

# **ИЗМЕНЕНИЯ МУТНОСТИ ГИДРОЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ИХ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ.**

**Шабанова Н.А., Тулаева Ю.В.**

**Российский химико-технологический университет им. Д. И.  
Менделеева**

## *Введение.*

Оптические методы (турбидиметрия, нефелометрия) широко используются при изучении агрегативной устойчивости дисперсных систем [1]. Принято считать, что в ходе коагуляции мутность золь растёт в результате увеличения объема агрегированных частиц. Эта закономерность лежит в основе определения критических концентраций коагуляции золь, в том числе коллоидного кремнезема, электролитами [2]. Осветление золь обычно рассматривают как результат пептизации агрегированных частиц. Однако анализ литературных данных и проведенные экспериментальные исследования показывают, что закономерности светорассеяния в гидрозолях кремнезема невозможно объяснить лишь с учетом изменения дисперсности частиц в ходе процессов коагуляции-пептизации [3,4].

В данном сообщении характер изменения мутности гидрозолей кремнезема в зависимости от pH среды, концентрации и природы электролита рассмотрен с учетом влияния этих факторов на агрегативную устойчивость исследованных золь.

## *Экспериментальная часть.*

Исследования были проведены с использованием гидрозолей кремнезема со средним размером частиц 15 нм, концентрацией 38,0% SiO<sub>2</sub> (гSiO<sub>2</sub>/100 мл), pH=9,5. Золи

разбавляли до концентраций 1,9% и 19,0%. Для установления рН в разбавленные золи добавляли необходимые количества HCl (или NaOH) при перемешивании. В опытах с электролитами величину рН устанавливали после добавления солей в золи, что позволяло исключить возможный дрейф рН в ходе ионообменных процессов. Контроль рН проводили на рН-метре марки рН-121. Оптическую плотность ( $D_{540}$ ) зелей измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП при длине волны 540 нм. Расчет мутности ( $\tau$ ) проводили по соотношению  $\tau=2,3 D_{540}/d$ , где  $d$ -толщина кюветы. Относительная погрешность при измерении оптической плотности в интервале 0,1-0,2 не превышала 1%. Изменение дисперсности зелей контролировали путем определения коэффициента броуновской подвижности коллоидных частиц методом фотонкорреляционной спектроскопии на установке, включающей He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм и мощностью излучения 7 мВт, фотометр Ф-221 и цифровой коррелятор "UNICOR SP". Для расчета коэффициента диффузии  $D$  автокорреляционная функция обрабатывалась с помощью ЭВМ по стандартной программе. Кювета термостатировалась при  $25^{\circ}\text{C}\pm 0,1^{\circ}$ . Время проведения одного эксперимента составляло 20-25 мин. Среднее значение коэффициента диффузии для каждого образца бралось по результатам трех повторных измерений. Относительная погрешность в этих опытах не превышала 5%. Измерения броуновской подвижности частиц проводили через 24 часа после подготовки образцов, фильтрацию зелей для обеспыливания не проводили.

Влияние рН на оптические свойства свежеприготовленных зелей показано на рис.1.

В этих опытах измерения оптической плотности проведены через 5 мин. после установления рН. С уменьшением щелочности мутность зелей растет, при этом на полученных зависимостях в области рН 5,0-7,5 появляется платообразный участок, то есть

при переходе из щелочной области в кислую рост мутности замедляется. Аналогичные зависимости получены в работе [3], в которой отмечено, что показатель диссиметрии светорассеяния золей Людокс больше единицы в широком диапазоне pH. Введение хлорида натрия приводит к уменьшению мутности золей по сравнению с мутностью исходных систем. Как видно из рис.1, в области концентрации соли от  $1 \cdot 10^{-3}$  М до  $5 \cdot 10^{-2}$  М (рис.1, кривые 2-5, соответственно) мутность остается ниже уровня для исходных золей. Исключение составляет золь при pH=10,0, который был получен путем введения дополнительных количеств NaOH в исходный золь.

Кинетические зависимости изменения мутности золей (1,9%) при различных pH, представленные на рис. 2, показывают, что осветление золей продолжается во времени (время наблюдения до 18 суток).

В процессе старения золей, содержащих  $10^{-2}$ М NaCl, мутность сначала уменьшается, а потом начинает расти (рис.3).

Подобная зависимость характерна для систем с различными значениями pH, однако в щелочных золях рост мутности начинается на более ранних стадиях старения. При увеличении концентрации дисперсных частиц (19%SiO<sub>2</sub>) эффект осветления золей от введения хлорида натрия становится меньше и наблюдается лишь при концентрации соли <0,001М (рис.4).

В этих опытах измерения оптической плотности проведены через пять минут после добавления соли и установления pH.

На рис. 5 представлены кинетические закономерности изменения мутности золей при введении 0,01М фторида натрия при различных pH.

Характер изменения светорассеивающих свойств золей, содержащих хлорид натрия (рис.3) и фторид натрия (рис.5), идентичен. Однако при pH < 7,0 в золе,

содержащем NaF, рост мутности золей после первоначального осветления наблюдается на более ранних стадиях старения по сравнению с системами, содержащими NaCl. Через 6-7 суток мутность кислых золей, содержащих NaF, начинает резко расти ( параллельно с ростом pH), а в идентичных системах с добавками NaCl к этому времени процесс осветления продолжается. Кроме того, в кислых золях, содержащих фторид натрия ( в области pH 2-3) , наблюдается выпадение осадка, в то время как в золях, содержащих хлорид натрия, признаки седиментационного разделения системы на две фазы отсутствуют, а коагуляционные процессы в золях при длительном старении приводят к образованию геля. Специфическое влияние фторида натрия проявляется лишь в сильнокислой области , а при pH >5,0 закономерности изменения мутности (рис.3,5) и кинетика гелеобразования в коллоидном кремнеземе мало зависят от природы аниона соли [4].

На рис.6 (кривая 1) представлена зависимость коэффициента броуновской подвижности частиц золя от pH: при подкислении системы броуновская подвижность падает в результате агрегации частиц. Уменьшение броуновской подвижности золей наблюдается также в присутствии  $5 \cdot 10^{-2}$  М хлорида натрия (кривая 2).

#### *Обсуждение результатов.*

Проведенные экспериментальные исследования и анализ данных других авторов показывают, что оптические свойства гидрозолей кремнезема зависят от ряда факторов: величины pH, концентрации и природы электролита, предистории получения дисперсной системы. Причиной роста мутности золей при их подкислении может быть, прежде всего, уменьшение дисперсности золя в результате дестабилизации дисперсной системы. Уменьшение агрегативной устойчивости золя объясняется тем, что нейтрализация щелочных золей минеральной кислотой сопровождается образованием солей ( продуктов

реакции нейтрализации), концентрация которых по мере уменьшения pH растет. Расчеты показывают, что при введении соляной кислоты в разбавленный золя концентрация хлорида натрия может составлять до  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , что заметно снижает устойчивость золя [5]. Наличие в золе агрегированных частиц в результате изменения pH системы подтверждается ростом коэффициента броуновской диффузии частиц. Сопоставление закономерностей изменения мутности золь (рис.1,3) и броуновской подвижности (рис.6) показывает, что полученные зависимости имеют антибатный характер: мутность золь растет по мере понижения pH, а коэффициент броуновской диффузии уменьшается. Иными словами, появление в системе агрегированных частиц приводит к увеличению интенсивности рассеянного света. Как известно, уменьшение агрегативной устойчивости коллоидного кремнезема при изменении pH в первую очередь связано с изменением состояния поверхностных силанольных групп [6], при этом введение даже незначительных количеств электролитов приводит к заметному ускорению коагуляционных процессов [7]. В присутствии хлорида натрия скорость коагуляции растет, при этом броуновская подвижность частиц золя становится меньше, что свидетельствует о появлении в золе укрупненных агрегированных частиц. Однако, несмотря на увеличение размеров рассеивающих центров, мутность золь уменьшается. Более того, осветление золь продолжается в ходе дальнейшего старения системы. Аналогичное влияние на светорассеивающие свойства золь оказывает фторид натрия. В золях, содержащих фторид натрия, мутность сначала уменьшается, затем растет до уровня мутности исходного золя, а после резкого помутнения в коллоидной системе происходит выпадение осадка. Как отмечалось, фторид натрия проявляет более сильную коагулирующую способность по отношению к коллоидному кремнезему по сравнению с хлоридом натрия [7]. Ионы фтора способны замещать гидроксилы силанольных групп на

поверхности частиц кремнезема, что вызывает разрушение молекулярно-сольватного слоя, приводит к дегидратации поверхности частиц, способствует увеличению скорости коагуляции. Соответственно, при добавлении фторида натрия продолжительность периода старения, когда мутность коллоидной системы остается меньше мутности исходного золя, сокращается (рис. 5).

Рассматривая полученные закономерности с учетом факторов, влияющих на агрегативную устойчивость зелей и кинетику коагуляционных процессов, можно отметить следующие особенности: чем меньше скорость коагуляции (вблизи изоэлектрической точки, в разбавленных системах и при малых концентрациях солей), тем в большей степени уменьшается мутность зелей. Справедливость такого заключения подтверждается ранее полученными результатами исследования кинетики гелеобразования в гидрозольях кремнезема, в которых величину pH устанавливали разными способами: путем введения минеральной кислоты или с помощью обработки золя катионитом [4]. В деионизированных системах (практически не содержащих солей), мутность уменьшается не только на стадии образования гелей, но и при их упрочнении. В результате было показано, что гидрогели, сформировавшиеся в деионизированных золях, являются оптически более прозрачными, чем исходные золи.

Сопоставляя полученные закономерности, можно предположить, что сложный характер изменения оптических свойств при коагуляции зелей может быть обусловлен не только понижением дисперсности, но и образованием комплексных агрегированных частиц, которые отличаются от исходных не только по размеру, но и по плотности. Предположение о влиянии плотности частиц на оптические свойства высокодисперсных систем было сделано Н. П. Песковым при анализе свойств зелей золота, синтезированных по методу Зигмонди [8]. Экспериментальные аспекты этой проблемы проанализированы

также Кройтом [9]. Проведенные исследования также приводят к выводу о том, что интенсивность рассеянного света агрегированными частицами может быть меньше, чем первичными, имеющими более плотную структуру. При образовании рыхлых агрегированных частиц интенсивность рассеянного света может уменьшаться за счет межчастичной интерференции длин волн рассеянного света первичными частицами, включенными в коагуляционные агрегаты. Влияние межчастичной интерференции на закономерности светорассеяния при образовании коагуляционных агрегатов в золях кремниевых кислот отмечено авторами работы [10]. Таким образом, оптическая плотность золь в процессе коагуляции может не только увеличиваться, но и уменьшаться (особенно в разбавленных системах), что необходимо принимать во внимание при анализе величин критических концентраций коагуляции золь электролитами, определяемых обычно по изменению светорассеивающих свойств дисперсных систем.

***Список литературы:***

1. Практикум по коллоидной химии. // Под ред. *Неймана Р.Э.* М.: Высшая школа, 1972. С. 176.
2. *Allen L., Matijevic E.* // J Colloid Interface Sci. 1969. V. 31. P. 287.
3. *Greenberg S.A., Chand T.N., Jarnutowski R.* // J. Polymer Sci. 1962. V. 58 P. 117.
4. *Шабанова Н.А., Кодицева Е.Ю.* // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. №3. С. 553-558.
5. *Савочкина Т. В., Вашман А.А., Пронин И.С., Шабанова Н.А., Фролов Ю. Г.*, // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. №3. С. 593.
6. *Фролов Ю. Г., Шабанова Н.А., Савочкина Т.В.* // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. №3. С. 509.
7. *Шабанова Н.А., Попов В.В.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. №4. С. 749.

8. Песков Н.П. Коллоиды. Физико-химические основы коллоидной науки. "Основа", Иваново-Вознесенск, 1925. С 295
9. Наука о коллоидах. Пер. с англ./ Под ред. Кройта Г.Р.: Изд. Иностранной литературы, 1955. Т.1
10. Конторович С.И., Кононенко В.Г., Щукин Е.Д. // Коллоид журн. 1977. Т.39. № 3. С.567.

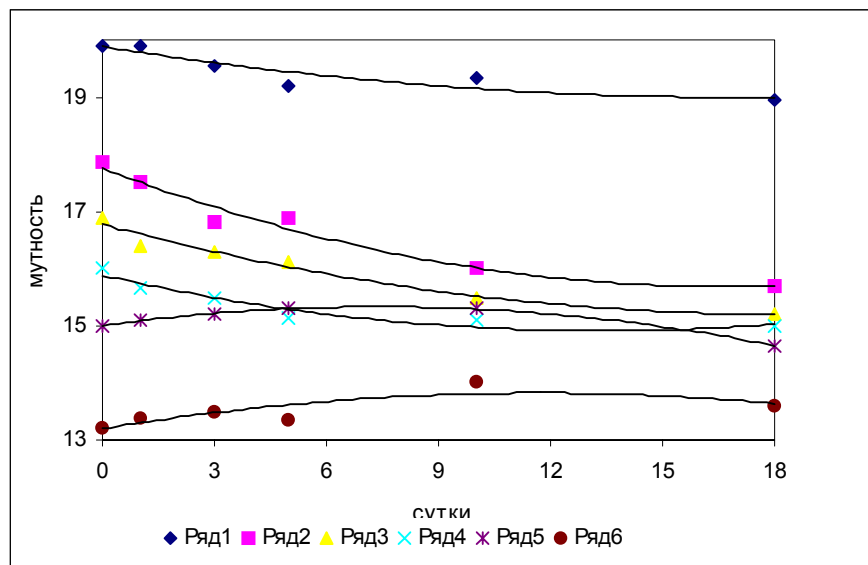


Рис.1. Влияние pH на мутность солей (1,9%).

C NaCl, моль./л: 1-0; 2-0,001; 3-0,005; 4-0,01; 5-0,05.



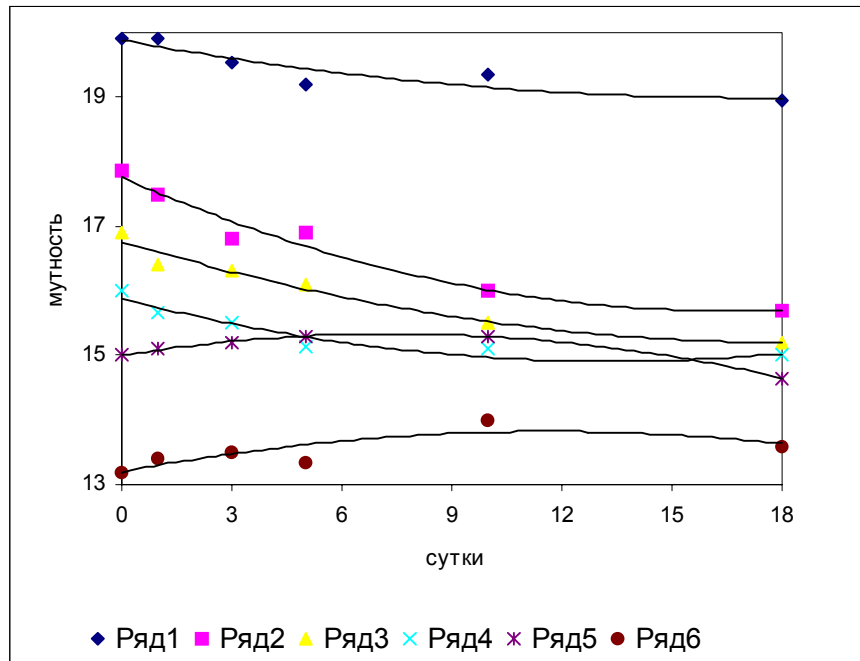


Рис.2. Кинетические кривые мутности золей (1,9%).

pH: 1-2; 2-4; 3-6; 4-8; 5-9; 6-10.

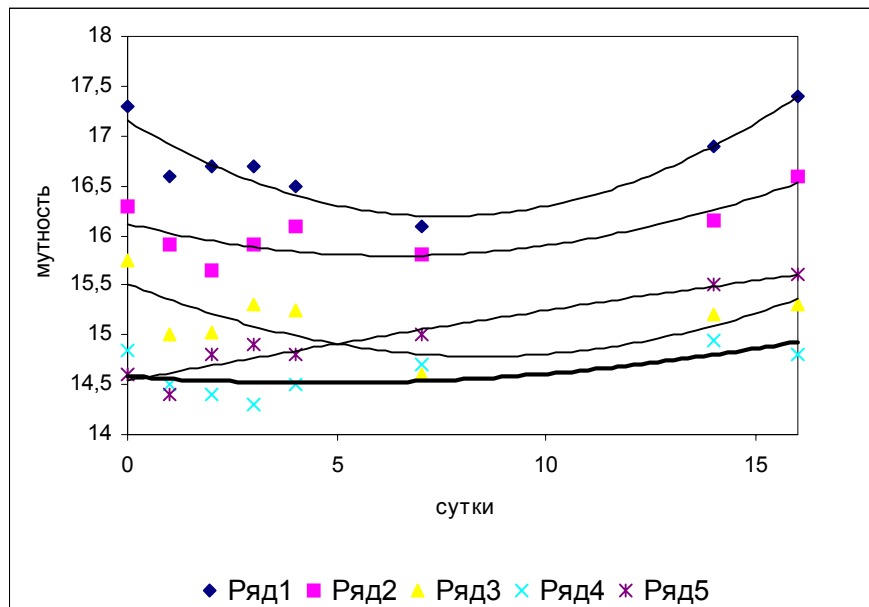


Рис.3. Кинетика изменения мутности золей (1,9%) в присутствии

0,01 моль/л NaCl. pH: 1-2; 2-3; 3-5; 4-7; 5-9.

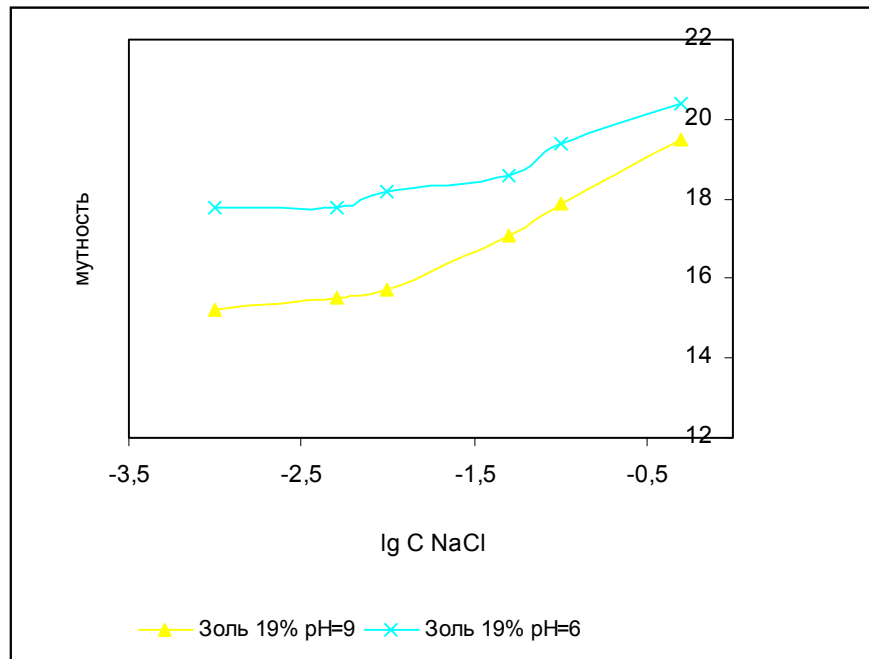


Рис. 4. Влияние хлорида натрия на мутность золя.

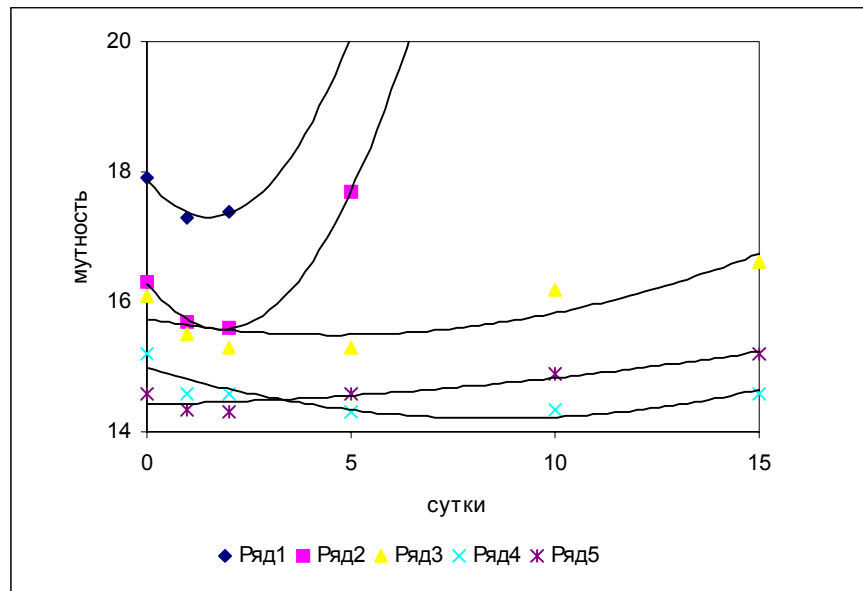


Рис.5. Кинетика изменения мутности зольей (1,9%) в присутствии 0,01 моль/л NaF. pH: 1-2; 2-3; 3-5; 4-9; 5-7.

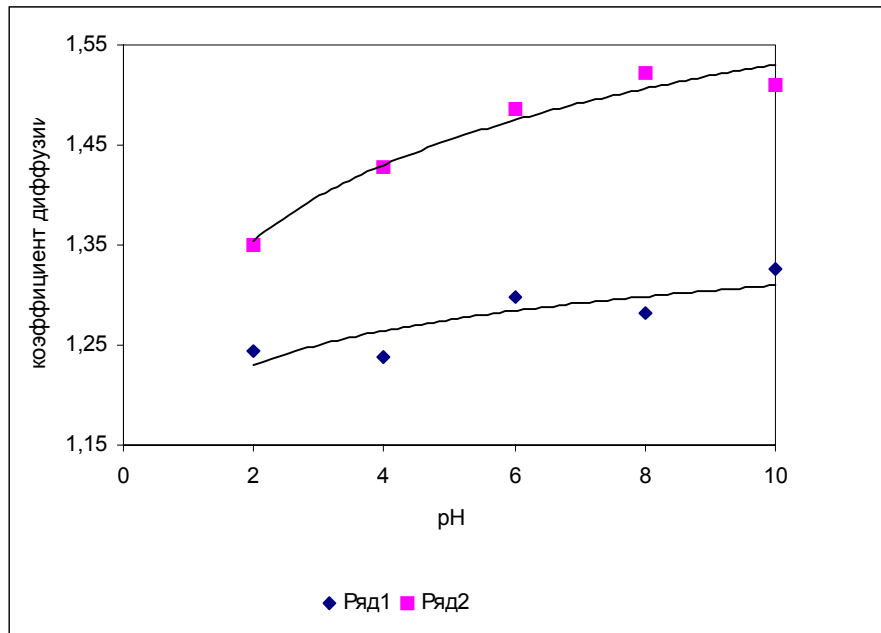


Рис.6. Влияние pH на коэффициент броуновской диффузии частиц золя. С NaCl, моль/л: 1-0; 2-0,05.