

**САНКТ- ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

УДК 541.18

ГОЛИКОВА

Евгения Викторовна

**РОЛЬ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ВОДЫ В УСТОЙЧИВОСТИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.**

**(специальность 02.00.11 - коллоидная химия и физико-
химическая механика)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Г.И. Голымова

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2004

Диссертационная работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, в ВНЦ «ГОИ им.С.И. Вавилова», в Институте химии силикатов РАН.

Научный консультант

-доктор химических наук,
профессор Чернобережский
Юрий Митрофанович

Официальные оппоненты

-доктор технических наук,
профессор Чураев
Николай Владимирович.

-доктор химических наук,
профессор Пак
Вячеслав Николаевич

-доктор химических наук,
профессор Усьяров
Олег Георгиевич

Ведущая организация

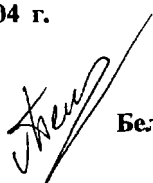
Московский Государственный
университет
им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

Защита состоится «17» июня 2004 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан «17» мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

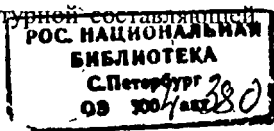


Белюстин А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные технологии, решение задач их совершенствования и интенсификации предъявляют высокие требования как к уровню охарактеризованное™ исходных дисперсных материалов, так и к полноте информации о пути их трансформации в ходе производственных процессов. Широкое применение оксидных материалов в промышленности в качестве компонента керамики, цемента, огнеупоров, полирующих материалов, пигментов, катализаторов, в системах информативной памяти и т.д. определяет требования сегодняшнего дня к всесторонней комплексной оценке свойств водных дисперсий оксидов. При этом важнейшее значение имеют электроповерхностные характеристики частиц, их дисперсность, агрегативная устойчивость и ее изменение при направленном изменении параметров системы. Найденные взаимосвязи между поверхностными свойствами оксидных частиц, их устойчивостью, характером и типом агрегации дисперсий значительно упрощают как выбор параметров исходных материалов, так и корректировку регламентов технологических процессов. Актуальность работы с точки зрения фундаментальной науки определяется недостаточной изученностью роли граничных слоев (ГС) у поверхности дисперсных частиц в устойчивости коллоидов, необходимостью учета при рассмотрении взаимодействия дисперсных частиц структурной компоненты, обусловленной перекрытием ГС.

В данной диссертационной работе приведены результаты многолетних систематических исследований широкого ряда оксидных материалов проведенных в Санкт-Петербургском Государственном университете и Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова. В качестве основных методов исследования использовали метод поточной ультрамикроскопии, метод микроэлектрофореза и метод потенциометрического титрования. В ходе исследования были изучены электроповерхностные свойства микрообъектов (зависимости электрокинетического потенциала частиц и плотности поверхностного заряда от pH, определены ТНЗ и ИЭТ, константы ионизации поверхностных гидроксильных групп и др.), а также агрегативная устойчивость дисперсий в широком интервале концентраций 1:1, 2:2 и 3:1 электролитов, а также в присутствии ионогенных и неионогенных ПАВ. Изучена устойчивость смешанных оксидных дисперсий, компоненты которых обладают как близкими, так и резко отличающимися гидрофильно-гидрофобными характеристиками. Проведенное комплексное исследование электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости позволило получить информацию о роли ГС воды, окружающих частицы, в агрегативной устойчивости дисперсий, их влиянии на тип и характер агрегации (коагуляции, гетерокоагуляции и гетероадагуляции), оценить параметры структурной составляющей расклини-



вающего давления оксидных частиц и их зависимость от характеристик дисперсионной среды (рН, концентрация электролита).

Целью работы является развитие представлений о роли структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, обусловленной перекрыванием ГС воды, в устойчивости коллоидов и установление взаимосвязи её величины с характеристиками частиц и дисперсионной среды. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Изучить электроповерхностные свойства ряда дисперсий (преимущественно оксидных) и их агрегативную устойчивость в широком интервале рН, концентраций неорганических электролитов и ПАВ.
2. Найти на основе анализа этих данных корреляцию электрических характеристик поверхности частиц и структурного фактора устойчивости коллоидных дисперсий.
3. Исследовать закономерности и особенности коагуляции дисперсий оксидов с развитыми ГС воды (в частности, влияние температуры, рН, состава дисперсионной среды).
4. Провести комплексное исследование адсорбции ПАВ и её влияния на электроповерхностные свойства и гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности, а также на агрегативную устойчивость дисперсий гидрофиллизованных оксидов.
5. Оценить области параметров структурной составляющей ряда оксидов и проанализировать их зависимость от характеристик частиц и дисперсионной среды (величин констант Гамакера, концентрации индифферентного электролита, рН).
6. Исследовать устойчивость и процессы гетерокоагуляции (гетероадагуляции) в бинарных системах, содержащих частицы различной степени гидрофильности и выяснить возможность применения теории гетерокоагуляции лифобных коллоидов Дерягина к смешанным дисперсным системам, содержащим один или два гидрофильных компонента.

Научная новизна:

1. В рамках единого подхода для ряда дисперсий оксидов и вирионов вируса гриппа А выполнено комплексное исследование их электроповерхностных свойств и устойчивости в широком интервале рН и концентраций неорганических электролитов. Показано, что структурная составляющая может играть определяющую или весьма значительную роль в устойчивости как дисперсий оксидов, так и вирионов гриппа.
2. Установлена корреляция между факторами устойчивости водных дисперсий оксидов в ТНЗ, их -электроповерхностными характеристиками и природой оксидообразующих атомов.

3. Обнаружен эффект обратимой агрегации, обусловленный изменением состояния ГС, при изменении рН и температуры.
4. Впервые изучена температурная зависимость устойчивости гидрофиллизированных частиц природного алмаза. Показано, что рост температуры ведет к частичному разрушению ГС и дестабилизации дисперсной системы.
5. На основании данных по устойчивости и обратимой агрегации частиц оксидов и расчетов энергии парного взаимодействия частиц оценены области параметров структурной составляющей гидрофильных оксидов ZrO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 и природного алмаза (НА). Показана зависимость параметров структурной компоненты расклинивающего давления частиц SiO_2 , ПА от рН и концентрации индифферентного электролита; проведено сравнение найденных областей параметров этих ОКСИДОВ в ТНЗ.
6. Показана применимость теории гетерокоагуляции гидрофобных коллоидов Дерягина для бинарных смешанных систем, содержащих хотя бы один гидрофобный компонент.

Практическая значимость.

Проведенное комплексное исследование электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости водных дисперсий оксидов, выявление роли граничных слоев при взаимодействии частиц, найденные закономерности и корреляции могут быть практически реализованы во многих производствах, имеющих дело с получением, переработкой и использованием дисперсий оксидов, таких как керамическое, бумажное, стекольное, при производстве пластмасс, при обработке материалов в процессах шлифования и полирования и т. д. Эти исследования имеют также большое значение для охраны окружающей среды, в частности, для совершенствования методов и условий очистки воды от взвешенных частиц. Впервые выполненное комплексное исследование свойств дисперсий природного алмаза может лечь в основу технологических процессов выделения алмазных частиц из породы, осветления вод алмазного производства, классификации алмазных порошков, создания шлифовально-полировальных композиций с заданными свойствами. Результаты исследования биодисперсий были использованы для физико-химического определения штаммовых различий вируса гриппа, при выборе вакцинного штамма и разработке технологии очистки и концентрации вирусов в производстве вакцин.

Результаты работы использованы автором при разработке и чтении курса лекций «Устойчивость дисперсных систем» студентам кафедры коллоидной химии в СПбГУ, при руководстве студенческими дипломными работами и кандидатскими диссертациями.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексного исследования электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости дисперсий, включающего в себя функциональные характеристики частиц, оценку степени их гидрофильности, роли ГС и структурного фактора в устойчивости и коагуляции дисперсий.

2. Корреляция между степенью ионизации поверхностных гидроксильных групп ($\alpha_{\pm \text{гид}}$) оксидных частиц и устойчивостью их дисперсий в ТНЗ.

3. Возможность изменения состояния ГС воды у поверхности частиц и, соответственно, величины структурной компоненты энергии взаимодействия частиц при изменении состава дисперсионной среды, pH и температуры.

4. Оценка параметров структурной компоненты энергии взаимодействия частиц ряда оксидов на основании данных устойчивости и обратимой агрегации их дисперсий.

5. Применимость теории гетерокоагуляции Дерягина к взаимодействию гидрофильной и гидрофобной частиц. Гидрофильный тип адагуляционной стабилизации частиц.

Личный вклад соискателя состоял в выборе цели исследования, постановке задач, разработке или адаптации методик экспериментов к конкретным системам. Представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором, либо под его руководством (или при соруководстве). Поименно состав дипломников, аспирантов и соисполнителей отражен в списке соавторов публикаций.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Ташкент, 1983), Всесоюзной конференции «Коагулянты и флокулянты в очистке сточных вод» (Одесса, 1983, 1988), 32nd IUPAC Congress (Stokholm, 1989; Vudapesht, 1991), на II республиканской конференции по физико-химической механике дисперсных систем и материалов (Одесса, 1983), на семинаре Института физической химии АН СССР «Кинетика коллоидно-поверхностных явлений. Итога и перспективы» (Звенигород, 1982), 11-th European Conference 'Chemistry of interfaces" (Berlin , 1990), Всесоюзной конференции «Коллоидно-химические проблемы экологии (Минск, 1990), VI European Conference of Colloid and Interface Science (Graz, 1992), на Международных конференциях по поверхностным силам (Москва, 1985, 1990, 1992, 1996, 2002), комплексном научном и научно-техническом мероприятии стран СНГ (Москва, 1993), Международной конференции «Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды (Минск. 1994),

Международной конференции по целлюлозе (Cellucon), Великобритания, Wreckhem), 12th Scandinavian Symposium on surface Chemistry» (Finland, Helsinki, 1994), Международном конгрессе «Вода: экология и технология», Международной конференции «Биоколлоид'95» (Киев, 1995), Всероссийской научно-практической конференции «Физико-химические основы пищевых и химических производств» (Воронеж, 1996), Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Россия, Санкт-Петербург, 1996), 9-th Intern. Conference on Colloid and Interface Science (Sofia, 1997), Международной конференции "Electrokinetic Phenomena'98" (Zalzburg, Austria), Intern. Conf. on colloid chemistry and physical-chemical mechanics (Moscow, 1998), Междун. конф. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург, 1998), Intern. Sympos. on Electrokinetic Phenomena (Dresden, 2000), Научно-тех. конф. «Технология производства и обработки оптического стекла» (Санкт-Петербург, 2000), 11th Intern. Workshop on glasses, ceramics, hybrids and nanocomposites from gels. Sol-gel 1981-2001 (Aband terme, Itale, 2002), 2nd Intern. Conf. "Interfaces Against Pollution 2 (IACIS) (Miskolc, Hungary, 2002), II Международной конференции «Успехи коллоидной химии и физико-химической механики» (Минск, 2003).

Работа была поддержана грантами РФФИ (1993 и 2003 гг), а также грантом «Научные школы» (1994 год).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 45 статьях и 54 тезисах докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографии и приложения. Работа изложена на 436 страницах машинописного текста, включая 128 рисунков, 24 таблицы в основной части и 8 рисунков в Приложении. Список литературы включает 491 наименование.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснован выбор темы, определены цель и задачи исследования. Представлен краткий обзор полученных результатов и основные выводы.

В главе 1 приведен обзор литературы, состоящий из пяти разделов. В первом разделе дан краткий анализ современного состояния теории устойчивости дисперсных систем, приведен обзор работ по исследованию состояния и свойств ГС воды у поверхности частиц. Во втором разделе обобщены экспериментальные и теоретические исследования кинетики коагуляции дисперсных систем. В третьем разделе рассмотрены современные представления о строении двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела оксид/водный раствор электролита. Обзор экспериментальных исследований

адсорбции ПАВ на поверхности гидрофильных частиц и ее влияния на свойства поверхности приведен в четвертом разделе. Там же суммированы данные о влиянии адсорбции ПАВ на устойчивость и электрокинетические свойства дисперсий. Пятый раздел посвящен теоретическим и экспериментальным исследованиям процесса гетерокоагуляции.

Экспериментальная часть работы представлена в шести главах 2-6.

Глава 2 посвящена описанию объектов исследования и состоит из 4 разделов. Первый посвящен описанию объектов исследования (§2.1.1-2.1.10). Ими служили образцы оксидов и гидроксидов с известной удельной поверхностью и дисперсностью ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 , GeO_2), дисперсии, приготовленные из микропорошков природного алмаза, дисперсии вируса гриппа трех штаммов. Обобщены литературные данные о состоянии поверхности ПА и оксидов, их гидрофильно - гидрофобным и электроповерхностным свойствам, устойчивости водных дисперсий.

Во втором разделе приведены характеристики использованных реактивов, поверхностно-активных веществ (§2.2.1), а также дан краткий обзор работ по состоянию ионов алюминия в растворах и их влиянию на процесс коагуляции.

В третьем разделе дается описание основных экспериментальных методов, примененных в работе: непрерывного потенциометрического титрования (§2.3.1), микроэлектрофореза (§2.3.2), поточной ультрамикроскопии (§2.3.3), определения коэффициентов фильюсти (§2.3.4). Метод потенциометрического титрования позволил определить величины адсорбции потенциал определяющих H^+ и СНГ ионов ($\Gamma_{\text{он}}^-$, $\Gamma_{\text{н}}^+$), а также величины и знак заряда поверхности частиц (σ_0). На основе функциональных зависимостей этих величин от pH для дисперсий исследуемых оксидов и ПА был проведен расчет констант ионизации гидроксильных групп поверхности (pK_{a1} и pK_{a2}) с использованием метода графической экстраполяции. Для определения электрокинетического потенциала частиц проводились наблюдения за электрофоретической подвижностью частиц на микроскопе МБИ-4 в видоизмененной ячейке Абрамзона по стандартной методике. При расчете электрокинетического потенциала вводилась поправка на эффект поляризации двойного электрического слоя частиц по методу Вирсема и О'Брайна-Уайта. Измерения концентрации частиц проводили на двух установках - на модифицированном поточном ультрамикроскопе ВДК-4 и специально сконструированной (Молодкиной Л.М.) установке с применением сфокусированного лазерного луча. Счет частиц проводили как визуально, так и с помощью автоматических регистрирующих устройств. Средняя относительная ошибка измерений составляла 5-8% и не превышала 10%. Для измерения температурной зависимости устойчивости дисперсии алмаза поточный ультрамикроскоп помещали в воз-

душный термостат. Постоянство температуры поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. При изучении агрегативной устойчивости применяли также метод фотоэлектроколориметрии и седиментационного анализа. Для оценки гидрофильности частиц алмаза, модифицированных ПАВ, был применен метод определения фильности (коэффициента перехода частиц из водной в неполярную фазу). Адсорбцию ПАВ измерялась по убыли концентрации ПАВ в растворе после приведения навески порошка в равновесие с раствором. Концентрацию ЦТАБ определяли путем фотоколориметрирования ($\lambda = 600 \text{ нм}$) окрашенного хлороформного экстракта комплекса ЦТАБ с бромфеноловым синим в щелочной среде. Концентрацию НПАВ определяли путем фотометрического определения ($\lambda = 510 \text{ нм}$) хлороформного экстракта комплекса НПАВ с роданидом железа.

В заключительном разделе этой главы описаны использованные в работе способы расчета энергии взаимодействия частиц на основе теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека и теории гетерокоагуляции. Расчет энергии ионно-электростатического взаимодействия проводили по различным формулам в зависимости от величины потенциала поверхности. В расчетах было сделано допущение, что потенциал поверхности частиц равен их электрокинетическому потенциалу. Расчеты проводили преимущественно при условии постоянства потенциала поверхности, в отдельных случаях, как при условии постоянства потенциала, так и при условии постоянства заряда поверхности частиц. Дисперсионная составляющая энергии взаимодействия частиц рассчитывали как по микроскопической теории Гамакера-Лондона, так и макроскопической теории Лифшица, Дзялошинского, Питаевского с учетом эффекта электромагнитного запаздывания молекулярных сил.

Значения факторов устойчивости при коагуляции в первичном минимуме рассчитывали по формуле Дерягина - Муллера, Сомасундарана - Фюрстенау, во вторичном минимуме - по формуле Хогга и Янга, суммарные факторы устойчивости бикомпонентных дисперсий - по формуле Фюрстенау.

Глава 3 посвящена исследованию дисперсий ПА, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в растворах неорганических электролитов и ПАВ, дисперсий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 , GeO_2 и трех штаммов вируса гриппа в растворах неорганических электролитов. Она состоит из двух *основных* частей: первая посвящена электроповерхностным свойствам дисперсий (§§3.1.1 - 3.1.13), вторая - их агрегативной устойчивости (§§3.2.1-3.2.13).

В §3.1.1 приведены результаты определения удельной адсорбции потенциал-определяющих ионов и плотности поверхностного заряда алмаза в широком интервале pH (3,5-10,5) и ионных сил (10^{-3} -1М) фоновых растворов LiCl, KCl, CsCl, KNO₃ и BaCl₂.

В §3.1.2 на основании полученных зависимостей графическим методом двойной экстраполяции были рассчитаны величины «истинных» констант процессов ионизации и поверхностного комплексообразования гипотетической активной группы поверхности природного алмаза. Найденные значения ТНЗ, величин $pK^{int}_{a_2}$ и $p^*K^{int}_m$ природного алмаза в растворах исследованных хлоридов свидетельствовали о том, что его поверхность обладает ярко выраженными кислотными свойствами.

В §3.1.3 приведены результаты определения электрокинетического потенциала частиц ПА в растворах $LiCl$, KCl , $CsCl$, KNO_3 и $BaCl_2$ в интервале pH 3–10. Полученные результаты показали, что во всем исследованном интервале pH заряд поверхности имеет отрицательные значения, а изоэлектрическая точка частиц лежит в сильнокислой области. Практическое постоянство ζ -потенциала в растворах $BaCl_2$ в широком интервале pH свидетельствовало о высокой адсорбции иона Ba^{2+} . На основании электрокинетических измерений по уравнению Гун были рассчитаны плотности электрокинетического заряда частиц ПА σ_ζ .

В §3.1.4 представлены результаты изучения электрокинетического поведения дисперсии ПА в растворах $AlCl_3$ (10^{-6} – 10^{-2} М) в интервале pH 2.0–5.2. В присутствии ионов алюминия наблюдается перезарядка поверхности ПА, которая объяснена адсорбцией гидролизированных форм иона Al^{3+} . При росте pH наблюдается сдвиг положения ИЭТ в область меньших концентраций $AlCl_3$, что обусловлено усилением процесса гидролиза и появлением более сильно специфически адсорбирующихся продуктов гидролиза.

В §3.1.5 приведены результаты исследования адсорбции катионоактивного ПАВ-цетилтриметиламмоний бромида на частицах ПА и электроповерхностных свойств частиц ПА в растворах ЦТАБ (10^{-6} – $6 \cdot 10^{-4}$ М) при pH 6 и 2. Представлены результаты определения коэффициента фильности ПА в растворах ЦТАБ при этих же значениях pH . Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что ЦТАБ интенсивно адсорбируется как на заряженной, так и незаряженной поверхности частиц ПА, причем в отличие от типичных гидрофильных поверхностей вклад в общую энергию адсорбции ионов ЦТА⁺ вносит также взаимодействие с гидрофобными участками поверхности ПА. Специфическая адсорбция на этих участках обуславливает перезарядку ПА при малых значениях равновесных концентрациях ЦТАБ. Накопление ионов ЦТА⁺ в слое Штерна приводит к гидрофобизации поверхности для всех изученных фоновых растворов. Резкий подъем на изотермах адсорбции обусловлен образованием бислоя (адмицелл), причем в большей степени это выражено для заряженной, чем незаряженной (pH 2) поверхности. Введение электролита приводит к образованию мицеллоподобных агрегатов в поверхностном слое частиц, что ведет к вторичной гидрофилизации поверхности.

В §3.1.6 приведены данные по изучению влияния адсорбции НПАВ-Синтанола АЛМ-10: $(C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_{10}OH)$, где $n=10-12$,) и Аркопала $(C_9H_{19}C_6H_5(C_2H_4O)_{10}OH)$ - на величину электрокинетического потенциала частиц ПА в интервале исходных концентраций НПАВ $10^{-5}-10^{-3}M$ в дистиллированной воде и при pH 2. Сделано заключение, что наблюдаемый рост гидрофильное™ поверхности ПА связан с началом второго подъема на изотермах адсорбции при равновесных концентрациях, близких к ККМ, что обусловлено образованием адсорбционного слоя, состоящего из трехмерных агрегатов НПАВ.

Результаты исследования зависимостей $\sigma_0(pH)$ и $\zeta(pH)$ для дисперсий $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-FeOON$ и Cr_2O_3 приведены в §3.1.7, для дисперсий $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ и $\gamma-AlOON$ - в §3.1.8. Определены ТНЗ и ИЭТ исследованных частиц, а также величины pK_{a1} , pK_{a2} , $\alpha_{\pm ТНЗ}$.

В §3.1.9 сообщаются результаты изучения электроповерхностных свойств гидрофильных (состаренных) частиц $\gamma-Al_2O_3$ в растворах анионоактивного ПАВ -додецилсульфата натрия (ДСН) $3 \cdot 10^{-6}-6 \cdot 10^{-6}-10^{-4}M$ при pH 4.0 и 6.0. Приведены зависимости электрокинетического потенциала частиц $\gamma-Al_2O_3$ от pH и электрокинетического заряда от концентрации ПАВ. Показано, что при перезарядке концентрация ДСН, соответствующая изоэлектрическому состоянию частиц, $C_{изт}$, зависит от величины pH и концентрации индифферентного электролита.

В §§3.1.10-3.1.12 приведены результаты исследования электроповерхностных свойств дисперсий Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 . Результаты определения ТНЗ, ИЭТ, величин pK^{int}_{a2} и pK^{int}_{a1} , $\alpha_{\pm ТНЗ}$ приведены на табл. 1.

Результаты изучения электроповерхностных свойств трех штаммов вируса гриппа А/Ленинград/54/1/(H1N1), А/Киев/59/7911 и А/Чили/1/83 R2(H1N1) представлены §3.1.13. Найденные зависимости ζ -потенциала вирионов от pH среды, определяемые диссоциацией поверхностных групп и конформационными изменениями поверхностных гликопротеидов, отражают штаммовые различия исследованных вирусов.

Во второй части главы 3 в §3.2.1 приведены результаты исследования устойчивости природного алмаза в растворах $LiCl$, KCl , $CsCl$ ($10^{-3}-5 \cdot 10^{-1}M$) и $BaCl_2$ ($10^{-5}-5 \cdot 10^{-2}M$) в интервале pH 2.0-9.0. Во всех случаях проведено сравнение полученных результатов с расчетами по теории ДЛФО. Для всех типов электролитов наблюдалось падение устойчивости с ростом pH, т.е. с ростом электрокинетического потенциала частиц (или его относительном постоянстве в растворах $BaCl_2$).

При pH 2 и 3 в широком диапазоне концентраций электролитов в условиях преобладания молекулярных сил над ионно-электростатическими в золе наблюдается либо устойчивость, либо — при высоких концентрациях электролита — обратимая агрегация, о которой судили по выходу на плато

Таблица 1

Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость дисперсий оксидов и природного алмаза.

№ п/п	Дисперсия	pH _{ТНЗ}	pH _{ИЭТ}	PK _a	pKa ₂	ΔpK	α _{±ТНЗ}	Устойчив ость в ТНЗ	W _{эксп}
1	α - Fe ₂ O ₃ гематит	7.8	8.0	6.7	8.9	2.2	6.9·10 ⁻²	-	1.2
2	α - FeOОН гетит	7.6	7.0	8.0	8.4	0.4	0.28	-	0.94
3	α - Al ₂ O ₃ корунд	7.6	7.7	7.1	8.2	1.1	0.18	-	1.0
4	γ - AlOОН бемит	8.2	8.1	6.4	11.0	4.6	4.9·10 ⁻³	+	~10 ³
5	Cr ₂ O ₃	6.0	6.1	4.7	7.4	2.7	4.1·10 ⁻²	-	1.0
6	SiO ₂ кварц аэросил ОХ- 50	2.0	2.0	-1.5	5.7	7.2*	2.5·10 ⁻⁴	+	>10 ⁴
		2.0	2.0-3.0	-	6.6	7.2*	2.5·10 ⁻⁴	-	≤ 1
7	TiO ₂ рутил	5.6	5.6	4.1	7.1	3.0	3.0·10 ⁻²	-	1.7
8	Nb ₂ O ₅	4.2	3.5	2.4	5.9	3.5	1.7·10 ⁻²	-	4.5
9	ZrO ₂	6.5	6.5	3.3	9.7	6.4	6.3·10 ⁻⁴	+	>10 ⁴
10	алмаз	~-1.0	~-1.5	-5.3	1.7	7.0	3.2·10 ⁻⁴	+	

*литературные данные

зависимости обратной концентрации частиц $1/n$ от времени t . Отсутствие агрегации вплоть до высоких концентраций электролита объяснено малой глубиной реального потенциального минимума. Причиной этого являются протяженные ГС у поверхности частиц алмаза, обуславливающие возникновение структурной составляющей энергии взаимодействия частиц.

Увеличение рН до 6 и 9 ведет к дестабилизации системы, коагуляция протекает при менее высоких концентрациях электролита, преимущественно с выходом на плато. Соответствия с расчетами энергии взаимодействия частиц алмаза при учете только молекулярной и ионно-электростатической компоненты энергии взаимодействия частиц по классической теории ДЛФО и в этом случае не наблюдалось. Несмотря на близость электрокинетического потенциала частиц алмаза в растворах исследованных хлоридов, найденные при прочих равных условиях степени агрегации (как текущие, так и равновесные, соответствующие выходу на плато зависимости $1/n(t)$), а также характер агрегации, в значительной мере зависят от типа противоиона и концентрации электролита. Найденные отличия могут свидетельствовать о влиянии ионов лиотропного ряда на состояние воды в ГС.

Влияние рН на состояние ГС у поверхности частиц алмаза в растворе BaCl_2 было продемонстрировано, в частности, следующим опытом. (Рис.1). Исследовалась агрегация дисперсии при рН 9 и $C_{\text{BaCl}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ М. После выхода кривой $1/n(t)$ на плато, отвечающее степени агрегации 1,8, величину рН раствора уменьшали до 3, что приводило к полному распаду образовавшихся агрегатов, т.е. к выходу зависимости $1/n(t)$ на положение, отвечающее $1/n_0$. Поскольку для обоих рН при данной концентрации BaCl_2 вклад ионно-электростатической составляющей очень мал, а силы молекулярного притяжения примерно равны, то полученные результаты были объяснены изменением структуры и ростом протяженности ГС на поверхности алмаза при переходе от рН 9 к рН 3.

Изучению агрегативной устойчивости дисперсии природного алмаза в растворах хлорида алюминия посвящен параграф §3.2.2. Исследования проводили в интервале рН 2-5,2 и концентрации $\text{AlCl}_3 \cdot 10^{-6} - 10^{-2}$ М. При рН 2, когда алюминий находится в растворе в виде негидролизованых трехзарядных ионов, для всех исследованных концентраций AlCl_3 , включая ИЭТ ($C_{\text{сэт}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М), дисперсия сохраняла устойчивость, что было объяснено наличием протяженных ГС.

При рН 3, когда в растворе уже присутствуют гидролизованные формы, наблюдалась обратимая агрегация, для которой было характерно наличие индукционного периода (несколько часов). Возможная причина этого явления - медленность перестройки структуры поверхностного слоя частиц ПА при адсорбции гидролизованных форм алюминия, и, как следствие, изменение свойств ГС воды. Исследования устойчивости дисперсии ПА при рН 4 -

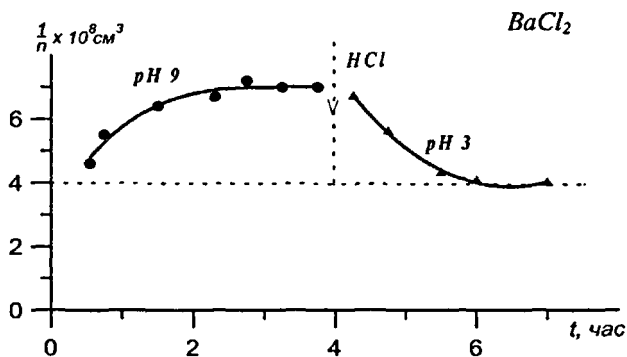


Рис. 1 Зависимость обратной счетной концентрации частиц ($1/n$) алмаза от времени (t) в растворе BaCl_2 $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ при переходе от pH 9 к pH 3.

и 5.2 также свидетельствовали в пользу определяющей роли в устойчивости системы ГС воды, протяженность и свойства которых в значительной мере обусловлены состоянием ионов алюминия в растворе и на поверхности частиц.

Влиянию температуры на коагуляцию дисперсий природного алмаза хлоридами щелочных металлов и алюминия посвящен параграф §3.2.2. Исследование было предпринято для подтверждения ранее выдвинутых представлений о значительной (или определяющей) роли ГС в устойчивости дисперсии ПА, поскольку, как известно из литературы, изменение температуры должно приводить к уменьшению структурной компоненты энергии взаимодействия частиц. На рис. 2 приведены зависимости степени агрегации частиц (m_a) от времени t (pH 6, 10^{-2} – $5 \cdot 10^{-1} \text{ M LiCl}$) температурах опыта 20, 40 и 50°C . Видно, что с ростом температуры устойчивость системы падает, причем при pH 6 меняется не только величина равновесной степени агрегации частиц, но и сам характер агрегации (переход от обратимой к практически необратимой агрегации).

На рис 3а приведена зависимость обратной счетной концентрации частиц от времени при pH 3 и $C_{\text{LiCl}} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Видно, что рост температуры от 20 до 50°C увеличивает степень агрегации от 1.2 до 1.7, что можно объяснить частичным «утоношением» ГС. Последующее охлаждение системы (до 20°C) возвращает её в начальное состояние. Повторный цикл «нагрев-охлаждение» не вносит никаких изменений в наблюдаемую зависимость, что может свидетельствовать об обратимости состояния ГС в этой системе в данном интерва-

ле температур.

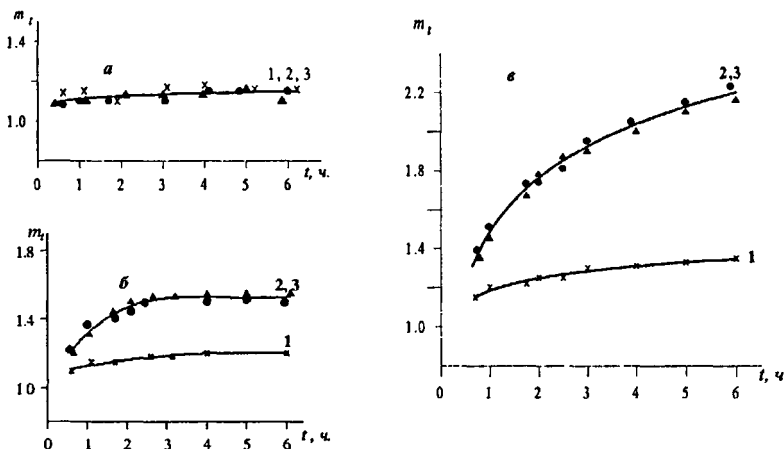


Рис. 2. Зависимость степени агрегации частиц природного алмаза (m_t) от времени (t) в растворах LiCl при pH 6 и температурах опыта: 1-20°C (x), 2 - 40°C (●); 3 - 50°C (▲) а: $C_{\text{LiCl}}=10^{-2}$ М; б: $C_{\text{LiCl}}=10^{-1}$ М; в: $C_{\text{LiCl}}=5 \cdot 10^{-1}$ М

Изучение температурной зависимости устойчивости в растворах AlCl_3 проводилось при pH 2; pH 3; pH 5,2 и концентрациях электролита, соответствующих ИЭТ. Так же, как и в растворах LiCl , рост температуры приводил к увеличению степени агрегации системы. Однако были обнаружены и существенные отличия. В этом отношении наглядными являлись эксперименты по исследованию агрегации дисперсии ПА при многократном изменении температуры (нагрев-охлаждение-нагрев-охлаждение) системы в растворах AlCl_3 (Рис3). На рис 3б приведена зависимость обратной счетной концентрации частиц ПА от времени при pH 2 и $C_{\text{AlCl}_3}=5 \cdot 10^{-3}$ М. Видно, что рост температуры от 20 до 30° С увеличивает степень агрегации от 1.2 до 1.7, что можно объяснить частичным «утоњшением» ГС, однако повторный цикл с нагревом до 40°С и охлаждением системы (до 20°С) уже не возвращает её в начальное состояние. Отсутствие полноты обратимости процесса агрегации в растворе AlCl_3 , видимо, обусловлено специфическим влиянием ионов Al на состояние поверхности ПА и, следовательно, на состояние ГС.

В §3.2.4 приведены результаты фотометрического исследования 0.02% суспензии ПА ($n_0 = 3 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$) в растворах КСl, из которых следует, что, как и в случае разбавленных золей, устойчивость системы в значительной мере определяется ГС воды у поверхности частиц ПА.

Изучению устойчивости дисперсий природного алмаза в растворах ПАВ (неионогенных-Аркопала и Синтанола - и катионоактивного ЦТАБ) посвящены параграфы §§3.2.5 и 3.2.6. Исследование проводилось в тех же фоновых растворах, что и при изучении устойчивости ПА в присутствии простых электролитов. Как и следовало ожидать, адсорбция ПАВ, приводящая к изменению поверхностных свойств частиц алмаза, влияла и на ГС жидкости, окружающие частицы. Сравнение результатов фотометрического исследования устойчивости суспензии ПА при рН 2 в растворах неионогенных ПАВ с расчетами по теории ДЛФО показало, что наблюдаемое понижение устойчивости с ростом концентрации вводимого НПАВ может быть объяснено уменьшением вклада структурных сил в устойчивость системы, т.е. деструктурирующим действием НПАВ. Найденная корреляция между степенью гидрофильности частиц ПА и устойчивостью дисперсии подтверждает этот вывод. Адсорбция ЦТАБ при рН 2 приводит к снижению устойчивости системы, причем наблюдаемое изменение устойчивости соответствует изменению степени гидрофильности частиц. При равновесных концентрациях ЦТАБ, превышающих 10^{-4}М , происходит стабилизация системы, вызванная образованием адмицелл и, вследствие этого, дополнительной гидратацией поверхности. Анализ результатов изучения устойчивости суспензии ПА в растворах ПАВ при рН 5.8 показал, что изменение устойчивости системы при добавлении НПАВ и ЦТАБ коррелирует, как и в случае рН 2, с изменением степени гидрофильности частиц ПА. Для разбавленных золей ПА ($n_0 < 10^8 \text{см}^{-3}$) (§.3.2.6) в растворах ПАВ был обнаружен эффект увеличения счетной концентрации частиц вследствие протекания дезагрегации исходных частиц ПА.

Результаты поточно-ультрамикроскопического исследования устойчивости золей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH и Cr_2O_3 в интервале рН 4.0-10.0 и концентраций $\text{NaCl } 10^{-3} - 10^{-1} \text{М}$ представлены в §.3.2.7. Частицы оксидов необратимо коагулируют в условиях изоэлектрического состояния со скоростью, близкой к скорости быстрой коагуляции Смолуховского. Наблюдаемая устойчивость золя, быстрая и медленная коагуляция находят количественное объяснение с точки зрения теории ДЛФО.

Исследованию устойчивости оксидов алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ методами поточной ультрамикроскопии, фотоколориметрии и седиментационного анализа посвящен §3.2.8. Показано, что эти дисперсии с близкими электроповерхностными свойствами при прочих равных условиях

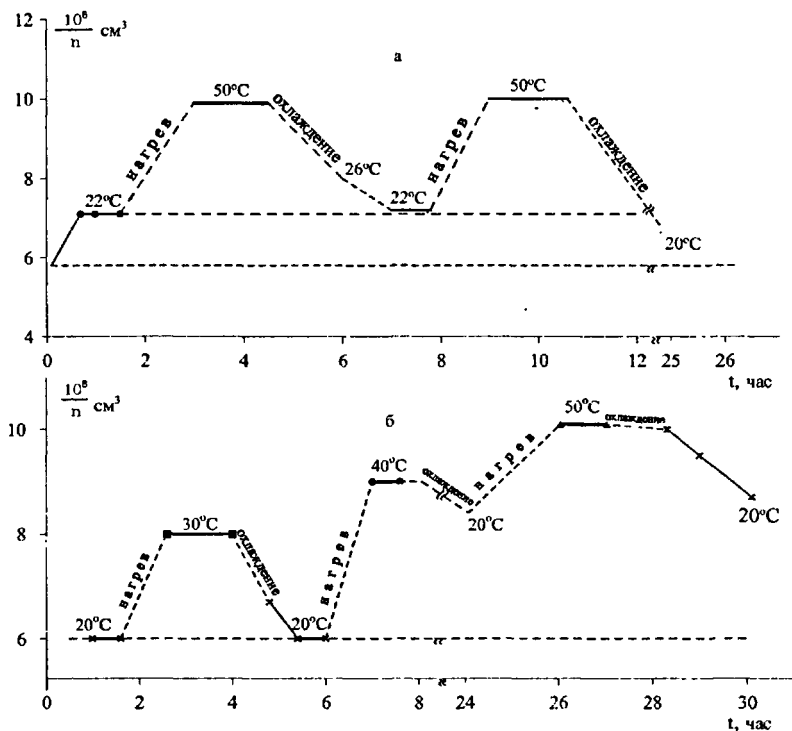


Рис.3. Зависимость обратной численной концентрации частиц природного алмаза от времени при последовательном нагреве и охлаждении золя: а) при концентрации $\text{LiCl } 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ и $\text{pH } 3$; б) при концентрации $\text{AlCl}_3 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $\text{pH } 2$.

проявляют различную устойчивость. Коагуляция золя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и «свежеприготовленного» золя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ описывается классической теорией ДЛФО. Для дисперсии $\gamma\text{-AlOОН}$ устойчивость в ТНЗ и при высоких концентрациях электролита (10^{-1} M) при всех исследованных значениях pH объяснена существованием развитых ГС воды у поверхности частиц, приводящих к появлению сил отталкивания неэлектростатической природы. Для золя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ продемонстрировано гидрофилизующее влияние процесса старения, в результате которого устойчивость системы возрастает.

В §3.2.9 приведены результаты изучения влияния адсорбции ионогенного ПАВ - додецилсульфата натрия (ДСН) - на устойчивость лиофилизированного золя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Исследование устойчивости частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводи-

лось в растворах ДСН ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ М), а также в присутствии индифферентного электролита ($1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М), при рН 4 и 6. Показано, что добавление ДСН и нейтрализация заряда поверхности и ее перезарядка при однослойной адсорбции не приводит к заметной потере устойчивости. Гидрофобизирующий эффект при добавлении ПАВ незначителен.

Изучение устойчивости золя TiO_2 в области рН 4.0-10.0 (§3.2.10) и сравнение полученных результатов с расчетами по теории ДЛФО позволили сделать вывод, что наблюдаемая замедленная коагуляция частиц TiO_2 в ПЭТ (рН 5.6) обусловлена вкладом положительной структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, возникающей при перекрытии ГС воды, окружающих частиц TiO_2 . Аналогичным образом объяснены данные по исследованию агрегативной устойчивости золя GeO_2 (§3.2.10).

Поточно-ультрамикроскопическое исследование золя ZrO_2 свидетельствовало об его агрегативной устойчивости в интервале рН 3.0-10.0 концентраций KCl 10^{-3} - 10^{-1} М, включая ИЭТ (рН 6.5) (§3.2.11). Наблюдаемое поведение системы в ИЭТ и при высоких концентрациях KCl объяснено значительным вкладом структурной составляющей энергии взаимодействия частиц в устойчивость системы. Из приведенных в этом же разделе данных по изучению устойчивости золя Nb_2O_5 в широком интервале рН и концентраций KCl следует, что устойчивость и коагуляция золя может быть описана теорией ДЛФО только на качественном уровне, что может быть обусловлено вкладом в общую энергию взаимодействия частиц структурной составляющей.

Сравнительному изучению агрегативной устойчивости биодисперсий-вирусов гриппа трех штаммов А1/Ленинград, А1/Киев и А1/Чили в широком диапазоне рН и концентраций NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 и AlCl_3 посвящен §3.2.12. Для штамма А1/Ленинград в растворах NaCl показано, что максимальная степень агрегации наблюдается в ИЭТ, причем она тем больше, чем выше концентрация NaCl , что было объяснено влиянием электролита на протяженность ГС у поверхности вирионов. Для данного штамма обнаружена сверхбыстрая коагуляция вирионов. Показано, что если повышение концентрации NaCl в системе до физиологического уровня ($1,5 \cdot 10^{-1}$ М) приводит к усилению коагуляции, то при дальнейшем её росте -наблюдается коагуляция и распад агрегатов вследствие структурной перестройки поверхностных белков, что связано со спецификой данного биообъекта.

Для дисперсии вируса гриппа А1/Киев в растворе NaCl характерна медленная и, в основном, необратимая коагуляция, скорость которой растет с увеличением концентрации электролита и уменьшением рН. Показано, что ведущая роль в устойчивости этого штамма принадлежит ионно-электростатическому фактору. Для штамма А1/Чили коагуляционное поведение в растворах NaCl близко к поведению штамма А1/Киев. Наблюдаемая сверхбыстрая коагуляция при рН 3.4 (10^{-3} М) и рН 6.3 (10^{-2} М) объяснена зна-

чительной неоднородностью системы по электроповерхностным свойствам. Необычный характер агрегации вирионов в 0.1М растворе NaCl отражал последовательность процессов, связанных с: а) сверхбыстрой коагуляцией, соответствующей нативной поверхности; б) конформационными изменениями поверхностных гликопротеидов под влиянием высокой концентрации NaCl на растворимость белков; в) медленной коагуляцией в соответствии с измененной поверхностью.

В заключительном параграфе (§3.2.13) главы 3 приведены данные фотометрического изучения агрегативной устойчивости дисперсий SiO₂ (аэросила OX-50), FeOOH, ZrO₂, CeO₂ и ПА с относительно высокой численной концентрацией частиц ($n_0 > 10^8 \text{ см}^{-3}$) при pH 6 и 3 в широкой области концентраций KCl и BaCl₂. Показано, что устойчивость зольей аэросила OX-50 и FeOOH определяется ионно-электростатической составляющей энергии взаимодействия частиц, устойчивость зольей ZrO₂, CeO₂ и природного алмаза - структурной составляющей энергии взаимодействия, обусловленной перекрыванием граничных слоев воды у поверхности частиц. Этот вывод полностью совпадает с результатами исследования устойчивости зольей аэросила OX-50, FeOOH и ZrO₂ прямым методом поточной ультрамикроскопии.

В главе 4 суммированы данные об электроповерхностных свойствах исследованных оксидов и гидроксидов. В таблице.1 приведены найденные значения ИЭТ, ТНЗ, константы реакций кислотно-основного взаимодействия гидроксильных групп на поверхности оксидов- $pK_{a_2}^{int}$ и $pK_{a_1}^{int}$, рассчитанные на основании данных потенциометрического титрования. Там же приведены величины $\Delta pK_a^{int} = pK_{a_2}^{int} - pK_{a_1}^{int}$ и рассчитанные по уравнению (1) значения степени ионизации гидроксильных групп на поверхности частиц оксидов в условиях точки нулевого заряда - $\alpha_{\pm \text{ТНЗ}}$

$$\alpha_{\pm \text{ТНЗ}} = (2 + 10^{\Delta pK/2 - 1})^{-1}, \quad (1)$$

а также значения экспериментальных факторов устойчивости в ТНЗ, определенных как отношение экспериментально найденного периода коагуляции ($T_{\text{эсп}}$) и периода коагуляции ($T_{\text{б.к.}}$), рассчитанного по теории Смолуховского.

$$W_{\text{эсп}} = T_{\text{эсп}} / T_{\text{б.к.}}, \quad (2).$$

Результаты исследования устойчивости оксидов в ТНЗ представлены на рис. 4 в виде зависимостей степени агрегации частиц m от времени наблюдения t при концентрации 1:1 электролита 10^{-3} М. Из рисунка видно, что в ТНЗ может наблюдаться целый спектр скоростей коагуляции частиц: от быстрой коагуляции до полной устойчивости системы. Из сравнительного анализа данных, представленных в табл.1 и рис.4. видно, что по мере роста величины ΔpK_a^{int} исследованных дисперсий наблюдается замедление процесса коагуляции, что может быть объяснено повышением вклада структурной со-

ставляющей энергии взаимодействия частиц. Для дисперсий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH и Cr_2O_3 , степень ионизации гидроксильных групп которых в условиях ТНЗ ($\alpha_{\text{ТНЗ}}$) составляет $0.28 - 4.1 \cdot 10^{-2}$, скорость коагуляции близка к скорости быстрой коагуляции, рассчитанной по теории Смолуховского.

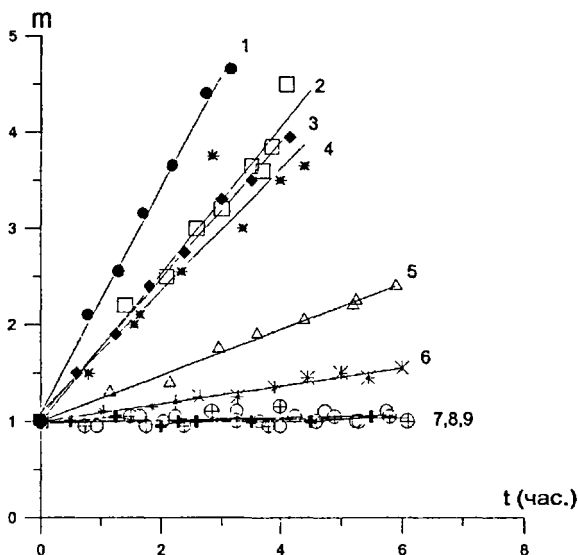


Рис. 4. Зависимости степени агрегации частиц оксидов в ТНЗ от времени наблюдения при концентрации $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ М}$. 1 - FeOOH , 2 - Cr_2O_3 , 3 - Al_2O_3 , 4 - Fe_2O_3 , 5 - TiO_2 , 6 - Nb_2O_5 , 7,8,9 - ZrO_2 , SiO_2 , ПА.

Понижение степени диссоциации до $1.7 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$ оказывается достаточным для образования ГС воды, перекрытие которых оказывает заметное влияние на скорость коагуляции оксидов титана и ниобия: скорость коагуляции TiO_2 замедляется в 1,7 раза, а Nb_2O_5 - в 4,5 раза. При снижении $\alpha_{\text{ТНЗ}}$ до $4.9 \cdot 10^{-3} - 3.2 \cdot 10^{-4}$ процесс коагуляции замедляется настолько, что дисперсии становятся практически устойчивыми в ТНЗ ($\gamma\text{-AlOOH}$, ZrO_2 , ПА). На рис 5 для различных оксидов представлена связь фактора устойчивости их дисперсий с величинами ΔpK_a^{int} и $\alpha_{\text{ТНЗ}}$. Видно, что когда поверхность ионизирована на 6-56% ($\Delta pK_a^{\text{int}} \leq 3.0$, $\alpha_{\text{ТНЗ}} \geq 4.1 \cdot 10^{-3}$), частицы оксидов взаимодействуют как типичные гидрофобные коллоиды.

Структурная составляющая энергии взаимодействия начинает оказывать заметное влияние на агрегативную устойчивость оксидов, когда ΔpK_a^{int} находится в интервале $3.5 - 3.0$ ($\alpha_{\text{ТНЗ}}$ составляет, соответственно, $1.7 \cdot 10^{-2} - 3.0 \cdot 10^{-2}$), а поверхность ионизирована на 3-6%. При уменьшении доли ионизированных поверхностных групп до 1% и менее ($\Delta pK_a^{\text{int}} > 4.6$; $\alpha_{\text{ТНЗ}}$

ванных поверхностных групп до 1% и менее ($\Delta pK_a^{int} > 4.6$; $\alpha_{\pm TH3} < 4.9 \cdot 10^{-3}$) фактор устойчивости возрастает в десятки раз. Полученные данные свидетельствуют о существовании ярко выраженной корреляции степени ионизации поверхностных гидроксильных групп и агрегативной устойчивости оксидов в условиях ТНЗ.

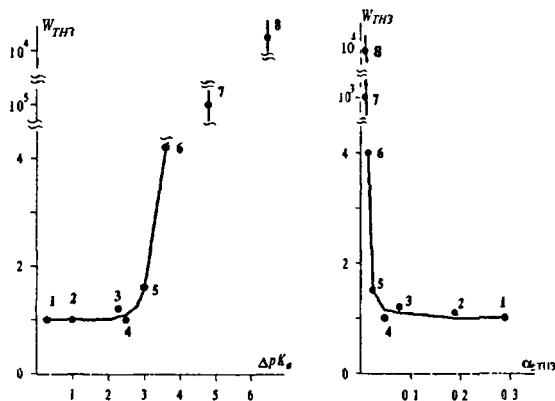


Рис. 5 Взаимосвязь между экспериментальными факторами устойчивости дисперсий оксидов и ΔpK_a , $\alpha_{\pm TH3}$

Низкая степень ионизации $\alpha_{\pm TH3}$ поверхностных гидроксильных групп способствует реализации эпитаксиального механизма возникновения ГС за счет образования водородных связей молекул воды с недиссоциированными ОН-группами поверхности оксидов.

На рис 6. приведены зависимости величин $pK_a_2^{int}$ и $pK_a_1^{int}$ исследованных оксидов в зависимости от величины ν/L , где ν эффективная валентность связи ($\nu = Z/C_N$, где Z -заряд катиона, C_N - координационное число катиона), L -расстояние между центрами иона металла и ионом водорода в поверхностной группе $Me-OH$). Прямая 3 представляет зависимость $pK_a_2^{int}(\nu/L)$ для оксидов, дисперсии которых проявляют значительную агрегативную устойчивость в ТНЗ, прямая 2-аналогичную зависимость для дисперсий оксидов, устойчивость которых описывается теорией ДЛФО, прямая 1 характеризует зависимость $pK_a_1^{int}(\nu/L)$. Привлечение представлений о мультицентровой адсорбции протона к анализу этих зависимостей позволило предположить, что различное сродство к протону локальных катионов и анионов поверхности обуславливает протекание различных типов поверхностных реакций, которые, в свою очередь, вносят вклад в общее состояние поверхности частиц во-

ды с недиссоциированными ОН-группами поверхности оксидов.

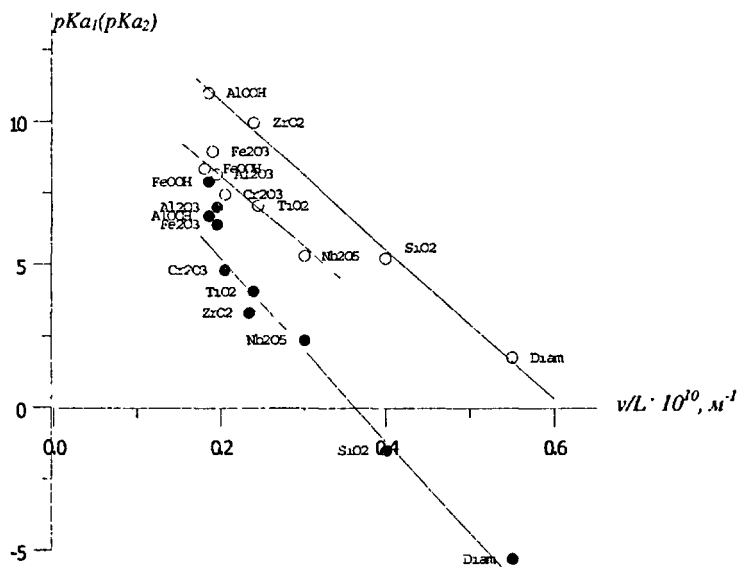


Рис. 6. Зависимости величин pK_{a1} (1) и pK_{a2} (2, 3) от отношения v/L для дисперсий ряда оксидов

Из совокупности данных, приведенных в этой главе, следует, что поверхность оксида в значительной мере гидрофилизирована и вклад структурной компоненты энергии взаимодействия частиц в устойчивость значителен, когда величины ΔpK_a^{int} достаточно велики. Таким образом, комплексное исследование интегральных электроповерхностных характеристик, включающих в себя константы реакций кислотно-основного взаимодействия, протекающих на поверхностных гидроксильных группах, характеризующихся величинами ΔpK_a^{int} и α_{TnH} , дает возможность предсказать агрегативную устойчивость дисперсий оксидов в водных растворах электролитов.

В главе 5 приведены результаты изучения особенностей и закономерностей процесса взаимодействия частиц в смешанных дисперсных системах, содержащих частицы различной степени гидрофильности. Задача исследования состояла в оценке возможности применения теории гетерокоагуляции лиофобных частиц Дерягина к бинарным системам, содержащим один или

два гидрофильных компонента, а также в оценке вклада структурной составляющей в общую энергию взаимодействия разнородных частиц.

Разделы §5.1, §5.2 и §5.3 посвящены ультрамикроскопическому исследованию устойчивости смешанных дисперсий $\text{FeOOH} - \text{ZrO}_2$, FeOOH природный алмаз и ZrO_2 - природный алмаз, соответственно. В разделе §5-4 приведены результаты фотометрического изучения агрегативной устойчивости бинарных смешанных систем $\text{SiO}_2 - \text{FeOOH}$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CeO}_2$, CeO_2 - природный алмаз. Для всех систем проведены расчеты энергии взаимодействия частиц по теории гетерокоагуляции гидрофобных коллоидов, оценены факторы устойчивости бинарных смешанных систем при различном соотношении численных концентраций компонентов смеси.

Показано, что в одной и той же системе в зависимости от концентрации электролита и pH среды может наблюдаться устойчивость, гетерокоагуляция (гетероадагуляция) или селективная коагуляция. Важными факторами устойчивости бинарных смешанных дисперсных систем помимо электроповерхностных свойств и степени гидрофильности частиц являются также соотношение численных концентраций частиц и их размеры. Устойчивость бинарных смесей, содержащих один или два гидрофобных компонента (аэросил - FeOOH , $\text{FeOOH} - \text{ZrO}_2$, FeOOH - алмаз, аэросил - ZrO_2 и аэросил - CeO_2) на качественном уровне может быть объяснена с позиции теории гетерокоагуляции гидрофобных коллоидов Дерягина. Для объяснения наблюдаемой устойчивости смешанной бинарных систем, содержащей два гидрофильных компонента (ZrO_2 - природный алмаз, CeO_2 - природный алмаз), необходимо привлечение представлений о структурных силах отталкивания, возникающих при перекрытии ГС воды, окружающих частицы.

Результаты изучения устойчивости вышеназванных бинарных дисперсных систем суммированы в таблице 2.

Глава 6 посвящена определению параметров структурной компоненты V_s энергии взаимодействия частиц ряда оксидов и природного алмаза, рассчитываемой по формуле (3)

$$V_s = \pi a K l^2 \exp(-h/l), \quad (3)$$

где K - параметр интенсивности, связанный с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекулу у поверхности частиц, l - соответствующая длина корреляции. В параграфе §6.1 этой главы приведены результаты оценки этих параметров для частиц кристаллического кварца при pH 2 и pH 3. В основу расчета были положены полученные диссертантом данные об обратимой агрегации золь при pH 6, pH 3 и pH 2, а также литературные данные о величинах параметров структурной компоненты расклинивающего давления кварца в водных растворах электролитов. На рис 7 демонстрируют найденные области параметров V_s кварца для трех различных значений pH

Табл. 2 Результаты исследования агрегативной устойчивости смешанных бинарных систем, содержащих компоненты различной степени гидрофильности.

Смешанная дисперсия	Основной фактор агрегативной устойчивости		Применимость теории гетерокоагуляции Дерягина
	1 ^{ый} компонент	2 ^{ой} компонент	
FeOOH + SiO ₂ (аэросил OX50)	V _i	V _i	+
FeOOH + ZrO ₂	V _i	V _s	+
FeOOH + природный алмаз	V _i	V _s	+
SiO ₂ (аэросил OX50) + ZrO ₂	V _i	V _s	+
SiO ₂ (аэросил OX50) + CeO ₂	V _i	V _s	+
ZrO ₂ + природный алмаз	V _s	V _s	-
CeO ₂ + природный алмаз	V _s	V _s	-

при $C_{KCl} = 10^{-2}$ М. Видно, что переход от изоэлектрического состояния поверхности (рН 2) к значениям рН, при которых кварц отрицательно заряжен, приводит к существенному снижению параметров структурной компоненты.

Во втором разделе (§6.2) по данным устойчивости и обратимой агрегации частиц в дисперсии природного алмаза и в результате сопоставления их с расчетами энергии парного взаимодействия частиц по теории ДЛФО с включением структурной компоненты V_s при варьировании параметров последней оценены области параметров K и l в изотерме (3) в широкой области рН и концентраций KCl . Для частиц природного алмаза эти параметры значительно превышают известные из литературы значения K и l для кварца, стекла, слюды в водных растворах электролитов. Показано, что параметры структурной составляющей ПА в растворах KCl при рН 9 существенно ниже, чем при рН 2-6.

В заключительном разделе этой главы (§6.3) приведены результаты оценки областей параметров структурной компоненты V_s частиц ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 на основе данных по устойчивости и кинетики коагуляции этих дисперсий. Продемонстрировано влияние увеличения концентрации KCl на параметры V_s , и, следовательно, свойства ГС воды у поверхности частиц Nb_2O_5 .

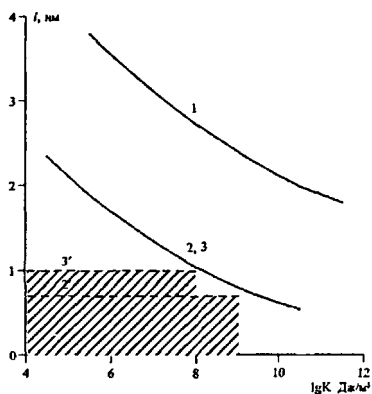


Рис.7. Области параметров (K и l) структурной компоненты энергии взаимодействия частиц SiO_2 в 10-2М растворе KCl при рН: 1 - 2; 2 - 3; 3 и 3' - 6.2. (K области параметров V_s для рН 3 относится также область значений K и l , лежащих ниже штрих-пунктирной линии 2', для рН 6.2 - область значений K и l , лежащих ниже штриховой линии 3').

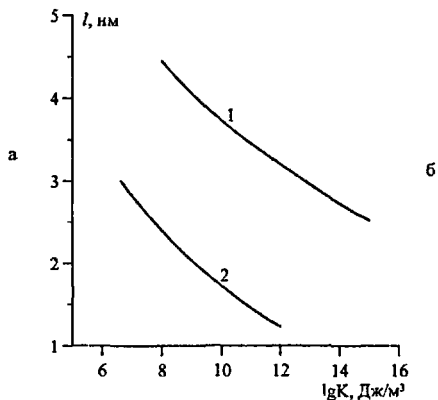
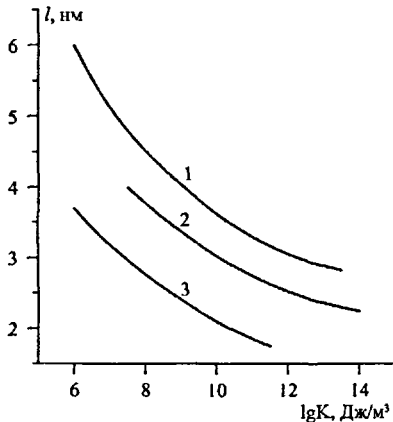


Рис.8. Области параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц ПА(1), ZrO_2 (2) и SiO_2 (3) (а) и TiO_2 (1), Nb_2O_5 (2) (б) в области изоэлектрического состояния.

На рис 8 представлены кривые $I(\lg K)$, представляющие области параметров структурных компонент оксидов ZrO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 и ПА в области ТНЗ. На рис 6а приведены зависимости $I(\lg K)$ для оксидов кремния, циркония и ПА, для которых величины ΔpK лежат в интервале 7.2-6.4, на рис. 6б - для оксидов Nb_2O_5 и TiO_2 , для которых величины ΔpK лежат в интервале 3.0-3.5. Из рисунка видно, что дальное действие структурных сил заметно увеличивается в ряду SiO_2, ZrO_2, PA , что соответствует росту величин $A_{121}: 1.37 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ и $14 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. Для оксидов ниобия и титана рост параметров структурной составляющей согласуется с увеличением A_{121} от $0.67 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ до $5,35 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, соответственно. На основании этих данных можно заключить, что свойства граничных слоев у поверхности оксидов определяют не только электроповерхностные характеристики вещества частиц, как это было показано выше (глава 4), но и свойства самого вещества. Так, отличие в константах Гамакера (A^i , и, соответственно, A^i и A_i), отражающее различие в свойствах молекул вещества, характеристиках их электромагнитного излучения, проявляется в величине взаимодействия твердого тела с водой и, в свою очередь, свойствах ГС.

ВЫВОДЫ.

1. Показано, что устойчивость золей $\gamma\text{-AlOOH}$, ZrO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и природного алмаза (ПА) определяется главным образом структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, обусловленной перекрыванием ГС частиц. Золи $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Al}_2O_3$, $\gamma\text{-Al}_2O_3$, $\alpha\text{-Cr}_2O_3$, SiO_2 , (аэросил ОХ50) представляют собой элбюрократические коллоиды, основной вклад в устойчивость которых вносит ионно-электростатическая составляющая энергии взаимодействия частиц, золи Nb_2O_5 и TiO_2 занимают промежуточное положение.

2. Установлено, что граничные слои (ГС) частиц ряда оксидов, ПА, вирионов вируса гриппа штамма А1 Ленинград а, следовательно, и вклад структурной составляющей в общий баланс сил, в значительной мере зависят от рН дисперсионной среды, концентрации и типа фонового электролита.

3. Продемонстрирована корреляция между экспериментально найденными факторами устойчивости дисперсий $\gamma\text{-AlOOH}$, $ZrO_2, \alpha\text{-Fe}_2O_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Al}_2O_3$, $\gamma\text{-Al}_2O_3$, $\alpha\text{-Cr}_2O_3$, SiO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 , ПА условиях ТНЗ и величинами $\Delta pK = K_{a2}^{int} - K_{a1}^{int}$, $\alpha_{\pm ТНЗ}$, природой оксидообразующих атомов.

4. Оценены области параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц кварца, природного алмаза, ZrO_2 , Nb_2O_5 и TiO_2 . Для частиц SiO_2 и природного алмаза продемонстрирована зависимость параметров структурной составляющей от рН и концентрации электролита. Показано, что для ряда оксидов с близкими значениями ΔpK - SiO_2, ZrO_2 , ПА(6.0-6.4)

и $\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2$ (3.0-3.5) - дальное действие структурных сил повышается с ростом величины константы Гамакера.

5. При изучении температурной зависимости агрегативной устойчивости гидрофильной дисперсии природного алмаза обнаружено, что увеличение температуры от 20 до 50°C приводит к росту степени и скорости обратной коагуляции дисперсии алмаза в растворах LiCl и AlCl_3 , и при определенных концентрациях электролита - изменяет характер коагуляции. Этот эффект объяснен углублением потенциального минимума за счет деструктурирующего влияния температуры (или совместного влияния температуры и ионов электролита) на ГС жидкости.

Показано, что обратимость процесса агрегации, обнаруженная при последовательном нагреве и охлаждении дисперсии природного алмаза, свидетельствует о полной (в растворе LiCl) или частичной (в растворе AlCl_3) обратимости состояния и протяженности ГС при изменении температуры.

6. На основании проведенного комплексного исследования поверхностных свойств и устойчивости гидрофильных дисперсий природного алмаза и оксида алюминия в растворах ионогенных и неионогенных ПАВ установлено:

-адсорбция катионоактивного ПАВ ЦТАБ как на незаряженной (рН 2), так и заряженной поверхности (рН 6) природного алмаза в области концентраций ЦТАБ $3 \cdot 10^{-6} - 10^{-4} \text{M}$ приводит к снижению гидрофильности поверхности и уменьшению вклада структурной компоненты в устойчивость системы. В присутствии электролита этот эффект наблюдается в более широком интервале концентраций ЦТАБ.

-адсорбция неионогенных ПАВ (Синтанол, Аркопал) на незаряженной поверхности частиц природного алмаза при рН 2 в области малых концентраций ($\leq 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$) оказывает деструктурирующее действие на ГС частиц и приводит к заметному понижению гидрофильности золя. При концентрациях НПАВ, близких к ККМ, наблюдается вторичная гидрофилизация частиц.

-изменение состояния поверхности зольей природного алмаза и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при адсорбции ионогенных ПАВ (перезарядка, гидрофобизация) ведет к снижению вклада структурной составляющей энергии взаимодействия в общую энергию взаимодействия частиц, но структурная составляющая при этом остается преобладающей.

7. Показано, что агрегативная устойчивость дисперсий вирусных частиц, характеризующихся микромозаичной структурой поверхности и способностью поверхностных гликопротеидов к конформационным превращениям, в зависимости от природы вируса и способа получения вирусного препарата может быть описано теорией ДЛФО с учетом или без учета представлений о ГС.

8. Исследование процессов гетерокоагуляции ряда бинарных смешанных оксидных дисперсных систем, компоненты которых отличались гидрофобностью/гидрофильностью поверхности, знаком и величиной потенциала поверхности, соотношением размеров и численных концентраций взаимодействующих частиц, в широком интервале рН и концентраций фонового электролита, показало, что

-агрегативная устойчивость бинарных систем, содержащих как один, так и два гидрофобных дисперсных компонента, могут на качественном уровне быть описаны с позиции теории гетерокоагуляции гидрофобных коллоидов Дерягина;

- агрегативная устойчивость бинарных систем, содержащих только гидрофильные компоненты, требует для ее объяснения привлечения представлений о структурных силах отталкивания, возникающих при перекрытии ГС воды, окружающих частицы.

— в бинарных гидрофильных дисперсиях увеличение концентрации электролита приводит, как и в случае индивидуальных дисперсий, к снижению устойчивости системы, связанному с уменьшением толщины ГС воды и, как следствие этого, к уменьшению вклада структурной составляющей в общий баланс сил.

Для ряда смешанных дисперсий, содержащих гидрофильный и гидрофобный компоненты (FeOOH-ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$), продемонстрирована возможность адагуляционной стабилизации «гидрофильного» типа, обусловленной ГС мелких гидрофильных частиц, адсорбирующихся на поверхности относительно крупных гидрофобных частицах. Показана возможность протекания процесса селективной коагуляции, обусловленной гидрофильной (за счет ГС воды у поверхности частиц) стабилизацией одного из компонентов смеси.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

- 1 Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Молчанова Л.Л. Изучение агрегативной устойчивости и электрофоретического поведения дисперсий природного алмаза.//ЛСоллоид.журн., 1983. Т.45.-N5.-С.864 - 869.
2. Чернобережский Ю.М. Голикова Е.В., Кучук В.И. и др. Зависимость ζ , - потенциала частиц кристаллической и аморфной модификации SiO_2 от времени их нахождения в растворе. //В сб. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. 1983. М., Наука. С. 117 - 125.
3. Кучук В.И., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Потенциометрическое титрование микропорошка природного алмаза.//Коллоид.журн., 1984.Т.46.-N6.-С.1129-1135.

4. Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Клочкова О.В., Голикова Е.В. О влиянии температуры на коагуляцию дисперсий природного алмаза.//Коллоид.ж. 1985.-Т.47.-N2.-С.424 -425.
5. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Кучук В.И. О роли структурной составляющей расклинивающего давления в устойчивости дисперсий кварца и алмаза.//Сб."Физико-хим.механика дисперсных структур", Наукова думка, Киев.1986,-С.69-75.
6. Чернобережский Ю.М., Клочкова О.В. Кучук В.И., Голикова Е.В. Электрофоретическое поведение водной дисперсии природного алмаза в растворах $AlCl_3$.//Коллоид.журн.,1986. Т.48.-N3.-С.593 - 596.
7. Голикова Е.В., Гиманова И.М., Чернобережский Ю.М. Изучение устойчивости золя кварца в присутствии цетилтриметиламмоний бромид. //ВестнЛГУ, серия 4, Физика. Химия.- вып.1.-1986.- С.69 - 76.
8. Голикова Е.В., Клочкова О.В. Кучук В.И., Чернобережский Ю.М. Электрофоретическое поведение водной дисперсии природного алмаза в растворах $AlCl_3$.//Коллоид.журн.,1986. Т.48.-N3.-С.1005 - 1009.
9. Голикова Е.В., Клочкова О.В., Завьялова Г.Б. и др. Исследование электроповерхностных свойств частиц трикальцийфосфата в растворах KCl и $CaCl_2$.//Вестник ЛГУ, 1986.- серия 4, -вып.2.- №11.- С.41 - 46.
10. Голикова Е.В., Клочкова О.В., Кучук В.И., Чернобережский Ю.М. Изучение агрегативной устойчивости водных дисперсий природного алмаза в растворах $AlCl_3$.//Коллоид, журн., 1986. Т.48.-N5.-С.1005 - 1010.
11. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Кучук В.И. О роли граничных слоев в устойчивости водных дисперсий гидрофильных частиц кварца и природного алмаза. //Вестник ЛГУ, 1987. -сер. 4.- вып.1.- №4.- С.38 - 43.
12. Молодкина Л.М., Селентьев Д.Г., Голикова Е.В. и др. Определение размера частиц вируса гриппа методом поточной ультрамикроскопии. //Коллоид, журн., 1987. Т.49.-N3.-С.580 - 583.
13. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Марковский В.М. Дезагрегация частиц водной дисперсии природного алмаза в растворах цетилтриметиламмоний бромид.//Коллоид.журн.,1987. Т.49.-N6.-С.1200-1201.
14. Chernoberezhskii Y.M., Kuchuk V.I., Clochkova O.V., Golikova E.V. Temperature Dependence of the Stability of Natural Diamond Dispersions in Electrolyte Solutions//Langmuir, 1987.- Vol.3.- N 5.- P.654 - 659.
15. Голикова Е.В., Молодкина Л.М., Селентьев и др. Исследование агрегации вирусов гриппа. $A1$ в растворах $NaCl$.//Коллоид.журн., 1988. Т.50.-N5.- С.848 - 854.
16. Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Голикова Е.В. Температурная зависимость устойчивости дисперсии природного алмаза в растворах $AlCl_3$ У/Вестник ЛГУ, сер. 4.- вып.1.- №4.-1988. С.103 - 106.

17. Клочкова О.В., Голикова Е.В. Исследование электроповерхностных свойств и устойчивости дисперсий трикальцийфосфата. //Пласт. Массы №5,1988. С.20-23.
18. Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Голикова Е.В. Влияние температуры на устойчивость дисперсии природного алмаза в растворах электролитовУ/Вестник ЛГУ, сер. 4.- вып.4.- №25.-1988. С.51 - 55.
19. Chernoberezhsku Yu.M., Golikova E.V. Stability of hydrophilic particles in solutions of electrolytes /Preceding of 5th conference of colloid chemistry in memoriem Ervin Wolfram. -1988-P.88 - 92.
20. Клочкова О.В., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Взаимодействие частиц гидроксилпатита с полистирольным латексом в водной среде. //Вестник ЛГУ, серия 4, вып.2, №11.-1989. С.52 - 56.
21. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. О роли граничных слоев в агрегативной устойчивости дисперсий гидрофильных частиц. // Вода в дисперсных системах. М : Химия, 1988.- С. 169 - 187.
22. Молодкина Л.М., Арабова Л.И., Голикова Е.В. Об особенностях кинетики коагуляции дисперсии вируса гриппа в 0.1М растворе NaCl. Жоллоид.журн.,1989. Т.51.-N5.-С.618 -619.
23. Chernobereshsky Yu.M., Golikova E.V. Stability of Hydrophilic Particles in Solutions of Electrolytes.// Proceedings of the Conference in Colloid Chemistry. 1990. Budapest. P.66 - 71.
24. Варжель В.И., Жуков А.Н., Голикова Е.В. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость кварца в растворах бромистого натрия в бутаноле. // Вестник ЛГУ. 1990.- Физика.Химия. -Вып.2.- N11.-С.92-94.
25. Марковский В.М., Голикова Е.В. Исследование агрегативной устойчивости дисперсий природного алмаза в растворах неионогенных ПАВ.//Вестн.ЛГУ.-1991.-Серия 4.-Физика. Химия.-Вып.-С45 - 50.
26. Марковский В.М., Голикова Е.В , Чернобережский Ю.М. Агрегация и деагрегация частиц природного алмаза в растворах поверхностноактивных веществ. В сб." Успехи коллоидной химии и физико-химической механики", М., Наука, 1992. С.71 - 76.
27. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Жуков А.Н. Об агрегативной устойчивости дисперсий оксидов вблизи точек нулевого заряда.//Коллоид.журн.,1992. Т.54.-№1.-169 - 170.
28. Марковский В.М., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Влияние концентрации дисперсной фазы на порог коагуляции дисперсий природного алмаза.//Коллоид.журн.,1992. Т.54.-N1.-С.39 - 41.
29. Голикова Е.В., Иогансон О.М., Чернобережский Ю.М. Электроповерхностные характеристики дисперсных систем как основа для выбора условий их агрегирования в процессах очистки сточных вод. Материалы меж-

- дун.конгресса "Вода; экология и технология", Москва, 6-9 сент.1994 г., ТЛИ, P.732 - 739.
30. Голикова Е.В., Рогоза О.М., Шелкунов Д.М., Чернобережский Ю.М./ Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий TiO_2 и ZrO_2 .//Коллоид, журн. 1995.-Т.57.- №1.-С25 - 29.
 31. Golikova E.V., Chemoberezhskii Y.M., Rogoza O.M. The origin of the stability of mineral dispersions at the point of the zero charge. Mat." 12th Scandinavian Symposium on Surface Chemistry"Ed.by P.Stenius and L.Sarvarante Series 1994.C4- P. 19 - 20.
 32. Голикова Е.В., Иогансон О.М., Федорова Т.Г., Чернобережский Ю.М. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-AlOOH}$. //Поверхность. Физика. Химия. 1995.-№ 9.- С. 78 - 89.
 33. Голикова Е.В., Рогоза О.М., Шелкунов Д.М., Чернобережский Ю.М. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий TiO_2 и ZrO_2 . //Коллоид, ж. 1995.Т.57.-№ 1.-С.25 - 29.
 34. Рогоза О.М., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость дисперсий Nb_2O_5 . //Коллоид журн.-1995.- Т.57.- №2.- С.226 -230.
 35. Molodkina L.M. Golikova E.V., Chemoberezhskii Y.M., Kolikov V.M. Flow ultramicroscopy investigations of the aggregate stability of influenza dispersions. Colloids and Surfaces.A. Phisikal -chemical and engineering aspects. 1995.-P.I-9.
 36. Дуда Л.В., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М и др. Ультрамикроскопическое исследование гетерокоагуляционной стабилизации в смешанной дисперсии FeOOH-ZrO_2 . //Коллоид, журн., 1997.- Т.59.-N4.-С.472 - 477.
 37. Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Молодкин В.М. Коллоидно-химические основы процессов медицинской биотехнологии. //Научно-технические ведомости СПбГТУ. 1998. №2-3. С.117 - 120.
 38. Иогансон О.М., Голикова Е.В., Дуда Л.В. и др. Агрегативная устойчивость водных дисперсий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ и Cr_2O_3 в условиях иоэлектрического состояния. //Коллоид, жури., 1998. -Т. 60.- № 2. -С. 188 -193.
 39. Голикова Е.В., Марковский В.М., Федорова Т.Г., Чернобережский Ю.М. Электрокинетический потенциал и агрегативная устойчивость алунда в растворах додецилсульфата натрия. //Коллоид, журн,- 1998.-Т. 60.- № 6.-С. 746 - 752.
 40. Дуда Л.В. Голикова Е.В. Григорьев В.С. Чернобережский Ю.М. Агрегативная устойчивость бинарных дисперсных систем FeOOH -алмаз и FeOOH -алмаз. //Коллоид, журн., 1999.-Т.61.-№3.-С.487 - 494.

41. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Иогансон О.М. О корреляции агрегативной устойчивости и интегральных поверхностных характеристик. //Коллоид, журн., 2000.-Т.62.-№5.-С596 - 605.
42. Голикова Е.В., Бурдина Н.М., Высоковская Н.А. Исследование агрегативной устойчивости золей SiO_2 , FeOOH , ZrO_2 , CeO_2 , природного алмаза и их бинарных смесей. I. Фотометрическое изучение агрегативной устойчивости золей SiO_2 , FeOOH , ZrO_2 , CeO_2 и природного алмаза в растворах KCl и BaCl_2 . //Коллоид, журн., 2002. -Т.64.-№2.-С155 - 62.
43. Семенов А.Д., Голикова Е.В., Григорьев В.С., Кулагин К.М. Исследование процесса структурообразования дисперсий аэросила OX50 . //ЖОХ.-2002.-№1.-С.21-29.
44. Голикова Е.В., Бурдина Н.М., Высоковская Н.А. Исследование агрегативной устойчивости золей SiO_2 , FeOOH , ZrO_2 , CeO_2 , природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах $\text{SiO}_2 - \text{FeOOH}$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{CeO}_2$, CeO_2 -ПА в растворах KCl . //Коллоид, журн., 2002.-Т.64.-№2.-С. 163 - 169.
45. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Иогансон О.М., Высоковская Н.А., Григорьев В.С. Роль структурной составляющей энергии взаимодействия частиц в устойчивости водных дисперсий кристаллического кварца в кислой области pH. //Коллоид, журн., 2003.-Т.65.-№4.-С.460 - 467.

ЛР № 040815 от 22.05.97.

Подписано к печати 20.12.2003 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3136.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

№. 9487