

- НАУКМА. Хімічні науки. -2004. -28. -С. 50—62.  
 4. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В.,  
 Беляков В.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2003.  
 -39, № 6. -С. 380—384.  
 5. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.  
 6. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Desalination. -2004.

- 162. -P. 179—189.  
 7. Spoor P.B., ter Ween W.R., Janssen L.J.J. // J.  
 Appl. Electrochem. -2001. -31, № 5. -P. 523—530.  
 8. Reichenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75,  
 № 3. -P. 589—597.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
 НАН Украины, Киев  
 Лаборатория химических наук CNRS-ENSIC, Нанси, Франция

Поступила 27.05.2005

УДК 541.18.043:541.18.048

Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук

## ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖЧАСТИННИХ ВЗАЄМОДІЙ У СУСПЕНЗІЯХ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ

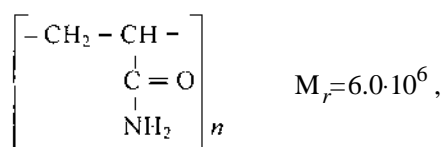
Дана кількісна оцінка основних силових складових розклинюючого тиску парної міжчастинної взаємодії. Досліджені флокуляційні процеси у водних суспензіях синтетичного алмазу в присутності поліакриламід-у та поліетиленоксиду.

На сьогодні актуальним є питання регулюван-  
 ня флокуляційними процесами у водних суспен-  
 зіях на основі порошків синтетичного алмазу [1].  
 Саме для таких суспензій, дисперсна фаза яких є  
 седиментаційно-нестійкою, актуальним є вивчен-  
 ня специфіки дії таких стабілізаторів дисперсних  
 систем, як водорозчинні полімери [2, 3].

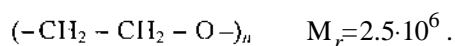
Об'єктами дослідження були:

- а) синтетичні алмазні порошки з середніми роз-  
 мірами частинок 10 та 1 мкм {СА(10) та СА(1)};  
 б) водорозчинні полімери:

поліакриламід (ПАА)



поліетиленоксид (ПЕО)



Дисперсійне середовище — дистильована  
 вода.

Стійкість суспензії алмазного порошку оціню-  
 вали методом оптичної турбідиметрії, вимірюю-  
 чи оптичну густину суспензії. Для цього вико-  
 ристовувався концентраційний фотоелектроколо-  
 риметр КФК-2МП з мікропроцесорною установ-  
 кою, яка дозволяла налагодити прилад на опти-

мальний режим роботи. Використовувались квар-  
 цеві кювети товщиною 1.0 см. Робоча довжина хви-  
 лі випромінювання  $\lambda$  дорівнювала 540 нм.

Для роботи вибирались концентрації твердої  
 фази, при яких оптична густина не перевищувала  
 значення 2.0—2.5. Це пов'язано з тим, що при біль-  
 ших значеннях  $D$  різко зростає похибка у визна-  
 ченні оптичних параметрів, завдяки тому, що ве-  
 личина коефіцієнту екстинкції є стає функцією кон-  
 центрації як твердої фази ( $c$ ), так і добавки, роз-  
 мірів кювети  $l$  і спостерігається відхилення від  
 закону Бугера–Ламберта–Бера для мутних сере-  
 довищ:  $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$ . Таким умовам відповідали зна-  
 чення концентрацій СА(1) порошку, які лежали  
 в діапазоні, що не перевищував  $1.0 \text{ кг/м}^3$ . Для  
 порошку СА(10) концентрації не перевищували  
 $5.0 \text{ кг/м}^3$ . Для характеристик впливу хімічних до-  
 бавок на агрегативну та седиментаційну стійкість  
 СА-порошків ми брали зміну оптичної густини  
 $\Delta D = D - D_0$ , де  $D_0$  — оптична густина суспензії при  
 відсутності добавки. Добавки вносились у проце-  
 сі перемішування суспензії, яке здійснювалося з  
 допомогою магнітної мішалки.

Сили парної взаємодії частинок розраховува-  
 ли згідно з сучасною модифікованою теорією  
 ДЛФО із включенням структурних та гідродина-  
 мічних сил [4, 5]. Розрахунок силових параметрів  
 у даних системах необхідний для виявлення ролі

різних фізико-хімічних факторів на міжчастинні взаємодії, а, отже, і структурування дисперсної фази.

У загальному випадку на частинки, які взаємодіють у дисперсійному середовищі, діють наступні сили: сили молекулярного притягання  $F_m$ ; сили електростатичного відштовхування  $F_e$ ; сили структурного відштовхування при перекриванні приповерхневих шарів  $F_s$ ; фрикційні сили відштовхування  $F_f^*$ , які виникають у седиментаційно-несійких системах і спрямовані на розрив асоціативно зв'язаних частинок за рахунок різної швидкості осідання та коефіцієнтів тертя малої та великої за розмірами частинок. Отже,

$$\sum_i F_i = -F_m + F_e + F_s + F_f^* . \quad (1)$$

Знаки сил, які проявляються при контактних взаємодіях частинок, визначаються специфікою розклинюючого тиску: "+" у випадку відштовхування і "-" — у випадку притягання частинок.

Методика розрахунку силових характеристик міжчастинних взаємодій в седиментаційно-несійких дисперсних системах наведена в роботі [5].

Силу молекулярно-дисперсійного притягання частинок дисперсної фази радіусу  $R$  та  $r$  з урахуванням ефекту електромагнітного запізнення розраховували наступним чином:

$$F_m = -\frac{ARr}{6h^2(R+r)} \left[ \frac{1}{1+1.77p_0} \right] = \frac{A\Pi r}{6(\Pi+1)h^2} \left( \frac{1}{1+1.77p_0} \right), \quad (2)$$

де  $\Pi=R/r$ ,  $p_0 = \frac{2\pi h}{\lambda} = 0.0628h$  (нм),  $\lambda=100$  нм,  $h$  — найкоротша відстань між поверхнями частинок.

Силу електростатичного відштовхування між частинками розраховували за формулою:

$$F_e = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\Pi}{(\Pi+1)} r \Psi_S^2 \chi \frac{\exp(-\chi h)}{1+\exp(-\chi h)}, \quad (3)$$

де  $\Psi_S$  — адсорбційний поверхневий потенціал,  $\chi$  — параметр Дебая подвійного електричного шару (ПЕШ).

Структурну складову сили відштовхування між частинками, виходячи із величин констант  $K$  та першого адсорбційно-зв'язаного приповерхневого шару води знаходили за формулою:

$$F_s = \frac{2\pi\Pi r}{(\Pi+1)} K \cdot l \exp\left(-\frac{h}{l}\right). \quad (4)$$

Фрикційну силу розраховували, виходячи з різниці густин дисперсної фази та дисперсійного середовища:

$$F_{f_1}^* = \frac{4}{3}\pi\Delta\rho g R r (R-r). \quad (5)$$

Розраховані на основі формул (1)—(5) сумарні криві  $F-h$  показують (рис. 1), що в даних системах, в основному, відіграють роль сили молекулярного притягання та стеричного відштовхування, які перевищують сили електростатичного відштовхування при невисоких потенціалах по-

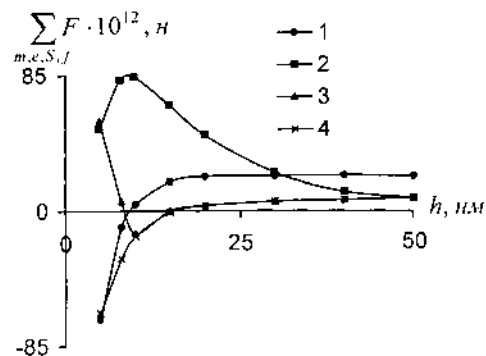


Рис. 1. Залежність  $\sum_{m,e,s,f} F$  від відстані  $h$  для парної між-

частинної взаємодії при наступних параметрах:  $A = 5 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $\Pi=10$ ,  $r=0.5$  мкм,  $\Psi_S=30$  мВ,  $K=10^6$  н/м<sup>2</sup>,  $l=1$  нм,  $\Delta\rho=2.5$  кг/м<sup>3</sup>. 1 —  $\chi=10^7$  м<sup>-1</sup>; 2 —  $\chi=10^8$ ; 3 —  $\chi=5 \cdot 10^8$ ; 4 —  $\chi=10^9$  м<sup>-1</sup>.

верхні. Гідродинамічні (фрикційні) сили на близьких відстанях між поверхнями частинок, при яких утворюються асоціати, за умов вільної седиментації не приводять до розриву контактів між частинками в асоціатах.

Параметри подвійного електричного шару (ПЕШ), а саме величини  $\Psi_S$  та  $\chi$ , впливають на сумарну силу парної міжчастинної взаємодії і є основними факторами, які визначають сумарну силу парної міжчастинної взаємодії. Найкраще агрегація повинна проходити, якщо є потенціальна яма на кривій  $\Sigma F - f(h)$  (криві 1, 4), а це може мати місце або при розмитій йонній структурі ПЕШ (крива 1), або у випадку її сильного ущільнення (крива 4). В обох цих випадках є можливою реалізація явища коагуляції. Але для цього необхідно перебороти високий силовий бар'єр, а це малоімовірно. Тому більш імовірно є агрегація в П-му силовому мінімумі (крива 3), коли для утворення асоціату частинок необхідно перебороти невисокий силовий бар'єр. Це можливе лише при ущільненій структурі ПЕШ. При цьому існує можливість підвищити ефективність флокуляції за рахунок її переходу у взаємну флокуляцію, коли маленькі за розмірами частинки налипають на ве-

ликі частинки (крива 4). Добиватись цього можна, модифікуючи поверхню частинок хімічними добавками, а також завдяки структурним змінам дисперсійного середовища, яке може досить суттєво впливати на специфіку флокуляційних процесів у дисперсійній фазі [2].

Слід зауважити, що і в процесі седиментації агрегати руйнуються, що пов'язане із дією різних за величиною сил опору середовища седиментації різних за розмірами частинок. Явище гідродинамічного відбору — форма самоорганізації дисперсій у турбулентних потоках. Тому можна вважати, що перемішування суспензії, яке позитивне в плані надання часточкам кінетичної енергії руху, а отже, і можливості утворення агрегату при зіткненні, відіграє в той же час і негативну роль, пов'язану з турбулентними пульсаціями, які є однією з основних причин руйнування агрегатів частинок [6].

Тому широко відомі модифікатори (електроліти, ПАР) поверхонь високодисперсних седиментаційно-стійких частинок золів, не завжди є ефективними в плані регулювання агрегативної стійкості седиментаційно-нестійких систем [5].

Перспективним може бути використання водорозчинних полімерів, макромолекули яких відіграють роль зв'язуючої ланки між частинками дисперсної фази і їх агрегуюча та стабілізуюча дія визначається фізико-хімічними характеристиками дисперсної фази та дисперсійного середовища [7].

Флокуляційні процеси за участю макромолекул полімерів розглянемо з точки зору макрочарактеристик взаємодії структур дисперсної фази і дисперсійного середовища. Структура хімічних добавок, їх концентрація, конформація макромолекул — фактори, які впливають на флокуляційні процеси. Про вплив структури дисперсійного середовища та хімічних добавок в ньому на міжчастинні взаємодії говорить і той факт, що молекулярна структура адсорбційних шарів на поверхні частинок відтворює асоціативну структуру дисперсійного середовища [8].

Розглядаючи взаємодію дисперсної фази початкової концентрації ( $A_0$ ) та хімічної добавки флокулянта ( $\Phi_0$ ) і вводячи величину зміни оптичної густини суспензії при дії полімеру ( $\delta D$ ) та застосовуючи по аналогії з гомогенними системами закон діючих мас, одержали лінійне рівняння [9]:

$$\frac{[\Phi_0]}{\delta D} = \frac{1}{\varepsilon l} + \frac{1}{K \varepsilon l [A_0]}$$

Із лінійних анаморфоз цього рівняння, пред-

ставлених в координатах  $\frac{[\Phi_0]}{\delta D} - \frac{1}{[A_0]}$ , визначаються константи флокуляції  $K$  та коефіцієнти екстинкції зфлокульованої суспензії  $\varepsilon$ .

Так як величини  $K$  і  $\varepsilon$  залежать від концентрації полімерів, то це свідчить на користь того, що в даних системах у результаті взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища формується нова структура — флокуляційна. При цьому добавки полімеру викликають флокуляційне структурування, яке супроводжується відповідними змінами в кінетичній стійкості дисперсної фази.

Добавки полімеру ПЕО при малих концентраціях проявляють флокулюючі властивості ( $-\varepsilon$ ), а при високих — стабілізуючі ( $+\varepsilon$ ) (рис. 2, а, крива 2). Макромолекули ПЕО за рахунок гідрофобних взаємодій своїх функціональних ланок добре взаємодіють з мікр мозаїчною за фізико-хімічною природою поверхнею частинок СА порошку, що викликає флокуляцію суспензії з утворенням агрегатів розмірами 50 мікрометрів і більше, які прискорено седиментують і дисперсійне середовище просвітлюється. При високих концентраціях ПЕО підсилюються гідрофобні взаємодії як між окремими ланками макромолекули, так

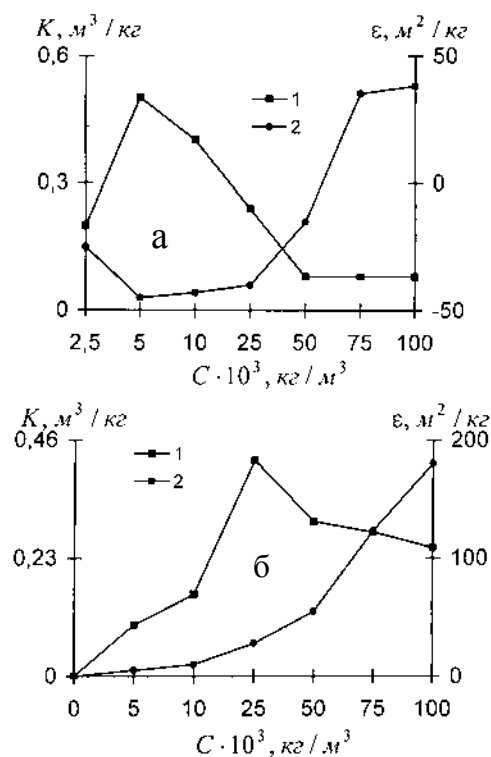


Рис. 2. Залежність величин  $K$  (1) та  $\varepsilon$  (2) від концентрації ПЕО (а) і ПАА (б) для СА порошку (10 мкм).

і між сусідніми макромолекулами, що сприяє просторовому структуруванню дисперсної фази. При цьому процес седиментації сповільнюється і має місце утворення просторової флокуляційної структури, яка зависає в дисперсійному середовищі. Симбатно ефективності процесу флокуляції, який супроводжується седиментаційною нестійкістю дисперсної фази, зростає величина константи флокуляції, яка у випадку стабілізації дисперсної фази зменшується (крива 1).

Макромолекули ПАА в усьому діапазоні концентрацій стабілізують суспензію, причому ефект стабілізації зростає симбатно концентрації ПАА (рис. 2, б, крива 2). Це пов'язано з тим, що на відміну від ПЕО макромолекули ПАА мають функціональні амідні групи, які здатні утворювати водневі Н-зв'язки. Але на поверхні частинок СА порошку дуже мала концентрація полярних груп, які б здатні були утворювати Н-зв'язки з функціональними групами макромолекул ПАА. Тому більша імовірність утворення Н-зв'язків між сусідніми ланками макромолекул, що викликає їх глобуляризацію. Адсорбційна мікрофаза ПАА на поверхні частинок гідрофілізована і об'ємна, внаслідок цього проявляється ефект стабілізації частинок з утворенням просторової седиментаційно-стійкої флокуляційної структури [10, 11].

Певний інтерес представляє вивчення флокуляційних процесів за участю двох наближено монодисперсних фракцій, оскільки в таких системах можуть мати місце явища стабілізації дисперсної фази за рахунок взаємодії великих та малих за розмірами частинок з утворенням асоціатів [11].

Розрахунок силових кривих показав, що має місце ефект налипання дрібних за розмірами частинок СА(1) на великі СА(10). Це повинно викликати прояв седиментаційної нестійкості дисперсної фази суміші порошків СА(1)+СА(10). Але в присутності полімерів, зокрема ПАА, відбувається стабілізація дисперсної фази (рис. 3, криві 1, 3), в той же час в присутності ПЕО флокуляція супроводжується седиментаційною нестійкістю (крива 2). Адсорбуючись на поверхні частинок СА порошку своїми функціональними ланками, макромолекула полімеру може сприяти зв'язуванню великої та малої частинки, а точніше сприяти локалізації останньої в енергетичному мінімумі силової кривої взаємодії частинок. В той же час при утворенні гідрофілізованої адсорбційної мікрофази (ПАА) на поверхні більш імовірно є стабілізація частинок, що супроводжується зростанням агрегативної стійкості дисперсної фази. Ефект стабілізації зростає з часом седиментації,

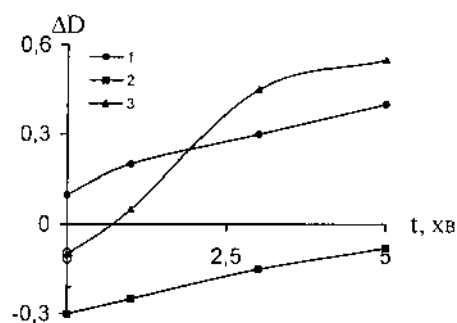


Рис. 3. Залежність величин зміни оптичної густини  $\Delta D = D - D_0$  від часу седиментації водної суспензії {СА(1)+СА(10)} порошку {(0.5+2.5)} кг/м<sup>3</sup> для наступних концентрацій полімерів: 1 — 10·10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup> ПАА; 2 — 10·10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup> ПЕО; 3 — 10·10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup> ПАА + 5·10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup> ПЕО.

що свідчить на користь існування завислої структурованої дисперсної фази, в якій частинки СА(1) вносять додатковий вклад у стабілізацію дисперсної фази за рахунок взаємодії з частинками СА(10), що супроводжується утворенням асоціатів великої та малої частинок [11].

Отже, одержані результати показують, що водорозчинні полімери можуть бути ефективними регуляторами агрегативної та седиментаційної стійкості дисперсної фази водних суспензій СА порошків.

**РЕЗЮМЕ.** Дана количественная оценка основных силовых составляющих расклинивающего давления парного межчастичного взаимодействия. Исследованы флокуляционные процессы в водных суспензиях синтетического алмаза в присутствии полиакриламида и полиэтиленоксида.

**SUMMARY.** It has been evaluated the contribution of the main forces of the disjoining pressure of paired interparticle interaction. Investigation of flocculation processes in water suspension of syntetic diamond in the present of polyacrylamide, of polyethylenoxide.

1. Никитин Ю.И., Уман С.М., Коберниченко Л.В., Мартынова Л.М. Порошки и пасты из синтетических алмазов. -К.: Наук. думка, 1992.
2. Ненпер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полиминералами. -М.: Мир, 1986.
3. Баран А.А., Кочерга И.И. // Коллоид. журн. -1980. -52, № 4. -С. 614—619.
4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1986.
5. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. // Журн. Всерос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. -34, № 2. -С. 38—47.
6. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. -М.: Наука, 1988.

7. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н. // Коллоид. журн. -1999. -**61**, № 5. -С. 661—666.  
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.

9. Сліпенюк Т.С., Нечипорук В.В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**. -№ 4. -С. 88—91.  
10. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -1990. -**52**, № 4. -С. 729—735.  
11. Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г. // Успехи химии. -1976. -**45**, -№ 5. -С. 877—907.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 15.04.2005

УДК 541.138.3

**В.С. Иванко, В.Ф. Варгалюк, Е.В. Ефименко**

### **КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

Исследован эффект влияния на процесс электроосаждения меди и цинка полифункциональных поверхностно-активных органических веществ — акриламида, винной и аспаргиновой кислот. Показано, что в присутствии акриламида разряд ионов металла осложнен протекающей в объеме раствора предшествующей химической реакцией диссоциации монолигандного комплекса  $\text{CuL}^{2+}$ . В присутствии же винной и аспаргиновой кислот механизм электродного процесса сводится к разряду адсорбированных комплексов  $\text{CuL}^{2+}$ . При электроосаждении цинка реализуется каталитическая реакция, включающая стадию образования поверхностного электроактивного комплекса  $\text{ZnL}^{2+}$  за счет взаимодействия ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с адсорбированной добавкой.

В работе [1] потенциостатическим методом установлен эффект специфического влияния на электроосаждение меди и цинка из пирофосфатного электролита ряда поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) — акриламида (АА), винной (ВК) и аспаргиновой (АК) кислот. Как показано в работах [2, 3], в подобных случаях в электродном процессе могут играть существенную роль адсорбция реагента и предшествующие разряду химические реакции, в результате которых изменяется природа частиц, непосредственно участвующих в элементарном акте переноса заряда.

Для выяснения механизма электродного процесса в присутствии исследованных в работе [1] органических веществ, мы использовали потенциодинамический и хронопотенциометрический методы исследования.

Потенциодинамические и хронопотенциометрические измерения осуществлялись при помощи установок, включающей программатор ПР-8 и потенциостат ПИ-50-1.1. Поляризационные  $i, E$ -кривые (скорость изменения потенциала от 5 до 80  $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ) регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА-1, а хронопотенциограммы — на запоминающем осциллографе С-19. Использовалась также дифференциальная хронопотенциометрия [4], позволяющая более точно определить момент достижения переходного времени  $\tau$ .

Для исключения влияния пирофосфат-ионов и выявления эффектов непосредственного действия добавок на процесс разряда ионов металлов измерения производились в 0.1 М растворе перхлората натрия, содержащего  $5\cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  или  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  и  $5\cdot 10^{-4}$ — $1.5\cdot 10^{-3}$  М добавки при рН 4.1, в термостатированной ( $25 \pm 0.1$  С) трехэлектродной ячейке емкостью 150 мл. Кислотность электролитов перед измерениями корректировалась разбавленными растворами  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaOH}$  с использованием рН-метра — милливольтметра рН-673.М. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон металлического стержня площадью 0.12  $\text{см}^2$ . Электрод предварительно полировали на тонкой абразивной бумаге, обрабатывали разбавленной (0.1 М) серной кислотой, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой. Перед измерениями рабочий раствор деаэрировали очищенным аргонном. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Электрохимические измерения проводили после выдержки рабочего электрода в исследуемом растворе в течение 3 мин.

Результаты потенциодинамических измерений, приведенные на рис. 1, указывают на торможение процесса электроосаждения меди в присутствии исследованных ПАОВ. На качественном уровне о характере действия добавок свидетельству-

© В.С. Иванко, В.Ф. Варгалюк, Е.В. Ефименко, 2006