

УДК 537.531

И.Е. Стась, Л.Ю. Репейкова, Б.П. Шипунов, С.В. Богачева

Исследование влияния электромагнитного поля на седиментационную и агрегативную устойчивость золя йодида серебра

I.E. Stas, L.Yu. Repeykova, B.P. Shipunov, S.V. Bogacheva

Research on an Influence of Electromagnetic Field on the Sedimentation and Aggregative Stability of Silver Iodide Sol

Изучено влияние электромагнитного поля на скорость образования и устойчивость зольей йодида серебра. Установлено замедление образования золя при облучении системы полем частотой 190 МГц. Более высокая стабильность облученных зольей объясняется повышением седиментационной устойчивости вследствие формирования в облученных золях меньших по размеру кристалликов дисперсной фазы.

Ключевые слова: устойчивость, электромагнитное поле, золь, светопропускание, кристалл, йодид серебра.

Обеспечение устойчивости свобододисперсных систем необходимо при получении из них различных изделий, покрытий, связующих материалов, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т.д. Ликвидация устойчивости требуется для того, чтобы вызвать структурообразование в материалах, для получения осадков при разделении фаз, очистки промышленных выбросов и т.д. [1–5].

Формирование кристаллической дисперсной фазы при конденсационном получении зольей протекает в две стадии. На первой стадии в пересыщенных растворах образуются кристаллические зародыши (флуктуационный механизм). Вторая стадия заключается в их росте. Соотношение скоростей указанных процессов определяет тип образующейся системы: мелкие кристаллы остаются во взвешенном состоянии – образуется золь, крупные кристаллы выпадают в осадок. Направленное регулирование скорости образования зародышей и их роста позволяет влиять на термодинамическую и кинетическую устойчивость дисперсных систем и на их разрушение [1–4].

На устойчивость гидрозолей влияют внешние факторы: нагревание и охлаждение, механическое перемешивание, введение электролитов, воздействие физическими полями: ультразвуковым, постоянным магнитным и электрическим, электромагнитным.

Influence of electromagnetic field on speed formation and stability of silver iodide sol is studied. It is determined that formation of sol delays after irradiation of the system by field with frequency of 190 MHz. Higher stability of irradiated sols is explained by the increasing of the sedimentation stability as a result of the formation in irradiated sols the smaller crystals of dispersed phase.

Key words: stability, electromagnetic field, sol, light transmission, crystal, iodide silver.

Проведенные ранее исследования показали изменение оптических характеристик зольей гидроксидов железа и алюминия в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля [6–9]. Установлено снижение их устойчивости после облучения. Эффективность воздействия зависела от концентрации золя, частоты и времени облучения.

Цель данной работы: показать влияние электромагнитного поля частотой 180–270 МГц на кинетику образования и устойчивость зольей йодида серебра. Золь йодида серебра является распространенной модельной системой, свойства которой хорошо изучены и описаны в литературе [2; 5].

Золь йодида серебра с отрицательным зарядом частиц ($C = 0,02\%$) готовили по известной методике путем смешения растворов $AgNO_3$ и KI (избыток) [10, с. 211]. Выбор зольей с отрицательным зарядом частиц обусловлен тем, что они более устойчивы по сравнению с положительно заряженными из-за высокой адсорбционной способности ионов Γ^- .

Приготовленные золи делили на две порции, одну из которых облучали в течение определенного времени при заданной частоте и напряженности поля. Оставшуюся часть золя использовали для контроля. Измеряли светопропускание в различные моменты времени после приготовления на фотоэлектроколориметре

КФК-2 при длине волны 750 нм и толщине кюветы 5 см. По полученным данным строили кинетические кривые в координатах *светопропускание – время* ($T - t$), где наклон кривых характеризует скорость процесса образования дисперсной системы. Облучение золь проводили в специальной ячейке объемом 20 мл с аксиально расположенными электродами с помощью высокочастотного генератора, позволявшего варьировать частоту налагаемого поля в диапазоне 170–270 МГц. Напряжение на электродах составляло 9 В. После облучения в течение 30 мин золь переливали в кювету и измеряли пропускание света. Далее золь снова помещали в ячейку, облучали еще 30 мин и т.д. Определение электрокинетических параметров золь проводили методом электрофореза по стандартной методике [10].

Микрофотографии осадков йодида серебра из астабилизированных, облученных и необлученных

систем получены на оптическом микроскопе Stemi 2000C (Carl Zeiss).

В результате электромагнитного воздействия процесс образования золь йодида серебра замедляется, что проявляется в менее выраженном снижении светопропускания изучаемой системы после сливания растворов реагентов. На рисунке 1 представлены кинетические кривые образования золь йодида серебра при воздействии на систему поля различной частоты. Для сравнения приведены кривые для систем, которые не подвергались облучению. Эффективность электромагнитного воздействия зависела от частоты поля и времени воздействия. Различия в светопропускании облученных и необлученных золь наблюдались только при трех частотах – 180, 190 и 220 МГц. Максимальные различия проявлялись в результате воздействия поля частотой 190 МГц – $\Delta T = 20\%$.

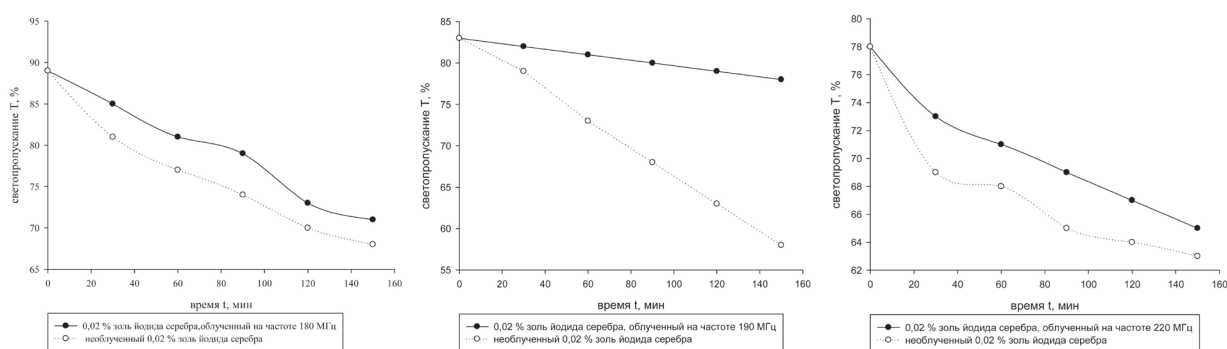


Рис. 1. Кинетические кривые образования золь йодида серебра 1 – $f=180$ МГц; 2 – $f=190$ МГц; 3 – 220 МГц

Значения относительной скорости (табл. 1) образования золь в результате воздействия поля в диапазоне частот от 180 до 265 МГц рассчитаны из наклона начального участка кинетических кривых. Полученные

данные свидетельствуют о замедлении образования золь в облученных растворах, в наибольшей степени выраженное при 190 МГц, когда скорость образования золь снижалась в пять раз.

Таблица 1

Относительная скорость образования золь йодида серебра при различных частотах ВЧ поля

| f , МГц | 0 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 265 |
|---------------------------|-----|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|
| ϑ_0/ϑ_f | 1,0 | 0,66 | 0,20 | 1,1 | 0,95 | 0,76 | 0,96 | 1,1 | 1,0 | 0,90 |

Установлено, что необлученные золи йодида серебра с отрицательным зарядом частиц ($C = 0,02\%$) разрушались на 3–4-й день после приготовления, тогда как облученные сохраняли стабильность на протяжении недели и более. Таким образом, в результате электромагнитного воздействия повышается как седиментационная, так и агрегативная устойчивость золь йодида серебра.

Скорость оседания частиц дисперсной фазы в гравитационном поле пропорциональна квадрату их радиуса, следовательно, даже небольшое изменение размера частиц приводит к заметному замедлению седиментации и повышению устойчивости дис-

персной системы. Золи йодида серебра образуются практически сразу после смешения реагентов, о чем свидетельствует более низкое светопропускание полученной системы по сравнению с дистиллированной водой. С течением времени пропускание света золь постепенно снижается, что является следствием усиления светорассеяния частицами дисперсной фазы и, следовательно, уменьшения доли прошедшего через золь света. В облученных золь снижение светорассеяния со временем происходит медленнее, чем в необлученных, что свидетельствует о замедлении роста кристаллических зародышей твердой фазы.

Стадия роста зародышей, как и стадия их образования, включает процесс возникновения двумерных центров конденсации на поверхности зародыша и доставку вещества к этим центрам, которые вследствие разрастания создают новые слои вещества на зародыше [4]. Скорость роста зародышей прямо пропорциональна степени пересыщения раствора $\gamma = c_n / c_n^*$ (c_n – концентрация вещества в пересыщенном растворе, c_n^* – равновесная растворимость). С уменьшением γ снижается градиент концентрации и, как следствие, скорость доставки вещества к зародышам новой фазы. При этом замедляется рост кристаллических зародышей.

Полагая, что облучение увеличивает вероятность флуктуации плотности пересыщенного раствора, уменьшая энергию Гиббса образования зародышей, обратно пропорциональную вероятности флуктуации, облучение увеличивает число зародышей по сравнению с необлученными золями. Радиус зародышей твердой фазы выражается следующим уравнением [2]:

$$r = \frac{2 \sigma V_m}{RT \ln (c_n / c_n^*)},$$

где σ – поверхностное натяжение, V_m – молярный объем; R – газовая постоянная; T – температура; c_n – концентрация пересыщенного раствора; c_n^* – концентрация насыщенного раствора.

Из уравнения следует, что получению более мелких кристаллов способствует снижение пограничного натяжения σ на границе твердое тело-раствор и увеличение степени пересыщения γ . Электромагнитное воздействие вызывает снижение пограничного натяжения за счет изменения энергии взаимодействия воды с твердой фазой вследствие реорганизации надмолекулярной структуры воды. Увеличение степени пересыщения раствора γ может быть следствием уменьшения растворимости AgI в реорганизованном растворителе за счет изменения энергии гидратации ионов. Таким образом, воздействие поля вызывает увеличение числа зародышей твердой фазы, снижает пересыщение раствора и тем самым замедляет рост кристаллических зародышей йодида серебра. Поскольку интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц дисперсной фазы, то наблюдаемое на опыте снижение светопропускания с течением времени в облученном золе обусловлено появлением новых зародышей, являющихся источником рассеяния света. В необлученных же золях снижение пропускания света обусловлено, главным образом, увеличением размера частиц. Косвенным подтверждением высказанных предположений служат микрофотографии осадков йодида серебра, полученных после разрушения золь (рис. 2). Кристаллы AgI, полученные из облученных систем, существенно более мелкие ($2 \div 4$ мкм), чем кристаллы необлученных систем.

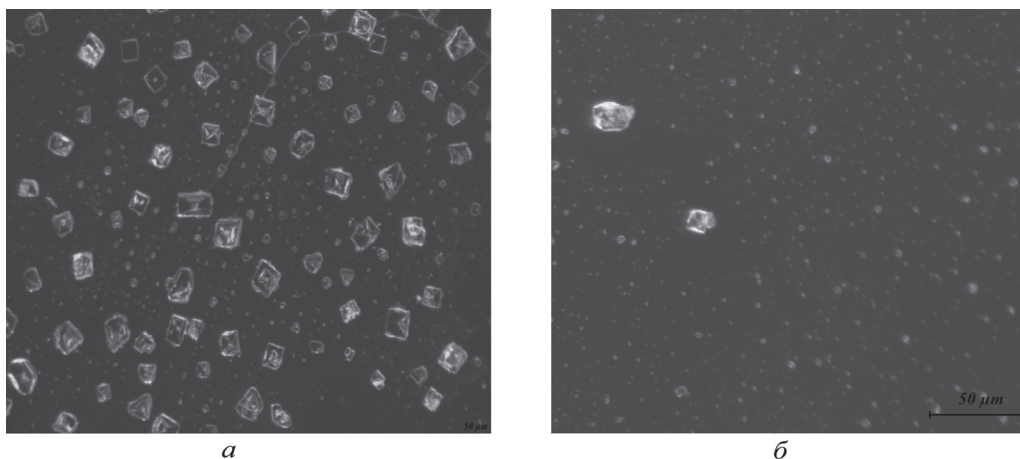


Рис. 2. Микрофотографии осадков, полученных в результате разрушения необлученного (а) и облученного (180 МГц) (б) зольей йодида серебра

Золи AgI метастабильны. С течением времени как облученные, так и необлученные золи разрушались, однако в облученных золях процессы коагуляции протекают медленнее. Коагуляция золь происходит в результате нарушения агрегативной устойчивости. Основным фактором агрегативной устойчивости гидрофобных зольей выступает электростатический фактор [2–5]. Электрокинетические измерения показали увеличение скорости электрофореза U , электрофоретической подвиж-

ности $U_{эф}$ и электрокинетического потенциала ζ зольей, подвергшихся электромагнитному воздействию (табл. 2). Увеличение ζ -потенциала может быть следствием изменения величины адсорбции йодид-ионов на поверхности агрегата, что приводит к увеличению поверхностного потенциала и заряда ядра мицеллы (нейтрализационный механизм, характерный для слабозаряженных частиц) [1–5]. Однако наблюдаемые изменения электрокинетического потенциала после облучения зольей оказы-

Электрокинетические свойства золя йодида серебра с отрицательным зарядом частиц

| f, МГц | 0 | 180 | 190 | 220 |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $U \cdot 10^6$, м/с | $5,50 \pm 1,50$ | $8,00 \pm 2,00$ | $10,0 \pm 1,00$ | $8,00 \pm 2,00$ |
| $U_{эф} \cdot 10^8$, м/с·В | $1,54 \pm 0,50$ | $2,24 \pm 1,00$ | $2,80 \pm 1,50$ | $2,40 \pm 1,50$ |
| ζ , мВ | 34 ± 3 | 44 ± 4 | 55 ± 3 | 47 ± 2 |

ваются недостаточными, чтобы заметно изменить их агрегативную устойчивость. Как установлено ранее [8], в облученных золях порог коагуляции практически не изменялся, не смещаются также концентрационные пределы зон устойчивости

и коагуляции при добавлении электролита, содержащего многозарядные ионы $Al(NO_3)_3$.

Итак, определяющим фактором повышения устойчивости зольей йодида серебра и замедления их седиментации после облучения является уменьшение размера частиц.

Библиографический список

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии // Поверхностные явления и дисперсные системы. – М., 1988.
2. Ельцов С.В., Водолазкая Н.А. Физическая и коллоидная химия. – Харьков, 2005.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М., 2007.
4. Берестенева З.Я. О механизме образования коллоидных частиц // Успехи химии. – 1955. – Т. 24.
5. Шукин Е.Д. Коллоидная химия. – М., 2004.
6. Репейкова Л.Ю., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на устойчивость зольей // Свиридовские чтения 2010. – Минск 2010.
7. Репейкова Л.Ю., Стась И.Е. Изменение устойчивости золя AgI в результате воздействия электромагнитного поля высокой частоты // Химия и химические технологии в XXI веке : материалы доклада Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов. – Томск, 2010.
8. Стась И.Е., Репейкова Л.Ю., Богачева С.В. Влияние электромагнитного поля на чередование зон коагуляции золя йодида серебра // Свиридовские чтения 2010. – Минск, 2010.
9. Репейкова Л.Ю., Стась И.Е. Исследование влияния электромагнитного поля на оптические свойства и устойчивость зольей // Известия Алтайского университета. – 2011. – №3/1.
10. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М., 1972.