

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 lanellar 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. Куколь 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. Куколь, А. П. Мильнер и др.— Там же, 1977, 19, вып. 6, с. 1608—1612.
7. Катрунов К. А., Кошкин В. М., Кулаков 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 флоккул 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 несколь-

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-

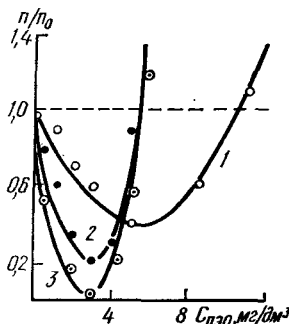


Рис. 1. Зависимость относительного изменения оптической плотности угольной дисперсии от содержания в ней полиэтиленоксидов с $M 3,5 \cdot 10^5$ (1), $1,5 \cdot 10^6$ (2) и $2,2 \cdot 10^6$ (3).

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 таковые 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 дисперсной 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 флокулов для двух указанных случаев [9].

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

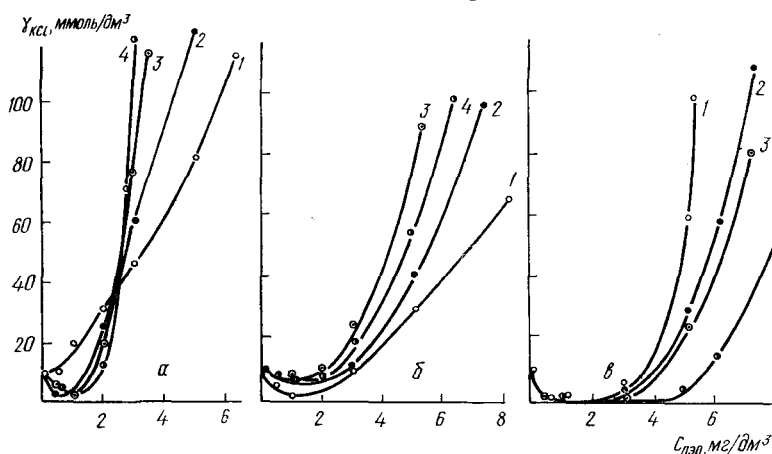


Рис. 2. Зависимость порогов коагуляции угольной дисперсии I—I-валентным электролитом (KCl) от содержания в системе полиэтиленоксидов в M $3,5 \cdot 10^5$ (1), $1 \cdot 10^6$ (2), $1,5 \cdot 10^6$ (3) и $2,2 \cdot 10^6$ (4) при концентрации дисперсной фазы 0,52 (а) и 1,04 г/дм³ (б, в); в — флокуляция по методу «двойной добавки».

значительная (гораздо большая, чем при одновременной 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 определяет 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/м², соответствующей оптимуму флокуляции, для ПЭО с $M = 1,5 \cdot 10^6$ ρ составляет 2,6 мг/см³, а для ПЭО с $M = 3,5 \cdot 10^5$ — 5 мг/см³. 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 одностипно 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 и 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-

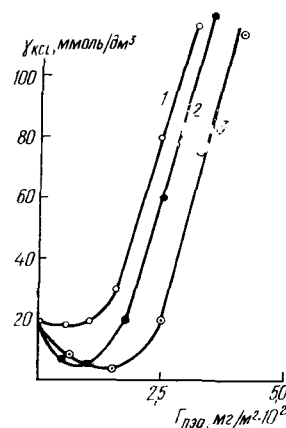


Рис. 3. Зависимость порогов коагуляции угольной дисперсии I—I-валентным электролитом (KCl) от количества адсорбированного на поверхности частиц полиэтиленоксидов с M $3,5 \cdot 10^5$ (1), $1 \cdot 10^6$ (2) и $1,5 \cdot 10^6$ (3).

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 однократном 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 однократной 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 перекрытии их двойных электрических слоев.

Происходящие процессы можно рассматривать и с несколько иных позиций. Как следует из работы [4], величина электрокинетического потенциала исходных частиц составляет ~ 45 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 ψ , 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 $C_{фл}$ 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 зольей водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. 1. Флокуляция гидрозольей 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 зольей 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. Walles W. E. Role of flaculant molecular weight in the coagulation of suspensions. — J. Colloid and Interface Sci., 1968, 27, p. 797—803.
9. Исследование флокуляции полистирольных латексов катионными полиэлектролитами 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 glykols to a dropping — mercury electrode and thier effect on surface potential. — J. Photorg. 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 коллоид. 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 $V—O—SiO_2$, которая обладает необычными каталитическими свойствами по сравнению с массивным V_2O_5 [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 фотокаталитических и темновых реакций. Цель настоящей работы —