

УДК 541.18.046

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДОРАСТВОРIMYMI POLIMERAMI

*Баран А. А.*

Рассмотрена стабилизация дисперсных систем добавками незаряженных и, частично, заряженных водорастворимых полимеров. Проанализированы влияние адсорбированных неионных полимеров на различные составляющие энергии взаимодействия коллоидных частиц, а также результаты прямых измерений сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами. Обсужден механизм стабилизации реальных дисперсий адсорбционными слоями незаряженных высокомолекулярных веществ.

Библиография — 141 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1100
II. Закономерности стабилизации дисперсных систем водорастворимыми полимерами	1101
III. Теоретические представления о стабилизации коллоидных растворов адсорбционными слоями неионных полимеров	1109
IV. Механизм стабилизации реальных дисперсий неионными полимерами	1117

### I. ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) являются эффективными стабилизаторами дисперсных систем, весьма малые добавки которых могут радикально увеличить седиментационную и агрегативную устойчивость коллоидных растворов. Это широко используется в различных отраслях современной технологии: для стабилизации эмульсий в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, при производстве лаков, красок, бумаги, фотографических эмульсий, в медицине и др.

Еще в начале XX столетия было изучено стабилизирующее (защитное) действие на гидрофобные золи золота, серебра, серы и других коллоидов добавок гидрофильных веществ — желатины, крахмала, альбумина, гемоглобина и т. п., которое характеризовали «золотым», «серебряным» и другими числами [1]. Начиная с 50-х годов, для стабилизации дисперсий все шире применяются синтетические полимеры, что привело к значительному увеличению числа публикаций в этой области за последние 15—20 лет. И хотя многие аспекты влияния добавок ВМС на устойчивость коллоидных растворов хорошо изучены, механизм стабилизирующего действия полимеров до конца не выяснен, а теоретические основы их подбора для этих целей находятся в начальной стадии разработки. Обусловлено это большой сложностью полимерсодержащих дисперсных систем и многообразием факторов, ответственных за их устойчивость.

Стабилизирующее действие полимеров в коллоидных системах непосредственно связано с их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы. В результате адсорбции макромолекул или их агрегатов [2] коренным образом изменяются свойства (в том числе и реологические [3]) границы раздела фаз и интенсивность взаимодействия поверхности с интерницепторной жидкостью. Это приводит к видоизменению прежних или появлению новых факторов стабилизации дисперсной системы; чаще всего проявляются оба эффекта. Для правильного понимания механизма действия ВМС на устойчивость коллоидных растворов необходимо располагать данными об адсорбции полимеров дисперсной фазой и параметрах, формирующихся на поверхности адсорбционных слоев, о влиянии адсорбции высокомолекулярных веществ на структуру двойно-

го электрического слоя и на условия гидратации частиц. Рассмотрение закономерностей адсорбции ВМС дисперсными частицами и структуры двойного электрического слоя выходит за рамки данного обзора; обсуждение этих вопросов можно найти, например в [4, 5]. Детальные сведения о влиянии адсорбции ВМС на двойной слой и об электроповерхностных методах определения параметров адсорбционных полимерных слоев приведены в работе [6].

В данном обзоре обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований, посвященных выяснению закономерностей и механизма стабилизации дисперсных систем добавками незаряженных и, частично, заряженных водорастворимых полимеров, и опубликованных в основном за последние 10 лет. В частности, рассмотрены способы измерения и теоретического расчета сил, определяющих взаимодействие полимерсодержащих частиц.

## II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Как отмечалось, влияние ВМС на устойчивость коллоидных растворов обусловлено особенностями их адсорбции частицами дисперсной фазы и структурой формирующихся при этом адсорбционных слоев. Однако в подавляющем большинстве работ (особенно более ранних) связь между адсорбцией полимера и ее влиянием на устойчивость не рассматривалась. Изучалась в основном зависимость стабилизирующего действия ВМС от природы и количества добавляемого реагента, его молекулярной массы, условий внесения, наличия в системе электролитов и от других факторов. Проанализируем коротко влияние указанных факторов на стабилизацию дисперсий высокомолекулярными веществами.

### 1. Природа стабилизатора

Стабилизаторами дисперсий служат высокомолекулярные соединения, которые, с одной стороны, адсорбируются частицами, а с другой — хорошо растворяются в дисперсионной среде. Часто это сополимеры, один компонент ( $A$ ) которых связывается с поверхностью за счет химических взаимодействий, водородных связей и т. п., а второй компонент ( $B$ ) обладает хорошим сродством к интермицеллярной жидкости. Например, по отношению к дисперсиям латексов хорошим стабилизирующем действием обладают сополимеры, в которых роль компонента  $A$  выполняет то же вещество, которое образует дисперсную фазу. Включение в состав  $A$  ионогенных групп, зараженных противоположно частицам, или сильнополярных функциональных групп существенно улучшает связь компонента  $A$  с поверхностью [7]. В качестве  $B$  выбирается полимер, хорошо растворимый в дисперсионной среде и обладающий слабым сродством к поверхности. Такими полимерами для водных сред являются, например, полиэтиленоксид, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и др., для алифатических углеводородов — полизобутилен, полилаурилметакрилат и т. п. [8].

В рассматриваемых системах компонент  $B$  формирует стерический энергетический барьер, необходимый для стабилизации, а вещество  $A$  обеспечивает связь с поверхностью. Для сополимеров важно соотношение молекулярных масс компонентов  $A$  и  $B$  ( $M_A$  и  $M_B$ ). В качестве приближения можно принять, что  $M_A \approx nM_B$ , где  $n$  — число полимерных цепей  $B$ , связанных со скелетом  $A$  [9]. Как правило,  $M_A$  лежит в пределах  $10^2$ — $10^5$ , а  $M_B$  — в пределах  $10^3$ — $10^4$  [8]. Чем выше энергия адсорбции элементарного звена, тем меньше значение  $M_A$ , необходимое для достижения хорошего стабилизирующего эффекта. Величина  $M_B$  должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить стерическое препятствие на расстояниях от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров от поверхности; она зависит от размеров и от химической природы частиц.

Первоначально в качестве стабилизаторов применялись сравнитель-

ТАБЛИЦА 1

**Водорастворимые полимеры, используемые для стабилизации дисперсных систем**

Полимер	Дисперсии частиц, заряженных	
	отрицательно	положительно
Неионные полимеры		
Полиэтиленоксид	Au [10—13], AgI [14, 15], Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [16]	AgI [14], Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [12]
Поливиниловый спирт	AgI [17, 18], AgBr [19], Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [20], м/в [21, 22]	—
Поливинилацетат	AgBr [19]	—
Желатина	AgI [23, 24], AgBr [19, 25], Au [1], SiO <sub>2</sub> [26]	AgBr [25, 27]
Метилцеллюлоза	AgI [28], AgBr [25], Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [28], латекс [29], сажа [30]	AgBr [25]
Полиакриламид негидролизованный	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [31], SiO <sub>2</sub> [32]; каолинит [32], MnO <sub>2</sub> [33]	CaF <sub>2</sub> [34]
Анионные полиэлектролиты		
Полиакриламид гидролизованный	AgBr [35], MnO <sub>2</sub> [33], SiO <sub>2</sub> [36], латексы [37]	—
Полистиролсульфонат натрия	Au [12], AgBr [35], латексы [39], монтмориллонит [38]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [12]
Полиакриловая кислота и ее соли	AgI [40], AgBr [35], SiO <sub>2</sub> [41], ZnS [43, 44], каолин [45]	AgI [40], Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [41]
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы	AgI [46], Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [46], монтмориллонит [47]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [48]
Катионные полиэлектролиты		
Полиэтиленимин	SiO <sub>2</sub> [37], латексы [49]	—
Полиамины	SiO <sub>2</sub> [37], латексы [37]	—
Сополимеры винилипирролидина с бутилметакрилатом	AgI [50], латексы [51]	—
Полидиметил(этил)аминометакрилат (метилакрилат)	латексы [39, 52]	—

но низкомолекулярные вещества — карбоновые кислоты, алкилбензолы и др., которые использовались для получения практически важных устойчивых суспензий сажи, оксидов титана, железа и других в органических растворителях [8]. В последнее время для стабилизации гидродисперсий более широкое распространение получили высокомолекулярные соединения, такие, например, как поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО), метилцеллюлоза (МЦ), негидролизованный и гидролизованный полиакриламид (ПАА и ПАА-Г), полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК) и ее соли, полиэтиленимины (ПЭИ), соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и поливинилпирролидона (ПВП) и сополимеры на их основе, желатина и многие другие. В табл. 1 приведены примеры использования водорастворимых полимеров для стабилизации ряда модельных и практически важных дисперсий.

Пока трудно сформулировать однозначные критерии, позволяющие определить, какие именно ВМС будут наиболее эффективными стабилизаторами той или иной коллоидной системы. Исходя из теоретических соображений (см. гл. III) и имеющихся опытных данных можно полагать, что хорошим стабилизирующим действием среди неионных полимеров будут обладать высокомолекулярные образцы, образующие на поверхности частиц достаточно толстый или достаточно плотный адсорбционный слой. В случае заряженных ВМС более эффективными будут одноименно заряженные полиэлектролиты с высокой плотностью заряда макроцепи. Влияние природы полимера на стабилизацию в значительной мере определяется структурой образующихся на поверхности адсорбционных слоев, которая зависит от разнотипных взаимодействий в

сложной полимерсодержащей системе: полимер — поверхность, полимер — растворитель, полимер — полимер и поверхность — растворитель [5, 9]. Стабилизирующее действие ВМС зависит не только от их степени полимеризации, типа и числа функциональных групп в макромолекуле, но и от характера распределения последних вдоль полимерной цепи. Сополимеры, как правило, являются более эффективными регуляторами устойчивости, чем гомополимеры [8].

## 2. Методы исследования

О стабилизирующем действии полимеров судят с помощью различных методов: по изменению порогов коагуляции золей под действием электролитов, найденных по результатам измерения оптической плотности или светорассеяния системы [11, 14—20, 24, 28, 33, 43, 48] или на основе прямых ультрамикроскопических определений числа частиц в единице объема [13, 50, 51]; по изменению скорости седиментации суспензий и объема осадков [31, 32, 34, 44, 52, 53—56] или по изменению реологических характеристик дисперсии [47]. Перспективными, но еще мало используемыми методами изучения степени агрегации частиц в дисперсных системах являются измерения диэлектрических параметров [57] и относительной электропроводности дисперсий [58], измерения светорассеяния под малыми (до 1°) углами [59] и лазерная допплеровская спектроскопия [49, 60]. Более подробный анализ методов изучения устойчивости дисперсных систем дан в [8, 53].

## 3. Доза стабилизатора

Процессы стабилизации и коагуляции дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно по мере возрастания содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Сказанное иллюстрируется изменением оптической плотности суспензий мanganита в зависимости от содержания в ней различных образцов поликариламида (рис. 1) [33] или зависимостью порогов коагуляции золя иодида серебра ионами натрия от концентрации добавленного полиэтиленоксида (см. рис. 2) [61]. Аналогичные изменения устойчивости наблюдались при добавлении к золям Au, AgBr, AgI и Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> поливинилового спирта [17—20], полиэтиленоксида [14—16], метилцеллюлозы [28], к полистирольному латексу — добавок полиэтиленоксидов [8] и ряда катионных полиэлектролитов [51, 52], к дисперсиям циксульфидного люминофора — полиметакриловой кислоты [43, 44] и т. д.

Ширина зон стабилизации и дестабилизации зависит от большого числа разнообразных по своей природе факторов: химического состава и молекулярной массы ( $M$ ) реагента, степени ионизации макромолекул полиэлектролита, концентрации твердой фазы, содержания в системе электролитов, продолжительности контакта макромолекул с частицами дисперской фазы, а также от метода оценки стабилизирующего действия ВМС. Последнее обусловлено тем, что подавляющее большинство методов, используемых для измерения устойчивости — это косвенные методы, чувствительные не только к степени агрегации частиц, но и к экспериментальным факторам, например, к длине волны в оптических измерениях, к форме частиц — в кондуктометрических и реологических методах, к плотности и способу упаковки частиц в осадках — в фильтрационных и т. п. Порог коагуляции золей электролитом — за исключением порогов быстрой коагуляции, найденных с помощью прямых ультрамикроскопических исследований кинетики коагуляции — также является условной величиной, зависящей от продолжительности наблюдения и от состава добавляемого электролита (пороги коагуляции различными электролитами могут характеризовать различную степень агрегации). При изучении стабилизации дисперсий полиэлектролитами следует учитывать влияние возможных химических взаимодействий много-

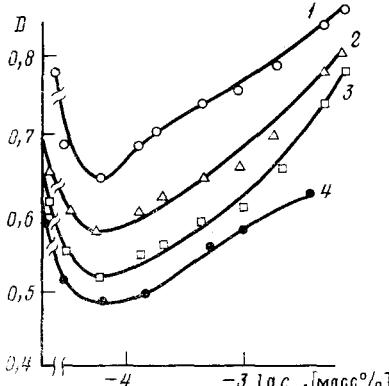


Рис. 1

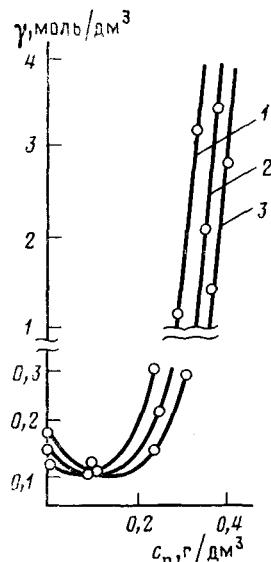


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) суспензии мanganита от концентрации ( $c_n$ ) в ней негидролизованного (1—3) и гидролизованного (4) ПЛА. Время от начала оседания дисперсии равно 10 (1), 20 (2) и 30 (3, 4) мин; концентрация дисперсной фазы  $c_{д.ф.} = 1 \text{ г}/\text{дм}^3$  [33]

Рис. 2. Зависимость коагулирующей концентрации ( $\gamma$ )  $\text{NaCl}$  для золя иодида серебра от содержания в нем ПЭО с  $M = 1,7 \cdot 10^4$  и при наличии в системе  $10^{-2}$  (1),  $10^{-3}$  (2) и  $10^{-4}$  (3) моль/ $\text{дм}^3$   $\text{KI}$ ,  $c_{д.ф.} = 0,42 \text{ г}/\text{дм}^3$  [61]

зарядных ионов с функциональными группами стабилизатора [46, 62], что приведет к изменению порогов коагуляции. По мнению автора [8], обнаруженная в работе [19] зона «псевдостабильности» перед областью флокуляции золей  $\text{AgBr}$  в присутствии ПВС и поливинилацетата — результат использования неудачной методики измерения степени агрегации.

Исследования влияния добавок иононных полимеров — ПЭО, ПВС и МЦ — на устойчивость гидрофобных золей золота, иодида серебра, сульфида сурьмы и латекса полистирола, мерой которого служили коагулирующие концентрации противоионов, свидетельствуют о значительной общности закономерностей стабилизации коллоидных растворов незаряженными ВМС [14—16, 18, 20, 28, 61, 63]: при достижении определенной концентрации ВМС дисперсия становится предельно устойчивой, не коагулирующей ни при каких реально достижимых содержаниях электролита в системе: резкий рост стабильности происходит в узком диапазоне изменения содержания полимера в растворе; пороги коагуляции противоионами различного заряда по мере роста концентрации полимера в коллоидном растворе постепенно нивелируются; между концентрацией твердой фазы в золе и минимальным количеством стабилизатора, необходимым для достижения заданной устойчивости, имеется линейная зависимость. Некоторые из этих закономерностей иллюстрирует рис. 3. Как показали результаты адсорбционных опытов, в области полимерных добавок, соответствующих скачкообразному росту устойчивости, введенное в систему ВМС целиком поглощается дисперсной фазой [17, 28, 63—65].

В указанных выше работах показано также, что небольшие добавки иононных полимеров приводят к снижению устойчивости золей по отношению к однозарядным противоионам, но не к многозарядным (см. рис. 3); стабилизация наступает лишь после довольно широкой зоны дестабилизации. По нашему мнению, появление последней обусловлено сенсибилизацией системы в результате взаимодействия однотипно ори-

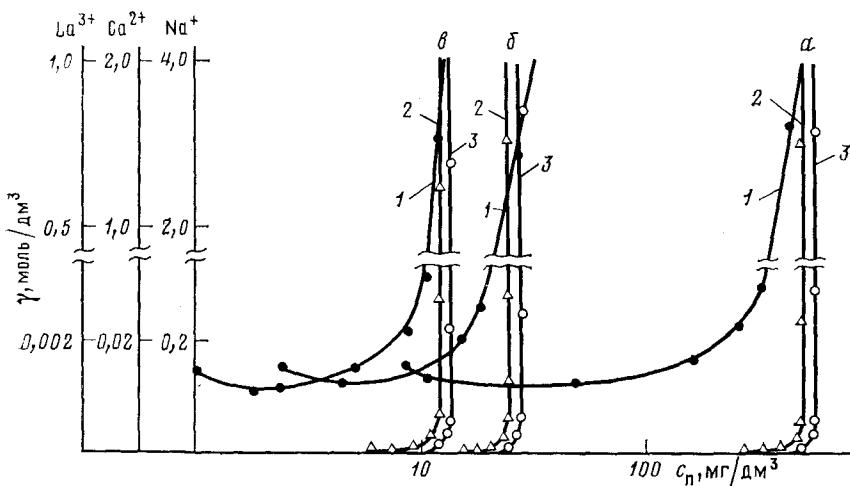


Рис. 3. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $\text{Na}^+$  (1),  $\text{Ca}^{2+}$  (2) и  $\text{La}^{3+}$  (3) для золя сульфида сурьмы от содержания в системе полиэтиленоксидов с ММ  $2,3 \cdot 10^5$  (а),  $1,3 \cdot 10^6$  (б) и  $2,6 \cdot 10^6$  (в) [16]

ентированных на противоположных стенках частиц дипольных звеньев макромолекулы. Такое взаимодействие, как показано теоретически [66], приводит к появлению в системе отрицательного расклинивающего давления, т. е. дополнительного притяжения между частицами. Ясно, что этот механизм может иметь место лишь при малых величинах адсорбции ВМС, когда полимер располагается на поверхности частиц мономолекулярным слоем и при малых значениях «критического зазора» между частицами при коагуляции золя однозарядными противоионами.

При добавлении ПЭО и ПВС к золю из положительных заряженных частиц  $\text{AgI}$  было обнаружено необычное явление — перезарядка частиц, проявляющаяся как в перемене знака электрокинетического потенциала [67], так и в появлении чувствительности защищенного золя по отношению к катионам [14], как это видно из данных рис. 4. Этот эффект был нами объяснен возникновением в ориентированном слое адсорбированных дипольных звеньев макромолекул значительных «адсорбционных скачков потенциала»  $\psi_a$ , которые, налагаясь на ионный потенциал двойного слоя  $\psi_i$  (при  $\psi_a > \psi_i$ ) могут изменить знак заряда поверхности частицы (см. также ниже).

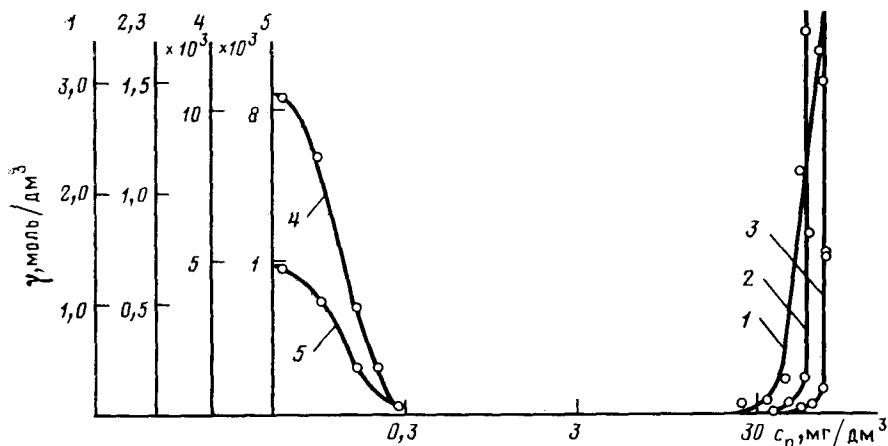


Рис. 4. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $\text{Na}^+$  (1),  $\text{Ca}^{2+}$  (2),  $\text{La}^{3+}$  (3),  $\text{NO}_3^-$  (4) и  $\text{SO}_4^{2-}$  (5) для положительно заряженного золя иодида серебра от содержания в нем ПЭО с  $M=2,6 \cdot 10^6$  [14]

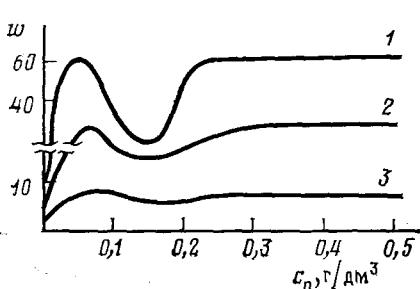


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента замедления коагуляции ( $w$ ) супензии цинксульфидного люминофора от количества введенной полиметакриловой кислоты при  $c_{\text{д. ф.}}$  равной 0,1 (1); 0,25 (2) и 2,0 (3) г/дм<sup>3</sup> [44]

Рис. 6. Зависимость коагулирующей концентрации противоионов для золя сульфида сурьмы от температуры при содержании в системе 9,6 мг/дм<sup>3</sup> ПЭО с ММ  $1,7 \cdot 10^4$  (1), 20,6 мг/дм<sup>3</sup> ПЭО с ММ  $1,1 \cdot 10^5$  (2), 7,2 мг/дм<sup>3</sup> ПЭО с ММ  $2,6 \cdot 10^6$  (3) и 14 мг/дм<sup>3</sup> ПЭО с ММ  $1,3 \cdot 10^6$  (4) [72]

Добавление полиэлектролитов к дисперсиям иногда приводит к более сложным, чем описано выше, зависимостям устойчивости от концентрации реагента. Например, в работах [43, 44] показано, что зависимости скорости седиментации и оптической плотности супензий цинксульфидного люминофора от количества прибавленной полиметакриловой кислоты обнаруживают ряд минимумов и максимумов (рис. 5); авторы объясняют это одновременным изменением электрохимического потенциала частиц и толщины адсорбционного слоя по мере увеличения адсорбции макромолекул стабилизатора.

#### 4. Влияние молекулярной массы

Как правило, стабилизирующее действие ВМС возрастает по мере увеличения  $M$ . Иначе говоря, резкое возрастание устойчивости достигается при тем меньшей концентрации в системе полимера, чем выше степень его полимеризации. Эта зависимость отчетливо прослеживается при добавлении ПЭО к золям золота [11—13], иодида серебра [14, 15], к полистирольному латексу [8, 63]; ПВС — к золям иодида серебра [17, 18], сульфида сурьмы [20], эмульсии м/в (масло в воде) [21]; КМЦ и МЦ — к коллоидным растворам AgI и Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [28, 46], ПАА — к супензиям каолинита [8] и т. д.

В работах [11, 14] показано, что низкомолекулярные образцы полиэтиленгликоля ( $M < 2 \cdot 10^3$ ) не изменяют порогов коагуляции золей золота и иодида серебра электролитом. В то же время обнаружено, что зависимости стабилизирующего и флокулирующего действия ПЭО на супензии карбоната кальция [68] или действия ПАА на дисперсии фосфата кальция [69] от молекулярной массы ВМС проходят через максимум. При введении в гидрофобные золи неионных полимеров по методу «двойной добавки» (реагент вводится в половину объема дисперсии, и через некоторое время этот раствор сливается со второй порцией исходного коллоидного раствора [12, 13, 17]) оптимальная доза флокулянта и стабилизатора мало зависит от его  $M$ , что объясняется слабой зависимостью равновесной толщины адсорбционного слоя гибкоцепных полимеров от их степени полимеризации. По нашему мнению [53], неодинаковая зависимость флокулирующего и стабилизирующего действия полимеров от  $M$  определяется рядом факторов: степенью приближения к равновесию адсорбции ВМС, зависимостью толщины адсорбционного полимерного слоя и характера распределения в нем звеньев макромолекулы от степени полимеризации, а также механизмом процессов стабилизации или флокуляции.

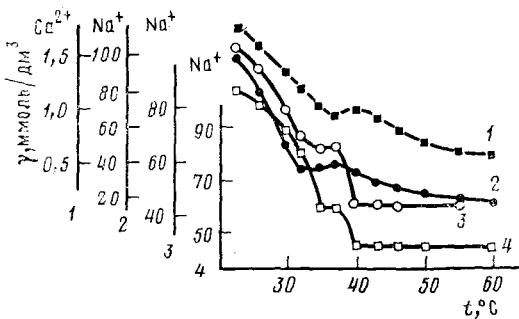


Рис. 6

## 5. Влияние концентрации твердой фазы

В большинстве случаев обнаружено, что чем выше содержание в системе твердой фазы, тем при большей концентрации ВМС достигается тот же эффект стабилизации. Для разбавленных золей между концентрацией дисперсной фазы и минимальным количеством полимера, необходимым для достижения заданной устойчивости (т. е. примерно одинаковых значений порогов коагуляции электролитом) существует линейная зависимость [14—16, 18, 20, 28, 62]. Подобная зависимость для случая коагуляции золей  $\text{AgI}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , содержащих добавки полиэтиленоксидов, пропорциональные концентрации твердой фазы, иллюстрируется данными табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

**Зависимость порогов коагуляции золей  $\text{AgI}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  хлоридом натрия ( $\gamma_{\text{NaCl}}$ ) от содержания твердой фазы в присутствии добавок полиэтиленоксида [16]**

$c_{\text{д. ф.}}, \text{г}/\text{дм}^3$	$c_{\text{ПЭО}}, \text{мг}/\text{дм}^3$ ( $\text{ММ} = 1,7 \cdot 10^4$ )	$\gamma_{\text{NaCl}}, \text{ммоль}/\text{дм}^3$	$c_{\text{ПЭО}}, \text{мг}/\text{дм}^3$ ( $\text{ММ} = 1,3 \cdot 10^4$ )	$\gamma_{\text{NaCl}}, \text{ммоль}/\text{дм}^3$
Золь $\text{AgI}$				
0,5	3,2	140	1,7	240
1,0	6,4	145	3,4	250
2,0	9,6	140	5,1	250
Золь $\text{Sb}_2\text{S}_3$				
0,2	12,8	60	1,7	350
0,4	25,6	65	3,4	325
0,6	36,4	65	5,1	340

Указанная зависимость косвенно свидетельствует о полной адсорбции полимера в изученной области концентраций и показывает, что для достижения данной степени стабилизации требуется одинаковая степень покрытия поверхности частиц высокомолекулярным веществом. В рамках этих представлений обнаруженный в работе [61] рост устойчивости золей  $\text{AgI}$ , содержащих одни и те же добавки ПЭО, по мере их старения можно объяснить уменьшением адсорбирующей поверхности и ростом при этом количества ВМС, приходящегося на единицу площади.

## 6. Влияние размера частиц

В литературе имеется мало данных о влиянии данного фактора на условия стабилизации дисперсий полимерами. Показано [56], что характер влияния одних и тех же добавок ПЭО на скорость седиментации суспензий кремнезема — при постоянной  $c_{\text{д. ф.}}$  — зависит от разера содержащихся в них частиц: для наиболее крупных фракций с ростом концентрации ВМС обнаружена постепенная стабилизация систем, тогда как для мелких перед областью стабилизации зафиксирована флокуляция. В работе [70] обнаружено, что флокулирующая (и стабилизирующая) концентрация полиэлектролитов для суспензий кремнезема из мелких частиц (диаметр  $< 40 \text{ нм}$ ) пропорциональна удельной поверхности частиц, т. е. обратно пропорциональна их диаметру, тогда как для крупных частиц она изменяется пропорционально квадрату диаметра частиц. Таким образом, влияние размера частиц на стабилизацию связано с изменением адсорбционной поверхности дисперсной фазы. Однако здесь необходимо иметь в виду и возможное влияние изменения толщины адсорбционных полимерных слоев — при данной величине удельной адсорбции — с ростом радиуса кривизны частиц [71].

## 7. Влияние температуры

В работах [72, 73] показано, что с ростом температуры критические концентрации противоионов для золей  $\text{Au}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , содержащие небольшие добавки ПЭО, ПВС, КМЦ и желатины, существенно сни-

жаются; в то же время в интервале 32—40° на кривых  $\gamma(T)$  появляются скачкообразные изменения (рис. 6). Для этих же золей без полимерной добавки аномальные изменения стабильности с ростом температуры не выявлены [74]. Поэтому отмеченные особенности влияния температуры на устойчивость в первом случае естественно связать с изменением природы поверхности частиц вследствие адсорбции на них гидрофильных веществ. Общее снижение  $\gamma$  с ростом температуры обусловлено постепенной дегидратацией частиц и утоньшением окружающей частицы лиофильной сферы.

Необходимо отметить, что в такой сложной системе как гидрофобный золь — раствор полимера — раствор электролита увеличение температуры приводит не только к разрушению граничных сольватных слоев, но и к изменению адсорбционного равновесия твердая фаза — раствор ВМС, конформации адсорбированных макромолекул, к перестройке структуры воды в поверхностных гидратных слоях. Исходя из общетеоретических соображений и полученных в [72, 73] опытных данных можно полагать, что ни один из перечисленных факторов, кроме последнего, не может претерпевать скачкообразных изменений в узком интервале температур. На это указывают и многочисленные данные об аномальных изменениях многих свойств адсорбированной воды именно в указанной выше области температур [75].

### 8. Влияние степени покрытия поверхности

Проведенные на одних и тех же объектах измерения адсорбции и устойчивости позволили выявить зависимость стабилизирующего действия ВМС от количества полимера, адсорбированного единицей поверхности. В работах [15, 17, 18, 20, 28, 56, 63] показано, что для каждого полимера существует определенная «критическая» величина адсорбции

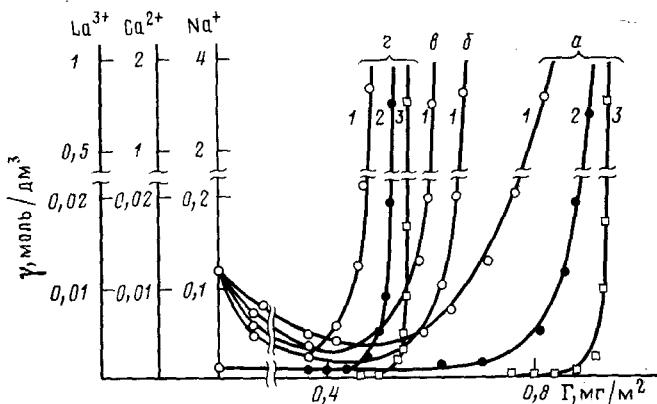


Рис. 7. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $\text{Na}^+$  (1),  $\text{Ca}^{2+}$  (2) и  $\text{La}^{3+}$  (3) для золя  $\text{AgI}$  от величины адсорбции ПВС;  $a: M=2,2 \cdot 10^4$ ; 12% ацетатных групп,  $b: M=4,1 \cdot 10^4$ ; 2% ац. гр.,  $c: M=5,9 \cdot 10^4$ ; 12% ац. гр.,  $g: M=6,5 \cdot 10^4$ , 18% ац. гр. [18]

( $\Gamma_{\text{кр}}$ ), достижение или превышение которой обуславливает скачкообразный рост устойчивости золя (рис. 7); обычно эта величина колеблется в пределах 0,4—1,0 мг/м<sup>2</sup>. Значение  $\Gamma_{\text{кр}}$  зависит от природы и молекулярной массы полимера, заряда макромолекул полиэлектролита, а в конечном счете, от структуры адсорбционного полимерного слоя на данной поверхности (см. ниже). Например, в работе [15] показано, что увеличение молекулярной массы ПЭО от  $2,3 \cdot 10^5$  до  $2,6 \cdot 10^6$  приводит к уменьшению  $\Gamma_{\text{кр}}$  для частиц золя иодида серебра от 1,0 до 0,5 мг/м<sup>2</sup>. Рост доли неомыленных ацетатных групп в молекуле поливинилового спирта от 2 до 18% обуславливает снижение степени покрытия поверхности частиц  $\text{AgI}$ , отвечающей резкому росту устойчивости золя, от  $\approx 0,8$  до 0,4 мг/м<sup>2</sup> (см. рис. 7).

Однако сопоставление результатов адсорбционных и коагуляционных измерений требует осторожности. Связано это с тем, что измерения адсорбции ВМС осуществляются на коллоидных осадках (коагулятах золей), а устойчивости — на «живых» дисперсиях. Можно ожидать, что в коагулятах для адсорбции макромолекул доступна меньшая поверхность, чем в золях и суспензиях из-за возможной агрегации частиц при коагуляции. По данным [76], в суспензиях и осадках иодида серебра ~35% поверхности частиц недоступно для адсорбции ПВС. В результате агрегации частиц в присутствии полимера (частичной флокуляции) удельная адсорбция ВМС при данной равновесной концентрации становится функцией содержания в дисперсии твердой фазы, как это было показано для случая адсорбции поливинилового спирта в суспензиях монтмориллонита [77], иодида серебра [76] и других систем [78]. Это, в свою очередь, отражается на устойчивости золя.

В ряде работ было обнаружено, что добавки электролитов приводят к уменьшению адсорбции неионных полимеров дисперсными частицами [64, 65] и к увеличению адсорбции полиэлектролитов [79, 80]. Этот усложняющий эффект должен быть также принят во внимание при построении зависимостей устойчивости от адсорбции ВМС на основании определения концентраций электролитов в точке коагуляции.

### **III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТАБИЛИЗАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ АДСОРБИОННЫМИ СЛОЯМИ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Согласно современным представлениям, устойчивость дисперсных систем определяется балансом сил притяжения и отталкивания между частицами. В случае ионостабилизованных дисперсий ими являются силы ван-дер-ваальсового притяжения и отталкивания двойных электрических слоев [1, 4]. Адсорбция водорастворимых полимеров заряженными частицами приводит к изменению указанных сил вследствие изменения при этом эффективной константы Гамакера и структуры двойных электрических слоев частиц. Кроме того, адсорбция вызывает появление дополнительных сил отталкивания за счет взаимодействия адсорбированных макромолекул и появления (или усиления роли) сольватационного фактора устойчивости — так называемой структурной составляющей расклинивающего давления [81]. В реальных дисперсных системах указанные факторы проявляются одновременно, т. е. устойчивость определяется совместным действием нескольких из них. Отсюда видна сложность теоретической интерпретации механизма стабилизации дисперсий высокомолекулярными веществами и отыскания научно обоснованных критериев применения того или иного ВМС для этой цели.

При рассмотрении вклада указанных составляющих в суммарную энергию взаимодействия полимерсодержащих частиц ( $\Delta F$ ) необходимо иметь в виду, что влияние адсорбции ВМС на  $\Delta F$  определяется не только величиной адсорбции полимера, но и структурой формирующихся на поверхности частиц адсорбционных слоев — их толщиной, характером распределения плотности звеньев по нормали к поверхности  $\rho(x)$ , числом и длиной связанных с единицей площади «хвостов» и «петель». Определение этих характеристик требует применения специальных методов исследования [5, 6, 8, 17, 63], а некоторые из них — например, характер функции  $\rho(x)$  — могут быть оценены лишь теоретически [17, 82, 83].

Здесь нет возможности остановиться на современных представлениях об адсорбции ВМС на твердой поверхности и о структуре адсорбционных полимерных слоев; эти вопросы обсуждены в работах [2, 5, 6, 8, 17, 82, 83]. Кратко отметим лишь основные моменты, необходимые для понимания рассматриваемой проблемы.

Структура полимерной оболочки на твердой поверхности зависит от многих факторов — от количества адсорбированного вещества и его молекулярной массы, энергии адсорбции элементарного звена, качества растворителя, гибкости полимерной цепи, а для полиэлектролитов — и

от плотности электрических зарядов на ней. Обсуждались и обосновывались различные модели адсорбционного слоя ВМС: в виде тонкого слоя с большим числом контактов макромолекулы с поверхностью [84] — она реализуется при сильном сродстве полимера к поверхности, при наличии хемосорбционных взаимодействий ВМС с адсорбентом; в виде недеформированного полимерного клубка (при относительно слабом взаимодействии жесткой макромолекулы с поверхностью) [28, 85]; в виде надмолекулярных образований, переходящих на поверхность из концентрированных растворов ВМС [2, 5]; в виде равно- или разновеликих петель и хвостов [6, 15, 17, 18, 63—65, 76] и (для полиэлектролитов) в виде эллипсоидов вращения с различной степенью деформации [79, 80].

В настоящее время теоретической интерпретации лучше всего поддается стабилизация гидрофобных дисперсий добавками неионных гибкоцепных водорастворимых полимеров. Адсорбционный слой в этом случае чаще всего описывают моделью Буласа — Хуве — Хесселинка [82, 86], согласно которой полимерная оболочка на поверхности состоит из более плотного первого слоя (с относительно большим числом контактов макромолекулы с поверхностью) и рыхлого слоя из обращенных в сторону жидкости исодинаковых хвостов и петель, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной зависимостью [17, 82]. Плотность звеньев на границе первого и второго слоев изменяется скачкообразно [86]. В зависимости от условий предполагается линейная, степенная или, чаще всего, экспоненциальная зависимость  $\rho(x)$  в периферийской части адсорбционного слоя.

Рассмотрим влияние адсорбции полимеров на различные составляющие энергии взаимодействия дисперсных частиц.

### 1. Ван-дер-ваальсовое притяжение

Наличие вокруг части слоя поверхностно-активного вещества или полимера может уменьшить энергию притяжения  $\Delta F_A$  между ними как по стерическим соображениям (из-за увеличения минимального расстояния, на которое могут сблизиться частицы), так и потому, что адсорбционные слои изменяют величину эффективной константы Гамакера  $A$ . В выражениях, описывающих зависимость  $\Delta F_A$  от  $A$  (см., например, [4, 88]), энергия притяжения является функцией не только констант взаимодействия дисперсной фазы  $A_1$ , дисперсионной среды  $A_2$  и фазы со средой  $A_{12}$ , но и константы Гамакера адсорбционного слоя  $A_3$ .

Влияние параметров адсорбционных слоев полимеров на молекулярное притяжение дисперсных частиц теоретически рассмотрено в работе [89], где получено для незапаздывающих лондоновских сил в микроскопическом приближении следующее выражение для  $\Delta F_A$ :

$$\Delta F_A = -\frac{1}{12} \left[ (A_2^{1/2} - A_3^{1/2}) \frac{a+h}{a-2h} + (A_3^{1/2} - A_1^{1/2}) \frac{a}{d} + 4(A_2^{1/2} - A_3^{1/2})(A_3^{1/2} - A_1^{1/2}) \frac{a+h}{(d-h)(2+h/a)} \right] \quad (1)$$

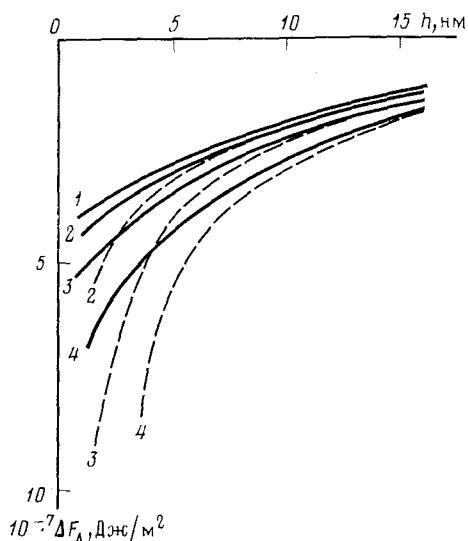
Здесь  $a$  — радиус частиц,  $d$  — расстояние между ними,  $h$  — толщина адсорбционного слоя ВМС.

Автор работы [90] вывел соответствующие уравнения для запаздывающих лондоновских сил, а также рассмотрел случаи взаимодействия между пластинами и пластинами со сферой, содержащими гомогенный адсорбционный слой на поверхности. Некоторые из полученных им результатов показаны на рис. 8. Авторы [81, 92] получили аналитическое выражение для расчета сил Лондона — ван-дер-Ваальса для трехслойных пленок в воздухе и воде, исходя из макроскопической теории взаимодействия конденсированных тел Лифшица.

Полученные сложные выражения для расчета  $\Delta F_A$  при определенных условиях могут быть упрощены. Например, для эмульсии типа вода/мас-

ло, стабилизированных углеводородами, можно полагать, что  $A_2 \approx A_3$ , так как силы молекулярного взаимодействия углеводородных цепей друг с другом и с масляной средой близки [88]. В общем случае, адсорбция полимеров может как уменьшать, так и увеличивать протяжение между частицами. Ее влияние определяется результатом сочетания констант Гамакера: когда плотная частица ( $A_1 > A_2$ ) «одета» в легкий адсорбционный слой ( $A_3 < A_2$ ), эффективная константа Гамакера для системы частица + адсорбционный слой уменьшается. И, наоборот, тяжелая оболочка с низкой плотностью увеличивает притяжение. Однако, как показано в работе [89], изменение  $A$  за счет появления адсорбционных слоев полимера никогда не превращает притяжение в отталкивание.

Рис. 8. Теоретические зависимости влияния адсорбированного гомополимера на ван-дер-ваальсовое притяжение двух плоскопараллельных пластин в предположении экспоненциального (сплошные линии) или равномерного (пунктир) распределения плотности звеньев в адсорбционном слое. Средняя объемная доля звеньев в слое равна: 0 (1), 0,03 (2), 0,1 (3) и 0,2 (4). Константа Гамакера для частиц равна  $20 kT$ , для полимера  $17,5 kT$ , для растворителя  $10 kT$ ; толщина слоя 10 нм [90]



Влияние величины константы Гамакера адсорбционного слоя  $A_3$  на силу притяжения частиц рассмотрено в [93]. Показано, что для условия  $A_1 > A_2$  график зависимости  $\Delta F_A$  от  $A_3$  проходит через минимум. При обсуждении влияния адсорбции водорастворимых полимеров на  $A$  необходимо принять во внимание, что адсорбционный слой содержит полимерные звенья плюс молекулы воды. Согласно [55, 88], при условии сильной гидратации полимера можно полагать, что  $A_2 \approx A_3$ , т. е. что молекулярное притяжение частиц с адсорбционным слоем такое же, как притяжение в чистой дисперсионной среде. В этом случае выражение для энергии притяжения принимает вид:

$$\Delta F_A = -\frac{1}{12} (A_2^{1/2} - A_1^{1/2})^2 \frac{a}{d} \quad (2)$$

Характер распределения плотности звеньев в адсорбционном слое существенно влияет на зависимость  $\Delta F_A(A)$ , в первую очередь, на малых межчастичных расстояниях [90, 93].

Новые возможности для более точного вычисления влияния адсорбции ВМС на молекулярное притяжение частиц открывает макроскопическая теория Лифшица. Не излагая здесь этой теории (см., например, [94]), отметим, что результаты расчета  $\Delta F_A$  по Лифшицу — особенно для водных сред — могут сильно отличаться от таковых по теории Лондона [8, 95]. Это обусловлено тем, что высокая полярность воды приводит к более значительному вкладу в  $A$  поляризационных взаимодействий при инфракрасных и микроволновых частотах, чем при ультрафиолетовых (по Гамакеру, при расчетах  $A$  используются частоты дисперсии только в УФ-области). Кроме того, учет низкочастотных компонент дисперсионных сил в макроскопической теории обуславливает зависимость

$A$  от температуры [91, 92] и наличия в системе солей. Все это должно быть рассмотрено при обсуждении влияния адсорбции ВМС на молекуларное притяжение частиц.

## 2. Отталкивание двойных электрических слоев

Адсорбция макромолекул неионного полимера может привести к изменению параметров двойного электрического слоя, что, в свою очередь, отражается на вкладе электрической компоненты  $\Delta F_r$  в энергию взаимодействия частиц. Эти изменения сводятся в основном к следующему.

а) Накопление в слое Штерна полимерных звеньев может привести к изменению плотности электрических зарядов на поверхности — либо за счет изменения диэлектрической проницаемости и соответственно емкости двойного слоя, либо из-за возникновения «адсорбционных скачков потенциала» в ориентированном слое дипольных звеньев на поверхности  $\psi_a$ . Возникновение  $\psi_a$ , одноименного по знаку с ионным скачком потенциала  $\psi_i$ , при условии постоянства межфазного скачка потенциала ( $\psi_0 = \psi_i + \psi_a$ ) неизбежно вызовет уменьшение  $\psi_i$  (при  $\psi_a < \psi_i$ ) или даже изменение его знака (при  $\psi_a > \psi_i$ ), что проявляется на опыте как перезарядка частиц в присутствии добавок неионного полимера [14, 63, 67].

б) Адсорбированные макромолекулы могут вытеснить из слоя Штерна часть специфически адсорбированных противоионов, что вызывает увеличение  $\psi_i$ -потенциала и соответственно устойчивости коллоидного раствора. Этим объясняется, например, первоначальный рост электрохимического потенциала частиц AgI в присутствии небольших добавок полиэтиленоксида [67] или полиэтиленгликоля [96].

в) Формирование на поверхности достаточно плотного адсорбционного полимерного слоя с высокой плотностью звеньев, в котором вода теряет свою растворяющую способность, приведет к увеличению толщины слоя Штерна и раздвижению двойного слоя, что опять-таки обуславливает рост  $\psi_i$ - и  $\xi$ -потенциалов [97], т. е. стабилизацию дисперсии. Эти представления привлекались для объяснения роста устойчивости гидрофобных золей в результате адсорбции дифильных молекул органических веществ [98, 99], и могут быть использованы и при интерпретации разнообразных изменений стабильности дисперсных систем в присутствии полимерных добавок [8, 44].

г) Образование на поверхности достаточно толстых гидродинамически непроницаемых слоев неионных полимеров обуславливает смещение плоскости скольжения в глубь жидкой фазы, что приводит к снижению величины  $\xi$ -потенциала и к уменьшению вклада электрических сил в отталкивание полимерсодержащих частиц. Эти представления были положены в основу расчета эффективной толщины адсорбционных слоев неионных ВМС (подробнее см. [6, 9, 17]).

Добавление к коллоидному раствору противоположно заряженных полиэлектролитов приводит обычно к существенному снижению  $\xi$ -потенциала и перезарядке частиц [48, 50—52], что сопровождается астабилизацией (флокуляцией) системы. Как правило, минимум устойчивости и изоэлектрическая точка частиц дисперсии не совпадают [48, 50—53, 100]. Адсорбция полиэлектролитов, заряженных одноименно с частицами, обуславливает во многих случаях рост электрохимического потенциала и устойчивости дисперсии [44, 46, 62, 63].

## 3. Взаимодействие адсорбированных макромолекул

Адсорбированные макромолекулы почти никогда не лежат на поверхности плоско: часть макроцепей в виде петель и хвостов погружена в окружающую жидкость. При взаимном проникновении двух таких адсорбционных слоев возникают силы отталкивания двух типов [8, 101]: 1) вследствие уменьшения числа возможных конформаций полимерной цепи, что приводит к потере (уменьшению) конфигурационной энтропии, а следовательно, к росту свободной энергии системы и 2) за счет изменения взаимодействия полимер — растворитель в зоне перекрытия и появления при этом локального осмотического давления.

При детальном рассмотрении можно выделить два предельных случая «энтропийного отталкивания» [8, 101]. Первый — это когда вследствие уменьшения энтропии системы при взаимодействии адсорбированных макромолекул происходит десорбция последних. Это увеличивает межфазную свободную энергию, т. е. приводит к отталкиванию частиц. Эта модель теоретически рассматривалась в [102, 103] применительно к коротким слабоадсорбирующими стержнеподобным молекулам, которые за элементарный акт столкновения частиц успеют десорбироваться. Она объясняет, например, стабилизацию дисперсий черной сажи в углеводородах алкилбензолами [104], экстремальную зависимость стабилизирующего действия от степени покрытия поверхности полимером [103] и др. Для медленно или вовсе недесорбирующихся высокомолекулярных полимеров (т. е. когда одновременный разрыв большого числа контактов с поверхностью маловероятен) более приемлем другой механизм, в котором предполагается, что в ходе столкновений частиц адсорбционное равновесие полимер — частица не изменяется, а рост свободной энергии системы обусловлен уменьшением энтропии системы при перераспределении или сжатии адсорбированных сегментов в зоне перекрытия.

Для этой модели постоянной адсорбции, в свою очередь, различают два предельных случая: взаимное проникновение адсорбционных слоев без сжатия адсорбированных полимерных цепей (эффект «смешения») и сжатие адсорбционных слоев без их взаимного перекрытия (эффект «ограничения объема»). Конечно, оба эти случая идеализированные, и всегда имеются затруднения при выборе модели взаимодействия при количественных расчетах, поскольку оба отмеченных вклада в реальных системах разделить невозможно. Можно лишь, исходя из общих соображений, полагать, что в случае высокой концентрации звеньев на поверхности, при адсорбции не слишком высокомолекулярных веществ и при значительном сближении взаимодействующих поверхностей будет доминировать эффект «ограничения объема», а при низких степенях покрытия поверхности, адсорбции низкомолекулярных полимеров и на значительных межчастичных расстояниях — эффект «смешения» [8, 15]. Трудности возникают и при выборе модели адсорбционного слоя в виде хвостов или петель. Распределение плотности звеньев в петле и в хвосте, определяющее взаимодействие макромолекул, изменяется с удалением по-разному [105—107]. Теоретически показано, что в случае длинноцепного гомополимера можно пренебречь концентрацией хвостов по сравнению с концентрацией петель [82], однако для не слишком длинной макромолекулы энергетически выгоднее адсорбция в виде хвостов.

Известен ряд попыток количественного расчета энергии отталкивания гипотетических частиц (пластин), содержащих полимерное покрытие, обусловленное эффектом «ограничения объема»  $\Delta F_{vR}$  и эффектом «смешения»  $\Delta F_m$ . Автор работы [102] рассчитал  $\Delta F_{vR}$  для коротких жестких стержнеподобных молекул исходя из предположения, что увеличение свободной энергии системы определяется уменьшением конформационной энтропии  $S$  при приближении второй поверхности:  $S = -k \ln N$  (где  $N$  принимается пропорциональным площади, занятой свободными концами стержней). Авторы [108] распространяли модель Маккора для случая взаимодействия сферы со сферой, рассмотрев одновременно боковое взаимодействие адсорбированных цепей. С учетом той же концентрации в работе [109] теоретически предсказано увеличение энтропийного отталкивания с ростом длины макромолекулярной цепи, невозможность стабилизации слишком мелких частиц макромолекулами определенной длины и др. Здесь не рассмотрены ранние попытки вычисления  $\Delta F_{vR}$ , так как они основаны, как это показано в [106], на неправильно выбранном распределении плотности адсорбированных звеньев в функции расстояния от поверхности; кроме того, они достаточно подробно изложены в обзоре [8].

Эффект «смешения» или осмотический эффект впервые рассмотрен автором работы [110]. При выводе выражения для расчета вклада  $\Delta F_m$ , возникающего при сближении двух сферических полимерсодержащих

частиц, он предположил, что: 1) концентрация звеньев в адсорбционном слое всюду одинакова; 2) концентрация звеньев в области перекрывания равна сумме их концентраций в обоих взаимодействующих адсорбционных слоях и 3) для расчетов  $\Delta F_m$  применима теория разбавленных растворов Флори — Кригбаума. В этой теории свободная энергия смешения полимерных звеньев и молекул растворителя в малом элементе объема выражается как [111]:

$$\delta(\Delta F_m) = kT(\delta n_1 \ln \Phi_1 + \chi \delta n_1 \Phi_2) \quad (3)$$

где  $\delta n_1$  — число молекул растворителя в элементе объема  $\delta V$ ,  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — объемные доли растворителя и полимера соответственно,  $\chi$  — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса. Изменение свободной энергии смешения в объеме  $V$  вычисляется как сумма изменений во всех элементах объема. Таким путем в [110] получено выражение для расчета энергии отталкивания между двумя частицами с адсорбционным слоем ионного полимера:

$$\Delta F_M = \frac{4\pi k T c^2}{3V_1 \rho^2} (\Psi - \chi) \left( h - \frac{d}{2} \right)^2 \left( 3a + 2h + \frac{d}{2} \right) \quad (4)$$

где  $c$  — концентрация полимерных звеньев в единице объема адсорбционного слоя,  $\rho$  — плотность адсорбированного вещества,  $h$  — толщина слоя,  $V_1$  — парциальный молярный объем растворителя,  $\Psi$  — энтропийный параметр взаимодействия.

Для малых перекрытий предположение 2) вполне вероятно, но для больших оно мало приемлемо. Мало обоснованным в этой теории является и первое допущение, как это следует из работы [106].

Достоинством теории Мейера [109] является использование в выражении для расчета  $\Delta F_m$  известного параметра Флори  $\chi$  в явном виде, что позволяет учесть вклад в отталкивание природы растворителя. В то же время использованное этим автором выражение для  $\rho(x)$ , по-видимому, ошибочно [8, 106].

Последние достижения в этом направлении связаны с разработкой статистических методов вычисления числа конформаций адсорбированных макромолекул в работах Хесселинка [82, 106] и других авторов [112, 113]. Хесселинк [106] дал выражение для вычисления потери числа конформаций одиночной петли и одиночного хвоста при приближении второй поверхности при условии экспоненциального распределения плотности звеньев по нормали к поверхности. На их основе Хесселинк, Фрай и Овербек [114] вывели зависимости, пригодные для вычисления увеличения свободной энергии системы в результате ограничения объема адсорбированных полимерных цепей и их смешения (в расчете на единицу площади поверхности):

$$\Delta F_{VR} = 2v k T V(\bar{l}, d) \quad (5)$$

$$\Delta F_m = 2(2\pi/9)^{1/2} (\alpha^2 - 1) k T v^2 \langle r^2 \rangle M(\bar{l}, d) \quad (6)$$

В этих выражениях члены  $V(\bar{l}, d)$  и  $M(\bar{l}, d)$  описывают увеличение свободной энергии в зависимости от расстояния между поверхностями  $d$  для средней петли; они зависят от способа связывания макромолекулы с поверхностью и от среднего числа звеньев в петле  $\bar{l}$ ,  $v$  — число петель (хвостов) на единице площади,  $\alpha$  — коэффициент набухания,  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи.

Соотношения для вычисления значений  $V(\bar{l}, d)$  и  $M(\bar{l}, d)$  приведены в работе [114]. При этом рассмотрены различные случаи связывания макромолекул с поверхностью — адсорбция в виде равновеликих хвостов и петель, в виде макромолекулы с экспоненциальным распределением хвостов и петель по размерам или в виде гомополимера, все сегменты которого имеют равные шансы связываться с поверхностью.

Для часто используемой на практике упрощенной модели адсорбции полимера в виде одинаковых петель и условия  $d/(l^2)^{1/2} \geq 1$  значения

$V(i, d)$  и  $M(i, d)$  можно с ошибкой до 2% вычислить по соотношениям [114]:

$$V(i, d) = -2(1 - 12d^2/iL^2) \exp(-6d^2/iL^2) \quad (7)$$

$$M(i, d) = (3\pi)^{1/2} \{6d^2/iL^2 - 1\} \exp(-3d^2/iL^2) \quad (8)$$

где  $i$  — число звеньев в петле.

Хотя теория Хесселинка — Фрая — Овербека (ХФО) дает разумные значения для  $\Delta F_{vr}$  и  $\Delta F_m$  и может, как будет ниже показано, предсказать многие опытные закономерности, она имеет ряд слабых мест. Поскольку в ней используется экспоненциальное распределение  $\rho(x)$ , то она допускает существование эффекта «ограничения объема» на любых межчастичных расстояниях, что, конечно, неверно. Не вполне оправданым в теории ХФО является и предположение об идентичности значений  $\alpha$  для макромолекул в объеме и в адсорбционном слое. Кроме того, ей присущи ограничения теории Флори — Кригбаума, которая положена в основу расчета  $\Delta F_m$ .

Теория стерической стабилизации Нэппера — Эванса [115—119] расширяет и развивает теорию Фишера. Основным фактором, определяющим стабилизацию дисперсий ВМС, эти авторы считают взаимодействие полимер — растворитель, которое решающим образом влияет на конформацию стабилизатора в поверхностном слое частиц. Хорошая стабилизация достигается при использовании такого растворителя, который лучше  $\theta$ -растворителя; в этих условиях взаимодействие полимер — растворитель превалирует над взаимодействием полимер — полимер и растворитель — растворитель. Вблизи  $\theta$ -точки должен наблюдаться переход от стабильного состояния к нестабильному, как это следует из уравнения (4), согласно которому при  $\theta$ -условиях, когда  $\chi = 0,5$ , значение  $\Delta F_m = 0$ . При переходе к растворителям, худшим чем  $\theta$ -растворитель, взаимодействие среда — среда и полимер — полимер становится энергетически более выгодным ( $\Delta F_m < 0$ ), что и приводит к флокуляции системы. Положительные значения  $\Delta F_m$  обеспечивают, наоборот, стабилизацию системы.

В многочисленных опытах Нэппера с сотр. [115—119] действительно было показано, что при достижении  $\theta$ -условий (за счет изменения температуры или состава растворителя) происходит скачкообразное изменение устойчивости полимерных дисперсий, стабилизованных различными блок-сополимерами типа АВ. Проведенный в работе [118] анализ условий стабилизации для  $\sim 40$  систем показывает, что  $\theta$ -точка близка к пределу устойчивости стерически защищенной дисперсии, причем  $\theta$ -точка и критическая точка флокуляции четко коррелируют между собой как для водных, так и неводных сред.

Нэппер ввел представление об энталпийной, энтропийной и смешанной, энтропийно-энталпийной, стабилизации. Эту классификацию лучше всего рассмотреть, если расчленить изменение свободной энергии, наступающее при взаимном проникновении макромолекулярных цепей (энергию смешения), на энталпийный ( $\Delta H_m$ ) и энтропийный ( $\Delta S_m$ ) составляющие

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (9)$$

В свою очередь, обобщенный параметр взаимодействия Флори — Хаггинса, характеризующий термодинамику взаимодействия полимер — растворитель, можно представить в виде суммы

$$\chi = \chi_h + \chi_s$$

где  $\chi_h$  — параметр энталпии смешения (измеряемый калориметрически) и  $\chi_s$  — энтропийный параметр, который характеризует объемные эффекты смешения, изменения структуры (разрыв и образование водородных связей) и т. п. При бесконечном разбавлении  $\Delta H_m \rightarrow (-q)$  и  $\Delta H_s \rightarrow (-\psi)$ , где  $q = \chi_h$  и  $\psi = 1/2 - \chi_s$ . Исходя из приведенных соображений, Нэппер [120] установил условия, при которых доминирует тот или иной тип стерической стабилизации (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Сравнение различных типов стерической стабилизации (по Нэпперу)

$q$	$\psi$	$\Delta H_M$	$\Delta S_M$	$\Delta H_M/\Delta S_M$	$\Delta F_M$	Тип стабилизации
$<0$	$<0$	$\geq 0$	$>0$	$>1$	$>0$	энталпийный
$>0$	$>0$	$<0$	$<0$	$<1$	$>0$	энтропийный
$>0$	$<0$	$<0$	$>0$	$\geq 1$	$>0$	смешанный

Большинство растворов полимеров в неполярных средах характеризуются положительными значениями  $q$  и  $\psi$ , поэтому для них следует ожидать энтропийную стабилизацию. Многим полимерам в водных растворах (например, раствор ПЭО в воде) соответствуют отрицательные значения  $q$  и  $\psi$ , обусловленные разрушением водородных связей по мере увеличения концентрации ВМС в системе; в этих случаях стабилизация будет энталпийной. Добавление диоксана к водным растворам ПВС приводит к уменьшению отрицательных (увеличению положительных) значений  $q$  и  $\psi$  что сопровождается переходом от энталпийного к энтропийному механизму стабилизации [120].

Тип стерической стабилизации можно установить по характеру изменения дисперской системы с изменением температуры. Нэппер с сотр. показали [117—119], что коллоидные системы, флокулирующие при нагревании, стабилизированы энталпийно, по крайней мере при температуре ниже критической температуры флокуляции (к. т. ф.), а системы, флокулирующие при охлаждении, стабилизированы энтропийно, по крайней мере выше к. т. ф. Иначе говоря, энталпийно стабилизованные системы имеют тенденцию к потере устойчивости при нагревании, а энтропийно стабилизированные — флокулируют при охлаждении. По Нэпперу [117] к. т. ф.— это минимальная температура, обуславливающая флокуляцию дисперсий, стабилизированных энталпийно, или же максимальная температура, при которой происходит флокуляция дисперсий, стабилизированных энтропийно.

Новый подход к проблеме стабилизации коллоидов неионными полимерами развит недавно в работе [121], авторы которой возникновение сил отталкивания связывают с наличием в растворе свободного, неадсорбирующегося ВМС. Такая ситуация может иметь место в случае инертной поверхности или поверхности, которая отталкивает полимер, а также в случае, когда все адсорбционные центры на поверхности уже заняты. Средняя плотность звеньев предполагается меньшей у поверхности, чем в объеме. Возникновение сил отталкивания при приближении поверхностей на расстояния, меньше чем удвоенные значения расстояний между центрами масс макромолекул, приписывается различиям в свободной энергии смешения полимера с растворителем (рассчитанный по Флори — Кригбауму) в начальном и конечном состояниях системы.

#### 4. Сольватация дисперской фазы

Адсорбция коллоидными частицами водорастворимых полимеров, содержащих в своем составе большое число гидрофильных групп, должна привести к гидрофилизации поверхности дисперской фазы, а следовательно, и к увеличению вкладов сольватационных факторов устойчивости. Однако среди различных аспектов влияния ВМС на устойчивость коллоидных растворов этот эффект до недавнего времени не рассматривался.

Здесь следует отметить, что представления о сольватации дисперской фазы, как факторе агрегативной устойчивости коллоидных систем, давно и прочно вошли в литературу [122, 123], хотя до сих пор однозначно не установлены ни структура поверхностных сольватных слоев, ни физическая природа соответствующих им сил отталкивания [124—128]. Считается, что сольватационный фактор устойчивости обусловлен на-

личием на поверхности полимолекулярных слоев растворителя с особыми (отличающимися от таковых в объеме) структурой и свойствами [124, 126—128]. Взаимодействие этих слоев вызывает появление между ними сил отталкивания, природа которых до конца не ясна. Скорее всего, они обусловлены изменением статистического распределения молекул воды в зоне перекрытия (увеличением степени их упорядоченности) [72]. Современное состояние теории жидкого состояния не позволяет рассчитать величину указанных сил; она может быть оценена лишь косвенно, путем вычитания из экспериментально найденной силы взаимодействия дисперсных фаз суммы сил отталкивания двойного слоя и молекулярного притяжения, вычисленных теоретически [81]. Такие оценки удается произвести пока лишь для небольшого числа модельных систем [81, 129].

Сольватация дисперсной фазы рассматривалась как важный или доминирующий фактор стабилизации не только гидрофильных золей [122, 130, 131], но и гидрофобных систем, стабилизованных (гидрофилизованных) адсорбционными слоями низкомолекулярных поверхностноактивных веществ [132, 133].

О важной роли структурной составляющей расклинивающего давления в механизме стабилизации коллоидных растворов с полимерной добавкой свидетельствуют как данные о гидрофильности макромолекул-стабилизаторов, так и данные о температурной зависимости устойчивости полимерсодержащих дисперсий (см. гл. II). В работах [134—136] с помощью ЯМР высокого разрешения и спин-эхо показано, что в системах ПЭО — вода, ПВС — вода, КМЦ — вода существует три формы воды: прочно связанная с макромолекулами гидратационная сфера, состоящая из двух-трех молекул  $H_2O$  на звено, на границе которой происходит скачкообразное изменение многих свойств воды; полимолекулярный гидратный слой из 16—20 молекул воды на звено, в котором подвижность молекул воды еще отличается от таковой в чистой жидкости, с постепенным переходом его свойств к таковым в объеме и, наконец, вода, по всем своим свойствам соответствующая обычной жидкости. Таким образом, водорастворимые полимеры, подобно гидрофильным твердым поверхностям [124—128], оказывают структурирующее действие на несколько молекулярных слоев воды.

Обнаруженные в [72, 73] скачкообразные изменения порогов коагуляции гидрофобных золей, содержащих водорастворимые полимеры, с ростом температуры объясняются влиянием на устойчивость структурной составляющей расклинивающего давления, в частности, самой структуры воды в формирующихся у поверхности полимолекулярных гидратных слоях (см. гл. II). Вклад данного фактора стабилизации зависит от величины адсорбции частицами ВМС, степени гидратации макромолекулы-стабилизатора и от других факторов (см. ниже).

#### IV. МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ РЕАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ НЕИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Возможно двояко осуществить опытную проверку теорий взаимодействия адсорбированных макромолекул и раскрыть механизм стабилизации реальных дисперсий ВМС. Первый, более прямой путь — это непосредственные измерения сил отталкивания адсорбированных полимерных цепей и их сопоставление с соответствующими значениями, вычисленными теоретически. Второй путь состоит в сопоставлении экспериментально найденных закономерностей стабилизации дисперсий полимерами (влияния на нее величины адсорбции и молекулярной массы (ММ) стабилизатора, ионной силы раствора и других факторов) с таковыми, предсказанными на основе анализа потенциальных кривых взаимодействия полимерсодержащих частиц, построенных на основе определенных независимым путем параметров двойного электрического и адсорбционного полимера слоев, входящих в уравнения той или иной теории.

## 1. Энергия взаимодействия частиц с адсорбированным ВМС

Как следует из изложенного в предыдущей главе, суммарная энергия полимерсодержащих частиц в общем случае равна:

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_P + \Delta F_{st} \quad (10)$$

здесь  $\Delta F_{st}$  — вклад структурной составляющей расклинивающего давления, который не может быть определен количественно, но которым при больших величинах адсорбции полимера, как будет показано, можно пренебречь  $\Delta F_P = \Delta F_{VR} + \Delta F_m$ .

В наших работах [15, 16, 18, 20, 22, 28, 63] приведены результаты расчета составляющих (и их суммы) энергии взаимодействия частиц иодида серебра, сульфида сурьмы, полистирола и капель масла в воде, содержащих адсорбированные ПВС, ПЭО и МЦ, исходя из найденных независимыми методами параметров двойного электрического и адсорбционных полимерных слоев.

Вклады  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_m$  вычисляли по формулам теории Хесселинка — Фрая — Овербека (5) и (6) для различных, наиболее вероятных для данной системы, моделей связывания макромолекул с поверхностью: недеформированных статистических клубков, т. е.  $\langle r^2 \rangle = l^2$  и  $v = \Gamma N_A / M$ , где  $\Gamma$  — величина адсорбции в г/м<sup>2</sup>,  $N_A$  — число Авогадро (эта модель пригодна для случая адсорбции ПВС на поверхности масла в воде и МЦ на частицах AgI и Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), равновеликих петель, т. е. выполнение условия приложимости уравнений (7) и (8) и, наконец, адсорбционного слоя с экспоненциальным распределением петель по размерам (модель адсорбционного слоя ПВС и ПЭО на поверхности гидрофобных частиц Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и AgI). Для последних двух моделей число петель находили из соотношения  $v = n/\bar{l}$ , где  $n$  — количество связанных с единицей площади звеньев в виде петель, вычисленное как разность между величинами суммарной адсорбции и адсорбции в первом слое. Значение  $\langle r^2 \rangle$  для адсорбированных цепей находили как  $\langle r^2 \rangle = a\bar{l}^2$ , воспользовавшись найденными ранее величинами  $\bar{l}$ ,  $l$  и  $a$  [6, 28, 63—65]. В соответствии с [82], для использованных высокомолекулярных полимеров пренебрегли концентрацией хвостов по сравнению с концентрацией петель.

Энергию притяжения рассчитывали в микроскопическом приближении для модели плоскопараллельных пластин [88]:

$$\Delta F_A = - \frac{A_{12}}{12\pi d^2} \quad (11)$$

Энергию отталкивания двойного слоя пластин находили по формуле, справедливой для  $kd > 1$  [1]:

$$\Delta F_R = \frac{\kappa}{z^2} f(Z); \quad Z = ze\psi_1/kT \quad (12)$$

где  $z$  — заряд противоиона,  $\kappa^{-1}$  — дебаевский радиус.

Величины потенциала Штерна  $\psi_1$  для частиц иодида серебра и полистирола определяли по результатам диэлектрических и кондуктометрических измерений [63], а за эффективный потенциал частиц Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приняли поверхностный потенциал  $\psi_0$ , вычисленный из данных о плотности заряда поверхности [63]. Значения функции  $f(Z)$  взяты из приведенных в монографии [1] таблиц.

Анализ характера изменений  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_m$  в зависимости от межчастичного расстояния для AgI, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> или полистирола, содержащих различные количества адсорбированного ВМС (пример см. рис. 9) приводит к таким выводам [15, 16, 18, 20, 22]. Отталкивание за счет перекрытия и смешивания адсорбированных макроцепей проявляется на больших расстояниях, чем отталкивание, вызванное ограничением их объема. Связано это с тем, что первый эффект возникает как только начинается взаимное проникновение расположенных на противоположных стенках звеньев, тогда как для проявления второго (сжатия гибкой полимерной цепи) требуется достаточное приближение второй (ограничи-

вающей) поверхности. Значения  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_m$  увеличиваются как с ростом адсорбции полимера (вследствие удлинения адсорбированных хвостов и петель), так и по мере сближения поверхностей (из-за вовлечения во взаимодействие как возрастающего числа звеньев данной петли, так и более коротких петель). Вклад осмотических эффектов больше в случае адсорбции метилцеллюлозы и полиэтиленоксида, чем поливинилового спирта, поскольку вода для первых является лучшим растворителем

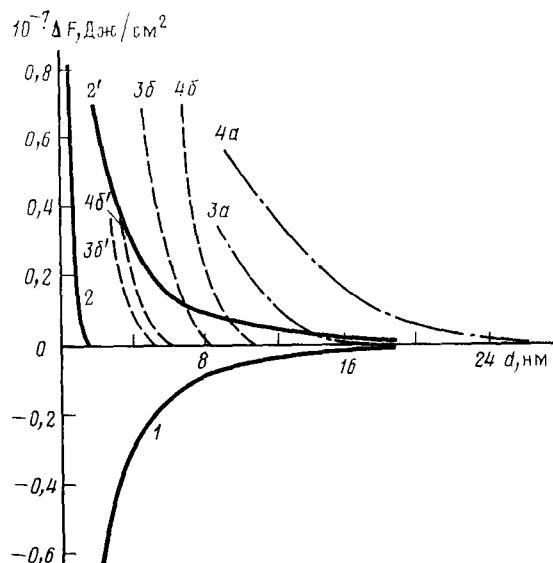


Рис. 9. Различные составляющие энергии взаимодействия частиц  $Sb_2S_3$ , адсорбировавших 0,4 ( $b'$ ) и 1,0 ( $a, b$ )  $\text{мг/м}^2$  ПВС с  $M = 2,2 \cdot 10^4$ : 1 —  $\Delta F_A$ , 2 —  $\Delta F_R$  в 1  $M$  и 2' — в  $10^{-3} M$  растворе KCl; 3 —  $\Delta F_{VR}$  и 4 —  $\Delta F_m$  для модели адсорбции в виде недеформированных клубков ( $a$ ) и с экспоненциальным распределением петель по размерам ( $b$ ) [20]

( $\Delta F_m \sim \alpha^2$ ). Расчеты показывают также, что с ростом ММ полимера, при одной и той же величине адсорбции и одинаковой ионной силе раствора, отталкивание адсорбированных макромолекул увеличивается, несмотря на то, что толщина полимерной оболочки при этом одинакова. Это обусловлено неодинаковой концентрацией петель в адсорбционном слое в случае образцов различной молекулярной массы. Таким образом, теория ХФО объясняет наблюдаемый на опыте рост стабилизирующего действия полимеров по мере увеличения их ММ.

Сопоставление значений  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_P$  позволило оценить также вклады различных сил в отталкивание реальных частиц, содержащих адсорбированное ВМС. Как видно из рис. 9, в концентрированном растворе электролита стабилизация золя во всех случаях определяется только полимерной составляющей, поскольку двойной слой здесь «спрятан» внутри полимерной оболочки. В случае же разбавленных растворов электролитов вклады  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_P$  в отталкивание частиц зависят от величины адсорбции ВМС: по мере уменьшения концентрации соли (увеличения толщины двойного слоя) и снижения  $\Gamma$  (уменьшения длины петель) увеличивается вклад отталкивания (рис. 10).

Таким образом, взаимодействие между частицами, покрытыми адсорбционным слоем ВМС, определяется не только балансом сил ван-дер-ваальсового притяжения и отталкивания полимерных цепей, как часто предполагают [8, 107—110, 114, 121]. Как частный случай, это имеет место лишь в концентрированных растворах электролитов, когда толщина двойного электрического слоя много меньше эффективной толщины полимерного покрытия; при  $\kappa^{-1} > h$  будет наблюдаться противоположная картина.

Суммированием  $\Delta F_A$ ,  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_P$  были построены потенциальные кривые взаимодействия частиц с адсорбированным ионным полимером [15, 16, 18, 20, 28, 63]. Показано (рис. 10), что с ростом адсорбции ВМС энергия взаимодействия между частицами существенно увеличивается, достигая значений в единицы и десятки эрг/см<sup>2</sup>, что и служит объяснением образования высокоустойчивых золей в присутствии полимеров — ПВС, ПЭО и МЦ. Сопоставление результатов теоретических расчетов

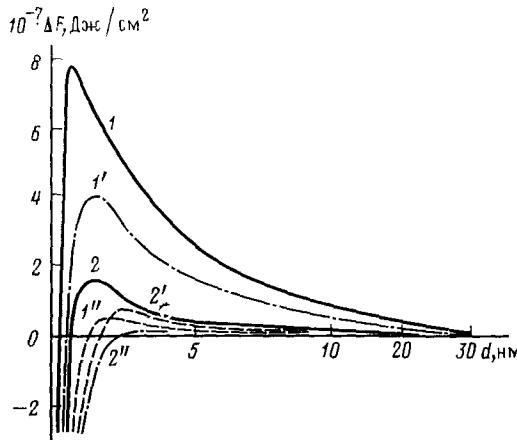


Рис. 10. Потенциальные кривые взаимодействия частиц  $Sb_2S_3$ , адсорбировавших 0,4 (2, 2', 2'') и 1,0 (1, 1', 1'') мг/м<sup>2</sup> ПВС с  $M=2,2 \cdot 10^4$ : 1, 2 —  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR} + \Delta F_M$ , 1', 2' —  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_M$  и 1'', 2'' —  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR}$  [20]

по методу ХФО с опытными данными по стабилизации (см. гл. II) показывает, что скачкообразное увеличение устойчивости золей наступает при приблизительно тех же величинах адсорбции ( $\geq 0,5$ —0,7 мг/м<sup>2</sup>), при которых появляется значительный, достаточный для стабилизации коллоидного раствора, барьер, препятствующий сближению частиц. Теория ХФО правильно предсказывает также зависимость стабилизирующего действия полимеров от их ММ. В то же время эта теория в чистом виде неприменима для описания стабилизации дисперсий добавками ВМС в разбавленных растворах электролитов; она не учитывает изменения взаимодействия полимера с растворителем при адсорбции и не позволяет разделить вклады во взаимодействие, обусловленные эффектом ограничения объема и осмотическим эффектом.

Таким образом, на базе общего подхода физической теории устойчивости Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (учета баланса сил притяжения и отталкивания между частицами) и с привлечением теории ХФО удается интерпретировать многие экспериментальные зависимости, полученные при изучении стабилизации дисперсий добавками ионных водорастворимых полимеров, а также определить вклад различных факторов в обеспечение устойчивости этих систем.

Как указывалось, количественно оценить вклад сольватации частиц в механизм стабилизации полимерсодержащих дисперсий пока невозможно. Однако совокупность опытных данных по стабилизации и их сопоставление с результатами адсорбционных измерений позволяют сделать качественные оценки. По-видимому, в случае дисперсий с небольшой добавкой полимера, т. е. при малых толщинах адсорбционного слоя ВМС, вклад структурной составляющей расклинивающего давления соизмерим со вкладом других факторов стабилизации. На это указывают, в частности, результаты изучения температурной зависимости устойчивости полимерсодержащих гидрофобных золей (гл. II). В то же время при больших содержаниях высокомолекулярного вещества в системе, когда наступает резкое возрастание ее устойчивости, сольватация дисперсной

фазы является более слабым фактором стабилизации по сравнению со стерическим отталкиванием. Об этом свидетельствует, например, нечувствительность к температурному фактору высокостабильных полимерсодержащих золей, невозможность достичь их коагуляции путем добавления концентрированных растворов солей. В этом и состоит коренное отличие коллоидных растворов, защищенных низкомолекулярными ПАВ, с одной стороны, и водорастворимыми полимерами — с другой. В первом случае разрушение граничных сольватных слоев (добавлением дегидратирующих агентов, повышением температуры и др.) приводит к коагуляции золя (132, 133), тогда как во втором этот результат не достигается.

## 2. Прямые измерения сил отталкивания между адсорбированными ВМС

Малое число публикаций по непосредственному измерению сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами отражает трудности экспериментального изучения этих систем. Удобными объектами для изучения являются тонкие водные пленки, стабилизированные адсорбционным слоем ВМС, толщину которых удается довольно точно измерить оптическими методами. Кроме того, изменяя гидростатическое давление, можно получить зависимость силы взаимодействия между поверхностями (и ее отдельных составляющих при постоянстве или малом вкладе остальных составляющих) от толщины разделяющего их зазора. Здесь уместно отметить, что именно на примере жидких пленок была впервые установлена зависимость ионно-электростатических сил, возникающих при перекрытии двойных слоев, от межчастичного расстояния, и количественно проверены основные выводы теории ДЛФО [88, 137].

Условие равновесия в жидкой пленке определяется как [88]:

$$P_A + P_R + P_P + P_h = 0 \quad (13)$$

где  $P_A$  — сила ван-дер-ваальсового притяжения,  $P_R$  — сила отталкивания двойных слоев,  $P_P$  — сила отталкивания адсорбированных макромолекул,  $P_h$  — гидростатическая сила.

В работах [21, 129, 138, 139] приведены результаты измерения равновесных толщин пленок воды между каплями масла, стабилизированных адсорбционными слоями поливинилового спирта. Толщины пленок  $h$  определяли методом интерференции света [88, 137]. Найденные значения  $h$  в относительно концентрированных растворах электролита (когда толщина адсорбционного слоя много больше эффективной толщины двойного слоя) оказались заметно больше удвоенных величин радиуса инерции или эффективной гидродинамической сферы  $R_h$  макромолекулярных клубков в растворе, вычисленных из данных измерения вязкости. Высокие значения толщины пленок ПВС (до 80—90 нм) авторы работы [138] объясняют наличием в адсорбционном слое длинных хвостов, которые мало изменяют гидродинамический радиус клубка, но сильно дают о себе знать при приближении второй поверхности.

Для объяснения этого факта, что  $h > 2R_h$ , автор данного обзора [129] предположил, что равновесная толщина пленок определяется не только толщиной слоя адсорбированных макромолекул, но и толщиной связанных с ним полимолекулярных гидратных слоев, которая может достигнуть десятков нанометров [136]. В работе [21] показано также, что толщина адсорбционного слоя ПВС в эмульсионных пленках мало зависит от ММ полимера (для различных образцов ПВС, стабилизирующих эмульсии циклогексана в воде, они составляют 31—35 нм), но заметно изменяются при изменении природы неводной фазы.

Авторы работы [138] измерили гидростатическую силу, которую необходимо приложить к горизонтальным пленкам, стабилизованным ПВС, чтобы компенсировать стерическое отталкивание адсорбированных макромолекул при приближении поверхностей при условии малости вкладов  $P_A$  и  $P_R$ , т. е. когда  $P_P = P_h$ . Экспериментальные зависимости равновесной толщины от расклинивающего давления (сторического от-

талкивания) (см. пунктирные кривые рис. 11) свидетельствуют о том, что по мере увеличения ММ полимера резкий рост  $P_p$  начинается на все более далеких межчастичных расстояниях. Опытные кривые  $P_p(d)$  для ряда образцов стабилизатора близки к соответствующим теоретическим зависимостям, вычисленным по Хесселинку — Фраю — Овербеку в предположении, что: 1) взаимодействие адсорбированных макромолекул осуществляется за счет длинных хвостов и 2) распределение хвостов по размерам в адсорбированном состоянии такое же, как в объеме. Отсюда был сделан вывод [138], что простирающиеся в объем длиные хвосты играют определяющую роль в стерическом отталкивании адсорбированного поливинилового спирта.

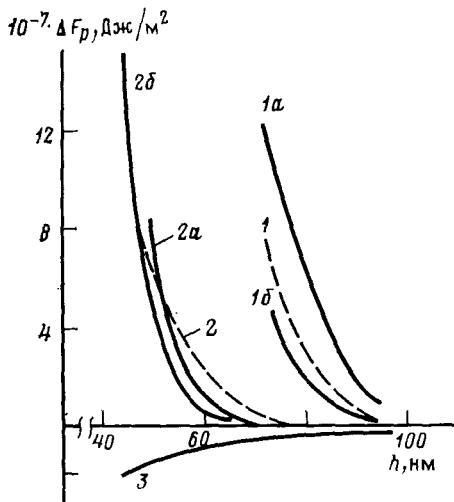


Рис. 11. Зависимость стерического отталкивания связанных с поверхностью масло/вода хвостов ПВС с  $M = 1,43 \cdot 10^5$  (1) и  $4,25 \cdot 10^4$  (2); пунктир — экспериментальные кривые, сплошные линии — рассчитанные по методу ХФО для образцов 0,30/1 (1a); 0,40/2 (1b); 0,40/1 (2a) и 0,60/2 (2b), где числитель — доля звеньев в виде хвостов, знаменатель — число хвостов на одну полимерную молекулу; 3 —  $\Delta F_A$  [138]

Аналогичные зависимости  $P_p(d)$  были найдены и для других образцов ПВС, стабилизирующих водные пленки в симметричных эмульсиях масла в воде [129, 139, 140]. Обнаруженный в [129] более крутой рост  $P_p$  при сближении поверхностей по сравнению с вычислением теоретически по теории ХФО был объяснен авторами тем, что эта теория не учитывает энергии, которая затрачивается на «выдавливание» (хотя бы части) молекул воды из зазора между утоньшающимися стенками пленки, т. е. не учитывает возможного вклада структурной составляющей расклинивающего давления.

Выражая относительное изменение толщины пленок как функцию давления, авторы работы [139] получили линейную зависимость  $h/h_0$  от  $(P)$  вплоть до значений  $h/h_0 \approx 0,3$ . Показано также, что эта зависимость малочувствительна к молекулярной массе стабилизатора (ПВС). При дальнейшем взаимном проникновении адсорбированных макромолекул энергия отталкивания быстро возрастает. Как в этой, так и в линейной областях деформация адсорбционных слоев обратима и не зависит от длительности деформации, т. е. во время деформации не происходит взаимного сплетения макромолекул в клубок или их десорбции. Линейный характер связи между давлением и деформацией в начальной стадии взаимного проникновения показывает, что во внешних областях адсорбционного слоя нет больших градиентов концентрации сегментов (звеньев), что соответствует модели Хуве [86] распределения плотности звеньев как функции расстояния для макромолекул с высокой энергией адсорбции. В этом случае существует значительный градиент плотности звеньев вблизи границы фаз и слабый спад в направлении объема раствора.

В работе [139] показано также, что при приближении поверхностей экспериментальные значения  $P_p$  возрастают медленнее, чем должны возрастать по теории Хесселинка — Фрая — Овербека. Это может быть обусловлено тем, что реальная концентрация звеньев во внешней части

адсорбционного слоя ВМС более высока, чем это предполагается в теории.

Авторы [140] измерили стерическое отталкивание различных образцов поливинилового спирта, адсорбированных на поверхности масло-/вода и кварцевых нитей в зависимости от удельной адсорбции полимера, ММ образца, природы и концентрации введенных электролитов. Сделан вывод, что лишь незначительная часть хвостов макромолекулы (один хвост на 30 нм<sup>2</sup> при среднем числе звеньев в хвосте  $\bar{n}=500$  или один хвост на 20 нм<sup>2</sup> при  $\bar{n}=800$ ) ответственна за стерическое отталкивание. С уменьшением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле толщина адсорбционного слоя растет, но стерическое отталкивание уменьшается. Обнаружено также, что при увеличении концентрации KCl в растворе от 10<sup>-3</sup> до 2 М резкий рост  $P_p$  начинается при все более коротких межчастичных расстояниях. В соответствии с теорией ХФО [114], это свидетельствует о том, что вклад осмотического эффекта в стерическое отталкивание уменьшается с ростом содержания электролита в системе. К такому же эффекту, при неизменной концентрации добавленных солей, приводит переход в лиотропном ряду от хлорида рубидия к хлориду лития.

В работе [141] развит другой подход к изучению стерического отталкивания между адсорбированными макромолекулами; он основан на том представлении, что это взаимодействие можно характеризовать как избыток осмотического давления ( $\Pi$ ) изотропной дисперсной системы. Иначе говоря, потенциальная энергия взаимодействия между частицами выражается через  $\Pi$  ( $=P$ ). Показано, что экспериментальная зависимость  $\Pi$  от объемной доли ( $\Phi_c$ ) полиметилметакриловых частиц, стабилизованных поли-1,2-стеариновой кислотой в додекане, в области  $\Phi_c=0,5-0,6$  близка к теоретически вычисленной по формуле  $\Pi=P_A+P_p$ , где  $P_A$  рассчитывали по Гамакеру, а  $P_p$  — по статистической теории Флори — Кригбаума (см. соотношение (4)). При более высоких значениях  $\Phi_c$  опытные значения  $\Pi$  возрастают круче теоретических, т. е. при этом адсорбционный слой меньше подвергается сжатию, чем предсказывает теория, предполагающая равномерное распределение звеньев в адсорбционном слое. Отсюда делается вывод, что на самом деле концентрация звеньев во внешней части полимерной оболочки меньше, чем во внутренней.

\* \* \*

Таким образом, прямые измерения сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами позволяют, во-первых, судить о характере распределения полимерных звеньев по сечению адсорбционного слоя ВМС; во-вторых, определить механизм стабилизации полимерсодержащих дисперсий в различных условиях и, в-третьих, служат инструментом для опытной проверки справедливости теорий взаимодействия адсорбированных полимерных цепей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах (Пер. с англ.). М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
2. Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М. Высокомол. соед. Краткие сообщ., 1972, т. 14, с. 121.
- 3 Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974.
5. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.— Киев: Наукова думка, 1972.
6. Баран А. А., Платонов Б. Э. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 161.
7. Barrett K. J. Brit. Polym. Sci., 1973, v. 5, p. 259.
8. Vincent B. Adv. Colloid Interface Sci., 1974, v. 4, p. 196.
9. Baran A. A., Platonov B. E. Acta physica et chemica (Hungary), 1982, v. 28, p. 111.
10. Pugh Th., Heller W. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1778.
11. Heller W., Pugh Th. J. Polym. Sci., 1960, v. 47, p. 203.
12. Heller W. Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, p. 249.
13. Баран А. А., Дерягин Б. В., Васильев Я. Я., Куриленко О. Д. Коллоидн. журн., 1976, т. 38, с. 835.
14. Соломенцева И. М., Баран А. А., Киселев Г. П. Там же, 1973, т. 35, с. 699.

15. Баран А. А., Соломенцева И. М. Там же, 1977, т. 39, с. 234.
16. Baran A. A., Kurilenko O. D., Solomentseva I. M. IV Int. Tagung über Grenzfläche-naktive Stoffe (Berlin 1974). Abh. Akad. Wiss. DDR, 1976, B. 1, S. 429.
17. Fleer G. J., Koopal L. K., Lyklema J. Kolloid Z., 1972, B. 250, S. 689.
18. Баран А. А., Кочерга И. Й., Соломенцева И. М., Куриленко О. Д. Коллоидн. журн., 1976, т. 38, с. 425.
19. Леви С. М., Степанова Т. К. Там же, 1965, т. 27, с. 42.
20. Баран А. А., Соломенцева И. М., Кочерга И. И. Там же, 1976, т. 38, с. 25.
21. Sonntag H., Unterberger B., Zimontkowski S. Colloid Polymer Sci., 1979, № 257, p. 286.
22. Баран А. А. Теор. и эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 534.
23. Sigiria M. Bull. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, 1970, v. 20, p. 10.
24. Соломенцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. Докл. АН УССР, Сер. Б, 1975, № 1, с. 48.
25. Kratochvil S., Tezak B., Kratochvil J. P. J. Colloid Sci., 1964, v. 19, p. 373.
26. Kragh A. M., Langston L. B. Ibid., 1962, v. 17, p. 101.
27. Németh R., Matijevic E. Kolloid Z., 1968, B. 225, S. 155.
28. Баран А. А., Кочерга И. И. Коллоидн. журн., 1980, т. 42, с. 614.
29. Saunders F. L., Sanders J. W. J. Colloid Sci., 1956, v. 11, p. 260.
30. van Lange H. Kolloid Z., 1960, B. 169, S. 124.
31. Healy T. W., La Mer V. K. J. Colloid Sci., 1964, v. 19, p. 323.
32. Dollimore D., Horridge T. A. Powder Technol., 1972, v. 5, p. 111.
33. Соломенцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. В кн.: Физико-химическая ме-ханика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 7, с. 68.
34. Slater R. W., Kitchener J. A. Disc. Faraday Soc., 1966, № 42, p. 267.
35. Sommerauer A., Sussman D. L., Stumm W. Kolloid Z., 1968, B. 225, S. 147.
36. Healy T. W. J. Colloid Sci., 1961, v. 16, p. 609.
37. Ries H. E., Moyers B. C. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 2023.
38. Walles W. E. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 27, p. 797.
39. Gregory J. Ibid., 1973, v. 42, p. 448.
40. Williams D. J. D., Ottewill R. H. Kolloid Z.-Z. Polymere, 1971, B. 243, S. 141.
41. Рахинова Л. В., Касимбетов М. К., Вирская Г. М., Ахмедов К. С. Докл. АН Узб. ССР, 1970, т. 27, с. 28.
42. Michaels A. S. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 47, p. 1801.
43. Солтыс М. Н., Федушицкая Л. Б., Гаврылов В. Д., Яремчко З. М. Коллоидн. журн., 1981, т. 43, с. 1013.
44. Федушицкая Л. Б., Солтыс М. Н., Гаврылов В. Д., Яремчко З. М. Там же, 1982, т. 44, с. 169.
45. Полушкин В. А., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. Там же, 1981, т. 43, с. 512.
46. Соломенцева И. М., Кочерга И. И. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 145.
47. Третинник В. Ю., Пархоменко В. В., Кудра П. А., Прокофьева М. В. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 100.
48. Соломенцева И. М., Баран А. А., Шамкин В. В., Еременко Б. В. Химия и техно-логия воды, 1980, т. 2, с. 333.
49. Ware B. R., Flygare W. H. Chem. Phys. Letters. 1971, v. 12, p. 81.
50. Баран А. А., Тусупбаев Н. К., Соломенцева И. М., Дерягин Б. В., Мусабеков К. Б. Коллоидн. журн., 1980, т. 42, с. 11.
51. Соломенцева И. М., Тусупбаев Н. К., Баран А. А., Мусабеков К. Б. Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 929.
52. Баран А. А., Куриленко О. Д., Соломенцева И. М., Тесленко А. Я. Там же, 1983, т. 49, с. 315.
53. Баран А. А., Соломенцева И. М. Химия и технология воды, 1983, т. 5, с. 120.
54. Федушицкая Л. Б., Солтыс М. Н., Гаврылов В. Д., Яремчко З. М. Коллоидн. журн., 1981, т. 43, с. 1187.
55. Fleer G. J., Lyklema J. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 46, p. 1.
56. Кочерга И. Й., Баран А. А., Куриленко О. Д. Докл. АН УССР, Сер. Б, 1975, № 5, с. 438.
57. Деревянко А. И., Сапон И. П. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 1047.
58. Радева Ц., Баран А. А., Духин С. С., Шилов В. Н. Коллоидн. журн., 1980, т. 42, с. 686.
59. Lips A., Willis E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 1226.
60. Uzgiris E. E., Coslaschuk F. M. Nature, 1973, v. 242, p. 77.
61. Соломенцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. Докл. АН УССР, Сер. Б, 1973, № 2, с. 174.
62. Соломенцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. В кн.: Физико-химическая ме-ханика и лиофильность дисперсных систем.—Киев: Наукова думка, 1971, вып. 3, с. 33.
63. Баран А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1980.
64. Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Баран А. А., Мамченко А. В. Коллоидн. журн., 1975, т. 37, с. 1083.
65. Баран А. А., Кочерга И. И., Соломенцева И. М. Там же, 1977, т. 39, с. 9.
66. Мартынов Г. А., Смилга В. П. Там же, 1965, т. 27, с. 250.
67. Еременко Б. В., Баран А. А., Платонов Б. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 116.
68. Соломенцева И. М., Баран А. А., Посторонко А. И., Куриленко О. Д. Укр. хим. журн., 1973, т. 39, с. 785.

69. Healy Th. W., La Mer V. K. J. Colloid Interface Sci., 1964, v. 19, p. 323.
70. Her R. K. Ibid., 1971, v. 37, p. 364.
71. Соломенцева И. М., Величанская Л. А. Коллоидн. журн., 1983, т. 45, с. 1035.
72. Баран А. А., Соломенцева И. М. Там же, 1974, т. 36, с. 1035.
73. Баран А. А., Соломенцева И. М., Манк В. В., Куриленко О. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 363.
74. Баран А. А., Соломенцева И. М., Куриленко О. Д. Коллоидн. журн., 1975, т. 37, с. 219.
75. Drost-Hansen W. Ind. Eng. Chem., 1969, v. 61, № 11, p. 10.
76. Koopal L. K., Lyklema J. Faraday Disc. Chem. Soc., 1975, v. 59, p. 230.
77. Климова Г. М., Панасевич А. А., Тарасевич Ю. И. Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 386.
78. Platonov B. E., Baran A. A. Acta Physica et chemical (Hungary), 1981, t. 27, p. 149.
79. Баран А. А., Величанская Л. А., Соломенцева И. М. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 375.
80. Соломенцева И. М., Баран А. А., Кочерга И. И., Тимохин И. М., Афонин Л. С. Там же, 1980, т. 47, с. 265.
81. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 572.
82. Hesselink F. Th. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 50, p. 606.
83. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 355.
84. Эльтеков Ю. А. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Нукова думка, 1970, с. 43.
85. Garvey M. J., Tadros Th. F., Vincent B. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 49, p. 57.
86. Hoeve C. A. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3007; 1966, v. 44, p. 1505.
87. Lyklema J. Pure Appl. Chem., 1976, v. 46, p. 149.
88. Зонтаг Г., Штренге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973.
89. Vold M. J. J. Colloid Sci., 1961, v. 16, p. 1.
90. Vincent B. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 42, p. 270.
91. Parsegian V. S., Ninham B. W. Ibid., 1971, v. 37, p. 332.
92. Ninham B. W., Parsegian V. A. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4578; 1971, v. 53, p. 3398.
93. Osmond D. W. J., Vincent B., Waite F. A. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 42, p. 262.
94. Дзялошинский Е. И., Лицшиц Е. М., Питаевский Л. П. Журн. эксперим. теор. физики, 1959, т. 37, с. 229.
95. Visser J. Adv. Colloid Interface Sci., 1972, v. 3, p. 331.
96. De Wit J. N., Lyklema J. J. Electroanal. Chem., 1973, v. 41, p. 259.
97. Brooks D. E. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 43, p. p. 670, 687, 700, 714.
98. Vincent B., Bijsterbosch B. H., Lyklema J. Ibid., 1971, v. 37, p. 171.
99. Баран А. А., Чеховая И. Н. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 427.
100. Яремко З. М., Успенская И. Г., Кравцов В. С., Овчаренко Ф. Д. Там же, 1981, т. 43, с. 606.
101. Lyklema J. Adv. Colloid Interface Sci., 1968, v. 2, p. 67.
102. Mackor E. L. J. Colloid Sci., 1951, v. 6, p. 492.
103. Mackor E. L., van der Waals J. Colloid Sci., 1952, v. 7, p. 535.
104. Hiemenz P. C., Vold R. D. Ibid., 1965, v. 20, p. 635.
105. Roe R. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1691; 1966, v. 44, p. 4264.
106. Hesselink F. Th. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3488; 1971, v. 75, p. 65.
107. Hoeve C. A. J. J. Polym. Sci., 1970, v. 30, p. 361; 1971, v. 34, p. 1.
108. Bagchi P., Vold R. D. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 38, p. 652.
109. Meier D. J. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1861.
110. Fischer E. W. Kolloid Z., 1958, B. 160, S. 120.
111. Flory P. J., Krigbaum W. R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1086.
112. Rubin R. J. Ibid., 1965, v. 60, p. 4192.
113. Roe R. J. Ibid., 1974, v. 60, p. 4192.
114. Hesselink F. Th., Vrij A., Overbeek J. Th. G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2094.
115. Napper D. H. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1701.
116. Napper D. H. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 32, p. 106.
117. Evans R., Napper D. H. Kolloid Z.-Z. Polymere, 1973, v. 251, p. 329.
118. Evans R., Napper D. H. Ibid., 1973, v. 251, p. 409.
119. Napper D. H. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, p. 384.
120. Napper D. H. Kolloid Z.-Z. Polymere, 1969, v. 234, p. 1149.
121. Feigin R. I., Napper D. H. J. Colloid Interface Sci., 1980, v. 74, p. 567.
122. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки. М.-Л.: Гостехиздат, 1932.
123. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1960.
124. Дерягин Б. В. В кн.: Труды Всесоюзн. конф. по коллоидной химии. Киев: Изд. АН УССР, 1952, с. 26.
125. Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1956, т. 109, с. 967.
126. Фукс Г. И. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964, с. 176.
127. Overbeek J. Th. G. Disc. Faraday Soc., 1966, № 42, p. 7.
128. Чураев Н. В. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 81.
129. Баран А. А. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 534.

130. Крестинская В. Н. Коллоидн. журн., 1946, т. 8, с. 401.
131. Matijevic E., Lindsay A. D., Kratochvil A., Jones M. E., Larson R. L., Cayey N. W. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 36, p. 273.
132. Краснокутская М. Е. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев, ИКХХВ, АН УССР, 1968.
133. Сапон И. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: КГУ, 1969.
134. Манк В. В., Баран А. А., Соломенцева И. М., Куриленко О. Д. Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 28.
135. Манк В. В., Баран А. А., Соломенцева И. М., Куриленко О. Д. Там же, 1974, т. 40, с. 393.
136. Манк В. В., Баран А. А., Соломенцева И. М., Куриленко О. Д. Коллоидн. журн., 1974, т. 36, с. 1080.
137. Дерягин Б. В., Титиевская А. С. Там же, 1953, т. 15, с. 416.
138. Lyklema J., van Vliet T. Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, № 65, p. 25.
139. Зонтаг Х., Унтербергер Б., Цимонтковски Г. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979, с. 94.
140. Sonntag H., Ehmke B., Miller R., Knapschinski L. Adv. Colloid Interface Sci., 1982, v. 16, p. 381.
141. Cairns R. J. R., van Megen W., Ottewill R. H. J. Colloid Interface Sci., 1981, v. 79, p. 511.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев