

жидкого ЭА (870 см^{-1}). В том случае, если в качестве исходной берется красная фаза (рис. 2, кривая 2), насыщение этаноламином до образования белой фазы происходит без промежуточной ступени на кинетической кривой.

Кинетика интеркаляции, таким образом, идентична кинетике образования кристаллогидратов в системах с несколькими гидратными соединениями. По-видимому, интеркаляционные фазы следует рассматривать как кристаллосольватные соединения. Время установления равновесия в системе PbI_2 — ЭА с образованием предельно насыщенной ЭА интеркаляционной фазы существенно сокращается, если интеркаляция ведется из насыщенного раствора PbI_2 в ЭА (см. рис. 2, кривые 1, 2). При этом характерное время образования белой фазы из красной практически не зависит от того, ведется ли процесс в чистом ЭА или в насыщенном растворе PbI_2 в ЭА (кривые 3, 4).

Таким образом, в данной работе впервые экспериментально исследованы особенности кинетики образования фаз в системе с двумя интеркаляционными соединениями различного состава и изучены происходящие при интеркаляции изменения колебательных спектров органических молекул. Обнаружены области гомогенности интеркаляционных фаз и показано, что, в соответствии с теорией [4], больший перенос заряда от молекул интеркалянта к матрице происходит в фазе с меньшим содержанием молекул в межслоевых промежутках.

1. Novikov Yu. N., Volpin M. E. Catalytic properties of lanier compounds of graphite.—*Phys.*, 1981, N 105, p. 471—477.
2. Intercalation complexes of lewis bases and layered sulfides : A large class of new superconductors / F. R. Gamble, I. H. Osiecki, M. Cais et al.—*Science*, 1971, 174, p. 493—497.
3. Кошкин В. М. Интеркаляционные соединения полупроводников и диэлектриков.—*Изв. АН ЛатвССР*, 1981, № 6, с. 90—98.
4. Забродский Ю. Р., Катрунов К. А., Кошкин В. М. Длиннопериодное упорядочение в интеркалированных соединениях.—*Физика твердого тела*, 1983, № 3, с. 908—910.
5. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 /В. М. Кошкин, А. П. Мильнер, В. В. Куокль и др.—*Там же*, 1976, 18, № 2, с. 609—611.
6. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbI_2 /В. М. Кошкин, В. В. Куокль, А. П. Мильнер и др.—*Там же*, 1977, 19, вып. 6, с. 1608—1612.
7. Катрунов К. А., Кошкин В. М., Кураков В. М. Перенос заряда и люминесценция интеркалированных кристаллов PbI_2 .—*Укр. физ. журн.*, 1982, 27, № 3, с. 226—229.
8. Рентгеноспектральное исследование электронного строения титана в соединениях внедрения MxTiS_2 / Р. П. Баринский, Е. П. Шевченко, М. М. Куликова и др.—*Докл. АН СССР*, 1984, 274, № 6, с. 1381—1384.
9. Кошкин В. М., Мильнер А. П. Особенности переноса массы в слоистых средах. Явление экстеркаляции.—*Письма в Журн. техн. физики*, 1983, 9, вып. 23, с. 1431—1435.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 26.07.84

УДК 541.18.046

УСТОЙЧИВОСТЬ УГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ

И. М. Соломенцева, А. К. Запольский, И. И. Кочерга, А. А. Баран

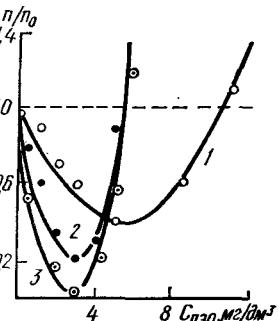
В большинстве случаев флокуляция коллоидных растворов высокомолекулярными веществами происходит в условиях неустановившегося адсорбционного равновесия полимера на поверхности частиц [1]. Это связано с тем, что скорость образования флокул обычно во много раз превосходит скорость формирования равновесных адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений. Однако иногда вследствие пока малоизученных причин образование агрегатов частиц в результате связывания их через полимерные мостики происходит в течение нескольки-

ких часов, за которые заведомо успевает сформироваться равновесный адсорбционный слой полимера на поверхности. Последнее представляет значительный интерес, так как лучше всего поддается теоретической интерпретации [2, 3].

Целью данной работы явилось выяснение закономерностей и механизма флокуляции угольной дисперсии неионогенным полимером — полиэтиленоксидом (ПЭО) — в условиях установившегося адсорбционного равновесия последнего на поверхности частиц.

Характеристика образцов углей и ПЭО приведена в работе [4]. При этом была использована фракция углей с $S_{уд}=4,0 \text{ м}^2/\text{г}$, водная дисперсия которых сохраняет седиментационную устойчивость в течение длительного времени. Для исследования влияния ПЭО на устойчивость угольных суспензий использовали две методики: определение порогов коагуляции полимерсодержащих дисперсий I—I-валентным электролитом (KCl) [5] и измерение коэффициента светопро-

Рис. 1. Зависимость относительного изменения оптической плотности угольной дисперсии от содержания в ней полиэтиленоксидов с $M = 3,5 \cdot 10^5$ (1), $1,5 \cdot 10^6$ (2) и $2,2 \cdot 10^6$ (3).



пускания суспензий в присутствии возрастающих полимерных добавок с помощью фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-56 М [6]. Электролит вносили в дисперсию спустя 2 ч после добавления в нее ПЭО (как показали опыты, этого было достаточно для установления адсорбционного равновесия с дисперсией исследуемых концентраций). Для проведения флокуляции по методу двойной добавки [2] через такой же промежуток времени к половинной порции суспензии, содержащей адсорбированный полимер, добавляли вторую порцию исходной дисперсии. Об устойчивости системы во всех случаях судили через 24 ч после внесения последней добавки.

На рис. 1 представлена зависимость относительного изменения оптической плотности дисперсии n/n_0 (где n_0 и n — соответственно величины оптической плотности исходной и содержащей определенные добавки полимеров угольной суспензии) от концентрации в ней ПЭО. При этом увеличивается эффективность связывания частиц во флокулы, характеризуемая остаточной оптической плотностью надосадочной жидкости, с ростом молекулярной массы (M) полимера; уменьшается концентрация ПЭО в растворе, приводящая к определенной степени флокуляции, с ростом $M_{ПЭО}$; симметрия кривых зависимости $n/n_0(C_{ПЭО})$ указывает на то, что оптимальные флокулирующие концентрации полиэтиленоксида для данной дисперсии составляют примерно половину от количества, требуемого для ее стабилизации. Первую из названных особенностей неоднократно отмечали для флокуляции, происходящей в условиях неустановившегося адсорбционного равновесия [7, 8], и связывали с возможностью более полного захвата частиц во флокулы макромолекулами большего размера и образованием при этом более крупных флокул с лучшими седиментационными характеристиками. Однако в данном случае из-за малой скорости флокуляции отмеченный эффект был обусловлен другими факторами.

Несколько иной вид имеют кривые устойчивости полимерсодержащих угольных дисперсий, характеризуемые пороговыми концентрациями электролитов (рис. 2, а—в). С ростом ионной силы раствора снижается, а затем возрастает устойчивость системы (пороги коагуляции во много раз превышают такие для исходной дисперсии), причем оба эффекта проявляются при тем меньших концентрациях в системе ПЭО, чем больше его молекулярная масса. Области оптимальных флокулирующих концентраций полиэтиленоксида, определенные двумя ме-

тодами, примерно совпадают (см. рис. 1 и 2, *б*), однако симметрии кривых, в отличие от рис. 1, здесь не наблюдается: области концентрации ПЭО, соответствующие предельной устойчивости системы, превышают оптимальные флокулирующие концентрации не в два, а в гораздо большее число раз. При увеличении концентрации дисперской фазы вдвое примерно во столько же раз возрастают и флокулирующие концентрации полиэтиленоксида (рис. 2, *а*, *б*). Это может свидетельствовать о близости размеров и структуры образующихся флокул для двух указанных случаев [9].

Гораздо эффективнее оказалась флокуляция дисперсий при использовании метода двойной добавки (рис. 2, *в*): здесь имеет место

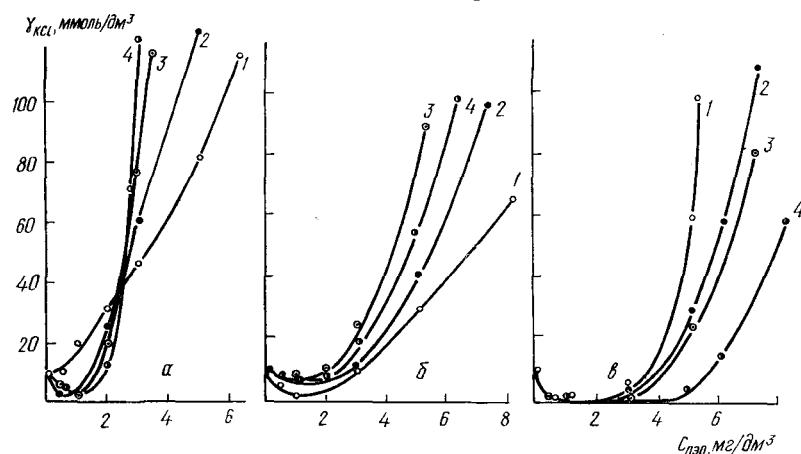


Рис. 2. Зависимость порогов коагуляции угольной дисперсии I—I-валентным электролитом (KCl) от содержания в системе полиэтиленоксидов в М $3,5 \cdot 10^5$ (1), $1 \cdot 10^6$ (2), $1,5 \cdot 10^6$ (3) и $2,2 \cdot 10^6$ (4) при концентрации дисперской фазы $0,52$ (*а*) и $1,04$ г/дм 3 (*б*); *в* — флокуляция по методу «двойной добавки».

значительная (гораздо большая, чем при единовременной добавке полимера) протяженность области дестабилизации и независимость флокулирующих концентраций ПЭО от его молекулярной массы [2].

Совокупность полученных экспериментальных данных можно объяснить, если учесть, что процессом, предшествующим флокуляции, является адсорбция полимера на поверхности частиц, а структура формирующихся адсорбционных слоев во многом определяется межчастичное взаимодействие и, следовательно, устойчивость дисперсии (что особенно проявляется в условиях установившегося адсорбционного равновесия). В самом деле, как следует из предыдущей работы [4], толщина адсорбционных слоев (Δ) ПЭО на поверхности частиц угля несколько увеличивается с ростом $M_{\text{ПЭО}}$, в то время как количество полимера в единице объема адсорбционного слоя (ρ) уменьшается. Например, при величине адсорбции (Γ) $0,02$ мг/м 2 , соответствующей оптимуму флокуляции, для ПЭО с $M = 1,5 \cdot 10^6$ ρ составляет $2,6$ мг/см 3 , а для ПЭО с $M = 3,5 \cdot 10^5$ — 5 мг/см 3 . Естественно предположить, что более интенсивное взаимодействие между частицами будет наблюдаться в случае их покрытия более протяженными и достаточно диффузными адсорбционными слоями, когда возможно взаимопроникновение адсорбированных сегментов на сближающихся частицах, то есть в случае высокомолекулярных образцов, что и наблюдается на опыте (рис. 1 и 2, *а*, *б*). Отметим также, что элементарные звенья ПЭО представляют собой диполи, ориентированные, по-видимому, своими положительными концами к отрицательной поверхности угля, а отрицательными обращены в глубь раствора. Аналогичная ориентация ПЭО наблюдается на поверхности ртути [10] и дифильных органических молекул — на поверхности активированного угля [11]. Можно предположить, что взаимопроникновению сегментов на сближающихся частицах будет способствовать диполь-дипольное взаимодействие однотипно ориентированных на по-

верхности диполей, которое, как показано теоретически [12], при достаточном проникновении обуславливает появление сил притяжения. Наиболее наглядно полученные закономерности показаны на производном от рис. 2, а изотерм адсорбции [4] графике (рис. 3), на котором представлены зависимости устойчивости дисперсий от количества адсорбированного полимера. Как видно, при одинаковой величине Γ эффективность флокуляции значительно возрастает с увеличением $M_{\text{ПЭО}}$, а для наиболее низкомолекулярного образца область дестабилизации практически отсутствует. Стабилизирующие концентрации ПЭО располагаются в обратной зависимости, так как снижение молекулярной массы стабилизатора способствует увеличению плотности расположения сегментов в объеме адсорбционного слоя. Это в свою очередь ведет к уменьшению взаимопроникновения сегментов и обеспечению стерического отталкивания при сближении частиц. Таким об-

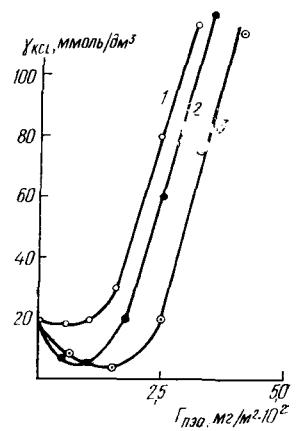


Рис. 3. Зависимость порогов коагуляции угольной дисперсии I—I-валентным электролитом (KCl) от количества адсорбированного на поверхности частиц полиэтиленоксидов с $M = 3,5 \cdot 10^5$ (1), $1 \cdot 10^6$ (2) и $1,5 \cdot 10^6$ (3).

разом, особенности структуры адсорбционных слоев ПЭО на поверхности частиц угольной дисперсии объясняют как большую флокулирующую способность высокомолекулярных образцов полимера, так и большую протяженность зоны флокуляции. Это позволяет использовать данные образцы в практических целях.

Особенно следует рассмотреть результаты опытов по флокуляции дисперсий методом двойной добавки (рис. 2, в), эффективность которого намного превосходит таковую при одноразовом добавлении полимера ко всему объему дисперсии. В ряде работ [2, 3] показано, что стабильность системы в подобных условиях может нарушаться лишь при смещении потенциального барьера между частицами на расстояния, заведомо меньшие, чем толщина адсорбционного полимерного слоя, что достигалось повышением ионной силы раствора. Однако в данном случае (см. рис. 2, в), в отличие от флокуляции, при одноразовой добавке полимера ко всему объему дисперсии (см. рис. 2, а, б) дестабилизация происходила без дополнительного внесения электролита в условиях $\kappa\Delta \approx 1/2$ [4]. Таким образом, взаимодействие покрытых и непокрытых полимером частиц происходило при значительном перекрывании их двойных электрических слоев.

Происходящие процессы можно рассматривать и с несколько иных позиций. Как следует из работы [4], величина электрохимического потенциала исходных частиц составляет $\sim 45 \text{ мВ}$, а частиц, покрытых адсорбционным слоем ПЭО в количествах, обеспечивающих условия флокуляции (см. рис. 2, в), примерно в два раза ниже. Это может обеспечить возможность процесса гетерокоагуляции данных видов частиц (если предположить, что для полимерсодержащих частиц эффективным является не ϕ , а ζ -потенциал).

Пока трудно сделать вывод в пользу механизма гетерокоагуляции (или иного механизма дестабилизации) для исследуемой системы, однако неоспоримой является большая эффективность взаимодействия адсорбированный полимер — поверхность частицы, чем диполь-дипольное взаимодействие сегментов ПЭО на сближающихся частицах. Последнее требует дополнительного сжатия ДЭС и происходит в более узкой области концентраций полимера.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает вывод, сделанный в работах [2, 3, 11], о большей эффективности флокуляции,

проводимой по методу «двойной добавки» в условиях установившегося адсорбционного равновесия полимера на поверхности частиц. Обнаружено снижение оптимальных флокулирующих концентраций полимера с увеличением его молекулярной массы при условии одноразовой добавки и независимость $C_{\text{фл}}$ от M — для случая двойной добавки полимера. На основании совокупности приведенных нами и в работе [4] данных установлена взаимосвязь между структурой адсорбционных слоев ПЭО на поверхности угольных частиц и устойчивостью соответствующих дисперсий.

1. Баран А. А., Соломенцева И. М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке.—Химия и технология воды, 1983, № 2, с. 120—137.
2. Изучение флокуляции гидрофобных золей водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. I. Флокуляция гидрозолей золота добавками полиэтиленоксидов / А. А. Баран, Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин и др.—Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 8—15.
3. Fleer G. J. Polymer adsorption and its effect on colloidal stability.—Thesis, Wageningen, Agricultural University, 1971.—193 p.
4. Баран А. А., Кочерга И. И., Соломенцева И. М. Адсорбция полиэтиленоксидов и ее влияние на электрокинетический потенциал частиц суспензий угля.—Укр. хим. журн., 1984, 50, № 11, с. 1162—1166.
5. Влияние полиэтиленоксидов на устойчивость золей иодистого серебра / А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Г. П. Киселев и др.—Коллоид. журн., 1973, 35, № 4, с. 699—704.
6. Исследование флокуляции латекса натурального каучука полимерами на основе диэтиламиноэтилметакрилата / А. Я. Тесленко, А. А. Баран, О. Д. Куриленко и др.—Укр. хим. журн., 1983, 49, № 3, с. 315—319.
7. Изучение устойчивости суспензий карбонатного шлама в присутствии добавок полиэтиленоксидов / И. М. Соломенцева, А. А. Баран, А. И. Посторонко и др.—Там же, 1973, 39, № 8, с. 785—789.
8. Wallen W. E. Role of flocculant molecular weight in the coagulation of suspensions.—J. Colloid and Interface Sci., 1968, 27, p. 797—803.
9. Исследование флокуляции полистирольных латексов катионными полизелектролитами методом поточной ультрамикроскопии / И. М. Соломенцева, Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран и др.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 9, с. 929—933.
10. Hullson P. J. The adsorption of polyethylene glycols to a dropping—mercury electrode and their effect on surface potential.—J. Photogr. Sci., 1963, 11, N 4, p. 225—229.
11. Стражеско Д. Н., Тартаковская Б. Э. О механизме адсорбции кислот активным углем из неводных растворов.—Докл. АН СССР, 1954, 98, № 1, с. 107—110.
12. Мартынов Г. А., Смилга В. П. О взаимодействии коллоидных частиц, на поверхности которых адсорбированы дипольные молекулы.—Коллоид. журн., 1965, 27, № 2, с. 250—253.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР, Киев
Нежин. пед. ин-т

Поступила 16.04.84

УДК 541.128.13+541.145

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ И НАНЕСЕННЫХ ОКИСНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е. В. Кашуба, Л. В. Ляшенко, В. М. Белоусов

В последние годы возрос интерес к гетерогенным металлокомплексным катализаторам, содержащим на поверхности носителя закрепленные через кислород ионы переходных металлов. В частности, это относится к окисной системе V—O—SiO₂, которая обладает необычными катализитическими свойствами по сравнению с массивным V₂O₅ [1]. Согласно данным работ [2, 3], ванадиевые окисные системы легко фотоактивируются в вакуумных условиях, поэтому интересно было рассмотреть возможность формирования окисных ванадиевых катализаторов под действием света, обладающих активностью в обычных условиях протекания фотокатализических и темновых реакций. Цель настоящей работы —