

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Методичні вказівки
до лабораторних занять зі
спецкурсу „Адсорбція і поверхневі сили”
для студентів хімічного факультету
спеціальності „фізична хімія”

Рекомендовано до друку
вченою радою хімічного факультету
(протокол № 8 від 24 квітня 2022 року)

/ Упоряд. М.Л. Малишева

Програма спецкурсу

Основні види стійкості дисперсних систем. Поверхневі сили поблизу границі розподілу фаз. Розклинюючий тиск.

Дисперсійне притягання. Мікроскопічна теорія лондонівського притягання. Правило адитивності Гамакера. Макроскопічна теорія лондонівського дисперсійного притягання Ліфшиця, асимптотичні наближення для малих і великих відстаней. Ефект електромагнітного запізнення.

Електростатичне відштовхування. Залежність електростатичної складової розклинюючого тиску та вільної енергії від товщини прошарку. Теорія стійкості і коагуляції ліофобних колоїдів. Потенційний бар'єр. Потенціальні криві взаємодії часточок. Механізми коагуляції ліофобних золів. Закономірності коагуляції в первинному та вторинному потенціальному мінімумі. Гетерокоагуляція.

Структурна складова розклинюючого тиску. Граничні шари зв'язаної води, її властивості та методи дослідження. Концепція гелю шару. Структуроутворюючий та структуроруйнуючий вплив електролітів.

Поверхнево-активні речовини, їх будова та властивості. Поверхнева активність і стабілізуюча здатність. Адсорбція поверхнево-активних речовин. Будова адсорбційного шару, її залежність від полярності поверхні і розчинника. Вплив адсорбційних шарів ПАВ заряд та ліофільність поверхні. Зміна електростатичних та структурних сил. Структурно-механічна складова розклинюючого тиску.

Загальні уявлення про поведінку дисперсних систем у розчинах полімерів. Флокуляція. Стерична та електростерична стабілізація.

Адсорбція полімерів. Якісні закономірності, що спостерігаються при адсорбції полімерів, форма ізотерм адсорбції, вплив якості розчинника, температури, молекулярної маси полімеру. Сучасна теорія Схейтенса-Фліра. Будова адсорбційного полімерного шару. Поїзди, петлі, хвости. Чисельні результати теорії Схейтенса-Фліра, кількість сегментів у різних областях адсорбційного шару, залежність їх від молекулярної маси полімеру, об'ємної долі полімеру в розчині, термодинамічної якості розчинника. Вплив полідисперсності полімерів на адсорбцію. Експериментальні методи дослідження адсорбції полімерів, визначення кількості адсорбованого полімеру, долі зв'язаних з поверхнею сегментів, товщини адсорбційного шару. Поліелектроліти. Особливості адсорбції поліелектролітів.

Основи стеричної стабілізації. Зміна сил притягання в полімервмісних дисперсних системах. Сили притягання. Вплив адсорбованих полімерів на електроповерхневі властивості дисперсних систем. Уявлення про адсорбційних стрибок потенціалу. Зміна сил електростатичного відштовхування у присутності адсорбованих полімерів. Теорія стеричної стабілізації Хесселінка-Фрея-Овербека. Складові частини стеричного відштовхування, вільна енергія змішування (осмотичний ефект) і пружна енергія (Ефект обмеження об'єму). Розрахунок стеричної взаємодії. Особливості стеричної стабілізації систем з різними за розмірами часточками дисперсної фази. Вплив поліелектролітів на поверхневі властивості дисперсних систем. Електростерична стабілізація.

Флокуляція. Закономірності та механізми флокуляції водорозчинними полімерами. Флокуляція при зміні термодинамічної якості розчинника. Визначення критичних умов флокуляції. Кореляція між КУФ і θ -точкою. Залежність закономірностей флокуляції та стабілізації від кількості адсорбованого полімеру і структури адсорбційних полімерних шарів. Полімерні флокулянти, їх види та застосування. Неорганічні флокулянти. Синтетичні полімерні флокулянти.

Структура навчальної дисципліни

№ п/п	Назва теми	Кількість годин		
		лекції	лабораторні	Самостійна робота
«Агрегативна стійкість іонстабілізованих дисперсних систем»				
1	Вступ. Тема 1 Види стійкості дисперсних систем. Фізична теорія стійкості і коагуляції ліофобних систем. Розклинюючий тиск.	2		8
2	Тема 2. Дисперсійне притягання. Мікроскопічна теорія. Константа Гамакера. Макроскопічна теорія Ліфшиця....	2		8
	Тема3 Електростатичне відштовхування. Розрахунок параметрів ПЕШ і енергії електростатичної взаємодії. <u>Механізми коагуляції електролітами.</u> Закономірності коагуляції в дальньому потенціальному мінімумі. Гетерокоагуляція.	2	4	8
	Тема 4 Гідрофільність. Зв'язана вода. Методи вивчення властивостей граничних шарів. Нерозчиняючий об'єм. Структурна складова розклинюючого тиску. Концепція гель шару.	2		8
	<i>Контрольна робота 1</i>	x	2	
Частина 2 «Адсорбція ПАР та полімерів. Вплив на стійкість»				
	Тема 5 Сучасні уявлення про адсорбенти. Адсорбція неіоногенних ПАР з водних розчинів. Вплив адсорбції ПАР на властивості поверхні. <u>Визначення питомої поверхні часточок дисперсної фази.</u>	2	4	8
	Тема 6 Вплив ПАР агрегативну стійкість дисперсних систем. Поверхнева активність і стабілізуюча здатність. Вплив ПАР на властивості систем з неполярним середовищем.	2		8
	Тема 7 Розчини полімерів. <u>Адсорбція полімерів з розчинів на поверхні твердого тіла.</u> Будова адсорбційного полімерного шару. Чисельні результати теорії Схейтенса-Фліра.	2	4	8
	Тема 8 Основи стеричної стабілізації. <u>Вплив адсорбованих полімерів на електроповерхневі властивості дисперсних систем.</u> Уявлення про адсорбційний стрибок потенціалу.	2	4	8
	Тема 9 Теорія стеричної стабілізації Хесселінка-	2		8

	Фрея- Овербека. Розрахунок ефекту змішування та ефекту обмеження об'єму.			
	Тема 10 Стабілізація полімерами. Сенсibiliзація. <u>Флокуляція</u>	2	2	8
	<i>Презентація результатів розрахункових задач</i>			
	ВСЬОГО	20	20	80

ВСТУП

Дисперсні системи характеризуються наявністю великої поверхні поділу між часточками дисперсної фази і дисперсійним середовищем, і тому основний внесок у вільну енергію системи дає вільна поверхнева енергія

($F^{(s)} = \sigma S$), величина якої, внаслідок великих значень S , настільки великий, що система знаходиться далеко від стану термодинамічної рівноваги. Тому у дисперсних системах можуть відбуватися доволі процеси, які ведуть до зменшення вільної поверхневої енергії, наближаючи систему до стану термодинамічної рівноваги. Таке може відбуватися за рахунок зменшення обох величин, які визначають вільну поверхневу енергію. Зменшення σ відбувається за рахунок адсорбції на поверхні часточок різних речовин, у тому числі іонів стабілізуючих електролітів, молекул дисперсійного середовища, різних поверхнево-активних речовин, полімерів тощо. Проте зменшення вільної поверхневої енергії за рахунок такої адсорбції недостатньо для того, щоб система здобула можливий мінімум вільної енергії, і тому неминучими є процеси, які приводять до зменшення поверхні поділу. Одним із шляхів такого зменшення є злипання первинних часточок дисперсної фази у агрегати. У загальному вигляді цей процес називається коагуляцією.

Незважаючи на те, що дисперсні системи принципово термодинамічно нестійкі, відома велика кількість систем, які можуть існувати невизначено довгий час. У той же час існують системи, які коагулюють вже через секунди після їх утворення. Таким чином, про стабільність дисперсних систем можна вести мову лише у кінетичному розумінні - при загальній термодинамічній нестійкості системи відрізняються часом збереження первісної ступені дисперсності. Найбільший успіх у поясненні такої стабільності дисперсних систем у часі випав на ті теорії, де її пов'язували із наявністю енергетичного бар'єру, який заважає зближенню і агрегації часточок на порівняно малих відстанях між їхніми поверхнями. Ці теорії ґрунтуються на розгляді балансу сил притягання і відштовхування, що діють між окремими колоїдними міцелами.

Найважливішими кроком у розвитку цих уявлень було введення і теоретичне обґрунтування Б.В.Дерягіним поняття про розклинюючий тиск, який виникає при значному зменшенні товщини прошарку рідини між поверхнями двох часточок, які наближаються. Уявлення про розклинюючий тиск має чисто феноменологічний характер, оскільки це є підсумковий параметр, що враховує як сили притягання, так і сили відштовхування, що діють у такому тонкому прошарку. Згідно з цим розклинюючий тиск може бути як позитивним, що викликає потовщення цього прошарку, так і негативним, що приводить до потоншення прошарку.

Відповідно цьому сучасні уявлення виділяють п'ять основних складових розклинюючого тиску. По-перше, це молекулярна складова, обумовлена силами Ван-дер-Ваальса, які, як правило, приводять до притягання часточок. По-друге, це електростатична складова, яка виникає при перекриванні дифузійних частин подвійних електричних шарів; для одностипних ПЕШ її дія приводить до відштовхування між часточками.

Ці дві складові розклинюючого тиску є універсальними, що діють у будь-яких системах.

Крім цих складових, у певних умовах, може діяти структурна складова розклинюючого тиску, яка виникає при перекриванні гідратних (у загальному випадку сольватних) шарів, які існують біля поверхні твердих часточок і мають специфічні властивості. У системах, де на поверхні часточок існують адсорбційні шари ПАР, може виникати структурно-механічна складова розклинюючого тиску, яка пов'язана із особливими структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів низько і високомолекулярних ПАР. І нарешті, утворення насичених адсорбційних шарів лінійних полімерів з характерною для них структурою приводить до виникнення стеричної складової частини розклинюючого тиску.

Властивості та основні характеристики адсорбентів.

Робота №1. Визначення питомої поверхні часточок дисперсної фази

Мета роботи: визначити питому поверхню часточок дисперсної фази суспензії.

Методика роботи:

Питома поверхня часточок дисперсної фази є фундаментальною характеристикою дисперсних і пористих тіл і визначається як відношення площі міжфазної поверхні S_{12} до одиниці (маси або об'єму) твердого тіла S_{12} (м²/г):

$$S = \frac{S_{12}}{m},$$

де m – маса твердого тіла.

В основі адсорбційних методів визначення питомої поверхні покладено існування граничної величини адсорбції, яка відповідає ємності моношару, коли молекули адсорбату щільно одна до одної суцільно покривають поверхню. Стан молекул адсорбату дуже близький до стану рідини (навіть коли адсорбція проводилася з парів). Експериментальне визначення a_m , що виражає число молів адсорбату на 1 г адсорбенту в моношарі, дозволяє розрахувати питому поверхню за формулою:

$$S_{num} = aN_a \omega,$$

де ω – площа, яку займає одна молекула адсорбату; N_A – число Авогадро.

Тверді тіла можуть мати високу питому поверхню як за рахунок високої дисперсності, коли активною є зовнішня поверхня, так і за рахунок пористої структури, коли тверде тіло пронизують пори, які можуть мати дуже високу поверхню – у цих випадках йдеться про внутрішню поверхню.

Макропористі тіла мають пори з радіусом більше 100–200 нм. Питома поверхня макропористих тіл становить 0,5–2 м²/г. В адсорбентах і каталізаторах макропори відіграють роль транспортних каналів. Величиною адсорбції в них можна знехтувати.

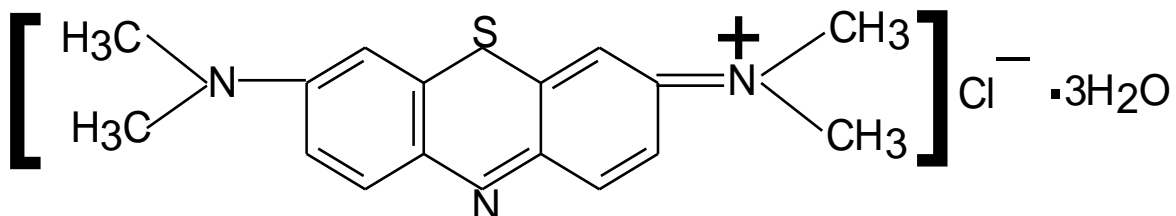
Мезопористі тіла (або капілярно-пористі) мають розміри пор від 2 до 100–200 нм, їх питома поверхня становить від 10 до 500 м²/г. На стінках цих пор відбувається полімолекулярна адсорбція парів, яка зі збільшенням тиску завершується капілярною конденсацією.

Мікропористі тіла мають пори співрозмірні з розміром адсорбованих молекул. Радіуси пор в мікропористих тілах дорівнюють 0,5–2 нм. Питома поверхня таких тіл становить 500–1000 м²/г, а іноді навіть вище. Відмінною рисою мікропор є те, що дуже щільне розташування протилежних стінок призводить до перекивання радіусів дії поверхневих сил.

Для вимірювання питомої поверхні твердих тіл було запропоновано багато методів - адсорбція газів, пари чи розчинених речовин, повітряна проникливість, оптична та електронна мікроскопія, метод радіоактивних індикаторів. Найчастіше використовуються адсорбційні методи, як найбільш точні. Найбільш поширені методи вимірювання адсорбції азоту чи інертних газів при температурі рідкого повітря. Однак такі методи можуть використовуватися тільки для визначення поверхні сухих речовин. При висушуванні осадів не можна виключити можливість зміни їх питомої поверхні. Визначення поверхні за адсорбцією барвників з розчинів дозволяє визначити поверхню твердої фази без висушування золів чи суспензій.

Метод адсорбції барвників був вперше запропоновано Панетом, який показав, що ізотерми адсорбції різних барвників на кристалічних порошках прямують до певних граничних значень. Панет довів, що максимум адсорбції барвників на кристалічних порошках відповідає шару товщиною в 1 молекулу. Найбільш поширеним барвником для визначення поверхні твердої фази є метиленовий блакитний (МБ).

Відомо, що структурна формула метиленового блакитного має такий вигляд: Рис 1



і молекула являє собою паралелепіпед з розмірами 1,8·0,8·0,4 нм.

Як можна побачити, позитивний заряд розташований на одному з амідних азотів. В тих випадках, коли адсорбція МБ відбувається на поверхні від'ємно заряджених часточок, молекула барвника буде притягуватися до поверхні тією частиною, на якій знаходиться позитивний заряд, тобто гранню 0,8·0,4 нм. Якщо врахувати, що молекули МБ в кристалах індивідуального барвника не можуть наблизитися більш ніж на 0,345 нм, і прийняти це і для адсорбції на поверхні осадів, то площа, яку займає одна молекула на поверхні твердої фази при адсорбції для метиленового блакитного становить $0,8 \times (0,4 + 0,395) \text{ нм}^2 = 0,596 \text{ нм}^2$. В перерахунку на тригідрат, що використовується в роботі, така площа відповідає тому, що 1 мг адсорбованого барвника займає 0,96 м² поверхні, що приблизно збігає з прийнятим співвідношенням (1 мг - 1 м²).

Порядок роботи.

Підготувати водні розчини метиленового блакитного з концентраціями 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 та 2,0 мг/мл. Визначити оптичну густину розчинів D_0 за допомогою фотоелектроколориметру, використовуючи кювети товщиною 10 мм. В якості розчина порівняння використовують воду. Занести данні до табл. 1.1 та побудувати калібрувальний графік $D = f(C)$.

Таблиця 1.1

Результати вимірювання оптичної густини розчинів метиленового блакитного

№	Концентрація МБ, мг/мл	D_0	Після адсорбції
1	0		
2	0,1		
3	0,25		
4	0,5		
5	0,75		
6	1,0		
7	1,5		
8	2,0		

В 8 циліндрів залити по 10 мл суспензії речовини, яка запропонована викладачем (SiO_2 , TiO_2), з відомою концентрацією дисперсної фази (10 г/л). До кожної суспензії додати по 25 мл розчину метиленового блакитного відомої концентрації. Герметично закрити циліндри, закріпити їх в апараті для струшування і струшувати протягом двох годин. Контрольні досліди показали, що при збільшенні часу контакту до 24 годин величина адсорбції не змінювалася.

Після досягнення адсорбційної рівноваги розчини з осадом центрифугувати протягом 10 хвилин при 18000 об/хв. Визначити оптичну густину центрифугатів. Використовуючи калібрувальний графік, визначити рівноважну концентрацію МБ в центрифугатах. Розрахувати величину адсорбції за рівнянням

$$a = \frac{C_0 V_0 - C_p V_p}{m}$$

де C_0 та C_p - початкова та рівноважна концентрація барвника, виражена в мг/мл розчину; V_0 та V_p - початковий та кінцевий об'єм розчинів, m - наважка адсорбенту в грамах в перерахунку на суху вагу.

Результати занести до табл. 1.2 та побудувати ізотерму адсорбції в координатах a (мг/г) - C_p (мг/мл).

Таблиця 1.2

Розрахунок адсорбції МБ на поверхні частинок суспензії

№№	C_0 , мг/мл	$C_0 V_0$, мг	C_p , мг/мл	$C_p V_p$, мг	a , мг/г

Крутий підйом ізотерми при малих концентраціях барвника і швидке досягнення насичення, що відповідає утворенню мономолекулярного шару, свідчить про значну спорідненість метиленового блакитного до поверхні осаду.

Величину питомої поверхні визначають за величиною адсорбції в області насичення, приймаючи, що 1 мг барвника покриває мономолекулярним шаром площину в 1 м^2 .

Агрегативна стійкість і коагуляція іон стабілізованих дисперсних систем

Робота № 2. Вивчення механізму і закономірностей коагуляції суспензій електролітами різного зарядного типу.

Мета роботи: ознайомитися з методом визначення коагулюючої дії електролітів за залежністю зміни світлопропускання за проміжок часу від концентрації електроліту; вивчити агрегативну стійкість суспензії нітриду кремнію по відношенню до електролітів різного зарядного типу. Визначити величини порогів коагуляції. Порівняти експериментально визначені величини порогів коагуляції з теоретичними. Перевірити правила Шульце – Гарді.

Методика роботи.

Методи вивчення коагуляції суспензій електролітами можна поділити на дві групи: прямі та непрямі.

Перша група методів дозволяє вивчати безпосередньо агрегацію часточок в дисперсних системах. До неї, в першу чергу, відносяться оптичні методи: світлорозсіювання, вимірювання кількості часточок в одиниці об'єму за допомогою потокового ультрамікроскопа.

Останнім часом розвиваються нові методи вимірювання розмірів і кількості часточок - метод, оснований на вивченні інтенсивності розсіювання світла під малими кутами (до 10) та лазерна доплерівська спектроскопія, яка дозволяє також визначати коефіцієнти дифузії часточок та їх електрофоретичну рухливість.

Для вивчення коагуляції та флокуляції суспензій технічних дисперсій звичайно використовують непрямі методи - вимірювання швидкості седиментації, фільтрації, об'єму осаду, реологічних параметрів. Зміна цих характеристик дозволяє судити про ступень агрегації. Іншими словами, в цих методах вивчається не сама агрегація, а її прояви.

Новими методами вивчення агрегації можуть бути вимірювання електропровідності і діелектричної проникливості дисперсій, оскільки діелектричні параметри та електропровідність дисперсій виявилися дуже чутливими до ступеня агрегації часточок. Однак ці методи не знайшли широкого використання, що обумовлено недостатньою розробкою теоретичних основ їх використання.

Одним з найбільш розповсюджених і зручних методів є метод вивчення коагуляції суспензії по кривим залежності світлопропускання системи з часом. Він використовується при вивченні впливу різних факторів на агрегативну стійкість різних дисперсних систем.

Порядок роботи:

Агрегативну стійкість суспензії оцінюють за коагулюючою дією електролітів, яку визначають по зміні світлопропускання суспензії з часом.

Приготувати суспензію для дослідження. Для цього наважку 0,1 г. порошку Si_3N_4 залити 100 мл води чи розчину та залишити в апараті для струшування на 24 години. Перед вимірюванням стійкості суспензію необхідно перемішати на магнітній мішалці протягом години.

При постійному перемішуванні відібрати 2 мл суспензії, влили її в такий саме об'єм розчину електроліту відомої концентрації, інтенсивно перемішати і перелити в оптичну кювету товщиною 3 мм. Порядок і швидкість змішування суспензії та розчину електроліту мають велике значення і повинні бути однаковими.

Світлопропускання суспензії вимірюють за допомогою фотоелектро-колориметру ЛМФ-72. Залежність світлопропускання I від часу фіксують на стрічці самописця КСП-4, на який поступає сигнал з фотоелектроколориметру. Визначають залежність світлопропускання від часу при різних концентраціях електроліту. З залежностей світлопропускання суспензії від часу будують графіки, які являють собою залежність зміни світлопропускання ΔI за певний проміжок часу (між 12 та 3 хвилиною) від концентрації (С) електроліту в суспензії. Перегин кривої на цих графіках відповідає концентрації електроліту, збільшення якої не приводить до прискорення процесу агрегації і седиментації суспензії. Мірою стійкості є величина порогу коагуляції (ПК) - концентрації електроліту, перевищення якої не приводить до зміни різниці світлопропускання ΔI_{12-3}

Визначають пороги коагуляції електролітами з різним зарядом протийону.

Результати заносять до таблиці 2.1

Таблиця 2.1

Результати вимірювань світло пропускання.

Об'єм суспензії, мл	Об'єм води, мл	Об'єм розчину електроліту, мл	Концентрація вихідного розчину електроліту	Концентрація електроліту в системі	Різниця світло пропускання на 12 та 3 хв

Адсорбція полімерів. Параметри адсорбційного полімерного шару.

Робота № 3. Вивчення адсорбції полімеру на поверхні часточок дисперсної фази

Мета роботи: виміряти адсорбцію поліоксиетилену з розчину на поверхні часточок дисперсної фази.

Методика роботи

При вивченні рівноважної адсорбції, кінетики адсорбції П з розчинів використовують методи, які в більшості випадків аналогічні методам дослідження адсорбції низькомолекулярних сполук. Найбільш простий і розповсюджений метод полягає в zalиванні наважки адсорбенту певним об'ємом розчину полімеру відомої концентрації. Адсорбційну систему витримують при перемішуванні деякий час (24 години) для встановлення рівноваги, після цього величину адсорбції визначають за зміною концентрації розчину.

$$A = (C_0 - C_p)V/m$$

Для визначення концентрації розчину використовують ваговий метод, ІЧ та УФ-спектроскопії, віскозиметрії, інтерферометрії.

Для розуміння механізму адсорбції, оцінки надійності одержаних даних, коректності експерименту найважливіше значення має вивчення кінетики встановлення рівноважної адсорбції.

При розгляданні ролі кінетики адсорбції в забезпеченні стійкості полімервмісних дисперсій слід розрізняти два аспекти: час дифузії макромолекул до поверхні та власно кінетику адсорбції - час, необхідний для встановлення рівноваги адсорбованого полімеру в поверхневому шарі.

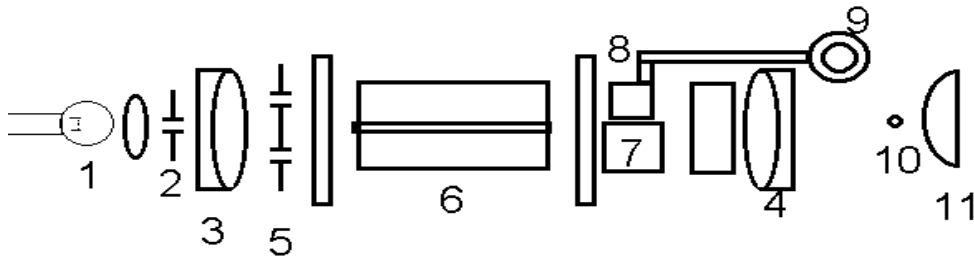
Величину адсорбції полімеру на поверхні часточок розраховують за різницею концентрації полімеру в розчині до і після контакту з поверхнею адсорбенту. Концентрацію поліоксиетилену в водному розчині визначають за допомогою інтерферометра та методом віскозиметрії за калібрувальними графіками. Співставлення віскози

метричного та інтерферометричного методів дозволяє робити висновки про зміну молекулярно-масового розподілу полімеру при адсорбції.

Інтерферометрія

Для визначення концентрації розчинів шляхом порівняння показників заломлення еталонних рідин з досліджуваними використовують інтерферометр ІТР-2 (схема приладу приведена на рис. 4.1).

Рис. 3.1. Оптична схема інтерферометра



Промінь світла від джерела світла 1 освітлює вузьку щілину 2, яка проектується об'єктивом 3 паралельним пучком на об'єктив зорової труби 4. Між об'єктивами 3 та 4 знаходиться подвійна щілина 5, в верхній половині пучка світла розташовується подвійна кювета 6, дві плоско-паралельні пластини 7 та 8. Пластинка може повертатися навколо горизонтальної осі за допомогою мікрометричного гвинта 9. При повороті плоско-паралельної пластинки 8 відбувається зміна ходу правого променя світла.

Як наслідок дифракції світла утворюються інтерференційні смуги від подвійної щілини 5. Інтерференційні смуги розглядаються за допомогою циліндричного окуляра та лінзи 10 та 11.

Оскільки через розчини в кюветах проходить лише верхня половина пучків світла, а нижня ні, то нижня половина інтерференційних смуг являє собою шкалу, за якою можливо судити про зміни, що відбуваються із світлом, яке проходить через розчин.

При значній різниці показників заломлення розчинів в правій та лівій кюветах система інтерферометричних смуг в верхній половині поля зору окуляра зміститься з поля зору і на її місці буде видна світла смуга. Якщо показники заломлення будуть однаковими, то верхня інтерференційна система смуг зі впадеє з нижньою. При незначній різниці показників заломлення буде спостерігатися незначне зміщення смуг. Оскільки швидкість розповсюдження світла залежить від показника заломлення світла розчином (речовиною), то для зрівнювання ходу променів в разі існування різниці в показниках заломлення розчинів в правій та лівій кюветах, необхідно ввести додаткове прозоре тіло з більшим показником заломлення в той пучок світла, який пройшов крізь кювету з меншим показником заломлення. Цю роль виконує плоско-паралельна пластинка 8. При повороті її на деякий кут змінюється шлях променя світла в цій пластинці, що приводить до компенсації різниці ходу променів. За допомогою мікрометричного гвинта проводять відліки, еквівалентні зміні ходу променів. Мікрометричний гвинт має 3000 поділок, що забезпечує високу точність вимірювання.

Віскозиметрія

В роботі в'язкість вимірюють за допомогою капілярного віскозиметра типу Освальда-Пінкевича (рис 3.2). Течія рідини крізь капіляр довжиною l і радіусом r описується рівнянням Пуазейля

$$\tau = \frac{8lV\eta}{\pi r^4 P}$$

де V - об'єм рідини, що протікає за час τ при перепаді тиску на кінцях капіляру P ; η - в'язкість рідини. Якщо об'єм рідини, що протікає, постійний, рівняння можна записати у вигляді

$$\eta = k\tau$$

де k - стала віскозиметра, яка дорівнює $k = \pi r^4 V / 8l$

Константу приладу визначають за стандартною рідиною (розчинником)

В роботі нас цікавить не абсолютні значення в'язкості, а відносна в'язкість

$$\eta_{відн} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Де η_0 – в'язкість чистого розчинника, η – в'язкість розчину полімеру з концентрацією C (в грамах полімеру на 100 мл розчину). Таким чином

$$\eta_{відн} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

τ - час протікання розчину, τ_0 - час протікання розчинника. Тоді

$$\eta_{num} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

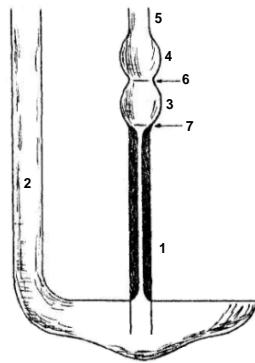


Рис. 3.2 Схема віскозиметра Оствальда-Пінкевича.

1 - капіляр; 2 - широке коліно; 3 – нижня кулька; 4 – верхня кулька; 5 – верхня частина капілярного коліна; 6,7 - мітки.

Порядок роботи

Підготовка розчинів полімерів

Для приготування концентрованого розчину поліоксидетилену наважку полімеру (0,3 г) заливають невеликою кількістю води в мірній колбі (200 мл) для набухання. Доливають воду до половини об'єму мірної колби і залишають на добу. Потім розчин доводять до мітки і ретельно перемішують.

Робочі розчини з концентраціями 0,1; 0,25; 0,5; 0,75, 1,0 г/л готують розведенням розчину з концентрацією 1,5 г/л. Для одержання відтворюваних результатів робочі розчини витримують добу після приготування.

Вихідний концентрований розчин ПОЕ зберігають в холодильнику. Робочі розчини використовують негайно після добової витримки.

Підготувати по 100 мл розчинів ПОЕ з концентраціями 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75, 1,0 г/л.

Адсорбційні дослідження

Вісім наважок дисперсного порошку по 2,0 г (величина наважки залежить від питомої поверхні та здатності твердого тіла до адсорбції) засипають в вісім циліндрів для адсорбції, заливають 50 мл розчинів ПОЕ з концентраціями 0, 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75, 1,0 г/л. Залишають на 24 години в апараті для струшування. Цього часу достатньо для встановлення адсорбційної рівноваги.

Для визначення рівноважних концентрацій розчинів полімеру необхідно заздалегідь побудувати калібрувальні графіки. Для цього вимірюють відносну в'язкість та значення функції показника заломлення по відліку на барабані інтерферометру для води та усіх розчинів ПОЕ, починаючи з води та розбавлених розчинів в бік збільшення концентрації. Будують калібрувальні графіки залежності в'язкості та показника барабану інтерферометра від концентрації полімеру.

Через 24 години суспензії переливають в центрифужні пробірки і центрифугують на протязі 15 хвилин при 18000 об/хв. Центрифугати використовують для визначення рівноважної концентрації полімеру. Для цього вимірюють в'язкість та показник барабану інтерферометра для центрифугатів та визначають рівноважну концентрацію ПОЕ в розчині за калібрувальними графіками.

Результати заносять до таблиці 3.1

Таблиця 3.1

Результати вимірювання адсорбції полімеру

C ₀ , г/л	Час витікання, с		Відносна в'язкість		Показник ІТР		C _p , г/л		C ₀ -C _p		a, г/м ²	
	0	р	0	р	0	р	за η	за ІТР	за η	за ІТР	за η	а ІТР
0												
0,1												
0,25												
0,5												
0,75												
1,0												
1,5												

Примітка: "0" - до адсорбції; "р" - після адсорбції; "за η" - величина, розрахована за зміною в'язкості; "за ІТР" - величина, розрахована за показниками інтерферометра

Величину адсорбції полімеру розраховують за рівнянням:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)V}{mS},$$

де C_0 - початкова концентрація полімеру в розчині; C_p - рівноважна концентрація полімеру; V - об'єм розчину; m - наважка адсорбенту; S - питома поверхня.

Будують ізотерми адсорбції в координатах $a(\text{г/м}^2)$ - C_p ПОЕ (г/л) за результатами, одержаними двома методами дослідження.

Вплив адсорбції полімерів на електроповерхневі властивості дисперсних систем.

Робота № 4. Визначення електрокінетичного потенціалу часточок дисперсної фази методом мікроелектрофорезу

Мета роботи: визначити стаціонарний рівень електрофоретичної комірки; визначити електрофоретичну рухливість часточок дисперсної фази в воді та в розчинах полімерів; розрахувати електрокінетичний потенціал; вивчити вплив адсорбційних шарів полімеру на ζ -потенціал; розрахувати товщини адсорбційних шарів полімеру за даними електрокінетичних вимірювань.

Методика роботи:

При адсорбції ПОЕ на поверхні часточок дисперсної фази на величину густини поверхневого заряду можна нехтувати. Це означає, що зниження абсолютних значень електрокінетичного потенціалу часточок кварцу пов'язане тільки із зміщенням границі ковзання від поверхні в розчин при формуванні адсорбційного шару. Із збільшенням концентрації ПОЕ товщина адсорбційного полімерного шару збільшується, що приводить до зменшення абсолютних значень ζ -потенціалу. Порівняння величин електрокінетичного потенціалу при певній концентрації ПОЕ та значення електрокінетичного потенціалу у відсутності полімеру дає можливість розрахувати товщину адсорбційного шару полімеру.

Електрокінетичний потенціал часточок суспензії можна визначити вимірюючи швидкість електрофорезу. Це можна робити двома шляхами: спостерігаючи в мікроскоп швидкість переміщення межі поділу колоїдний розчин - бокова рідина (макроелектрофорез) або спостерігаючи за допомогою мікроскопа рух часточок під впливом електричного поля (мікро електрофорез).

Метод мікроелектрофорезу має значні переваги. Він дозволяє проводити дослід при низькій концентрації часточок, що виключає взаємодію між ними. Одночасно з електрофоретичною швидкістю можуть бути визначені такі характеристики часточок як форма, розмір, орієнтація. Рух часточок спостерігається в самому дисперсійному середовищі, тому відповідають всі труднощі і помилки, пов'язані з підбором бокової рідини. При вивченні колоїдної системи, що містить дві різні дисперсні фази, метод мікро електрофорезу дає можливість одночасно спостерігати рух часточок різної природи під впливом електричного поля.

Недоліком мікроскопічного метода є вплив електроосмотичної швидкості потоку дисперсійного середовища на електрофоретичну швидкість часточки. Тому, вимірюючи електрофоретичну швидкість, доводиться застосовувати спеціальні засоби, які дозволяють розрахувати істину швидкість часточки. С цією метою Смолуховським було виведено рівняння, яке дозволяє розрахувати істину швидкість електрофорезу при розгляданні руху часточки на двох рівнях глибини капіляру. На глибині x швидкість руху часточки

$$V = V_{osm} \left\{ 1 - 6 \left[\frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right] \right\},$$

де V_{osm} - електроосмотична швидкість, d - товщина капіляра. Поблизу стінки $x=0$, а $V = V_{osm}$. Таким чином, швидкість часточок, яка спостерігається, складається з електрофоретичної швидкості та електроосмотичної швидкості, і буде дорівнювати дійсній електрофоретичній швидкості при умові $V_{osm}=0$. Вирішуючи рівняння (1), можна знайти, що $V_{osm} = 0$ при $x/d = 0,211$ та $0,789$. Тому вимірювання електрофоретичної швидкості проводять на стаціонарному рівні, що знаходиться на $1/5$ глибини капіляра.

В багатьох випадках адсорбція полімерів не приводить до помітної зміни поверхневого заряду і розподілу іонів в ПЕШ. Для таких систем зниження абсолютних значень електрокінетичного потенціалу часточок кварцу пов'язане тільки із зміщенням границі ковзання від поверхні в розчин при формуванні адсорбційного шару. Із збільшенням концентрації ПОЕ товщина адсорбційного полімерного шару збільшується, що приводить до зменшення абсолютних значень ζ -потенціалу. Електрокінетична товщина адсорбційного полімерного шару може бути розрахована за рівнянням:

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\zeta}{4kT}\right) - \exp\left(-\frac{ze\zeta}{4kT}\right)}{\exp\left(\frac{ze\zeta}{4kT}\right) + \exp\left(-\frac{ze\zeta}{4kT}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT}\right) - \exp\left(-\frac{ze\psi_\delta}{4kT}\right)}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT}\right) + \exp\left(-\frac{ze\psi_\delta}{4kT}\right)} \exp(-\kappa(h-\delta)),$$

де e - одиниця заряду; z - заряд проти іона; δ - товщина шару Штерна (0,4 нм); κ - константа Больцмана; T - температура, ζ - абсолютне значення електрокінетичного потенціалу при даній концентрації ПОЕ; ψ_δ - значення потенціалу Штерна (прирівнюється до значення електрокінетичного потенціалу у відсутності полімеру).

Порядок роботи

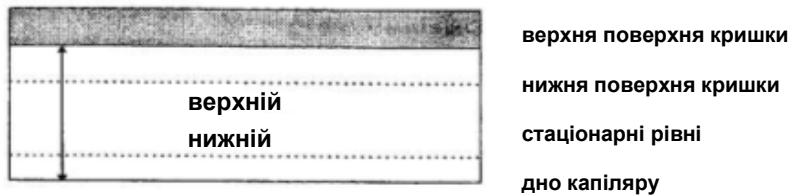
Підготовка суспензій (виконується за день до заняття)

Розбавленням вихідного розчину поліоксиетилену з концентрацією 2 г/л підготувати по 50 мл розчинів з концентрацією 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5 г/л. Підготувати суспензії дисперсної фази (кварцу) в воді та в розчинах поліоксиетилену. Для цього взяти 8 наважок дисперсної фази по 0,1 г та залити їх водою та підготовленими розчинами полімерів. Поставити на апарат для перемішування.

Вимірювання глибини капіляра . Визначення стаціонарного рівня

Зібрати комірку для вимірювань. Через бокові трубки залити в комірку воду. Повертаючи комірку звільнитися від бульбашок повітря. Розташувати комірку на столику мікроскопа. Мікрометричний гвинт (гвинт тонкої наводки) мікроскопа повернути по годинниковій стрілці до упора. Піднімаючи чи опускаючи об'єктив мікроскопа за допомогою гвинта грубої наводки, навести мікроскоп на дно капіляра (див. схему на рис.). Обертаючи гвинт тонкої настройки від себе (проти годинникової стрілки), підняти об'єктив мікроскопа до чіткого зображення верху капіляра (нижньої поверхні кришки). По цифрам мікрометричного гвинта наводки визначити глибину капіляра - відстань від дна капіляра до нижньої поверхні кришки капіляра. Визначити відстань d (в умовних одиницях) декілька разів. Знайти середнє значення. Стаціонарний рівень знаходиться на відстані 0,21 та 0,79 товщини капіляра d . Знаючи середнє значення d , знайти відстань (в умовних одиницях) від дна капіляра до нижнього 0,21 d та до верхнього 0,79 d стаціонарного рівня.

Рис. 4.1. Схема визначення положення стаціонарних рівнів



верхня поверхня кришки
нижня поверхня кришки
стаціонарні рівні
дно капіляру

Вимірювання електрофоретичної рухливості часточок

Вімкнути джерело постійного струму та вольтметр.

Вилити з комірки воду. Залити водну суспензію кварцу. ($\text{Spoe} = 0$). Вставити електроди в бокові трубки. Вставити електроди та приєднати їх до джерела постійного струму. Підключити вольтметр до клем. Розташувати комірку на столику мікроскопа. Гвинт тонкої наводки повернути від себе до упора. Навести мікроскоп на дно капіляра за допомогою гвинта грубої наводки. Обертаючи гвинт тонкої наводки, підняти об'єктив на відстань, що відповідає нижньому стаціонарному рівню. Тумблером подати напругу на електроди. за допомогою мікроскопу спостерігати спрямований рух часточок. Секундоміром виміряти час, за який часточка проходить відстань s (10 малих поділок шкали мікроскопа = $8,33 \cdot 10^{-5}$ м) при певному значенні напруги між електродами, що фіксується вольтметром. Змінити полярність тумблером. При цьому спостерігається рух часточок в протилежний бік. Виміряти час проходження часточкою відстані в 10 малих поділок. Проводять по 10 вимірювань в кожний бік. Результати занести до табл. 4.1.

Таблиця 4. 1

Результати вимірювання електрофоретичної рухливості

Концентрація полімеру, г/л	Напрямок руху часточки	Положення тумблера	Напруга U, В	Час τ , с

Тумблером відключити комірку від джерела постійного струму. Вийняти електроди. Від'єднати вольтметр. Вилити водну суспензію. Заливаючи в комірку суспензії дисперсної фази в розчинах ПОЕ (починаючи з меншої концентрації ПОЕ), виміряти швидкість руху часточок в полімервмісних суспензіях.

Для розрахунку величини електрокінетичного потенціалу лінійкою виміряти відстань між електродами L та в метрах), визначити величину градієнта потенціалу:

$$H = U / L.$$

U - напруга електричного поля (В); L - відстань між електродами (м)

Розрахувати електрофоретичну швидкість за рівнянням:

$$V = s / \tau ,$$

де s – відстань, що проходять частинки за час τ .

Розрахувати величину ζ -потенціалу за рівнянням Смолуховського

$$\zeta = \frac{V\eta}{\epsilon\epsilon_0 H},$$

де ϵ - діелектрична проникливість рідини, η - її в'язкість, а ϵ_0 - електрична стала, що дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розрахувати значення товщини адсорбційного полімерного шару на поверхні часточок дисперсної фази в розчинах з різною концентрацією ПОЕ.

Результати занести до табл. 4.2.

Таблиця 4.2
Результати визначення товщини адсорбційного шару ПОЕ

Концентрація ПОЕ, г/л	ζ-потенціал, мВ	h, нм

Флокуляція дисперсних систем водорозчинними полімерами.

Робота № 5. Вивчення швидкості флокуляції суспензії каоліну.

Мета роботи: визначити швидкість флокуляції суспензії каоліну в залежності від концентрації полімеру. Порівняти флокулюючу дію різних полімерів. Дослідити вплив умов внесення флокулянта на швидкість осідання часточок каоліну.

Методика роботи:

Для характеристики флокуляції вимірюють параметри суспензії, що залежать від її агрегативної стійкості. Зручним методом є вимірювання зміни оптичної густини суспензії в залежності від вмісту флокулянта. Мінімальній стійкості (флокуляції) відповідає мінімальна оптична густина.

Через максимум (якій відповідає мінімуму стійкості) проходять, швидкості седиментації, фільтрації, об'єму осаду в залежності від вмісту флокулянта.

Іноді флокулюючу здатність характеризують відношенням

$$\phi = \frac{V}{C \min}$$

де V- швидкість освітлення суспензії, C min мінімальна необхідна для цього концентрація флокулянта.

Для вивчення швидкості флокуляції суспензії каоліну вимірюють швидкість освітлення суспензії при додаванні флокулянта. В якості флокулянта використовують лінійні полімери (ПЕО та ПАА з різним ступенем гідролізу), прищеплені полімери (Д-ПАА), флокулянт 611 (США).

Порядок роботи:

Підготовка розчинів полімерів

Для приготування концентрованого розчину наважку полімеру (0,1 г) заливають невеликою кількістю води в мірній колбі (200 мл) для набухання. Доливають воду до половини об'єму мірної колби і залишають на добу. Потім розчин доводять до мітки і ретельно перемішують. Для одержання відтворюваних результатів розчин витримують добу після приготування.

Робочі розчини з концентраціями 0, 1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001; 0,000001 г/л готують розведенням розчину з концентрацією 0,5 г/л. Готують по 100 мл розчинів флокулянта з концентраціями 10-1 - 10-6 г/л. Робочі розчини використовують зразу після приготування.

Дослідження процесу флокуляції

Флокуляцію проводять при одночасному додаванні 25 мл розчину полімеру до 25 мл суспензії та методом "подвійної добавки".

1. При дослідженні флокуляції першим методом сім наважок дисперсного порошку (каоліну) по 1.0 г засипають в сім мірних циліндрів на 50 мл, заливають 25 мл води, перемішують. Додають по черзі в кожний циліндр з суспензією по 25 мл розчинів полімеру з концентраціями 0; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001; 0,000001 г/л. Після додавання розчину полімеру суспензію тричі швидко перемішують, перевертаючи закритий циліндр. Вмикають секундомір та вимірюють час, за який границя освітлення проходить мітки 5, 10, 15, 20, 30, 40 мл на циліндрі. Розраховують швидкість осідання. Вимірюють об'єм осаду через 30 хвилин після додавання флокулянта.

Будують графік залежності швидкості осідання від концентрації полімеру.

2. При проведенні флокуляції суспензії методом "подвійної добавки" в мірний циліндр заливають 25 мл розчину полімеру відомої концентрації. Додають 12,5 мл суспензії каоліну, перемішують, залишають на 20 хвилин. Через 20 хвилин додають ще 12,5 мл суспензії. Суспензію тричі швидко перемішують, перевертаючи закритий циліндр. Вмикають секундомір та вимірюють час, за який границя освітлення проходить мітки 5, 10, 15, 20, 30, 40 мл на циліндрі. Розраховують швидкість осідання. Вимірюють об'єм осаду через 30 хвилин після додавання другої порції суспензії.

Рекомендовані джерела Основні:

1. К.Холмберг, Б.Йенссон, Б.Кронберг, Б. Линдман «Поверхностно-активные вещества и полимеры в водних растворах.».-М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.- 528с.
2. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера М. Мир. 1986, 488с
3. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами М.Мир, 1986, 488с.
4. Дерягин Б.В. Чураев Н.В. Муллер В.М. Поверхностные силы, М.Наука 1985, 398с.
5. Коллоидно-химические основы нанонауки / Под ред. А.П. Шпака и З.Р. Ульберг. – К., 2005.

Додаткові:

1. Derjaguin, B. (1939) A theory of interaction of particles in presence of electric double-layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems, Acta Phys. Chim., 10, 333-346.
2. Derjaguin, B. and Landau, L. D. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes Acta Phys. Chim., 14, 633-662.
3. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T. G. (1948) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Amsterdam

ЗМІСТ

Програма курсу	3
Структура курсу	4
Робота №1. Визначення питомої поверхні часточок дисперсної фази	6
Робота № 2. Вивчення механізму і закономірностей коагуляції суспензій електролітами різного зарядного типу	7
Робота № 3. Вивчення адсорбції полімеру на поверхні часточок дисперсної фази	8
Робота № 4. Визначення електрокінетичного потенціалу часточок дисперсної фази методом мікроелектрофорезу	11
Робота № 5. Вивчення швидкості флокуляції суспензії каоліну.	13
Рекомендовані джерела	14