (в) и (д).

Смещение т. н. з. может быть обусловлено изменением специфической адсорбции ионов, изменением коэффициента активности ПОИ или изменением χ -потенциала при замещении диполей воды в приповерхностном слое на диполи полимерных звеньев. Последний фактор, вероятно, преобладает, так как по данным¹ изменение коэффициента активности пренебрежимо мало, а специфическая адсорбция ионов NO_3^- в т. н. з. незначительна. Для объяснения наблюдаемого смещения т. н. з. авто-

ры^{1, 2, 12} использовали представления, развитые ранее при изучении адсорбции на иодиде серебра и ртути низкомолекулярных веществ^{7, 15, 30}. Они пришли к важному заключению о том, что с электрохимической точки зрения процессы адсорбции ПВС и низкомолекулярных веществ имеют много общего, и что адсорбционный слой ПВС на поверхности иодида серебра можно представить состоящим на 50% из молекул бутанола и на 50% из молекул этиленгликоля. Такой подход позволил рассчитать долю занятых мест в первом плотном слое адсорбата (более подробно см. ниже).

Общая точка пересечения наблюдалась также при адсорбции на иодиде серебра и ртути низкомолекулярных веществ^{7, 30}. Анализ уравнения

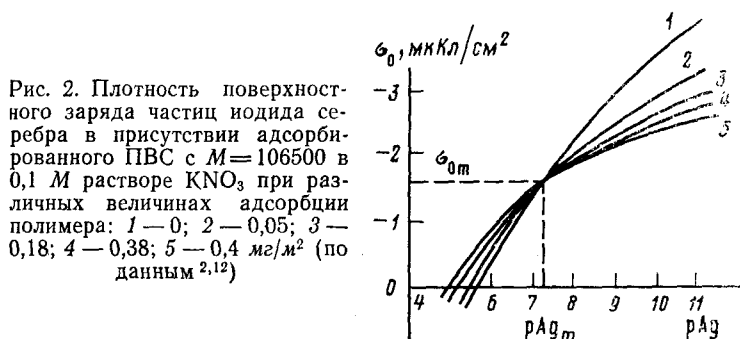


Рис. 2. Плотность поверхностного заряда частиц иодида серебра в присутствии адсорбированного ПВС с $M=106500$ в $0,1$ М растворе KNO_3 при различных величинах адсорбции полимера: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,18; 4 — 0,38; 5 — 0,4 $мг/м^2$ (по данным^{2, 12})

адсорбции Гиббса показывает, что в этом случае точка пересечения соответствовала заряду поверхности, при котором поверхностный избыток адсорбата по отношению к воде максимален^{2, 7}. Появление общей точки пересечения кривых $\sigma(rAg)$ при адсорбции полимера дает основания предполагать, что адсорбция звеньев, непосредственно контактирующих с поверхностью, обратима по rAg , по крайней мере если изменения rAg не слишком велики. При σ_m число контактирующих с поверхностью звеньев максимально, и зависимость $\theta(\sigma)$ или, что то же самое $\theta(rAg)$ может служить предметом термодинамического анализа, даже если общая величина адсорбции полимера необратима по концентрации². Положение σ_m зависит от природы адсорбата и адсорбента и от состава раствора^{1, 2, 12} и является характеристикой системы, не зависящей от общей величины адсорбции полимера. По данным^{1, 12} для системы AgI — водный раствор ПВС (индифферентный электролит KNO_3) значения σ_m равны $-1,6$ и $-2,2$ $мкКл/см^2$ для образцов ПВС-2 и ПВС-12, содержащих 2 и 12% ацетатных групп соответственно (здесь и далее цифра означает содержание в образце ПВС неомыленных ацетатных групп). Для модели «50% бутанола + 50% этиленгликоля» получено $\sigma_m = -1,7$ $мкКл/см^2$, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной σ_m для ПВС-2¹. Авторы¹ не дали объяснения наблюдаемых различий в электрохимическом поведении ПВС-2 и ПВС-12.

В работах^{17-19, 24, 31} приведены результаты исследования методом радиоактивных индикаторов влияния на плотность поверхностного заряда AgI адсорбции из водных растворов ПВС и другого неионогенного полимера — полиэтиленоксида (ПЭО). Поверхность AgI метили радиоактивным ^{131}I путем изотопного обмена, и об изменении величины адсорбции потенциалопределяющих ионов I^- судили по радиоактивности жидкости после 24-часового контакта радиоактивного осадка с растворами ПЭО или ПВС различной молекулярной массы. Полученные данные свидетельствуют о том, что адсорбция ПЭО и ПВС на поверхности отрица-

ТАБЛИЦА 1

Адсорбция полиэтиленоксида и ионов Ca^{2+} на поверхности частиц Sb_2S_3 из водных растворов¹⁹

[ПЭО], г/л	$M_{\text{ПЭО}} = 6 \cdot 10^3$		$M_{\text{ПЭО}} = 1,3 \cdot 10^6$	
	[ПЭО], мг/г	[Ca^{2+}], мкг-экв/г	[ПЭО], мг/г	[Ca^{2+}], мкг-экв/г
0	0	42,0	0	42,0
0,1	5	38,9	5	38,5
0,3	15	35,8	15	36,4
1,0	—	35,2	38	36,4
2,5	37	35,2	55	36,4

тельно заряженного осадка AgI не сопровождается в условиях опыта (как и в случае неионогенных ПАВ³²) десорбцией потенциалопределяющих ионов I^- .

Для объяснения влияния адсорбции полиэтиленоксида на σ и ζ -потенциал коллоидных осадков авторы^{16–20, 33} последовательно использовали представления об «адсорбционном скачке потенциала». Они пришли к выводу о том, что при адсорбции ПЭО на частицах иодида серебра знаки $\Delta\phi_a$ и $\Delta\phi_i$ противоположны при отрицательных значениях σ , и совпадают при положительных σ , и, следовательно, контактирующие с поверхностью AgI дипольные звенья адсорбированных макромолекул ПЭО ориентированы отрицательным полюсом (т. е. атомом кислорода) в сторону жидкой фазы, независимо от знака заряда поверхности, что согласуется с данными³⁴. Отметим, что смещение поверхностного потенциала ртутного электрода к более положительным значениям в растворах ПЭО также объяснено³⁵ адсорбцией ориентированных диполей. Следует однако учитывать, что без дополнительной информации о степени вытеснения воды из приповерхностного слоя и о полярности адсорбата, или о характере связи полимера с поверхностью, знак $\Delta\phi_a$ не может рассматриваться как доказательство той или иной ориентации адсорбированных звеньев.

Сульфид сурьмы. В литературе имеются также данные по влиянию ПВС и ПЭО на плотность поверхностного заряда Sb_2S_3 ^{17–19, 23–24}. Изменение σ оценивали по изменению величины суммарного поглощения противоионов Ca^{2+} из растворов CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, меченных ^{45}Ca , при концентрациях электролитов, обеспечивающих выход изотерм адсорбции противоионов на насыщение.

Результаты радиометрических и адсорбционных измерений, приведенные в табл. 1, указывают на существенное отличие в характере адсорбционного взаимодействия ПЭО с поверхностью частиц Sb_2S_3 по сравнению с AgI . С увеличением адсорбции ПЭО плотность поверхностного заряда Sb_2S_3 уменьшается до некоторого предела, после чего она уже не изменяется. Характерно, что уменьшение величины σ не зависит от молекулярной массы полимера при одинаковой величине его адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы.

Обнаруженное в^{17–19} уменьшение плотности заряда поверхности Sb_2S_3 при адсорбции на ней ПЭО свидетельствует, по мнению авторов, о том, что в данном случае знаки $\Delta\phi_a$ и $\Delta\phi_i$ совпадают. С учетом того, что поверхность Sb_2S_3 в воде заряжена отрицательно следует приписать знак «минус» и $\Delta\phi_a$. Этот факт позволяет предположить противоположную, по сравнению с AgI , ориентацию звеньев ПЭО — атомом кислорода к поверхности¹⁹. Такая ориентация может возникать вследствие образования водородных связей между кислородом оксиэтиленовой груп-

пы и водородом кислых групп на поверхности Sb_2S_3 , как это установлено и в системе $\text{SiO}_2\text{—ПЭО—H}_2\text{O}$ по данным ИК-спектроскопии³⁶. Обусловленное такой ориентацией уменьшение отрицательных величин $\Delta\varphi_s$ (и φ_0) должно сопровождаться уменьшением σ частиц Sb_2S_3 , что и было обнаружено на опыте. Отсюда следует, что утверждение³² о неизменном, не зависящем от природы поверхности характере ориентации адсорбирующихся из водных растворов дипольных молекул вряд ли применимо к случаю специфического взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью частиц дисперсной фазы.

Как следует из приведенных в²³ данных, в отличие от ПЭО, добавки к раствору электролита ПВС-2 или ПВС-12 вплоть до концентрации полимера 0,75 г/л практически не отражаются на величине поглощения противоионов кальция, т. е. плотность зарядов поверхности Sb_2S_3 в присутствии адсорбированного поливинилового спирта остается неизменной. Этот факт с большой степенью вероятности позволяет предположить, что число контактирующих с поверхностью сульфида сурьмы звеньев адсорбированных макромолекул ПВС невелико, т. е. сделать определенные качественные заключения о структуре адсорбционного слоя полимера.

Окислы. Хотя из всех рассмотренных систем полимерсодержащие дисперсии минеральных окислов имеют наибольшее практическое значение, их изучение началось только в последние годы и носило преимущественно эпизодический характер. Гидрофильность поверхности окислов, наличие на ней функциональных ОН-групп и характерные особенности строения ДЭС (существование на поверхности некоторых окислов пористого гелеобразного слоя, пронизываемого для ПОИ и противоионов, см., например,³⁷⁻⁴⁰), позволяют выделить дисперсии окислов в особую самостоятельную группу систем, изучение которых интересно с теоретической и практической точек зрения.

Все опубликованные на сегодняшний день результаты получены для систем ПВС — оксид с помощью потенциометрического титрования. Адсорбция ПВС не влияет на положение т. н. з. и на плотность поверхностного заряда гематита², гиббсита⁴¹ и аморфного кремнезема (аэросила)⁴². Для Fe_2O_3 и Al_2O_3 это было объяснено тем², что поверхностный заряд окислов не сосредоточен на их поверхности, а распространяется вглубь поверхностного (гелеобразного) слоя твердого вещества, и эта часть ДЭС «невидима» для полимера. По нашему мнению, причиной может служить «размывание» слоя Штерна из-за диффузии противоионов вглубь геля, что в условиях проведения потенциометрического титрования (высокая ионная сила раствора) должно уменьшать влияние на σ конкуренции в слое Штерна. Кроме того, проявление всех перечисленных выше факторов влияния адсорбции полимера на плотность поверхностного заряда может в значительной степени нивелироваться перераспределением зарядов и потенциалов в гелеобразном слое, так что на изменение σ приходится только незначительная, трудно уловимая экспериментально, часть общего изменения объемного заряда.

Потенциометрическое титрование суспензий аэросила в присутствии ПВС проводилось как при высоких, так и при низких ионных силах раствора^{42, 43}. Поскольку по данным⁴⁴ гелеобразный слой на поверхности частиц аэросила отсутствует, нечувствительность σ к адсорбции полимера в данном случае, очевидно, обусловлена незначительным числом контактов адсорбированных макромолекул с поверхностью адсорбента.

Хотя метод потенциометрического титрования не дал положительных результатов при изучении адсорбции ПВС на поверхности Fe_2O_3 и Al_2O_3 , с мнением автора² о неприменимости этого метода для исследо-

вания полимерсодержащих дисперсий окислов можно согласиться, только если речь идет об окислах, поверхность которых покрыта гелеобразным слоем. Но и в этом случае нельзя заранее говорить о неприменимости метода потенциометрического титрования, так как не исключено, что при достаточно сильном влиянии адсорбированных макромолекул на структуру ДЭС изменение σ может быть все-таки зафиксировано. Наконец, по нашим данным⁴⁵, адсорбция ПВС существенно влияет на плотность поверхностного заряда оксида цинка и приводит к смещению т. н. з. этого окисла в область более высоких рН. Указанный факт должен рассматриваться как косвенное подтверждение отсутствия на поверхности ZnO гелеобразного слоя, а приведенные в⁴⁵ результаты позволяют сделать вывод о значительном количестве контактирующих с ней звеньев полимера.

Таким образом, и в случае дисперсий окислов изучение влияния адсорбции полимеров на σ может дать ценную информацию об исследуемой системе. В то же время проведенное рассмотрение показывает, что круг изученных этим методом систем узок и дальнейшие исследования в данном направлении весьма желательны.

III. АДсорбция полимеров и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы

Адсорбция полимеров может приводить не только к изменению σ , но и к изменению величины, а иногда и знака электрокинетического потенциала. Данные, получаемые при изучении σ - и ζ -потенциала дисперсных систем дополняют друг друга.

Влияние адсорбции неионогенного полимера на ζ -потенциал может быть объяснено комплексным действием трех факторов: изменением потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 , смещением плоскости (точнее, области) скольжения вглубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбента достаточно толстого адсорбционного слоя и изменением распределения противоионов в диффузной части ДЭС. Очевидно, в области малых степеней заполнения адсорбционного слоя доминирует первый из них, при достаточно больших величинах адсорбции — второй; что же касается третьего фактора, то обсуждаемая ниже модель Брукса является пока единственной попыткой его применения для объяснения экспериментальных данных.

В большинстве случаев изменения ψ_0 обусловлены соответствующими изменениями $\Delta\psi_0$, ψ_0 и σ (см. сноску на стр. 164), поэтому теоретическая интерпретация влияния адсорбции полимеров на ζ -потенциал включает обсуждение уже рассмотренных выше факторов влияния адсорбции полимеров на плотность поверхностного заряда. Изменения ψ_0 могут привести как к увеличению, так и к уменьшению, а также к перемене знака ζ -потенциала. Смещение плоскости скольжения вглубь раствора сопровождается только уменьшением ζ -потенциала и зависит от толщины адсорбционного слоя и степени иммобилизации в нем жидкости. Относительный вклад каждого из этих факторов в результирующее изменение ζ -потенциала зависит от тех же характеристик системы, что и изменение σ (см. стр. 164), в частности, от величины адсорбции полимера, структуры и толщины адсорбционного слоя. Эти характеристики (за исключением величины адсорбции) не поддаются прямому экспериментальному определению. Поскольку они связаны с такими параметрами системы как концентрация полимера и ПОИ, состав и ионная сила раствора, то непосредственной задачей экспериментального

изучения электрокинетического поведения полимерсодержащих дисперсных систем является установление зависимости величины ζ -потенциала от этих параметров.

1. Зависимость ζ -потенциала от концентрации полимера

Наиболее часто результаты электрокинетических опытов представляют в виде кривых $\zeta(c)$, где c — равновесная или начальная концентрация полимера. Зависимость ζ -потенциала частиц золей иодистого серебра и сернистой сурьмы от концентрации прибавленного раствора ПВС и ПЭО показана на рис. 3²⁴. Увеличение содержания высокомолекулярного вещества в системе сопровождается непрерывным уменьшением ζ . Основное падение ζ -потенциала приходится, как правило, на

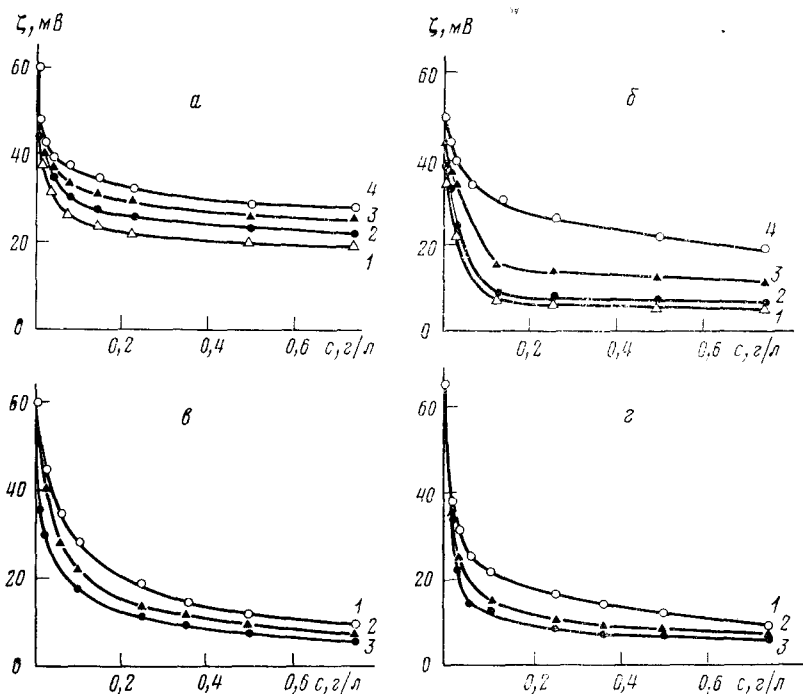


Рис. 3. Влияние добавок ПВС (а, б) и ПЭО (в, г) на электрокинетический потенциал частиц золя AgI (а, в) и Sb_2S_3 (б, г)²⁴: 1 — ПВС-12 ($M=2,2 \cdot 10^4$), 2 — ПВС-2 ($M=4,1 \cdot 10^4$), 3 — ПВС-12 ($M=5,9 \cdot 10^4$), 4 — ПВС-18 ($M=6,5 \cdot 10^4$); 1' — ПЭО ($M=2,3 \cdot 10^5$), 2' — ПЭО ($M=1,3 \cdot 10^6$) и 3' — ПЭО ($M=2,6 \cdot 10^6$)

область небольших добавок полимера, после чего ход кривых $\zeta(c)$ становится более пологим с тенденцией выхода на плато. Аналогичная форма кривых наблюдалась и при адсорбции ПЭО и ПВС на кремнеземе^{16, 42}, отрицательно заряженных осадках AgI и Sb_2S_3 ^{20, 34, 33}, окиси алюминия⁴¹.

Такой характер изменения ζ -потенциала свидетельствует либо о преобладающем влиянии смещения плоскости скольжения, либо о некотором уменьшении ψ_0 , либо о симбатном действии обоих факторов. Как отмечалось выше, адсорбция ПЭО и ПВС на частицах AgI и ПВС на Sb_2S_3 не сопровождается уменьшением отрицательных значений σ ; следовательно, в этом случае снижение отрицательных значений ζ обуслов-

лено преобладающим влиянием смещения плоскости скольжения вглубь раствора. Для системы Sb_2S_3 — ПЭО уменьшение ζ -потенциала связано с одновременным действием обоих факторов, так как адсорбция ПЭО на поверхности Sb_2S_3 приводит к некоторому уменьшению σ . Наконец, при адсорбции ПВС на кремнеземе⁴² и гибbsite⁴¹ величина σ остается неизменной, что позволяет отнести снижение ζ -потенциала только за счет формирования на поверхности этих осадков достаточно толстых адсорбционных слоев полимера.

Если действие упомянутых двух факторов антибатно и увеличение ψ_0 преобладает в некоторой области концентраций полимера, то это проявляется на кривых $\zeta(c)$ в виде экстремумов. На рис. 4 приведена за-

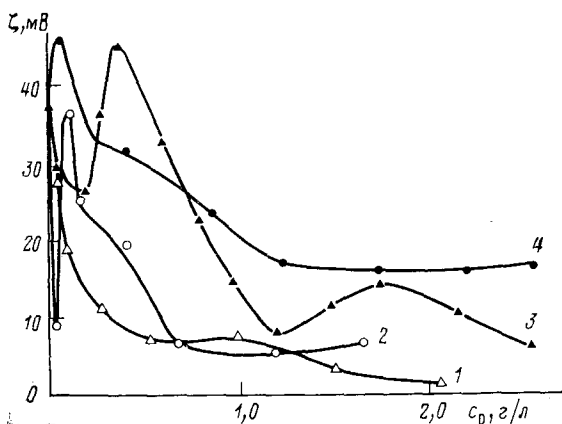
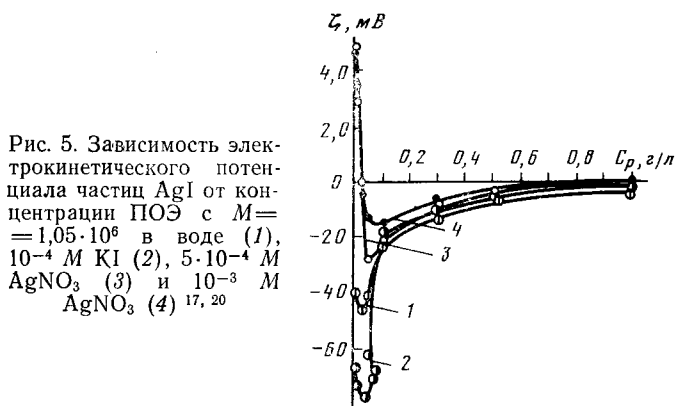


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала частиц оксида цинка от равновесной концентрации ПВС в растворе⁴⁶; 1 — ПВС-12 ($M=5,0 \cdot 10^4$), 2 — ПВС-2 ($M=5,6 \cdot 10^4$), 3 — ПВС-18 ($M=5,9 \cdot 10^4$) и 4 — ПВС-18 ($M=9,8 \cdot 10^4$)

висимость $\zeta(c)$ для окиси цинка в водных растворах четырех образцов ПВС⁴⁶ с различным содержанием ацетатных групп. В⁴⁵ обнаружено смещение σ окиси цинка в растворах ПВС-2 ($M=56000$) к более положительным значениям, что равносильно увеличению $\Delta\phi_i$ и ψ_0 для положительно заряженной поверхности и должно способствовать увеличению положительного ζ -потенциала. Количественно этот эффект, а также толщина адсорбционного слоя полимера, зависят от характеристик применяемого образца ПВС. В тех случаях, когда увеличение ψ_0 достаточно велико, на кривых $\zeta(c)$ в соответствующей области концентраций появляется максимум (рис. 4, кривые 2, 3, 4). Из всех изученных в⁴⁶ образцов ПВС-12 дает наибольшую адсорбцию и уже при малых концентрациях образует на поверхности толстый адсорбционный слой, что и приводит к резкому уменьшению ζ (рис. 4, кривая 1) и «маскирует» влияние на ζ увеличения ψ_0 . Аналогичные зависимости $\zeta(c)$ обнаружены и для системы SiO_2 —ПВС⁴², хотя адсорбция ПВС на поверхности SiO_2 не влияет на величину σ ⁴². Таким образом, наличие на кривых $\zeta(c)$ экстремумов само по себе не должно рассматриваться как доказательство изменения σ , $\Delta\phi_i$ или ψ_0 .

Форма кривых $\zeta(c)$ существенно зависит от величины и знака заряда поверхности, или, что то же самое, от концентрации ПОИ. На рис. 5 приведены кривые $\zeta(c)$ для осадка иодистого серебра в растворах ПЭО с различным содержанием неиндифферентных электролитов^{18, 20, 31}. В области небольших концентраций полимера наблюдается некоторое увеличение ζ -потенциала отрицательно заряженной поверхности и резкое снижение ζ положительно заряженного осадка (до нуля), перезарядка и увеличение ζ -потенциала противоположного знака.

Явление перезарядки положительно заряженной поверхности иодистого серебра в растворах ПЭО, наблюдавшееся также авторами³⁴ при изучении коагуляции электролитами стабилизированных полиэтиленоксидом золей AgI , объяснено в^{18, 20, 31} возникновением при адсорбции ПЭО на частицах AgI значительного по величине «адсорбционного скачка потенциала». Как отмечалось выше, при совпадении знаков $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_i$ величина $\Delta\varphi_i$ должна уменьшаться при условии постоянства $\Delta\varphi$. Если скачок $\Delta\varphi_a$ достаточно велик ($\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_i$), то для его компенсации может потребоваться не только изменение $\Delta\varphi_i$ по абсолютной величине, но и изменение знака, что проявляется при электрокинетических измерениях в изменении знака ζ -потенциала.



Если принять, как и в случае границы раздела ртуть — водный раствор ПЭО³⁵, что дипольные звенья цепи полимера ориентированы к гидрофобной поверхности иодистого серебра (независимо от знака ее заряда) своими положительными полюсами, то знак $\Delta\varphi_a$ совпадает со знаком $\Delta\varphi$ для положительных и будет противоположен по знаку $\Delta\varphi$ для отрицательных частиц AgI . Это должно привести к увеличению отрицательных значений $\Delta\varphi_i$ и ψ_0 и соответственно ζ -потенциала, а также к уменьшению и изменению знака положительных $\Delta\varphi_i$ и ζ , что и наблюдается на опыте. При повышении концентрации ПЭО независимо от знака заряда частиц происходит снижение ζ -потенциала в результате формирования на поверхности толстого адсорбционного слоя полимера и смещения плоскости скольжения вглубь раствора.

Как уже отмечалось, для объяснения изменения ζ -потенциала гидрофобных поверхностей иодистого серебра и сульфида сурьмы в водных растворах ПЭО и ПВС мы^{16–18, 20, 33} использовали в основном представления об «адсорбционном скачке потенциала», поскольку это единственный фактор, объясняющий явление перезарядки поверхности при адсорбции полимера. В то же время изменение величины ψ_0 и соответственно ζ -потенциала может быть связано и с конкуренцией дипольных звеньев адсорбирующихся макромолекул и противоионов в плотной части ДЭС. Такая конкуренция, как указывалось выше, приводит к уменьшению σ и, следовательно, может обуславливать уменьшение ψ_0 , ψ_0 и ζ . С другой стороны, уменьшение плотности зарядов противоионов в плотной части ДЭС может сопровождаться увеличением ψ_0 и ζ -потенциалов, даже при общем уменьшении σ . Исходя из этих представлений было объяснено влияние добавок спиртов на устойчивость водных дисперсий иодистого серебра²¹; однако в работах, посвященных изучению адсорб-

ционных слоев высокомолекулярных соединений эти представления упоминались лишь вскользь².

Хотя большинство авторов использует при анализе результатов электрокинетических измерений представление о неизменности межфазного скачка потенциала при данной активности в растворе ПОИ, были приняты также попытки применения модели постоянного заряда. Изучая ζ -потенциал эритроцитов, кварца и латексов в водно-солевых растворах декстрана и полиэтиленгликоля, Брукс^{47, 48} наблюдал увеличение ζ при повышении концентрации полимеров в системе. Он объяснил и количественно обосновал эти данные в предположении о том, что эффект исключенного объема, возникающий в пределах ДЭС при адсорбции полимера, приводит к расширению диффузной части ДЭС и к увеличению потенциала поверхности при неизменной величине σ ²⁶. Если смещение плоскости скольжения не слишком велико, то ζ -потенциал увеличивается тоже, причем эта плоскость может находиться и **внутри** адсорбционного слоя полимера²⁶. Очевидно, что данная модель не универсальна, так как адсорбция неогенных полимеров может сопровождаться не только увеличением, но и резким снижением ζ , даже при небольших величинах адсорбции, при которых трудно ожидать, существенное отодвигание плоскости скольжения. Кроме того, возможны и другие причины увеличения ζ -потенциала, хотя эффект исключенного объема, вероятно, также вносит определенный вклад. Теория Брукса критически проанализирована в².

2. Зависимость ζ -потенциала от величины адсорбции полимера

Выполнение адсорбционных и электрокинетических измерений на одних и тех же объектах позволяет построить зависимость ζ -потенциала от величины адсорбции полимера. Для частиц золей AgI и Sb₂S₃, покрытых адсорбированным ПВС или ПЭО, такая зависимость представлена на рис. 6²⁴. Эти кривые в общем аналогичны зависимости ζ -потенциала от количества добавленного полимера (рис. 3), однако отличаются тем, что с ростом адсорбции полимера электрокинетический потенциал снижается сначала медленно, затем наступает более резкое его падение, которое сменяется снова постепенным снижением с последующим выходом во многих случаях на плато. Принимая во внимание, что при адсорбции ПВС на поверхности AgI и Sb₂S₃ и ПЭО на AgI снижение ζ -потенциала обусловлено смещением плоскости скольжения от ее первоначального положения, легко объяснить медленное снижение ζ на начальном участке соответствующей кривой тем, что первые порции полимера, образующие на поверхности тонкий адсорбционный слой, по толщине соизмеримый с толщиной штерновского слоя, не могут привести к существенному снижению электрокинетического потенциала по обсуждаемому механизму. После формирования первого (плотного) слоя дальнейшее накопление высокомолекулярного вещества у поверхности дисперсной фазы идет за счет удлинения петель и хвостов адсорбированных макромолекул, т. е. утолщения слоя.

Если принять, что расстояние плоскости скольжения от поверхности частицы совпадает с границей полимерной оболочки или по крайней мере находится вблизи нее, то наблюдаемое на опыте резкое снижение ζ естественно связать с процессом формирования адсорбционного слоя; выход кривых (рис. 6) на плато свидетельствует о завершении этого процесса. Более резкое уменьшение ζ -потенциала при малых степенях покрытия поверхности осадка сульфида сурьмы полиэтиленоксидом^{17, 18, 31} связано с описанным выше снижением плотности поверхностного

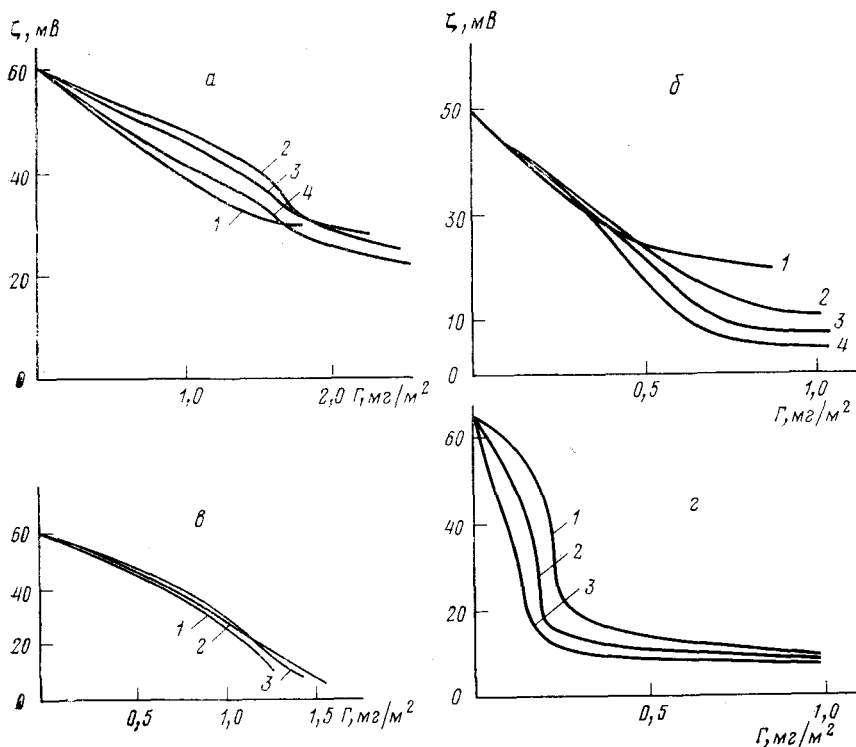


Рис. 6. Изменение ζ -потенциала частиц золя AgI (а, в) или Sb_2S_3 (б, г) в зависимости от количества адсорбированного ПВС (а, б) или ПОЭ (в, г) ²⁴. Обозначения те же, что и на рис. 3

заряда Sb_2S_3 при адсорбции ПОЭ. В ¹⁶ отмечалась также хорошая корреляция зависимостей электрокинетического потенциала кварца в растворах ПОЭ и величины предельной адсорбции ПОЭ на аэросиле от молекулярной массы этого полимера.

3. Зависимость ζ -потенциала от концентрации ПОИ

Влияние концентрации ПОИ на ζ -потенциал полимерсодержащих дисперсных систем изучалось в ^{1, 2, 6, 12, 49}. Результаты, полученные для системы кварц — водные растворы ПОЭ представлены на рис. 7 ⁴⁹. Полиэтиленоксид существенно снижает ζ -потенциал кварца в кислой и слабощелочной областях pH, причем это снижение при постоянных значениях pH мало зависит от концентрации полимера, что связано с достижением адсорбционного насыщения поверхности кварца уже при низких концентрациях полимера в растворе. По мере увеличения pH выше 9,5 влияние ПОЭ на ζ -потенциал уменьшается, что согласуется с данными о снижении адсорбции ПОЭ на аморфном кремнеземе (аэросиле) с повышением pH.

Указанное уменьшение влияния позволяет предположить конкуренцию между ионами OH^- и ПОЭ за кислые адсорбционные центры на поверхности и сделать определенные выводы о характере связи полимера с поверхностью адсорбента. Данные выводы подтверждаются результатами ИК-спектроскопии ³⁶, свидетельствующими об образовании водородных связей между атомами кислорода цепи ПОЭ и недиссоци-

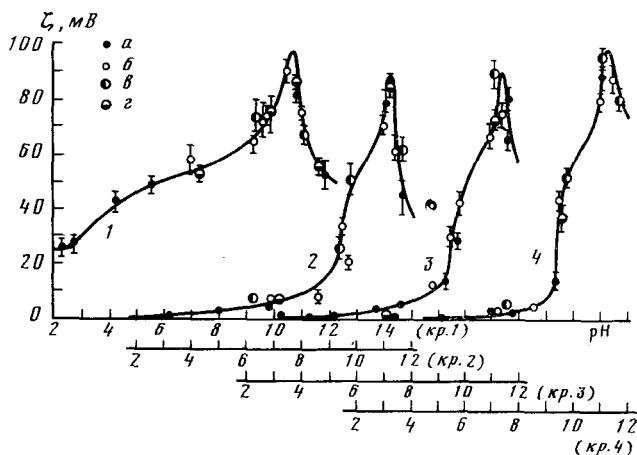


Рис. 7. Зависимость ζ -потенциала кварца от pH среды при концентрации ПЭО в растворе, равной 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3) и 0,5 (4) г/л⁴⁹; а — HCl; б — LiOH, в — NaOH, г — KOH

ированными силанольными группами поверхности кремнезема. За счет этой же конкуренции в более щелочную область сдвигаются и значения pH, при которых достигается максимальная величина ζ -потенциала. Характерно, что она примерно одинакова для всех кривых и не зависит от присутствия ПЭО. Это, по мнению авторов⁴⁹, однозначно свидетельствует о том, что при $\text{pH} \geq 11$ число свободных недиссоциированных ад-

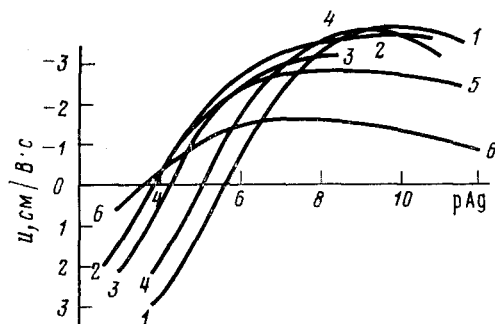


Рис. 8. Зависимость электрофоретической подвижности частиц золя AgI от pAg в присутствии адсорбированного ПВС-2 с М-106500. Электролит — 10^{-3} М KNO_3 ; количество адсорбированного полимера: 1 — 0; 2 — 0,12; 3 — 0,37; 4 — 0,50; 5 — 0,75; 6 — 1,00 мг/м²

сорбционных центров настолько мало, что не обеспечивает адсорбцию ПЭО.

В^{1, 2, 6, 12} измерялась электрофоретическая подвижность частиц зольей иодистого серебра как функция pAg в присутствии поливинилового спирта (рис. 8). С ростом адсорбции полимера наблюдается смещение изоэлектрической точки (и.э.т.) к более положительным значениям, снижение подвижности в области плато и уменьшение угла наклона кривых в и.э.т. По мнению авторов^{1, 2, 12}, смещение и.э.т. отражает вытеснение дипольных молекул воды из приповерхностного слоя звеньями адсорбированных макромолекул ПВС. Наиболее резкое смещение и.э.т. приходится на первые порции адсорбированного полимера, заполняющие в основном плотную, контактирующую с поверхностью частиц часть адсорбционного слоя. Последующие порции полимера адсорбируются преимущественно за счет удлинения петель и «хвостов» адсорбированных макромолекул, и смещение и.э.т. постепенно достигает насыщения. Снижение ζ -потенциала в области «плато» (рис. 8) и уменьшение накло-

на кривых в и.э.т. объяснено отодвиганием плоскости скольжения вглубь раствора при адсорбции ПВС. Смещение и.э.т. и уменьшение наклона кривых использовано в ^{1, 2, 12} для расчета некоторых параметров адсорбционных слоев ПВС на поверхности частиц иодистого серебра (см. гл. IV).

4. Зависимость ζ -потенциала от ионной силы раствора

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии ионной силы на ζ -потенциал частиц полимерсодержащих дисперсий крайне ограничены. Проведенные исследования ^{43, 46, 50} посвящены фактически изучению добавок индифферентных электролитов на характер зависимости $\zeta(c)$. Наблюдаемые при увеличении ионной силы изменения объясняются влиянием добавляемого электролита на термодинамическое качество растворителя, величину адсорбции полимера и структуру адсорбционного и двойного электрического слоев. По мнению авторов ⁵¹, с увеличением ионной силы достаточно концентрированных растворов электролитов адсорбционная полимерная оболочка становится все более гидродинамически проницаемой. Это приводит к смещению плоскости скольжения вглубь адсорбционного слоя, все ближе к твердой поверхности.

IV. ВЛИЯНИЕ АДсорбции ПОЛИМЕРОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИСПЕРСИЙ

Электрокинетический заряд σ_s составляет как правило лишь небольшую часть заряда внешней обкладки ДЭС коллоидных частиц. Поверхностный заряд в общем случае компенсирован не только σ_s , но и противоионами, находящимися в слое Штерна, а при наличии гидродинамически неподвижного пристенного слоя жидкости ⁵²⁻⁵⁴ или гелеобразного слоя (как это имеет место на поверхности окислов ³⁷⁻⁴⁰) — также и локализованным в них подвижным зарядом. В работах Фридрихсберга с сотр. ^{55, 56} показано, что подвижность ионов в неподвижном пристенном слое жидкости близка к значениям подвижности в объеме. Следовательно, измерения поверхностной проводимости или диэлектрической проницаемости на низких частотах, чувствительные к концентрации ионов во всей диффузной части ДЭС, могут дать сведения о потенциале на границе штерновского слоя ψ_s . Количественная теория такого подхода с учетом поляризации ДЭС развита Духиным с сотр. ^{3, 4}.

Измерения удельной поверхностной проводимости κ^s и вычисление из этих данных значений ψ_s -потенциала в присутствии адсорбированных макромолекул представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, такие данные существенно дополняют информацию, полученную с помощью электрокинетических измерений о влиянии адсорбции ВМС на структуру ДЭС частиц. Во-вторых, они позволяют подойти к раскрытию механизма стабилизирующего действия высокомолекулярных веществ на коллоидные растворы, устойчивость которых даже при наличии адсорбционного полимерного слоя в определенных условиях может определяться отталкиванием двойных электрических слоев ^{57, 58}. В-третьих, возможности исследования пространственного строения адсорбционного слоя неионных макромолекул значительно возрастают, если параллельно с ζ изучать также влияние адсорбции полимеров на κ^s .

Если в литературе имеются десятки работ, посвященных изучению поверхностной проводимости дисперсных частиц (их обзор см. в ³), то вопрос о влиянии адсорбционных макромолекул на κ^s только ставится. Одним из авторов ⁵⁹ изучено влияние адсорбции ПЭО и ПВС на элек-

тропроводность суспензий сферических частиц сульфида сурьмы и полистирольного латекса, а также палочкообразных частиц минерала палыгорскита. Относительная электропроводность суспензий \bar{K}/K (\bar{K} — электропроводность суспензий, K — электропроводность дисперсионной среды) от объемной доли твердой фазы p во всех случаях линейно изменялась с уменьшением угла наклона прямых по мере увеличения концентрации электролита в системе (рис. 9). Это объясняется постепенным уменьшением вклада поверхностной проводимости в электропроводность вследствие роста K и сжатия ДЭС. Зависимость \bar{K}/K от p для сферических и иглообразных частиц с учетом поляризации ДЭС описывается,

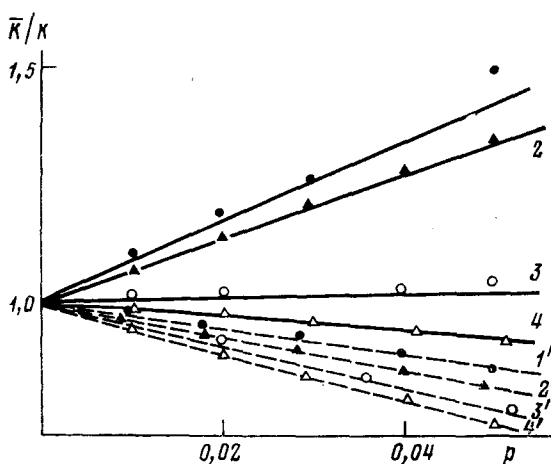


Рис. 9. Зависимость относительной электропроводности суспензий палыгорскита от объемной доли твердой фазы в растворах NaNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ (1, 1'), 10^{-4} (2, 2'), $5 \cdot 10^{-4}$ (3, 3'), $5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-4} М (4, 4') в отсутствие (1—4) и в присутствии адсорбированного ПВС-2 с $M = 4,8 \cdot 10^4$ (1'—4')⁵⁹

согласно Духину³, соотношениями:

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + 3p \left[-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\text{Rel}}{(1 + 2\text{Rel})} \right], \quad (2)$$

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + p \left[-\frac{5}{3} + \frac{2}{3} \text{Rel} \left(1 + \frac{2}{1 + 2\text{Rel}} \right) \right], \quad (3)$$

где

$$\text{Rel} = \kappa^0 / Ka, \quad (4)$$

Rel — введенный авторами^{3, 60} критерий, характеризующий вклад поляризации ДЭС в электроповерхностные явления, a — радиус частиц. При высоких концентрациях электролитов, обеспечивающих пренебрежимо малый вклад κ^0 в проводимость, на опыте действительно реализуются предельные теоретические отрицательные значения тангенсов углов наклона зависимостей \bar{K}/K от p , которые равны $-3/2$ и $-5/3$ для сферических и для иглообразных частиц соответственно (см. формулы (2), (3)).

Адсорбция заряженными частицами неионных полимеров во всех случаях приводит (при неизменной концентрации электролита в системе) к уменьшению наклона прямых \bar{K}/K , т. е. к снижению электропроводности дисперсии, тем более значительному, чем больше высокомолекулярного вещества адсорбируется единицей поверхности (рис. 9). Адсорбция полимера может даже привести к инверсии знака наклона прямых относительной электропроводности. Например, добавление к суспензии Sb_2S_3 или палыгорскита ПВС в количестве 1 мг/м^2 при содержании в системе $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л NaNO_3 изменяет наклон зависимости \bar{K}/K от p от положительного к отрицательному (рис. 9). Обнаружено также, что адсорбция неионогенных полимеров приводит к отрицательным значениям углового коэффициента этих прямых, большим по абсо-

ТАБЛИЦА 2

Влияние адсорбции неионных полимеров на κ^0 и u дисперсий
палыгорскита в 10^{-4} М NaNO₃⁵⁹

Полимер	10^{-4} М	Γ , мг/м ²	$10^9 \kappa^0$, Ом ⁻¹	u , см ² /Ом-г-экв
ПВС-2	4,8	—	3,0	5,5
ПЭО	130	0,3	2,8	5,1
ПВС-23	6,4	0,6	2,2	4,0
		0,9	0,9	1,7

лютной величине, чем это соответствует предельному теоретическому значению.

Как показали адсорбционные измерения^{23, 61}, в условиях описанных опытов все введенное в систему высокомолекулярное вещество целиком поглощается дисперсной фазой. Поэтому обнаруженное в опытах уменьшение \bar{K}/K обусловлено исключительно поверхностными эффектами — уменьшением сечения для прохождения тока в поверхностном слое (что приводит к снижению κ^0) и увеличению эффективной толщины частиц вследствие формирования на поверхности адсорбционного слоя достаточной толщины. Оба эти эффекта приводят к уменьшению критерия Rel , что, согласно теории (см. формулы (2)—(4)), должно привести к уменьшению угла наклона на прямых, наблюдаемому и экспериментально. При этом необходимо учесть, что препятствовать движению ионов в адсорбционном слое могут не только элементарные звенья макромолекулы, но и несколько слоев воды, прочно связанной с гидрофильными группами полимера и утратившей растворяющую способность. В пользу этого свидетельствуют в частности результаты исследования гидратации ПЭО и ПВС методом ЯМР^{62, 63}.

На основании полученных данных по формулам (2)—(4) были рассчитаны удельная поверхностная проводимость κ^0 и подвижность ионов u^* в пределах ДЭС и их изменения в присутствии адсорбированного полимера. Из приведенных в качестве примера данных (табл. 2) видно, что с ростом адсорбции полимера величины κ^0 и u в ДЭС постепенно уменьшаются в полном соответствии с высказанными выше качественными соображениями.

Влияние адсорбции макромолекул на поверхностную проводимость дисперсий недавно рассмотрено теоретически Духиным⁶⁴ на основе представлений о том, что структура адсорбционной оболочки, подобно структуре геля⁶⁵, может быть описана моделью хаотически ориентированных цилиндров, которые являются препятствием для прохождения тока. В⁶⁴ показано, что снижение электропроводности геля K_g по сравнению с электропроводностью электролита K описывается линейной зависимостью от объемной доли геля (в данном случае — адсорбированных сегментов макромолекулы) P_p :

$$K_g = K(1 - BP_p). \quad (5)$$

Для сильнозаряженных ($\tilde{\psi}_0 > 3-4$, где $\tilde{\psi}_0 = \psi_0/kT$) частиц при условии малости влияния изменения диэлектрической проницаемости на структуру ДЭС адсорбция P_p сегментов уменьшает поверхностную проводимость.

* О расчете u подробнее см. 3.

мость в β раз:

$$\beta = \kappa^{\sigma}(P_p) / \kappa^{\sigma}(0). \quad (6)$$

Значение BP_p может быть найдено из упрощенного соотношения⁶⁴

$$\beta = (1 - BP_p) (1 + 3m)^{-1}, \quad (7)$$

справедливого при высоких концентрациях электролитов, т. е. когда $\kappa h \gg 1$. (Здесь m — безразмерный критерий, характеризующий вклад в κ^{σ} переноса зарядов электроосмотическим течением жидкости, который может быть вычислен теоретически; h — толщина адсорбционного полимерного слоя; κ — обратный дебаевский радиус.)

Таким образом, измерив на опыте удельную поверхностную проводимость при наличии адсорбционной полимерной оболочки $\kappa^{\sigma}(p)$ и без таковой $\kappa^{\sigma}(0)$, можно вычислить BP_p и затем, как это показано в работе⁶⁴, сделать выбор в пользу той или иной зависимости плотности адсорбированных сегментов от расстояния до поверхности.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение заряда поверхности, электрокинетического потенциала и поверхностной проводимости частиц в присутствии адсорбированных высокомолекулярных соединений позволяет получить информацию о важнейших параметрах адсорбционных слоев полимеров — о доле элементарных звеньев, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью ν , степени покрытия поверхности адсорбированными звеньями θ и об эффективной толщине адсорбционного слоя h . Сопоставление этих параметров с размерами макромолекулярных клубков в растворе и с результатами адсорбционных измерений позволяет также высказать определенные соображения о степени деформации макромолекул при адсорбции и о характере распределения плотности сегментов по нормали к поверхности $\rho(x)$.

Определение перечисленных характеристик основано на представлении о том, что имеется определенная аналогия между структурами ДЭС и полимерной оболочки на поверхности^{1, 2, 12}. Подобно двойному электрическому слою, который условно делят на плотный (или Штерна) слой, где имеет место специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, и диффузный слой (слой Гуи) — с экспоненциальным снижением концентрации противоионов по мере удаления от поверхности, так и адсорбционный полимерный слой может быть разделен на первый (плотный) слой непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев и рыхлый слой обращенных в сторону раствора хвостов и петель, в котором плотность сегментов постепенно уменьшается с расстоянием¹. Характер функции $\rho(x)$ зависит от многих факторов — количества адсорбированного вещества, энергии адсорбции элементарного звена, качества растворителя, гибкости полимерной цепи и др.^{5, 66–69}. Слой Штерна и плотный слой адсорбированных звеньев имеют близкую толщину $\sim 0,4–0,5$ нм. Поэтому исследование слоя Штерна (что возможно в концентрированных растворах электролитов, когда ДЭС сильно сжат) может дать сведения о параметрах первого, непосредственно связанного с поверхностью, слоя звеньев адсорбированных макромолекул. Измерение характеристик диффузного ионного слоя (разбавленные растворы электролитов) позволяет судить о локализованных за плотным слоем хвостах и петлях, толщине адсорбционного слоя и т. п.

Определение θ . Степень покрытия поверхности адсорбированными звеньями может быть рассчитана, как показано в работах^{1, 2, 6},

^{12, 29}, на основании данных о смещении т. н. з. или и. э. т. в результате адсорбции высокомолекулярного вещества. Первый метод был первоначально развит для случая адсорбции органических молекул на ртутном электроде и основан на том, что в отсутствие специфической адсорбции ионов смещение т. н. з. пропорционально числу адсорбированных молекул на единицу площади ⁷:

$$\Delta_{\text{т.н.з.}} = \text{const} \cdot n_a. \quad (8)$$

Возникновение $\Delta_{\text{т.н.з.}}$ в данном случае приписывается вытеснению диполей воды из поверхностного слоя адсорбирующимися молекулами поверхностно-активного вещества. Перенос этих представлений на случай адсорбции ВМС наталкивается на ряд трудностей, которые детально проанализировали Ликлема с сотр. ^{1, 2, 12} на примере системы иодистое серебро — раствор поливинилового спирта. Первая трудность связана с тем, что, как указывалось, методы термодинамики поверхностных явлений, используемые для анализа ДЭС в присутствии органических веществ, применимы только для обратимых адсорбционных процессов. Между тем адсорбция полимеров является необратимой по отношению к изменению их концентрации в растворе. Однако она может быть обратимой по отношению к изменению концентрации потенциалопределяющих ионов. Кроме того, требование обратимости касается только небольшой части общего количества адсорбированных звеньев макромолекул (непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев), которая и проявляется при измерении заряда поверхности. Второе затруднение обусловлено отмеченным выше различием в размерах поверхности, доступной для макромолекул и для потенциалопределяющих ионов. Поэтому для расчета θ используют обычно величину «усредненного» заряда $\sigma_{\text{ср}}$ (см. уравнение (1)).

Согласно Фрумкин ⁷⁰, заряд поверхности, частично покрытой поверхностно-активными молекулами $\sigma(\theta)$, может быть представлен в виде линейной комбинации заряда непокрытой поверхности σ_0 и заряда при условии ее полного (100%-ного) покрытия адсорбатом $\sigma(\theta=1)$:

$$\sigma(\theta) = (1-\theta)\sigma_0 + \theta\sigma(\theta=1). \quad (9)$$

Это соотношение было использовано в ^{1, 2, 12} для расчета θ поверхности иодистого серебра с адсорбированным ПВС $[-\text{CH}_2-\text{CHON}-]_n$ с учетом того, что адсорбция непосредственно связанных с поверхностью звеньев является обратимой в функции $p\text{Ag}$. Штерновский слой в данном случае можно рассматривать как состоящий из $\theta/2$ CH_2 -групп, $\theta/2$ CHON -групп и $(1-\theta)$ пустот. Здесь $\sigma(\theta)$ и σ_0 — измеряемые на опыте плотности поверхностного заряда в присутствии адсорбированного ПВС и в его отсутствие, а $\sigma(\theta=1)$ находят косвенным путем, исходя из соображений, что штерновский слой при максимальном покрытии поверхности ПВС можно рассматривать как гипотетический слой, покрытый на 50% группами CH_3 (как в случае бутанола) и на 50% группами CHON (как в случае этиленгликоля). Таким образом, при данном ψ_0 :

$$\sigma_{\text{ПВС}} = (1-\theta)\sigma_0 + \frac{1}{2}\theta[\sigma(\theta=1)_{\text{ВНОН}} + \sigma(\theta=1)_{\text{ЭГ}}], \quad (10)$$

или для смещения точки нулевого заряда

$$\Delta_{\text{т.н.з.ПВС}} = \frac{1}{2}\theta[\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ВНОН}} + \Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ЭГ}}]. \quad (11)$$

Степень покрытия поверхности в первом (плотном) слое звеньев состав-

ляет, очевидно, $\theta = n_a(\theta)/n_a(\theta=1)$ или с учетом (8) ²⁹

$$\theta = \frac{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)_{\text{ПВС}}}{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ПВС}}} = \frac{2\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)_{\text{ПВС}}}{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ВуОН}} + \Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ЭГ}}}, \quad (12)$$

где n_a — число адсорбированных единиц поверхности звеньев.

Авторы ^{1, 2, 6, 12} рассчитали θ для системы AgI—ПВС на основании имеющихся в литературе данных о смещении т. н. з. иодистого серебра при адсорбции бутанола и этиленгликоля ^{7, 30} и измеренных значений $\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)_{\text{ПВС}}$. Оказалось, что максимальное значение θ составляет 0,85, т. е. даже при полном покрытии поверхности AgI поливиниловым спиртом 15% слоя Штерна оказывается для полимера «пустым».

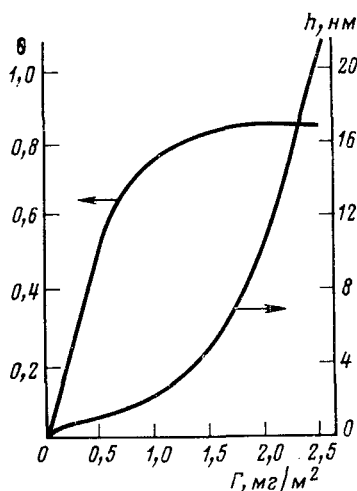


Рис. 10

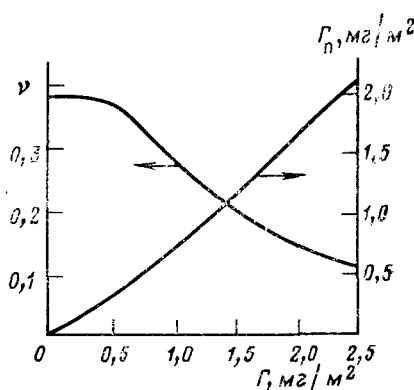


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость степени покрытия поверхности частиц AgI полимером (θ) и толщины адсорбционного слоя на них (h) от величины адсорбции ПВС ^{2, 12}

Рис. 11. Зависимость доли непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев макромолекулы (ν) и количества полимера в виде хвостов и петель (Γ_p) от величины адсорбции ПВС на частицах иодистого серебра ¹²

Как показано в ^{1, 2, 12}, величины θ можно вычислить и на основании электрофоретических данных — по изменению изоэлектрической точки частиц в присутствии адсорбированного полимера. Преимуществом этого метода является то, что и.э.т. может быть измерена с большей точностью, чем т. н. з. Кроме того, измерения и.э.т. можно проводить на частицах золя; их поверхность в отличие от суспензий, на которых измеряют σ , полностью доступна для адсорбирующихся макромолекул.

Как отмечалось, при адсорбции ПВС на поверхности AgI наиболее сильно смещают и.э.т. первые порции полимера; затем смещение и.э.т. достигает насыщения. Это позволило авторам ^{1, 2} рассчитать θ из соотношения

$$\theta = \frac{\Delta_{\text{и.э.т.}}(\theta)}{\Delta_{\text{и.э.т.}}(\theta=1)} \theta_{\text{макс}}, \quad \text{где } \theta_{\text{макс}} = 0,85. \quad (13)$$

Как видно из рис. 10, с ростом адсорбции ПВС заполнение поверхности иодида серебра звеньями макромолекул быстро растет до $\sim 0,7 \text{ мг/м}^2$, что указывает на адсорбцию подавляющей части полимера в виде плоского слоя с большим числом контактов с поверхностью.

Дальнейшая адсорбция сопровождается медленным ростом θ ; здесь избыток полимера накапливается в виде хвостов и петель. Определение θ по результатам измерения $\Delta\epsilon_{\text{н.з.}}$ и $\Delta\epsilon_{\text{н.а.т.}}$ дает близкие значения. Существенно, что степень покрытия поверхности определяется в основном величиной адсорбции ПВС и мало зависит от молекулярной массы и содержания ацетатных групп в молекуле.

Определение ν . Исходя из данных о степени покрытия поверхности полимером при различных величинах адсорбции Γ можно вычислить также важный параметр адсорбционного слоя — долю элементарных звеньев макромолекулы, непосредственно контактирующих с поверхностью ν ¹²:

$$\nu = [M_{\text{зв}}/N_A a_0] \theta / \Gamma, \quad (14)$$

где Γ — величина адсорбции, мг/м^2 ; N_A — число Авогадро; $M_{\text{зв}}$ — молекулярная масса элементарного звена; a_0 — посадочная площадка звена, нм^2 . Величину a_0 можно вычислить исходя из плотности сухого полимера и его молекулярной массы как площадь проекции эффективной гидродинамической сферы. Можно предполагать^{23, 29, 61}, что элементарные звенья водорастворимых полимеров адсорбируются со всей прочно связанной гидратационной сферой, составляющей, например, для поливинилового спирта и полиэтиленоксида 2 молекулы воды на звено^{62, 63}. Поэтому при вычислении a_0 необходимо принять во внимание и координационно-связанную воду. Найденные с учетом этого факта значения a_0 для $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CH}_2-\text{CHON}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляют 0,30 и 0,28 нм^2 соответственно. Зависимость $\nu(\Gamma)$, вычисленная по уравнению (14) для адсорбции поливинилового спирта на иодистом серебре, показана на рис. 11. Видно, что даже при малых степенях покрытия поверхности высокомолекулярным веществом ν не превышает 0,4–0,5, а доля связанных с поверхностью звеньев с ростом адсорбции полимера уменьшается в хорошем согласии с результатами других измерений^{5, 71, 72}.

Авторы настоящего обзора находили ν из данных о числе контактов адсорбированной макромолекулярной цепи с поверхностью, вычисленном на основании величин $\Delta\sigma_i$ поверхности частиц сульфида сурьмы при адсорбции полиэтиленоксида¹⁹.

Как отмечалось выше (см. гл. I), суммарный скачок потенциала между фазами состоит из ионной и дипольной составляющих¹³. В основе предлагаемого метода лежит представление о том, что при умеренных значениях ионной силы раствора основная доля скачка потенциала приходится на плотную часть ДЭС, толщина которой соизмерима с длиной элементарного звена ПЭО (0,4–0,5 нм). Тогда при незначительном изменении емкости ДЭС в присутствии полимера условие постоянства поверхностного потенциала может быть заменено условием постоянства поверхностного заряда $\sigma = \sigma_i + \sigma_d = \text{const}$, где σ_i — ионная составляющая поверхностного заряда, а σ_d представляет собой суммарный заряд ориентированных по нормали к поверхности концов адсорбированных диполей. Приравнивая измеренное на опыте значение $\Delta\sigma_i$ величине σ_d , можно считать число концов диполей (n), ориентированных в адсорбционном слое полимера, из соотношения $\Delta\sigma_i = \sigma_d = Dn/l$, где D — дипольный момент звена в дебаях, l — плечо диполя.

Эти результаты¹⁹ свидетельствуют о том, что: 1) при данной величине адсорбции ПЭО число контактов полимера с поверхностью не зависит от молекулярной массы; 2) с увеличением степени заполнения адсорбционного слоя доля контактирующих с поверхностью звеньев на одну адсорбированную молекулу уменьшается и 3) доля звеньев, непосредственно связанных с поверхностью, даже при малых Γ составляет

не более $1/3$ от общего числа адсорбированных звеньев, что хорошо согласуется с литературными данными для других систем полимер — твердое тело^{5, 71–74}.

Расчет $\Gamma_{\text{п}}$. На основании данных о посадочной площадке элементарного звена a_0 и с учетом степени покрытия поверхности θ легко рассчитать количество полимера, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью, т. е. в первой (плотной) части адсорбционного слоя, Γ_1 . Тогда по разности между суммарным адсорбированным количеством Γ и Γ_1 можно найти количество полимера, находящегося на поверхности в виде петель и хвостов $\Gamma_{\text{п}}$. Изменение $\Gamma_{\text{п}}$ по мере увеличения адсорбции ПВС на частицах AgI по данным¹² показано на рис. 11.

Определение толщины адсорбционного слоя h . Адсорбция высокомолекулярных соединений обуславливает, как правило, снижение электрокинетического потенциала частиц (см. выше). Если адсорбированный полимер не изменяет заряда поверхности частиц или изменяет его незначительно^{19, 23, 50}, то естественно предположить, что наблюдающееся на опыте снижение ζ обусловлено в первую очередь смещением плоскости скольжения в глубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбционных слоев возрастающей толщины. В том случае, если даже адсорбция высокомолекулярного соединения и приводит к изменению σ , то это, как указывалось, наблюдается обычно при малых степенях заполнения поверхности, и при вычислении ζ -потенциала можно учесть этот эффект.

Толщина слоя может быть вычислена исходя из зависимостей $\zeta(\Gamma)$, которые строят на основании сопоставления результатов выполненных на одном и том же объекте адсорбционных и электрокинетических измерений. Метод основан на расчете смещения плоскости скольжения, которое отождествляется с эффективной толщиной полимерной оболочки, относительно границы слоя Штерна. При этом допускается, что адсорбированный полимер не изменяет распределения потенциала в ДЭС и что полимерная оболочка является гидродинамически непроницаемой. Тогда для каждого измеренного значения ζ можно вычислить координаты плоскости скольжения из равновесного распределения потенциала в окрестности частиц согласно известной формуле теории диффузного ДЭС¹³:

$$\text{th}\left(\frac{ze\zeta}{4kT}\right) = \text{th}\left(\frac{ze\psi\delta}{4kT}\right) e^{-\kappa x}, \quad h = x + \delta, \quad (15)$$

где κ^{-1} — величина дебаевского радиуса экранирования, z — валентность противоионов, e — элементарный заряд, δ — толщина слоя Штерна, x — расстояние от плоскости скольжения до границы штерновского слоя; в качестве ψ_δ -потенциала берется обычно величина ζ -потенциала в отсутствие полимера. Описанный метод был использован для расчета h при адсорбции полиэтиленоксида и поливинилового спирта на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы^{23, 24, 50, 61, 75}, а также латексов⁷⁶.

Полученные результаты показывают, что с увеличением адсорбции высокомолекулярного вещества толщины адсорбционных слоев возрастают, достигая десятков нанометров (рис. 12). Существенно, что при данной величине адсорбции значение h мало зависит от молекулярной массы образца, а для ПВС — также и от содержания ацетатных групп в молекуле^{23, 24, 50, 61}. Это означает, что средняя длина адсорбированных петель и хвостов также мало зависит от молекулярной массы. Найденные значения толщины адсорбционного слоя с точностью до 20–50% совпадают с определенными другими методами: для ПВС на иодиде

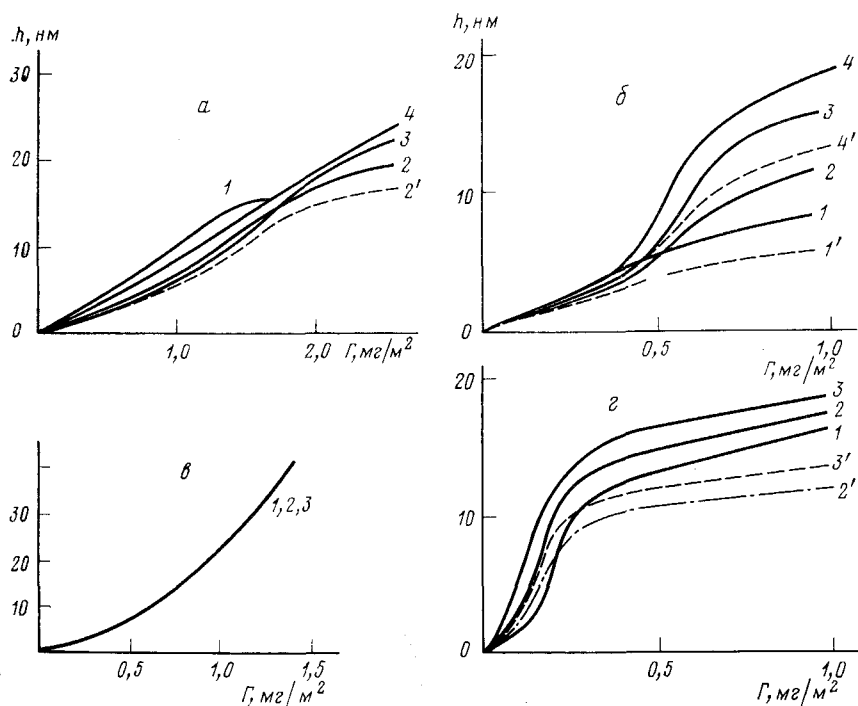


Рис. 12. Изменение толщины полимерной оболочки на частицах золя AgI (а, в) или Sb_2S_3 (б, в) в зависимости от количества адсорбированного ПВС (а, б) или ПЭО (в, в), вычисленное из данных электрофоретических измерений²⁴ (обозначения те же, что и на рис. 3, б)

серебра — вискозиметрическим методом^{6, 29}, для ПЭО на этой же поверхности — с помощью электронной микроскопии⁷⁷, для ПВС на частицах латексов — методами измерения объема осадков, ультрацентрифугирования и диффузии⁷⁶.

Описанный метод определения h был подвергнут критике в работе² по следующим соображениям. Во-первых, имеются трудности в вычислении ζ_0 -потенциала из данных электрофоретической подвижности из-за поляризации двойного слоя. Во-вторых, истинная величина потенциала границы слоя Штерна обычно неизвестна, а использование вместо нее ζ_0 является приближением.

Как отмечается в^{50, 51, 76}, необходимо учесть также, что формула (15) дает распределение потенциала в плоском двойном слое, и ее применение корректно лишь при условии $\kappa a \gg 1$. Кроме того, следует принять во внимание и то обстоятельство, что при высоких концентрациях электролита в растворе условие гидродинамической непроницаемости адсорбционного полимерного слоя может нарушаться⁵¹. Одним из нас⁵¹ на примере адсорбции ПЭО на мелких ($a \approx 11$ нм) частицах сульфида сурьмы детально проанализировано влияние различных осложняющих факторов — поляризации ДЭС, кривизны поверхности, наличия электролитов в системе — на результаты расчета толщины адсорбционного слоя из электрофоретических данных. Показано, что при значениях κ , a и Rel (критерий $\text{Rel} = e^{(\psi_0/2)} - 1 / \kappa a$ характеризует вклад в электроповерхностные явления поляризации ДЭС; этой поляризацией можно пренебречь при $\text{Rel} \ll 1$ ^{60, 78}), составляющих соответственно 1, 3 и 2, т. е.

когда учет поляризации ДЭС необходим, толщина адсорбционных слоев ПЭО на сульфиде сурьмы, которые найдены по значениям ζ , вычисленным с учетом (ζ_w^*) и без учета (ζ_s) поляризации ДЭС, отличаются друг от друга не более чем на 10%. Такое небольшое отличие в h при существенной разнице в величинах электрокинетического потенциала ($\zeta_w \simeq \simeq 2 \zeta_s$) обусловлено тем, что, во-первых, расстояние плоскости скольжения от поверхности входит в показатель экспоненты в формуле (15), т. е. толщина слоя мало чувствительна к величине ζ -потенциала и, во-вторых, тем, что h зависит не от абсолютных значений ζ , а от соотношения их гиперболических тангенсов. Более существенна ошибка в h , связанная с неучетом кривизны поверхности: значения h , вычисленные по формулам для сферического ДЭС, обычно меньше толщин, рассчитанных для плоской поверхности⁵⁰. (Рис. 12). На основе результатов, полученных в⁷⁹, при условии $\kappa h < 1$, учитывая первую поправку на кривизну поверхности для сферических частиц, можно получить формулу⁵¹:

$$\kappa h = \left[\left\{ \operatorname{th} \left(\frac{ze\zeta_0}{4kT} \right) / \operatorname{th} \left(\frac{ze\zeta}{4kT} \right) \right\} - 1 \right] \left[1 - \left\{ 1/\kappa a \operatorname{ch}^2 \left(\frac{ze\zeta_0}{4kT} \right) \frac{\operatorname{th} (ze\zeta_0/4kT)}{\operatorname{th} (ze\zeta/4kT)} \right\} \right]. \quad (16)$$

Из нее видно, что ошибка в определении h без введения поправки на кривизну растет с уменьшением ζ и κa . Если при $\kappa a = 5$ и $\zeta_0 = 100$ мВ погрешность составляет лишь 2—3%, то уже при $\kappa a \approx 1$ формула, из которой было получено выражение (16), сама дает ошибку более 10%⁷⁹. В общем случае, когда учитывается и кривизна поверхности, и концентрационная поляризация ДЭС, использование формулы (15) при ζ -потенциалах, определенных по Смолуховскому при $\kappa a \leq 1$, может привести к существенному искажению результатов. Так, сравнивая h , вычисленные по формуле (15), с толщинами, определенными с использованием результатов работы⁸¹ для значений ζ_0 , равных 50, 100 и 150 мВ, получаем различия: 49, 73 и 65% соответственно⁵¹.

В работе⁵¹ показано также, что при вычислениях h необходимо учитывать увеличение эффективного радиуса частиц за счет адсорбции полимера, т. е. что правильнее пользоваться величиной $\kappa(a+h)$, а не κa , но при этом параметр h сам подлежит определению. Для этого необходимо решать систему уравнений, одно из которых определяет зависимость равновесного потенциала от расстояния до поверхности частицы с известным потенциалом ζ_0 , а второе — получается из зависимости экспериментально определенной электрофоретической подвижности от ζ -потенциала и соответствующей ему величины $\kappa(a+h)$. Аналитическое решение такой задачи, даже с применением ЭВМ, довольно трудоемко, поэтому одним из нас был предложен графический метод (подробнее см. ⁵¹).

Полученные таким методом значения толщины адсорбционных слоев будут наиболее корректными, поскольку здесь учитываются и поляризация ДЭС, и кривизна поверхности, и изменение эффективного радиуса частиц при их покрытии утолщающимися адсорбционными слоями полимера. В работе⁵¹ показано также, что толщины слоев ПЭО на частицах Sb_2S_3 , вычисленные из ζ в относительно концентрированных растворах электролитов (более 10^{-2} моль/л) оказываются неправдоподобно малыми (≤ 3 нм). Это может быть объяснено возрастанием проницаемости адсорбционной оболочки с повышением ионной силы раствора. В таком случае граница скольжения, по которой судим о толщине слоя h , будет проходить внутри этого слоя и все более смещаться к поверхности дисперсной фазы. В указанных условиях определение h из элек-

* ζ_w -Потенциал в этом случае вычисляли по таблицам Вирсема⁸⁰.

трофоретических данных на основе изложенных выше простых представлений некорректно. Новые возможности для расчета h в случае про- ницаемых адсорбционных слоев открывает недавно развитая в работе ⁶⁴ теория.

В связи с отмеченными выше ограничениями и трудностями вычисления толщины адсорбционного полимерного слоя из данных об уменьшении ζ -потенциала, Ликлема ² предложил рассчитывать h на частицах AgI по наклону экспериментальной кривой изменения ζ как функции pAg в и.э.т. или вблизи нее. В основе предложенного метода лежит тот факт, что этот наклон уменьшается с ростом h . Для плоского ДЭС в растворе 1—1-валентного электролита авторы ^{2,12} обосновали уравнение

$$\left(\frac{d\zeta}{dpAg} \right)_{\sigma \rightarrow 0} = 58,16 \frac{\text{sch}^2(e\psi_0/4kT)}{\text{sch}^2(e\zeta/4kT)} \frac{C}{C_d} \exp(-\kappa h), \quad (17)$$

а для сферического ДЭС, с использованием приближения Дебая — Хюккеля:

$$\left(\frac{d\zeta}{dpAg} \right)_{\sigma \rightarrow 0} = 58,16 \frac{C \exp(-\kappa h)}{C_d(a+h)}. \quad (18)$$

В этих уравнениях C представляет собой суммарную емкость ДЭС, которая может быть найдена из потенциометрических данных, а C_d — емкость диффузного ионного слоя, которая может быть найдена теоретически из выражения $1/C = 1/C_m + 1/C_d$ при условии малости потенциала поверхности и концентрации электролита (C_m — емкость молекулярного конденсатора, составляющая обычно 20 мкФ/см^2). Значение ψ_0 в уравнении (17) рассчитывается из данных о величине σ , которая определяется титрованием. Таким образом, неизвестной в уравнениях (17) и (18) является только величина h . Рассчитанное таким путем изменение толщины полимерной оболочки при адсорбции ПВС на частицах иодида серебра показано на рис. 10. Найденные толщины несколько меньше полученных методом вискозиметрии для той же системы или толщины ПВС на частицах латексов, измеренных гидродинамическими методами ^{6, 26, 76}. Однако ход зависимости $h(\Gamma)$ и абсолютные значения толщин близки к найденным на основании данных об уменьшении ζ -потенциала, как было описано выше.

Найденный нами эффект снижения относительной электропроводности дисперсий с полимерной оболочкой для значений, меньших, чем теоретически предсказанное, позволяет предложить новый метод оценки толщины адсорбционного слоя. Он основан на том, что появление «сверхтеоретического» наклона прямых $\bar{K}/K(p)$ при адсорбции полимера связывается с увеличением объемной доли частиц за счет формирования на поверхности адсорбционного слоя ВМС с иммобилизованной внутри него водой. Разность Δp , которая соответствует точкам пересечения прямой, параллельной оси абсцисс, с прямыми $\bar{K}/K(p)$ для суспензий с добавкой ВМС и без такой добавки, определяет увеличение объемной доли вследствие адсорбции полимера. По этой разности и соответствующим ей объемам легко вычислить h ; отметим, что, например, в случае адсорбции ПВС на частицах палыгорскита значение h оказалось весьма правдоподобным ($\approx 15 \text{ нм}$).

Зная толщину адсорбционных полимерных слоев при различных величинах адсорбции и параметры макромолекулярных клубков в растворе, найденные вискозиметрическими или оптическими методами (по светорассеянию), можно определить вероятную модель адсорбции неионных полимеров на поверхности коллоидных частиц. Такие расчеты, про-

веденные нами для случая адсорбции ПВС и ПЭО на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы^{50, 82}, позволили отбросить для исследуемых систем модель адсорбционного слоя в виде плоско расположенных на поверхности звеньев, в виде одинаковых (равновеликих) петель с регулярным чередованием связанных с поверхностью звеньев вдоль цепи макромолекулы, а также в виде недеформированных статистически свернутых клубов. Оказалось, что рассчитанные значения h заметно меньше удвоенного радиуса инерции полимерного клубка в растворе $2\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (например, для ПЭО с молекулярной массой $2,3 \cdot 10^5$ на сульфиде сурьмы при $\Gamma = 1,0 \text{ мг/м}^2$ величина h составляет 20 нм , тогда как $2\langle s^2 \rangle^{1/2} \approx 50 \text{ нм}$ ⁸²), причем с ростом молекулярной массы различия между $2\langle s^2 \rangle^{1/2}$ и h сильно увеличиваются^{50, 83}. Эти факты свидетельствуют о заметной деформации макромолекулярных клубков указанных веществ при адсорбции на поверхности AgI и Sb₂S₃.

Полученные опытные данные можно удовлетворительно объяснить моделью адсорбционного слоя Буласа—Хуве—Хесселинка^{60-63, 83}, согласно которой полимерная оболочка на поверхности состоит из более плотного первого слоя и слоя обращенных в сторону жидкости неодинаковых петель и хвостов, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной функцией. На границе первого слоя плотность сегментов изменяется скачкообразно, а за пределами этого слоя изменение $\rho(x)$ по нормали к поверхности в случае адсорбции гомополимеров описывается экспоненциальной зависимостью⁶⁸:

$$\rho(x) = 12 \frac{x}{il_s^2} \exp(-6x^2/il_s^2), \quad (19)$$

где l_s — длина статистического элемента цепи (сегмента), i — число сегментов в петле. Для такой модели можно показать, что среднее число сегментов в петле \bar{i} и значение l_s связаны между собой соотношением^{6, 29}:

$$\bar{i} = 2b\sqrt{6}/l_s\rho_n, \quad (20)$$

где b — численная константа, приблизительно равная $0,7$ ^{6, 29}, а параметр ρ_n является функцией доли связанных с поверхностью элементарных звеньев v (она вычисляется как отношение числа звеньев в первом слое n_1 к общему их числу на единице поверхности n ; n_1 вычисляется исходя из посадочной площадки звена с учетом найденного описанным выше способом θ) и безразмерной константы K_n , меньшей единицы и определяемой гибкостью полимерной цепи. Значение K_n находится таким образом, чтобы вычисленная из соотношения^{6, 29} (справедливо при $\Gamma \geq 0,5 \text{ мг/м}^2$):

$$h - \delta' = \frac{n - n_1}{K_n \rho_0} \ln \left(\frac{K_n \rho_0}{\rho_{\text{эфф}}} \right) \quad (21)$$

теоретическая зависимость толщины слоя h от количества адсорбированного полимера наилучшим образом совпадала с опытной кривой. В выражении (21): δ' — толщина звеньев в первом слое, $\rho_0 \delta' = n_1$, а эффективная плотность адсорбционного слоя $\rho_{\text{эфф}}$ вычисляется из теории растворов полимеров как плотность статистически свернутого клубка с радиусом, равным толщине полимерной оболочки. Иначе говоря, предполагается одинаковое изменение с расстоянием плотности сегментов в адсорбционном слое (от поверхности) и в статистически свернутом клубке (от центра его тяжести), т. е. $\rho_c(i) = \rho_{\text{эфф}}$ при $\bar{i} = h$. Разумеется, это лишь приближение, но довольно хорошее, поскольку толщина, най-

ТАБЛИЦА 3

Параметры макромолекулярных цепей ПВС и ПЭО в
поверхностном слое частиц иодистого серебра^{23, 50}

Полимер	$10^{-4} M$	$\Gamma_1, \text{ мг/м}^2$	\bar{i} при Γ (в мг/м^2)			$10^{-16}, N_p$ м^{-2}
			0,4	0,7	1,0	
ПВС-12	2,2	0,17	3,8	6,6	13	11,6
ПЭО-1	23	0,15	21	50	78	6,6
ПЭО-2	130	0,15	23	55	87	5,9
ПЭО-3	260	0,15	32	76	120	4,3

денная по (21), не очень чувствительна к величине $\rho_{\text{эфф}}^{6, 29}$. Например, для $K_H=0,8$ и $10^4 \rho_0=70 \text{ \AA}^{-3}$ значение h уменьшается лишь на 17% при увеличении $\rho_{\text{эфф}}$ на 50%²⁹. По нашим данным^{23, 25}, опытным результатам по адсорбции ПВС на иодистом серебре лучше всего соответствуют значения $K_H=0,3$, на сульфиде сурьмы $K_H=0,25$, а для систем иодид серебра — полиоксизтилен величина K_H в зависимости от молекулярной массы образца изменялась от 0,07 до 0,1. Исходя из рассчитанных таким путем значений \bar{i} легко найти число адсорбированных единиц поверхности петель как $N_p=n_p/\bar{i}$, где n_p — количество связанных с поверхностью звеньев в виде петель, вычисленное как разность между n и n_1 .

Таким образом, комплексные адсорбционные, электрокинетические и вискозиметрические измерения открывают путь к определению важнейших параметров адсорбционных полимерных слоев — числа и длины адсорбированных единиц площади петель (N_p и \bar{i}), которые необходимы для теоретического вычисления энергии отталкивания V_R коллоидных частиц, покрытых полимерной оболочкой. Некоторые параметры макромолекулярных цепей ПЭО и ПВС на поверхности частиц иодида серебра и сульфида сурьмы, найденные описанным способом, приведены в табл. 3. Они были использованы нами для расчета полимерной составляющей V_R частиц и теоретической интерпретации стабилизации соответствующих золей добавками указанных полимеров^{57, 58, 84}.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lyklema, L. K. Koopal, Faraday Disc. Chem. Soc., № 59, 230 (1975).
2. J. Lyklema, Pure Appl. Chem., 46, 149 (1977).
3. С. С. Духин, Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1975.
4. С. С. Духин, В. И. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах, «Наукова думка», Киев, 1972.
5. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», Киев, 1972.
6. G. J. Fleer, L. K. Koopal, J. Lyklema, Koll. Z.-Z. Polymere, 250, 689 (1972).
7. B. H. Bijsterbosch, J. Lyklema, J. Colloid Sci., 20, 665 (1965).
8. G. A. Parks, P. L. de Bruyn, J. Phys. Chem., 66, 967 (1962).
9. А. А. Баран, Автореф. канд. дис. ИФХ АН УССР, Киев, 1965.
10. А. А. Панасевич, Г. М. Климова, Ю. И. Тарасевич, Коллоидн. ж., 38, 1188 (1976).
11. Г. М. Климова, А. А. Панасевич, Ю. И. Тарасевич, Укр. хим. ж., 44, 386 (1978).
12. L. K. Koopal, Interference of Polymer Adsorption from Electrical Double Layer Measurements, Dissertation, H. Veenman and B. V. Zonen, Wageningen, 1978.
13. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, т. 1, ИЛ, М., 1955, стр. 183, 190.
14. H. R. Kruyt, M. A. M. Klompe, Kolloid. Beih., 54, 484 (1943).
15. B. H. Bijsterbosch, J. Lyklema, J. Colloid Interf. Sci., 28, 506 (1968).
16. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, И. А. Усков, И. Н. Любченко, Коллоидн. ж., 36, 240 (1974).
17. Б. В. Еременко, А. А. Баран, Б. Э. Платонов, ДАН СССР, 223, 116 (1975).
18. B. V. Eremenko, B. E. Platonov, Proceed. Int. Conf. Colloid and Surface Sci., v. 1, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 363.

19. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, В. В. Лукачина, ДАН УССР, Б, 1975, № 5, 429.
20. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, З. А. Сергиенко, Коллоидн. ж., 38, 680 (1976).
21. B. Vincent, B. H. Bijsterbosch, J. Lyklema, J. Colloid Interf. Sci., 37, 171 (1971).
22. M. Tschapek, C. Wasoroski, Croat. Chem. Acta, 47, 577 (1975).
23. А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко, Коллоидн. ж., 38, 16 (1976).
24. И. И. Кочерга, А. А. Баран, Теор. и эксперим. химия, 12, 640 (1976).
25. А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, Коллоидн. ж., 39, 9 (1977).
26. D. E. Brooks, J. Colloid Interf. Sci., 43, 687 (1973).
27. K. Liu, J. E. Anderson, Macromolecules, 2, 235 (1969).
28. S. R. Erlander, J. Colloid Interf. Sci., 34, 53 (1970).
29. G. J. Fleer, Polymer Adsorption and Its Effect on Colloidal Stability, Dissertation, H. Veenman and N. V. Zonen, Wageningen, 1971.
30. J. N. de Wit, J. Lyklema, J. Electroanal. Chem., 41, 259 (1973).
31. Б. Э. Платонов, Канд. дис., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1975.
32. Г. М. Кабыш, Теор. и эксперим. химия, 9, 761 (1973).
33. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамченко, Коллоидн. ж., 37, 1083 (1975).
34. И. М. Соломенцева, А. А. Баран, Г. П. Киселев, О. Д. Куриленко, Там же, 45, 699 (1973).
35. P. J. Hillson, J. Photogr. Sci., 11, 225 (1963).
36. Б. В. Еременко, И. А. Усков, Ж. В. Черненко, в сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 60.
37. Th. F. Tadros, J. Lyklema, J. Electroanal. Chem., 17, 267 (1968).
38. J. Jednacák, V. Pravič, W. Haller, J. Colloid Interf. Sci., 49, 16 (1974).
39. J. W. Perrat, J. Chem. Phys., Faraday Trans., 69, 993 (1973).
40. H. J. L. Wright, R. J. Hunter, Austral. J. Chem., 26, 1183, 1191 (1973).
41. B. V. Kavanagh, A. M. Posner, J. P. Quirk, Faraday Disc. Chem. Soc., 59, 242 (1975).
42. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук, Коллоидн. ж., 40, 655 (1978).
43. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук, Укр. хим. ж., 44, 901 (1978).
44. М. П. Сидорова, И. Б. Дмитриева, Д. А. Фридрихсберг, Коллоидн. ж., 34, 640 (1972).
45. Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук, Там же, 41, 1141 (1979).
46. B. E. Platonov, A. A. Baran, T. A. Polischuk, Acta Universitatis Szegediensis, Acta physica et Chemica, 25, № 3—4, 201 (1979).
47. D. E. Brooks, G. V. F. Seaman, J. Colloid Interf. Sci., 43, 570 (1973).
48. D. E. Brooks, Там же, 43, 700 (1973).
49. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, И. Н. Любченко, Изв. вузов, химия и хим. технол., 18, 392 (1975).
50. А. А. Баран, Докт. дисс., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1977.
51. А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Н. М. Семенихин, Коллоидн. ж., 41, 835 (1979).
52. Б. В. Дерягин, Тр. Всесоюзн. конф. по коллоидной химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1952, стр. 26.
53. B. V. Derjaguin, Disc. Faraday Soc., 42, 109 (1966).
54. Н. В. Чураев, сб. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов, «Наука», М., 1974, стр. 81.
55. Д. А. Фридрихсберг, В. Я. Барковский, Коллоидн. ж., 26, 722 (1964).
56. Д. А. Фридрихсберг, Автореф. докт. дисс., ЛГУ, Л., 1967.
57. А. А. Баран, И. М. Соломенцева, И. И. Кочерга, Коллоидн. ж., 38, 25 (1976).
58. А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Там же, 39, 234 (1977).
59. Л. М. Дудкина, А. А. Баран, Теор. эксперим. хим., 15, 162 (1979).
60. Б. В. Дерягин, С. С. Духин, Коллоидн. ж., 31, 350 (1969).
61. А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко, Коллоидн. ж., 38, 425 (1976).
62. В. В. Манк, А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко, Там же, 36, 1096 (1974).
63. В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко, Укр. хим. ж., 40, 28 (1974).
64. С. С. Духин, в сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1978, стр. 33.
65. A. C. Langdon, H. C. Thomas, J. Phys. Chem., 75, 1821 (1971).
66. C. A. J. Hoeve, J. Chem. Phys., 44, 1505 (1966).
67. C. A. J. Hoeve, J. Polymer Sci., C., 30, 361 (1970).
68. F. Th. Hesselink, J. Phys. Chem., 73, 3488 (1969).
69. F. Th. Hesselink, Там же, 75, 65 (1971).
70. A. Frumkin, Z. Phys., 35, 792 (1926).
71. G. R. Joppien, Makromol. Chem., 175, 1931 (1974).

72. G. R. Joppien, Там же, 176, 1129 (1975).
73. B. J. Fontana, J. R. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480 (1961).
74. B. J. Fontana, Там же, 67, 2360 (1963).
75. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамченко, Коллоидн. ж., 37, 1083 (1975).
76. M. J. Garvey, Th. F. Tadros, B. Vincent, J. Colloid Interf. Sci., 55, 440 (1976).
77. А. Г. Савкин, И. М. Соломенцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко, Укр. хим. ж., 39, 1238 (1973).
78. С. С. Духин, сб. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», М., 1967, стр. 364.
79. С. С. Духин, Н. М. Семенихин, Л. М. Шапинская, ДАН СССР, 193, 385 (1971).
80. P. H. Wiersema, On the Theory of Electrophoresis, Thesis, Utrecht, 1964.
81. Н. М. Семенихин, Коллоидн. ж., 38, 74 (1976).
82. А. А. Баран, Н. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, Там же, 39, 9 (1977).
83. R. Bulas, Thesis, Polytechn. Institut, Brooklyn, 1963.
84. А. А. Баран, О. Д. Куриленко, И. М. Соломентсева, И. И. Кочерга, Proc. Int. Conf. on Colloid and Interface Science, IUPAC, v. 1, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 291.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев