**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Направление подготовки**: **Химия**

**Образовательная программа: Химия**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Влияние концентрации хлорида калия на кинетику коагуляции гидрозолей монодисперсного отрицательно заряженного детонационного наноалмаза**

Студента 4 курса

Сычева Дмитрия Юрьевича

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Научный руководитель:

профессор, д.х.н. Жуков Анатолий Николаевич

Санкт-Петербург

2017

**Содержание**

[Введение 3](#_Toc449705105)

[Глава 1. Литературный обзор 4](#_Toc449705106)

[1.1. Детонационный наноалмаз 4](#_Toc449705107)

[1.2. Коагуляция 5](#_Toc449705108)

[1.3. Теория устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО 6](#_Toc449705109)

[1.4. Обобщенная теория ДЛФО 8](#_Toc449705110)

[1.5. Кинетика коагуляции 12](#_Toc449705111)

[1.6. Методы исследования устойчивости дисперсных систем](#_Toc449705112) 15

[Глава 2. Материалы и методы исследования 17](#_Toc449705113)

[Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение 20](#_Toc449705114)

[Выводы 46](#_Toc449705115)

[Список литературы 47](#_Toc449705116)

[Приложение 51](#_Toc449705116)

**Введение**

Наноматериалы в последние годы находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Адресная доставка лекарств, адсорбция белков, наноразмерныемаркеры, наполнители для литий-ионных аккумуляторов, вот немногие из ныне доступных областей применения наноразмерных частиц.

Детонационный наноалмаз приковывает к себе внимание многих ученых, потому что он является уникальным материалом, так как сочетает в себе наноразмерность, химическую активность поверхности и химическую устойчивость ядра.[1, 2]

Целью данной работы является исследование влияния концентрации хлорида калия на кинетику коагуляции гидрозоля монодисперсного отрицательно заряженного детонационного наноалмаза.

**Глава 1. Литературный обзор.**

**1.1 Детонационный наноалмаз**

Детонационные наноалмазы (ДНА) представляют собой аллотропную модификацию углерода, впервые полученную в 80-е годы двадцатого века. Наноалмаз является наиболее стабильной аллотропной модификацией углерода при размерах частиц порядка 5 нм.

Микропористые агломераты ДНА образуются в результате детонации смеси сильных взрывчатых веществ, таких как гексоген и тринитротолуол, в замкнутом объеме и неокислительной среде и имеют размеры от десятков до нескольких сотен нанометров. При таком взрывном превращении в системе не хватает кислорода для полного окисления углерода взрывчатого материала до углекислого газа.Эти агломераты являются настолько прочными, что не разрушаются под действием мощного ультразвука. В настоящее время разработано несколько методов, позволяющих разрушать такие агломераты и получать монодисперсные гидрозоли частиц ДНА. [1,3,4]

ДНА является уникальным материалом, так как сочетает в себе наноразмерность, химическую активность поверхности и химическую устойчивость ядра.

Существует 2 метода детонационного синтеза: «сухой» подрыв и так называемый «водный» подрыв. «Сухой» подрыв в настоящее время практически не применяется. Последний применяется чаще и обязан своему названию тем, что подрыв производится в водной среде.[5]

Строение ДНА в настоящее время все еще носит дискуссионный характер. Отмечено, что наиболее устойчивыми соединениями углерода являются частицы наноалмаза с диаметром до 5 нм.[4] В данной работе используется ДНА с диаметром 5 нм.

Наноалмазы – сложные объекты, обычно с трехслойной структурой, включающей: алмазное ядро размером 4 - 6 нм, в котором находится от 70 до 90% атомов углерода, переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) вокруг ядра углерода толщиной 0.4 - 1.0 нм, в которую может входить от 10 до 30% атомов углерода, поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (N, О, Н), образующие ряд функциональных групп. [6, 7]

ДНА является достаточно инертным материалом с химической точки зрения, поддающимся окислению только в жестких условиях, например: путем длительного травления в жестких условиях (в сильных кислотах или их смесях) удается разложить часть алмазной субстанции.

**1.2 Коагуляция**

Коагуляция - явление слипания частиц дисперсной фазы в дисперсной системе под влиянием любых внешних или внутренних сил, в результате чего дисперсная система разделяется на две непрерывные фазы. Коагуляция может происходить при нагревании, замораживании, интенсивном перемешивании, пропускании электрического тока, добавлении электролитов или других каких-либо веществ.

Структура двойного электрического слоя (ДЭС) в значительной степени определяет стабильность дисперсий коллоидных частиц. Для коагуляции две одинаково заряженные частицы должны сблизиться, преодолев электростатическое отталкивание.

Все без исключения сильные электролиты вызывают коагуляцию при увеличении их концентрации до некоторого критического значения, которое называется порогом коагуляции.

Если концентрация электролита мала, то коагуляция не происходит. С увеличением концентрации электролита наблюдается резкий рост скорости коагуляции в узком диапазоне концентраций. Этот рост продолжается до некоторого определенного значения, которое не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации электролита. Соответственно, можно выделить три зоны: устойчивости, медленной коагуляции и быстрой коагуляции.

Область быстрой коагуляции – это такая область, в которой все соударения эффективны. Энергетический барьер снижен настолько, что все частицы его преодолевают.

Область медленной коагуляции – это такая область, в которой не все соударения эффективны. Энергетический барьер не настолько мал, чтобы все частицы его преодолели [8].

**1.3 Теория устойчивости лиофобных коллоидов Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека**

В классическом варианте теории устойчивости лиофобных коллоидов, разработанной Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком и называемой теорией ДЛФО, используется понятие расклинивающего давления, являющегося разностью между давлением в прослойке жидкости между частицами, и давлением в объеме жидкости.

 Согласно теории ДЛФО коагуляция рассматривается как результат действия молекулярных (дисперсионных) сил притяжения между частицами и электростатических сил отталкивания одноименных зарядов, возникающего в результате перекрывания ДЭС двух частиц [9 - 11]:

где расклинивающее давление П представляется суммой двух компонентов: электростатической и молекулярной составляющих расклинивающего давления.

Для наиболее простого случая, когда размеры частиц много больше толщины ДЭС, выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух частиц имеет вид

 ,

где со**-** концентрация электролита в растворе, δ **-** приведенная толщина диффузной части ДЭС, 2h **-** расстояние между частицами,А **-** константа молекулярных сил притяжения, называемая константой Гамакера,

 = () / ( = th (*zF* ψ 1/4*RT*),

ψ1 = ψd – потенциал поверхности Гельмгольца ДЭС.

Зависимость Urep > 0 от h имеет экспоненциальный вид, а для Ua < 0 степенной характер. В результате на малых расстояниях, когда h → 0 , Urep → const, а Ua → ∞ . Следовательно, на малых расстояниях преобладает притяжение.

На больших расстояниях так же преобладает притяжение, так как степенная функция убывает значительно медленее, чем экспонента. Эти два участка разделены потенциальным барьером, высота которого зависит от множества факторов, таких как, например, концентрации индифферентного электролита, концентрации потенциал определяющих ионов, величины константы Гамакера и др. Первичный минимум, находящийся ближе к поверхности частицы, глубже вторичного, находящегося на некотором отдалении от нее.

Согласно теории ДЛФО агрегация возможна как в дальнем потенциальном минимуме, так и в ближнем. При коагуляции в дальнем потенциальном минимуме частицы разделены в пространстве некоторым объемом дисперсионной среды, такая агрегация может быть обратимой. При коагуляции в первичном минимуме происходит необратимое слипание частиц.



Рис 1. Суммарный график потенциала энергии парного взаимодействия.

Высота потенциального барьера определяет возможность необратимой коагуляции. Возможны 3 случая.

 - Если потенциальный барьер велик (много больше *kT*), а глубина вторичного минимума мала (много меньше *kT*), то частицы не удерживаются в дальнем потенциальном минимуме и не могут преодолеть потенциальный барьер – агрегация не происходит. Этот случай характерен для агрегативно устойчивых систем.

 - Если потенциальный барьер и вторичный потенциальный минимум малы (много меньше *kT*), то происходит слипание частиц, необратимая коагуляция. Этот случай реализуется для агрегативно неустойчивых систем.

 - Если глубина вторичного минимума достаточно велика (больше или равна 0.2 *kT*), то происходит дальняя агрегация, при которой частицы разделены прослойкой дисперсионной среды.

Дерягин и Ландау обосновали правило Шульце-Гарди, согласно которому коагулирующей способностью обладают противоионы и коагулирующие способности для одно-, двух- и трехзарядного электролита соотносятся как 1:64:729.

Обычно при расчетах принимается, что система находится в термодинамическом равновесии. Объемная концентрация ионов в первом приближении может считаться постоянной и при сближении поверхностей частиц потенциал поверхности остается неизменным.

Можно предположить, что при быстром взаимодействии (например, при броуновском столкновении двух частиц) термодинамическое равновесие не успевает установиться. В наиболее явной форме неравновесного состояния возможно полное отсутствие обмена ионов между двумя фазами. В этом случае при расчетах исходят из постоянства заряда поверхности. На больших расстояниях от поверхности частицы существенных отличий при расчете с условием постоянства заряда и постоянства потенциала нет (h→∞, Vσ= Vψ). Но на малых расстояниях реализуются существенные отличия, а именно: суммарная кривая энергии парного взаимодействия при условии постоянства потенциала на малых расстояниях бесконечно убывает (h→0, → –∞), а при условии постоянства заряда бесконечно возрастает (h→0, Vσ= ∞). Следовательно, при уменьшении межчастичного расстояния, начиная с некоторых значений, Vσ (h) идет выше, чем Vψ(h).

**1.4 Обобщенная теория ДЛФО**

Экспериментально полученные кривые для расклинивающего давления отличаются от рассчитанных по формулам классической теории ДЛФО при малых расстояниях от поверхностей частиц. Так же эта теория не может объяснить устойчивость некоторых золей в изоэлектрической точке, например, гидрозоля кварца. Согласно теории ДЛФО в ИЭТ должна всегда наблюдаться необратимая агрегация, так как электростатическая компонента расклинивающего давления, отвечающая за отталкивание частиц, отсутствует, однако в ряде случаев экспериментально наблюдается устойчивость.

Дерягин предположил, что вблизи поверхности частицы присутствует слой жидкости с измененными свойствами и назвал этот слой граничным. [11-13] Жидкость в граничном слое имеет плотность, вязкость, диэлектрическую проницаемость и другие свойства отличные от таковых в объеме жидкости. Между этими слоями может происходить отталкивание, которое может стабилизировать золь. Следовательно, уравнение для расклинивающего давления с учетом граничных слоев будет выглядеть следующим образом:

П(*h*) = Пi(*h*) +Пm(*h*) + Пs(*h*),

где П*s(h)* – структурная компонента расклинивающего давления, которая возникает из-за перекрывания граничных слоев. Тогда соотношение для энергии парного взаимодействия частиц *V* имеет вид:

*V* = *Vi* + *Vm* *+* *Vs*,

*Vi*– энергетическая компонента, возникающая из-за электростатического отталкивания, *Vm –*молекулярная составляющая, *Vs* – структурная составляющая потенциальной энергии

Структурную составляющую расклинивающего давления обычно апроксимируют экспонентой следующего вида:

где *K*– параметр, характеризующий интенсивность структурных сил, *l*– радиус корреляции структурных сил, *h –* расстояние между частицами.

Это уравнение справедливо для *h ℓ* .Структурная составляющая является короткодействующей.

Структурная составляющая энергии парного взаимодействия выражается следующим соотношением [12, 14]:

 (1)

Благодаря введению структурной составляющей возможно существование потенциальных кривых с двумя максимумами и первичный минимум ограниченной глубины, что влияет на устойчивость агрегатов и на кинетику коагуляции. Таким образом, введение структурных сил приводит к другим результатам: обратимая коагуляция или устойчивость системы в том случае, когда согласно расчетам по классической теории ДЛФО должна наблюдаться необратимая коагуляция.

Дальнейшее развитие теории ДЛФО привело к учету других составляющих расклинивающего давления [12, 15].

П*tot=* П*i(h) +* П*m(h) +* П*s(h) +* П*а(h) +* П*st(h)+ …*

Пa(*h*) – адсорбционная составляющая расклинивающего давления, обусловленная перекрыванием диффузных адсорбционных слоев ? частиц.

Пst(*h*) – стерическая составляющая расклинивающего давления, обусловленная наличием адсорбционных слоев ПАВ на поверхностях сближающихся частиц.



Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц от расстояния между ними. 1 – ионно-электростатическая составляющая; 2 – дисперсионная составляющая; 3 – структурная составляющая; 4 – суммарная зависимость.

Причины возникновения граничных слоев (ГС) оказываются весьма различными. Показано, что в зависимости от соотношения констант молекулярных сил плотность жидкости в ГС может быть как повышена, так и понижена, что указывает на возможность различного ее строения. Хорошо смачивающие жидкости образуют ГС повышенной, а плохо смачивающие – с пониженной по сравнению с объемной плотностью. Так же на формирование ГС может влиять электрический заряд поверхности, благодаря которому происходит поляризация молекул растворителя. Еще одним фактором может послужить формирование водородных связей воды или другой жидкости, способной образовывать водородные связи под влиянием поверхности, погруженной в нее частицы. Твердая поверхность фиксирует прилегающей к ней монослой воды. Это ограничение молекулярной подвижности распространяется на последующие слои. В этом случае структура ГС непосредственно зависит от силы и природы функциональных групп поверхности, способных образовывать водородные связи с молекулами воды, а также от состояния поверхности, наличия примесей на ее поверхности. Прямые экспериментальные исследования граничных слоев жидкостей на лиофильных подложках обнаружили резкие отклонения от объемных значений следующих структурно-чувствительных свойств: вязкости, сдвиговой упругости и прочности, коэффициента диффузии, теплового расширения, теплопроводности, теплоемкости и энтальпии, диэлектрической проницаемости. [16, 17]

**1.5 Кинетика коагуляции**

Скорость коагуляции — это изменение числа частиц во времени. Исследования зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита показывают, что если его концентрациямала, то концентрация частиц не сильно изменяется со временем. Далее, в узком интервале концентраций, наблюдается быстрый рост скорости до некоторого значения, не изменяющегося с дальнейшим увеличением концентрации электролита. В соответствии с этим можно выделить две зоны (Рис.3): медленной (участок до концентрации С2) и быстрой коагуляции (при концентрации большей, чем С2).



  **а) б)**

Рис. 3. (а) Зависимость относительного числа частиц (отношения текущего числа частиц к исходному) от времени наблюдения при протекании коагуляции и зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита (6), *n*0 *–*исходная численная концентрация частиц, *n*– текущая численная концентрация частиц, а *V* – это скорость коагуляции.

 Ход коагуляции во времени определяется броуновским движением частиц и их взаимодействием при столкновении. Простейший случай, рассмотренный Смолуховским, предполагает отсутствие отталкивания между частицами [18]. Далее Смолуховским было сделано предположение о наличии вокруг каждой сферической частицы сферы, в пределах которой действуют силы притяжения, и если вторая частица попадает в эту сферу, то обе частицы необратимо соединяются. Введение такой сферы означает появление вертикальной бесконечно глубокой потенциальной ямы на кривой парного взаимодействия.

Пусть число первичных частиц в 1cм3 на некоторой стадии процесса коагуляции будет ν1, на второй ν2, или в общем случае i-тых частиц будет νi. Тогда число k-тых частиц (агрегатов из k частиц) возрастает при столкновении i-тых и j-тых частиц (k= i + j) и уменьшается при любом столкновении с другими частицами. В теории Смолуховского с использованием приведенных допущений решается уравнение:























1

1

1

,

1

4

4

2

1

*i*

*i*

*ik*

*ik*

*k*

*j*

*i*

*ij*

*k*

*i*

*k*

*j*

*i*

*ij*

*k*

*ν*

*R*

*D*

*ν*

*ν*

*ν*

*R*

*D*

*dt*

*d ν*

**

**

где *ν*k,i,j– численная концентрация частиц типа k, i, j, соответственно; *D*ij – коэффициент взаимной диффузии *D*ij*= D*i*+D*j*; R*ij– радиус взаимодействия *R*ij*= r*i*+r*j, где *ri* и *r*j– радиусы частиц типа i и j,. Первое слагаемое в правой части описывает увеличение числа k-тых частиц за счет столкновения частиц i иj, второе слагаемое описывает уменьшение числа этих частиц из-за столкновений с другими частицами.

Если считать размеры i-тых и j-тых частиц близкими, то можно ввести еще одно допущение, а именно *D*ij*R*j*=*4*D*1*r*1, где D1 – коэффициент диффузии первичных частиц, тогда решение приведенного выше уравнения приводит к следующему соотношению:

*T*1/2 – время, за которое число частиц уменьшается в два раза или период коагуляции и выражается формулой:

*T*1/2 = 1/4 π*D*1*Rν*о

Если использовать уравнение Стокса-Эйнштейна для коэффициента диффузии, а именно:

Где *k* –константа Больцмана, *Т* – температура, η – вязкость среды, *r* – радиус частиц

То можно получить другое соотношение для периода коагуляции:

Из этого соотношения видно, что на период коагуляции влияет вязкость среды, температура и начальное число частиц. Если принять, что дисперсионной средой является вода, и T=298 К, то соотношение примет вид: *T*1/2=2×1011/ ν0, в котором есть зависимость только от количества частиц в начальный момент времени.В координатах (1/ν0 – *t*) решение уравнения Смолуховского представляет прямую линию:

Теория Смолуховского охватывает лишь тот случай, когда имеет место быстрая коагуляция или все столкновения частиц дисперсной фазы эффективны и приводят к агрегированию.

Для количественного описания медленной коагуляции Смолуховский предложил ввести коэффициент эффективности α 1, характеризующий долю столкновений, которые приводят к образованию агрегатов. Введение коэффициента равносильно увеличению периода коагуляции в 1/α раз. Тогда уравнение для периода коагуляции примет вид:

*T*1/2 = 1/4απ*D*1*Rν*о

Более совершенная теория медленной коагуляции была предложена Н.А. Фуксом [19]. Для коагуляции аэрозолей. Фукс показал, что взаимное отталкивание частиц приводит к уменьшению скорости коагуляции в *W* раз, *W* – это фактор устойчивости, который показывает во сколько раз скорость коагуляции замедлена по сравнению с быстрой. Выражение для *W* в теории Фукса имеет вид:



*V(h)*- потенциал парного взаимодействия; а–радиус частиц; h–расстояние между частицами.

Необходимо отметить вероятностный характер фактора устойчивости: величина *W* показывает, во сколько раз уменьшается вероятность агрегирования частиц, обладающих энергией взаимодействия *V*(*h*), по сравнению с вероятностью агрегирования частиц для быстрой коагуляции, равной 1.

Это уравнение решается приближенно и приводит к следующему соотношению:

где – параметр Дебая, т.е. обратная толщина диффузного слоя, *V*(*h*)- потенциал парного взаимодействия.

Из этого соотношения видно, что скорость коагуляции сильно падает с ростом потенциального барьера и утолщением диффузного слоя.

Более точное выражение, учитывающее к тому же силы гидродинамического сопротивления, возникающие при сближении частиц, было дано Дерягиным и Муллером для коагуляции по барьерному механизму [20]:

где *U*max–положение потенциального барьера, отнесенное к радиусу частиц, *V*max- высота потенциального барьера, *L*’ - некоторый параметр, зависящий от величины константы Гамакера.

**1.6 Методы исследования устойчивости дисперсных систем**

Все методы исследования дисперсных систем могут быть разделены на прямые и косвенные. Прямые – это такие методы исследования, которые основаны на прямом подсчете количества частиц. Косвенные – это такие методы, в основе которых лежит определение какого-либо макроскопического параметра системы, зависящих от размера частиц, присутствующих в этой системе.

Косвенные методы исследования используются чаще, в виду более простого эксперимента. К косвенным методам относятся методы, основанные на изменении оптических свойств системы. На оптические свойства дисперсных систем оказывают большое влияние следующие факторы: размер и форма частиц, что позволяет использовать измерение их оптических свойств для изучения агрегативной устойчивости дисперсной системы. Оптические методы исследования используются для изучения систем дисперсной фазой в которых являются частицы различных размеров. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается преломлением, поглощением, отражением и рассеянием. Преобладание какого-то из этих явлений зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером частиц дисперсной фазы. Так, в грубодисперсных системах (r >10-5 м), где размер частиц превышает длину волны видимой части спектра (400–700 нм), наблюдается отражение света от поверхности частиц. В тонкодисперсных системах, в которых частицы соизмеримы или значительно меньше, чем длина волны видимой части спектра преобладает светорассеяние. Методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения видимого диапазона с дисперсными системами (в первую очередь, на рассеянии света), широко используют для определения концентрации частиц, их размеров, распределения частиц по размерам.

где k – константа, включающая постоянные параметры в соотношении Рэлея, V – объем частиц, ν – частичная концентрация.

**Глава 2. Материалы и методы исследования**

В качестве исходного материала использовали порошок промышленного ДНА производства СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия). Этот порошок, состоящий из крупных пористых агломератов с размерами порядка 100 – 200 нм, образованных первичными монокристаллическими частицами с размером 4-5 нм, подвергали дополнительной очистке и дезагломерации в лаборатории "Физики кластерных структур" ФТИ им. А.Ф. Иоффе. После очистки соляной кислотой от металлических примесей многократно промытый и высушенный порошок отжигали на воздухе при температуре 420 °C в течение 6 часов. Этот режим был выбран потому, что он типичен для процесса дезагломерации частиц ДНА [21]. Далее проводили диспергирование отожженного порошка в дистиллированной воде посредством ультразвукового облучения, после чего полученный гидрозоль ДНА подвергали центрифугированию с интенсивностью 18000 g для отделения монокристаллических частиц с размером 4 - 5 нм от остаточных агломератов. Полученный гидрозоль дополнительно очищали путем повторного центрифугирования и декантации. Образовавшийся после центрифугирования осадок разбавляли дистиллированной водой. Результаты ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о том, что на поверхности монокристаллических частиц ДНА, полученных указанным способом, присутствуют два вида химически связанных с поверхностью ионогенных групп: карбоксильные и гидроксильные.

Зависимости удельного поверхностного заряда  и электокинетического потенциала  частиц исследуемого образца ДНА от рН и концентрации KCl в гидрозоле, полученные в [22], представлены на рис. 4 и 5.



Рис. 4. Удельный поверхностный заряд исследованных частиц ДНА σ0 в зависимости от рН водных растворов KCl 0.0001M (1), 0.001M (2) и 0.01M (3).



Рис. 5. Зависимости ζ- потенциала исследованных частиц ДНА от рН водных растворов KCl 0.0001M (1), 0.001 M (2), 0.01 M (3).

Для изучения агрегативной устойчивости исследуемого гидрозоля ДНА с численной концентрацией частиц ν0 = 1,6×1015см-3 использовали метод турбидиметрии путём измерения оптической плотности *D* с помощью спектрофотометра СФ-103при длине волны светаλ=372 нм. Измерения происходили при температуре Т=20, кювета, рассчитанная на 3 мл, заполнялась 185 мкл исходного гидрозоля с численной концентрацией ν = 2,6×1016см-3 затем добавлялась вода, в том объеме, чтобы добавляемый объем раствора хлорида калия с концентрацией 10-1 М или 1 М в сумме с уже присутствующими веществами в кювете был равен 3 мл. Концентрации электролита, при которых проводилось измерения, были равны 10-3, 3×10-3, 5×10-3, 10-2, 3×10-2, 5×10-2, 10-1 М, время отсчитывалось с момента прибавления раствора хлорида калия в кювету, рН гидрозоля ДНА был равен 5, перемешивание проводилось продуванием через кювету воздуха. Измерения проводили в кварцевой кювете толщиной 1,2 см при толщине стенки, равной 1 мм, можно заключить, что оптический путь составлял 1 см.

**Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение**

Результаты измерения оптической плотности (*D*) золя ДНА при длине волны λ=372 нм в растворах KCl приведены на рис. 6 (а и б). Оптическая плотность исходного золя без добавления электролита составляла *D*0 = 0.2.

 **а)**

 **б)**

Рис.6. Зависимость оптической плотности *D* от времени наблюдения *t* гидрозоля алмаза при рН = 5.0 и различной концентрации CKCl (М): 1×10-3, 3×10-3, 5×10-3 (а и б), 10-2, 3×10-2, 5×10-2, 1×10-1 (б).

Стандартное отклонение экспериментальных значений, приведенный на рис. 1а), составило 4.75×10-3 со средним значением равным 0.2081.

Из рис. 6а) видно, что исходный гидрозоль ДНА агрегативно устойчив при концентрациях KCl (1-5)×10-3 М, о чем свидетельствует постоянство оптической плотности в течение 25 минут наблюдения. При концентрации СKCl =1×10-2 М оптическая плотность золя увеличивается в течение 40 минут наблюдения. При дальнейшем росте концентрации KCl до 3×10-2 М величина *D* резко возрастает (более, чем в 4 раза по сравнению с исходной величиной *D*0) в первую минуту и далее практически не меняется в течение 6–7 минут наблюдения. Измерения, проведенные при больших временах наблюдения (*t* > 8-10 мин) не достоверны, так как в системе образуются крупные седиментирующие агрегаты. Аналогичный ход зависимости *D*(*t*) наблюдается для концентраций KCl 5×10-2 и 1×10-1 М. Результаты исследования устойчивости ДНА при концентрациях KCl (3-10)×10-2 М приведены на рис. 6б). Практическое постоянство оптической плотности системы в интервале времени 36-51 минута после добавления электролита позволяет заключить, что концентрация CKCl = 3×10-2 М является порогом быстрой коагуляции золя.

На основании вышеприведенных результатов фотометрических измерений были построены зависимости оптической плотности золя, измеренной через 3 и 5 минут после добавления KCl, от логарифма концентрации KCl, они представлены на рис. 7. Можно заключить , что при концентрациях хлорида калия (1-5)×10-3 М, при 10-2 М протекает медленная коагуляция, а, начиная с 3×10-2 М, – быстрая коагуляция.

Рис.7. Зависимость оптической плотности золя измеренной через 3 минуты (кривая 2) и 5 (кривая 1) минут после добавления электролита от концентрации KCl.

Из результатов, представленных на рис.7, хорошо видно, что СKCl = 3×10-2 М является концентрацией, отвечающей порогу быстрой коагуляции золя (*С*б.к), так как при больших концентрациях электролита скорость коагуляции (ν ~ Δ*D*/Δ*t*) уже не увеличивается и некоторое время остается постоянной. Следует отметить, что это значение *С*б.к несколько ниже, чемдля типичных ионно-стабилизированных коллоидов (~ (1 - 3) ×10-1 М) и тем более коллоидов с сильно гидролизованной поверхностью раздела фаз [23, 24].

 Сравним полученные экспериментальные данные с результатами расчёта по классической и обобщенной теории ДЛФО.

Суммарный потенциал взаимодействия частиц рассчитывали в первом случае по формуле (1), во втором по формуле (2):

|  |  |
| --- | --- |
| *V*(*h*) = *V*i(*h*) +*V*m(*h*)  (1)*V*(*h*) = *V*i(*h*) +*V*m(*h*) + *V*s(*h*)  (2), |  |

где *V*i(*h*), *V*m(*h*) и *V*s(*h*) – ионно-электростатическая, дисперсионная и структурная составляющие энергии взаимодействия частиц, соответственно.

Расчет зависимости ионно-электростатической составляющей (*Vi*) энергии парного взаимодействия сферических частиц от расстояния между ними при условии постоянства их потенциала проводили по формуле Ошимы [25]:

|  |  |
| --- | --- |
|    | (3) |
| где: |  |

 , 

где *h –* расстояние между поверхностями частиц, *а –* радиус частиц, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε*0 –* электрическая постоянная, *С –* концентрация электролита в растворе, *z*– кратность заряда противоиона электролита, *e*– заряд электрона; γ+ –безразмерный потенциал частиц, æ – параметр Дебая, ψd*–* потенциал начала диффузной части ДЭС частиц. В расчетах принимали, что ψd – потенциал частиц равен их электрокинетическому потенциалу, величина которого оценивалась в ходе проведения электрофоретических измерений и при введении поправки на поляризацию ДЭС.

Формула (3) справедлива при условиях æ*a*>> 1, *h* < *a.*

Расчет молекулярной составляющей энергии взаимодействия частиц проводили в рамках микроскопической теории в предположении, что частицы являются сферическими, по формулам, учитывающим поправку на электромагнитное запаздывание сил дисперсионного взаимодействия [26]:

|  |  |
| --- | --- |
|  при *p*< 0,5,  | (4а) |
|  при *p*> 0,5, | (4б) |
|  |  |

где *p =*2π*h/*λ, а λ*–* характеристическая длина волны материала частиц, *А –*константа молекулярных (дисперсионных) сил.

Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии ГС у поверхности сферических частиц, рассчитывали согласно [12, 14] по формуле (5)

|  |  |
| --- | --- |
| **,** | (5) |

где *K –* параметр интенсивности структурных сил, *l –*длина корреляции структурных сил.

Формула справедлива при h *ℓ*, где *h* – это расстояние от частицы.

Расчёты по обобщённой теории ДЛФО с учётом структурной компоненты проводили при использовании различных (в том числе и литературных) значений параметров (*K* и *l*).

Фактор устойчивости для барьерного механизма коагуляции (при наличии барьера отталкивания, возникающего за счет превалирования сил ионно-электростатических и (или) структурных сил над силами дисперсионного притяжения) *W*1 рассчитывали по формуле (7) [27,28]:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |

где *V*(*u*)*–*суммарная энергия взаимодействия частиц, которая определяется как сумма ионно-электростатической (*V*i(*u*)), дисперсионной (*Vm*(*u*)) и структурной (*V*s(*u*)) составляющих; *u = (r-2a)/a –* безразмерное относительное расстояние между частицами; *r –*расстояние между центрами взаимодействующих частиц; β(*u*) – гидродинамический фактор.

Для относительно невысоких барьеров отталкивания для расчета фактора коагуляции использовалась формула

, (7)

где *Umax* –положение потенциального барьера, отнесенное к радиусу частиц, *Vmax*-высота энергетического барьера, *L* -некоторый параметр, зависящий от величины констант Гамакера.

Для безбарьерного механизма коагуляции фактор устойчивости (*W*2) рассчитывали по формуле (8) [29]:

|  |  |
| --- | --- |
| , (8) |  |

где *V*min – глубина потенциального минимума, *h*m*in* – положение потенциального минимума.

Кроме того, рассчитывали суммарный фактор устойчивости (*W*сум) по отношению к коагуляции в одном из потенциальных минимумов рассчитывали по формуле (8) [30]:

, (9)

В таблице 1 приведены результаты расчёта по классической теории ДЛФО: высота и положение ионно-электростатического барьера отталкивания, глубина и положение дальнего потенциального минимума. Кроме того, в таблице представлены результаты расчета факторов устойчивости по барьерному (в первичном минимуме) и безбарьерному (во вторичном потенциальном минимуме).

Таблица 1. Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц наноалмаза, рассчитанные по классической ДЛФО (при условии постоянства потенциала) и факторы устойчивости.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C(KCl), M | *V*м*ах/kТ* | *h*max*,**нм* | *-V*min*,/kТ* | *h*m*in,**нм* | *W*1 | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
|
| 1×10-3 | 4.2 | 2.9 | 0.01 | 75.8 | 74.0 | 102.4 | 13.3 | 11.8 |
| 3×10-3 | 2.47 | 2.6. | 0.04 | 34.6 | 14.6 | 26.7 | 3.1 | 2.8 |
| 5×10-3 | 1.94 | 2.3 | 0.07 | 24.1 | 8.9 | 14.9 | 2.1 | 1.8 |
| 1×10-2 | 0.91 | 2.2 | 0.14 | 14.1 | 5.8 | 7.1 | 1.4 | 1.2 |
| 3×10-2 | Притяжение на всех расстояниях  |
| 5×10-2 |
| 1×10-1 |

Здесь:

*W*1′ - фактор устойчивости рассчитанный по формуле (7),

*W*2 – фактор устойчивости для безбарьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (8),

*Wсум* – суммарный фактор устойчивости, рассчитанный по формуле (9),

*W*1 – фактор устойчивости для барьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (6),

*Vmax*-высота энергетического барьера,

*h*max – положение энергетического барьера,

*V*min – глубина потенциального минимума,

*h*m*in* – положение потенциального минимума.



Рис. 8. Зависимость потенциальной энергии парного взаимодействия частиц ДНА от расстояния между ними при рН = 5 и концентрациях KCl (M): 1 –10-3; 2 – 3×10-3; 3 – 5×10-3; 4–10-2; 5 –3×10-2. Расчет проводился по классической теории ДЛФО при условии постоянства потенциала частиц.

Из табл. 1 и рис.8 видно, что в области концентраций 1×10-3 – 3×10-2 M KClбарьеры отталкивания на суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА от расстояния не велики, при СKCl = 10-2 М становится значимой глубина дальнего потенциального минимума (0.14 *kT*). Полное исчезновение барьера отталкивания при СKCl =3×10-2М соответствует началу быстрой коагуляции в системе, когда каждое столкновение между частицами эффективно. Однако наблюдаемая устойчивость системы при концентрациях KCl 3×10-3 и 5×10-3 М не находит своего объяснения в рамках классической теории ДЛФО, поскольку рассчитанные значения *W*1*, W*1′ не превышают 3.1, что должно соответствовать медленной коагуляции золя.

Возможной причиной количественного несоответствия теории эксперимента может быть тот факт, что в расчетах не учитывался вклад структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц, обусловленной перекрыванием граничных слоев (ГС) воды у их поверхности. Наличие пристенных ГС воды у поверхности частиц наноалмаза обсуждалась в работах [31-35]. Принимая во внимание возможное наличие структурной составляющей потенциальной энергии парного взаимодействия, в работе расчеты энергии парного взаимодействия частиц наноалмаза проводили по расширенной теории ДЛФО [11-14], варьируя параметры структурной компоненты энергии взаимодействия *Vs*. Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии ГС у поверхности сферических частиц, рассчитывали по формуле. (5)

На первом этапе расчетов константа интенсивности структурных сил полагалась равной *K*= 1×10*6* Дж/м3, параметр корреляционной длины структурных сил варьировали в пределах 0.9 – 3.0 нм. Часть проведенных расчетов приведена в таблице 2 и в Приложении.1. Из анализа совокупности расчётных данных можно заключить, что использование расширенной теории ДЛФО с включением структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц, в принципе, позволяет объяснить наблюдаемую устойчивость и коагуляцию золя ДНА. Так, при параметрах *Vs* :*K*= 1 10*6* Дж/м3 и *l*= 1.9 нм суммарный фактор устойчивости при концентрации СKCl ≥ 5×10-2М составляет 1.0, что позволяет формально считать эту концентрацию порогом быстрой коагуляции золя, что ненамного выше экспериментально найденной величины Сб.кэксп = 3×10-2М. Однако, следует заметить, что нахождения «теоретического» значения Сб.ктеор  осложнено тем обстоятельством, что коагуляция золя, по всей вероятности происходит по смешанному безбарьерно-барьерному механизму при СKCl  ≥ 10-2М. При расчётной величине *W*сум= 1 на соответствующих кривых *V*(*h*), присутствуют барьеры отталкивания высотой менее 1.5 *kT*. На рис. 4 приведены зависимости *V*(*h*), рассчитанные для взаимодействия частиц наноалмаза для вышеназванных параметров *Vs* :*K*= 1×10*6* Дж/м3 и *l*= 1.9 нм.

Таблица 2 Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц наноалмаза в растворах KCl при рН   5 и факторы устойчивости. Расчёт проводился по расширенной теории ДЛФО при условии постоянства потенциала частиц.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C(KCl), M | *Параметры V*s | *V*м*ах/kТ* | *h*max*,**нм* | *-V*min*,/kТ* | *h*m*in,**нм* | *W*1 | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
| *K*×10*6 Дж/м3* | *l,**нм* |
| 1×10-3 | 1 | 1 | 4.3 | 2.6 | 0.01 | 75.8 | 85.6 | 102.4 | 13.9 | 12.2 |
| 3×10-3 | 2.6 | 2.2 | 0.04 | 34.6 | 17.3 | 26.7 | 3.2 | 2.9 |
| 5×10-3 | 2.1 | 2,1 | 0.07 | 24.1 | 10.8 | 14.9 | 2.3 | 1.99 |
| 1×10-2 | 1.1 | 2 | 0.14 | 14.1 | 4.5 | 7.1 | 1.5 | 1.2 |
| 3×10-2 | Притяжение на всех расстояниях |
| 5×10-2 |  |  |
| 1×10-1 |  |  |
| 1×10-3 | 1 | 1.5 | 4.8 | 2.1 | 0.01 | 75.7 | >102 | >102 | 19.8 | ~16.6 |
| 3×10-3 | 3.6 | 1.7 | 0.02 | 39.4 | 36.9 | 60.2 | 4.4 | 4.1 |
| 5×10-3 | 3.1 | 1.7 | 0.03 | 27.6 | 24.2 | 32.1 | 3.2 | 2.9 |
| 1×10-2 | 2.1 | 1.6 | 0.08 | 15.6 | 9.5 | 12.5 | 2.23 | 1.9 |
| 3×10-2 | 0.64 | 1.6 | 0.37 | 6.7 | 3.1 | 2.7 | 1.26 | 0.9 |
| 5×10-2 | 0.2 | 1.5 | 0.52 | 5 | 2.25 | 2 | 1.05 | 0.7 |
| 1×10-1 | Притяжение на всех расстояниях |
| 1×10-3 | 1 | 1.9 | 5.9 | 1.5 | 0.01 | 75.8 | 381.7 | 102.3 | 49.6 | 33.4 |
| 3×10-3 | 4.52 | 1.5 | 0.04 | 36.7 | 95.2 | 26.7 | 13.2 | 8.8 |
| 5×10-3 | 4.13 | 1.43 | 0.07 | 24 | 63.1 | 14.8 | 9.1 | 5.6 |
| 1×10-2 | 3.51 | 1.34 | 0.14 | 14.8 | 33.5 | 7.4 | 5.2 | 3.1 |
| 3×10-2 | 2.1 | 1.25 | 0.29 | 8.6 | 9.1 | 3.5 | 2 | 1.3 |
| 5×10-2 |  |  | 1.38 | 1.21 | 0.36 | 7.2 | 5.1 | 2.9 | 1.5 | ≅1 |
| 1×10-1 |  |  | 0.65 | 1.32 | 0.40 | 6.15 | 3.2 | 2.57 | 1.2 | ≅1 |
| 1×10-3 | 1 | 1.8 | 5.66 | 1.92 | 0.01 | 75.8 | 150 | 102.5 | 44.2 | 30.9 |
| 3×10-3 | 4.16 | 1.5 | 0.04 | 34.6 | 57.2 | 26.7 | 9.5 | 7 |
| 5×10-3 | 3.77 | 1.44 | 0.07 | 24 | 42.4 | 14.9 | 6.7 | 4.6 |
| 1×10-2 | 2.81 | 1.47 | 0.14 | 14.4 | 17.9 | 7.2 | 3.2 | 2.2 |
| 3×10-2 | 1.58 | 1.39 | 0.32 | 7.9 | 6 | 3.2 | 1.6 | 1.1 |
| 5×10-2 | 0.99 | 1.31 | 0.40 | 6.5 | 3.87 | 2.58 | 1.3 | 0.86 |
| 1×10-1 | 0.33 | 1.35 | 0.46 | 5.4 | 2.6 | 2.2 | 1.2 | 0.78 |

Здесь:

*W*1′ - фактор устойчивости рассчитанный по формуле (7),

*W*2 – фактор устойчивости для безбарьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (8),

*Wсум* – суммарный фактор устойчивости, рассчитанный по формуле (9),

*W*1 – фактор устойчивости для барьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (6),

*Vmax*-высота энергетического барьера,

*h*max – положение энергетического барьера,

*V*min – глубина потенциального минимума,

*h*m*in* – положение потенциального минимума.



Рис. 9. Зависимость потенциальной энергии парного взаимодействия частиц ДНА от расстояния между ними при рН=5 и концентрациях KCl (M): 1 –10-3; 2 – 3×10-3; 3 – 5×10-3; 4–10-2; 5 –3×10-2.

Расчет проводился по расширенной теории ДЛФО при условии постоянства потенциала частиц. Параметры структурной компоненты *Vs*.: *K*= 1 10*6* Дж/м3, *l*= 1.9 нм. При концентрациях KCl (M): 1 –10-3; 2 – 3×10-3; 3 – 5×10-3; 4–10-2; 5 –3×10-2.

Видно, что увеличение концентрации добавленного электролита соответствует уменьшение потенциального барьера отталкивания частиц и углубление дальнего потенциального минимума. Агрегативная устойчивость с ростом концентрации хлорида калия снижается.

Для удобства сопоставления экспериментальных наблюдений и расчётов, установления основных механизмов коагуляции и устойчивости золя ДНА на рис. 5 приведены зависимости обратной величины факторов устойчивости по отношению к коагуляции по барьерному механизму *W*1′-1, коагуляции в дальнем потенциальном минимуме – *W*2-1 и *W*сумм-1, характеризующие вероятность протекания коагуляции, от концентрации KCl. (Для устойчивого золя *W* = ∞ и, соответственно, *W*-1 = 0, для полностью неустойчивого золя, т.е. быстрой коагуляции, – *W* = 1, а *W*-1 = 1, для медленной коагуляции значения *W*-1 могут изменяться в пределах 0 < *W*-1< 1 [35].

 На рис. 10а) представлены зависимости *W*1′-1(lgC), *W*2′-1(lgC) и *W*сумм-1(lgС), полученные на основании расчетов по классической теории ДЛФО. Значение Сб.ктеор  =3×10-2М практически совпадает с экспериментально найденным порогом коагуляции, однако наблюдаемая устойчивость системы при СKCl <10-2М не соответствует значениям *W*1′-1 и *W*сумм-1 для этих концентраций (0.1  – 0.8)

На рис. 10 б) представлены аналогичные зависимости, построенные на основе суммарного потенциала взаимодействия частиц наноалмаза *V*(*h*), рассчитанного с учетом структурной компоненты энергии взаимодействия (*K =*106Дж/м3и *l*= 1.8 нм). Видно, что расчетные зависимости *W-11*(lgC) и *W-1II*(lgC) не объясняют значение экпериментально определяемого порога быстрой коагуляции нанозоля алмаза. В этом случае нет также и полного количественного соответствия величины расчетного фактора устойчивости по барьерному механизму и наблюдаемой устойчивости нанозоля при СKCl = 5×10-3М. Учитывая то обстоятельство, что в рассматриваемом случае коагуляция, согласно проведенным расчетам, происходит по двум механизмам коагуляции: барьерному–при СKCl ≤ 5×10-3М и смешанному безбарьерно-барьерному–при СKCl ≥ ×10-2М, на рис 10б представлена также зависимость

*W-1сум*(lgC) (пунктирная линия). Определяемое из этой зависимости значение Сб.ктеор = 3×10-2 М практически совпадает с экспериментально найденным порогом коагуляции, однако, область устойчивости золя оказывается существенно ниже экспериментально наблюдаемой.

Рис. 10 а). Зависимость обратной величины фактора устойчивости золя ДНА*1* от lg*С*KCl.

Расчет энергии парного взаимодействия проводился на основе классической теории ДЛФО (без учета струтурных сил отталкивания.  *K =*0). Кривая 1 – 1/Wсум от логарифма концентрации хлорида калия, кривая 2 - 1/W1’ от логарифма концентрации хлорида калия и кривая 3 – 1/W2 от логарифма концентрации хлорида калия.

Рис. 10 б). Зависимость величины *W-1* от lg*С*KCl.

 Расчет энергии парного взаимодействия проводился на основе расширенной теории ДЛФО (с учетом структурных сил отталкивания. *K =*1×106 Дж/м3 и *l* = 1.8 нм). Кривая 1 – 1/Wсум от логарифма концентрации хлорида калия, кривая 2 - 1/W1’ от логарифма концентрации хлорида калия и кривая 3 – 1/W2 от логарифма концентрации хлорида калия.

На рис.10в) представлены аналогичные зависимости, рассчитанные на основе расширенной теории ДЛФО с использованием большего значения корреляционной длины *l* = 1.9 нм.

Рис. 10 в). Зависимость величины *W-1* от lg*С*KCl.

 Расчет энергии парного взаимодействия проводился на основе расширенной теории ДЛФО (с учетом структурных сил отталкивания. *K =*1×106 Дж/м3 и *l* = 1.9 нм). Кривая 1 – 1/Wсум от логарифма концентрации хлорида калия, кривая 2 - 1/W1’ от логарифма концентрации хлорида калия и кривая 3 – 1/W2 от логарифма концентрации хлорида калия.

В этом случае теоретически определяемая область устойчивости становится шире, для барьерного и безбарьерного механизмов коагуляции зависимости *W-11*(lgC) и *W-1II*(lgC) находятся в согласии с экспериментом, но зависимость *W-1сум*(lgC) соответсвует меньшему концентрационному интервалу устойчивости нанозоля. Как и в вышерассмотренном случае, расчетные зависимости *W-11*(lgC) и *W-1II*(lgC) не объясняют значение экпериментально определяемого порога быстрой коагуляции нанозоля алмаза по отдельности, а зависимость *W-1сум*(lgC) соответствует значению Сб.ктеор = 5×10-2М, что выше экспериментально найденного значения Сб.к.

Из результатов расчета, представленных на рис. 10 (б и в) следует, что наблюдаемую коагуляцию золя можно объяснить только при совместном рассмотрении барьерной и безбарьерной коагуляции, причем полагая, что при относительно невысоких концентрациях электролита преобладает барьерный механизм коагуляции, а относительно высоких – безбарьерный.

В вышеприведенных расчётах полагали параметр интенсивности структурных сил, равным *K =*1×106 Дж/м3. Проведенные нами расчеты показали, что при использовании меньших значений этого параметра (*K <*1×106 Дж/м3) согласие между теорией и экспериментом не может быть достигнуто. Учитывая высокую плотность поверхностных групп на поверхности алмаза [36], можно полагать, что *K >*1×106 Дж/м3. Нами было показано, что в расчётах, аналогичным вышеприведенным, варьирование параметра *K* в одночленной изотерме структурных сил (5) при этом условии приводило к меньшим значениям корреляционной длины *l*, при которой имело место согласие между теорией и экспериментом. Часть этих расчетов приведена в Приложении.

Несмотря на то, что анализ расчётных данных затруднен необходимостью рассмотрения двух механизмов коагуляции и учета их взаимного влияния друг на друга, можно оценить область параметров *K* и *l*, при которых находит свое качественное объяснение устойчивости золя в области KCl 10-3М – 5×10-3М, медленная коагуляция при СKCl = 10-2М и быстрая коагуляция при СKCl = 3×10-2М. (При этом необходимо было провести большой объем расчётов при варьировании параметров *K* и *l* в достаточно широкой области их значений для оценки вероятности протекания коагуляции по тому или иному механизму) Так, параметр *K* варьировался от 1 до 5 10-6 Дж/м3) Эта область значений представлена на рис. 6 линией в координатах *K* и *l.* Эта условная линия разделяет параметры структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц ДНА на те, при которых профиль суммарного потенциала взаимодействия частиц *V*(*h*) качественно или количественно согласуется с экспериментально полученными результатами (Рис. 6 и 7). Выше этой линий располагаются параметры *Vs*, при которых вклад структурной компоненты в суммарный потенциал взаимодействия частиц оказывается слишком большим, ниже этой линии находятся параметры, при которых вклад *Vs*, занижается. Очевидно, что условия построения такой «пограничной» линии *l*– *K*  намного сложнее, чем те, при которых такие линии были построены для золей кристаллического кварца и аморфного кремнезема при рассмотрении только дальней агрегации частиц [37-39].

Рис. 11. «Пограничная» линия, образованная совокупностью параметров *K* и *l*, …..

Возможно, что для частиц ДНА значения параметра интенсивности дальнодействующих структурных сил больше, чем *K*>1×106 Дж/м3, поскольку плотность поверхностных групп алмаза, определяющих фиксирование первого слоя диполей воды у его поверхности, выше, чем у кремнезема (*K* = 1×106Дж/м3).

Для оцененной области параметров структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц наноалмаза можно определить радиус действия структурных сил отталкивания, или, иными словами, протяженность ГС (LГС). В табл. 3 для нескольких пар параметров *K* и *l* приведены значения LГС. Видно, что ГС у поверхности частиц наноалмаза сопоставимы размерами частиц (Рис. 12).

Была рассчитана величина граничного слоя для различных *K* и *l*. Рассчитанные величины граничного слоя приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры структурной составляющей потенциальной энергии парного взаимодействия и соответствующие им величины ГС.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| K×106Дж/м3 | *l, нм* | LГС, нм |
| 1 | 1.8 | 2.85 |
| 1.5 | 1.6 | 2.8 |
| 2 | 1.5 | 2.8 |
| 3 | 1.3 | 2.45 |
| 5 | 1.1 | 3.65 |

Исходя из полученных результатов можно предложить модель частицы с протяженными ГС воды.



Рис. 12. Схема частицы ДНА с протяженными ГС.

Так же были проведены расчеты при условии постоянства заряда, результаты которых приведены в таблицах № 4 и 5.

Таблица 4. Некоторые параметры кривой парного взаимодействия, рассчитанные по классической теории ДЛФО при постоянстве заряда и факторы устойчивости.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C(KCl),M | *V*м*ах/kТ* | *h*max*,**нм* | *-V* min */kТ* | *h*m*in,**нм* | *W*1 | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
|
| 1×10-3 | 20.69 | 1.9 | 0.011 | 75.8 | 8.5×107 | 91.13 | 1.4×108 | 91.13 |
| 3×10-3 | 14.92 | 1.1 | 0.04 | 34.7 | 4.1×105 | 23.7 | 3.4×105 | 23.7 |
| 5×10-3 | 13.48 | 0.87 | 0.074 | 24.54 | 1.1×105 | 13.56 | 7.2×104 | 13.56 |
| 1×10-2 | 8.76 | 0.60 | 0.16 | 14.34 | 2.1×103 | 6.32 | 537.3 | 6.25 |
| 3×10-2 | 2.74 | 0.71 | 0.47 | 5.87 | 14.25 | 2.18 | 2.4 | 1.14 |
| 5×10-2 | 0.93 | 0.64 | 0.8 | 3.58 | 3.4 | 1.33 | 1.2 | 0.63 |
| 1×10-1 | Притяжение на всех расстояниях |

Таблица 5 . Некоторые параметры кривой парного взаимодействия рассчитанные по Расширенной теории ДЛФО при постоянстве заряда *K* = 1×106Дж/м3 и корреляционной длине *l=*1нм и факторы устойчивости.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C(KCl), M | *Параметры V*s | *V*м*ах/kТ* | *h*max*,нм* | *-V*min */kТ* | *h*m*in,нм* | *W*1 | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
| *K*×10*6 Дж/м3* | *l,**нм* |
| 1×10-3 | 1 | 1 | 20.9 | 1.92 | 0.011 | 75.8 | 1.1×108 | 91.13 | 1.8×108 | 91.13 |
| 3×10-3 | 15.49 | 1.11 | 0.043 | 34.7 | 6.7×105 | 23.7 | 6.1×105 | 23.7 |
| 5×10-3 | 14.21 | 0.87 | 0.075 | 24.54 | 2.2×105 | 13.56 | 1.5×105 | 13.56 |
| 1×10-2 | 9.71 | 0.61 | 0.16 | 14.34 | 4.7×103 | 6.32 | 1.4×103 | 6.29 |
| 3×10-2 | 3.65 | 0.59 | 0.47 | 6.07 | 30.3 | 2.21 | 4.21 | 1.45 |
| 5×10-2 |  |  | 1.85 | 0.64 | 0.76 | 3.95 | 6.41 | 1.4 | 1.55 | 0.74 |
| 1×10-1 |  |  | Притяжение на всех расстояниях |

В таблицах выше используются следующие обозначения:

*W*1′ - фактор устойчивости, рассчитанный по формуле (7),

*W*2 – фактор устойчивости для безбарьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (8),

*Wсум* – суммарный фактор устойчивости, рассчитанный по формуле (9),

*W*1 – фактор устойчивости для барьерного механизма коагуляции, рассчитанный по формуле (6),

*Vmax*-высота энергетического барьера,

*h* max – положение энергетического барьера,

*V*min – глубина потенциального минимума,

*h*m*in* – положение потенциального минимума.

Рис. 13. Зависимость величины *W-1* от lg*С*KCl.

 Расчет энергии парного взаимодействия проводился на основе классической теории ДЛФО при условии постоянства заряда. Кривая 1 – 1/Wсум от логарифма концентрации хлорида калия, кривая 2 - 1/W1’ от логарифма концентрации хлорида калия и кривая 3 – 1/W2 от логарифма концентрации хлорида калия.

Полученная зависимость хорошо описывает эксперимент. На рис. 13 видно, что область концентрации хлорида натрия (1-5)×10-3 М отвечает агрегативно устойчивым системам, что соотносится с экспериментом. При С(KCl)=10-2 наблюдается медленная коагуляция во втором потенциальном минимуме, при дальнейшем росте концентрации механизм коагуляции смешанный. Так же объясняется быстрая коагуляция при концентрации KCl равной 0,1 М.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при условии постоянства потенциала эксперимент удовлетворительно описывается обобщенный теории ДЛФО при К=1×106 Дж/м3 и l = 1,8 нм. В таком случае предсказывается наличие протяженных ГС (2,45-3,65 нм). Одновременно с этим, экспериментальные данные хорошо описываются при помощи классической теории ДЛФО при условии постоянства заряда. В этом случае, наличие протяженных граничных слоев воды не подразумевается.

Наличие или отсутствие граничных слоев жидкости является важной коллоидно-химической характеристикой частиц ДНА. Для выявления присутствия ГС у поверхности частиц алмаза был проведен дополнительный эксперимент, суть которого заключалась в следующем: приготавливался золь ДНА по приведенном выше способу, концентрация KCl в котором составляла 3×10-3М. При этой конц. KCl золь ДНА устойчив и, полагая (на основании расчетов потенциала взаимодействия частиц при условии Ѱ=const), что стабилизирующим фактором является структурный, можно было ожидать, что повышение температуры в системе, способствующее разрушению ГС воды, будет уменьшать вклад *V*s и, соответственно, дестабилизировать систему.[40, 41] Для проверки этого предположения измеряли оптическую плотность золя ДНА при С=3×10-3М в течение 25 минут при комнатной температуре и для точно также приготовленного золя после 34 минут термостатировался при 500С измеряли *D* в течение 21 минуты. Величина *D*0 в обоих случаях составляла*D*0=0,356. Кинетические зависимости оптической плотности представлены на рис 14.

Рис 14. Зависимость оптической плотности от времени измерения золя ДНА в присутствии KCl С=3×10-3 М. Измерения, проведенные при комнатной температуре, – кривая 1, измерения после термостатирования при 500С, – кривая 2.

Из рис.14 видно, изменения оптической плотности после длительного нагрева системы не произошло, что говорит о неизменности устойчивости золя при этой концентрации электролита. Этот факт, может быть объяснен либо незначительным вкладом структурной компоненты в устойчивость золя ДНА, либо недостаточным структуроразрушающим воздействием повышения температуры (низкой температурой нагрева Т<700С и малой его продолжительностью).

Аналогичный опыт проводился при концентрации KCl С=10-2 М, когда в золе при комнатной температуре наблюдалась медленная коагуляция. Кинетические зависимости *D*(t) для комнатной температуры (кривая 1) и после термостатирования при 500С в течение 44 минут приведены на рис. 15

Рис. 15. Зависимость оптической плотности золя ДНА в 10-2 М растворе KCl от времени наблюдения при комнатной температуре (1) и после 44 минут термостатирования при 50 (2).

Очевидно, что повышение температуры существенным образом не изменило ход коагуляции в системе. После нагрева продолжалось плавное увеличение оптической плотности золя, а не ожидаемое – при наличии протяженных ГС – скачкообразное возрастание *D* за счёт роста скорости агрегации частиц при снижении барьера отталкивания частиц (табл. 1 и рис. 10а ) Условие постоянства потенциала предполагает наличие протяженных ГС воды у поверхности частицы ДНА, разрушение которых привело бы к уменьшению вклада структурной составляющей в суммарную кривую потенциальной энергии парного взаимодействия и перехода к быстрой коагуляции, так как по классической теории ДЛФО при условии постоянства потенциала должна наблюдаться практически быстрая коагуляция при данной концентрации электролита.

Как и в предшествующем опыте (рис. 14), отсутствие эффектов изменения *D* при повышении температуры в системе не свидетельствует однозначно об отсутствии ГС у поверхности частиц ДНА, а, следовательно, и выбора модели расчета потенциала взаимодействия частиц

Согласно расчетам потенциала взаимодействия частиц ДНА при условии постоянства заряда поведение системы может быть удовлетворительно описано как в рамках классической теории ДЛФО, так и с использованием обобщенной теории ДЛФО при допущении существования непротяженных ГС у поверхности (табл. 4 и рис. 13). Вообще говоря, расчеты по этой модели (σ=const) согласуются с результатами эксперимента, приведенными на рис. 14 и 15.

Важно отметить, что для данной системы выбора модели расчета является принципиальным моментом, поскольку сопоставление экспериментальных данных и потенциалов взаимодействия частиц, рассчитанных при условиях Ѱ=const и σ=const, приводит к разным заключениям о механизме коагуляции частиц ДНА, а также о степени их гидрофильности.

Рассчитанное значение толщины ГС при условии постоянства заряда и параметрами структурной компоненты *K* = 1×106Дж/м3 и корреляционной длине *l=*1 нм составило 1.2 нм. Исходя из расчетов при условии постоянства заряда, можно предложить схему частицы ДНА, окруженную более тонкими ГС. (рис. 16).



Рис. 16 Схема частицы ДНА с непротяженными ГС.

В работе было проведено изучение устойчивости золя ДНА в растворах BaCl2 при естественном значении pН 5. Концентрация BaCl2. варьировалась в интервале 1 ×10-5–1 ×10-3 М. Начальная оптическая плотности системы составляла *D*0=0.207 Кинетические кривые оптической плотности золя представлены на рис 10(а и б). Из рис. 17 б) видно, что золь устойчив в интервале концентраций BaCl2 1 ×10-5-1 ×10-4М. Стандартное отклонение экспериментальных значений *D*, приведенных на рис. 17 б, Δ=5×10-3 со средним значением равным 0.2127.

 **17 а)**

 **17 б)**

На рис. 17 а приведены результаты фотометрического исследования золя ДНА в растворах BaCl2 при естественном значении pН  5. Видно, что золь устойчив в интервале концентраций BaCl2 1 ×10-5-1 ×10-4 М. Далее с ростом концентрациях BaCl2, от 3 ×10-4М до 7 ×10-4М величина оптической плотности возрастала во времени с ростом концентрации электролита вплоть до СBaCl2 = 7 ×10-4М. При дальнейшем росте СBaCl2  следовало снижение величины *D*, связанное, по всей вероятности, с ростом числа крупных седиментационно неустойчивых агрегатов частиц.

Рис. 18 Зависимость оптической плотности золя измеренной через 3 и 5 минут после добавления электролита от концентрации BaCl2. - зависимость оптической плотности золя измеренной через 5 минут. - зависимость оптической плотности золя измеренной через 3 минуты.

Концентрация СBaCl2 = 7 ×10-4 М, отвечающая достижению максимума оптической плотности золя, может быть достаточно условно определена как близкая к к порогу быстрой коагуляции золя.

Как известно, в случае барьерной коагуляции отношение порогов коагуляции должно подчиняться соотношению (

 , где Ск –порог коагуляции, z – валентность коагулирующего иона.

Соответственно, отношение порогов коагуляции золя в 1:1 и 2:1 электролитах соотносятся как

*С*к 1:1/ *С*к 2:1 = (*z*2:1)6/(*z*1:1)6 = 64 , (14) .

В безбарьерном случае связь порога быстрой коагуляции с велентностью противоиона может быть выражена как [42, 43]

. (11)

где *Ск* – порог быстрой безбарьерной коагуляции; *А*- константа Гамакера частиц; *z* –валентность противоионов электролита.

Из соотношения (11) следует, что величины порогов коагуляции золя в 1:1 и 2:1 электролитах соотносятся как

*С*к 1:1/ *С*к 2:1 = (*z*2:1)2/(*z*1:1)2 = 4, (14) .

Используя установленные нами значения порогов коагуляции (7 ×10-4 М и 3 ×10-2  М) , можно найти значение *x* в соотношении

И эта величина оказалась равной *x* 5,4. Найденное значение *x* свидетельствует о преобладании барьерного механизма коагуляции при коагуляции золя в растворах KCl и BaCl2. Значение свидетельствует о смешанном механизме коагуляции с преобладанием барьерного механизма. [44]

**Выводы**

1. В результате изучения агрегативной устойчивости отрицательно заряженного золя ДНА в растворах KCl и рН 5 определен порог быстрой коагуляции Ск = 3 ×10-2 М.
2. Расчет энергии парного взаимодействия частиц ДНА по классической и обобщенной теории ДЛФО при условиях постоянства заряда и потенциала частиц показал, что устойчивость и коагуляция золя ДНА могут быть объяснены как с позиции обобщенной теории ДЛФО, так и с позиции классической теории ДЛФО при условии постоянства заряда. Последнее условие предполагает существенно меньший вклад структурной компоненты (или ее отсутствие).
3. Из сопоставления экспериментальных результатов и расчетов в рамках обобщенной теории ДЛФО при условии постоянства потенциала следует, что при возможности коагуляции в ближнем и дальнем потенциальных минимумах преобладающим является барьерный механизм коагуляции. При сопоставлении экспериментальных результатов и расчетов в рамках обобщенной и классической теории ДЛФО при условии постоянства заряда обнаружено, что коагуляция при концентрации KCl 10-2 М протекает по безбарьерному механизму, тогда как при больших концентрациях электролита трудно отдать предпочтение какому-либо одному механизму.
4. Найден порог быстрой коагуляции гидрозоля ДНА в растворах BaCl2 ,который составляет 7×10-4 М. Установлено, что соотношение порогов коагуляции в растворах KCl и BaCl2 отвечает соотношению , что свидетельствует о преобладании барьерного механизма в протекании быстрой коагуляции гидрозоля ДНА.
5. При изучении влияния температуры на устойчивость и медленную коагуляцию золя ДНА в растворах KCl найдено, что повышение температуры до 40 и 50 не снижает устойчивость золя. Последнее позволяет предположить, что структурная компонента не является доминирующей.

**Литература**

1. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. – 2001. - №7. – С.687-708.
2. Shenderova O., Vul’ A.Ya. // In: Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. Ed. by Gruen D. Dordrecht: Springer, 2005. P. 251
3. А. В. Швидченко, А. Н. Жуков, А. Т. Дидейкин, В. Байдакова, М. С. Шестаков, В. В. Шнитов, А. Я. Вуль Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационногонаноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха 2016 г.
4. Badziag P., Verwoerd, W. S., Ellis W. P., Greiner, N. R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite //Nature. - 1990. - №6255. - P.244–245.
5. Губаревич, Т. М., Костюкова, Н. М., Сетаев, Р. Р., Фомина, Л. В. Способ очистки порошка алмаза от поверхностных примесей // Сверхтвердые материалы
6. Вуль А. Я., Шендерова О. А. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения //Издательство: ФТИ им. А. Ф. Иоффе с 80-87
7. Долматов, В. Ю. К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. – 2009. – Вып.3. – С. 26
8. Д. А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химиию.//Ленинград ”Химия” 1984, с. 231-240.
9. *Дерягин Б.В., Ландау Л.Д.* Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов //ЖЭТФ. 1941. Т.11. №2. С.802-821; 1945. Т.15, №11. С.663-682.
10. *Verwey, E.J.W. Overbeek.* *J. TH. G.* Theory of the stability of lyophobic colloids.//Elsevier Publ. Co., 1948. 321.
11. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок.//, Наука Москва,1986. C. 206
12. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы.// Наука, Москва, 1985.
13. *Дерягин Б.В.* Устойчивость коллоидных систем. // Успехи химии.1979. Т.48. №4. С.675-721.
14. *Чураев* *Н.В.* Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений.//Успехи химии 73(1) 2004.
15. *Чураев Н.В.* Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений //Успехи химии 2004 Т 71 В1 25-38.
16. *Бойнович* *Л.Б.* Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. 2007 76 (5). 471–488.
17. *Чураев И.В.* Включения структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок.//Коллоидный журнал, 1984, т.46, № 2,с.302-313.
18. . Smoluchowski M.V. Drei Vortrage uber Diffusion, Brownshe Molekularbewegung und koagulaion von kolloidteilchen // Phys. Z. 1916. V.17.H.22 P.557-571.
19. *Fucks N.A.* Uber die stabilitat und sufladung der aerosole. //Z.Phys.- 1934.-B.89.-H.11-12.- S.736-743.
20. *Дерягин Б.В., Муллер В.М.* О медленной коагуляции гидрофобных коллоидов.//Докл.АН СССР.-1967.-Т.176.-№4.-С.869-872.
21. *Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul’ A.Ya.* Deaglomeration of detonation nanodiamonds// Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. P. 68.
22. A.V. Shvidchenko, A.N. Zhukov, A.T. Dideikin, M.V. Baidakova, M.S. Shestakov, V.V. Shnitov, A.Ya. Vul’. Electrosurface Properties of Single\_Crystalline Detonation Nanodiamond Particles Obtained by Air Annealing of Their Agglomerates // Colloid Journal, 2016, V. 78, № 2, P. 235-241
23. Кучук В.И., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Григорьев В.С. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость золя природного алмаза в растворах LiСl.// Коллоидный журнал., 2011, т 73. №3, 352-362
24. A. V. Volkova, L. M. Molodkina, E. V. Golikova, L. E. Ermakova, N. F. Bogdanova Aggregation Stability of a Positively Charged γ-Al2O3 Sol Prepared from an Air-Dry Nanopowder*.//Colloid Journal, 2014, Vol. 76, No. 4, pp. 395–407.*
25. *Oshima H. J., HealyT.W., WhiteL.R.* Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau formulas for the interaction on dissimilar double layers // J. Colloid. Interface Sci. 1982. V.89. N 2. P. 484–493.
26. *Casimir H., Polder D.* The influence of retardation of the London-van-der-Waals // Phys. Rev. 1948. V.73 №4. P.360.
27. *Fucks N.A.* Uber die stabilitat und sufladung der aerosole. //Z.Phys.- 1934.-B.89.-H.11-12.- S.736-743.
28. *Molina-Bolı ´var, J. A.; Galisteo-Gonza´lez, F.; Hidalgo-AÄ lvarez, R.J*. Colloidal aggregation in energy minima of restricted depthColloid Interface Sci. 1997, 195, 289.
29. *Нogg R., Yang K.C*. Secondary Coagulation. //J.Colloid Interface Sci.-1976.- V.56.-№3.- P.573 -576.
30. *Sharma A., Tan S. N., Walz J. Y.*Measurement of colloidal stability in solutions of simple, nonadsorbingpolyelectrolytes // Colloid Inter. Sci. 1997. V. 190. P. 392-407.
31. Мартынова Л.М., Никитин Ю.И., .Алексеев О.Л. //Синтетические алмазы.-1978.-.№4.-С.9-12.
32. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Молчанова Л.Л. Изучение агрегативной устойчивости и электрофоретического поведения дисперсий природного алмаза.//Коллоидный журнал, 1983. Т.45.-N5.-С.864 - 869.
33. *Голикова Е.В., Клочкова О.В., Кучук В.И., Чернобережский Ю.М*. Изучение агрегативной устойчивости водных дисперсий природного алмаза в растворах AlCl3. //Коллоидный журнал, 1986. Т.48.-N5.-С.1005 - 1010.
34. *Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Голикова Е.В.* Температурная зависимость устойчивости дисперсии природного алмаза в растворах AlCl3.//Вестник ЛГУ, сер. 4.- вып.1.- №4.-1988. С.103 - 106.
35. *Чернобережский Ю.М., Кучук В.И., Голикова Е.В*. Влияние температуры на устойчивость дисперсии природного алмаза в растворах электролитов.//Вестник ЛГУ, сер. 4.- вып.4.- №25.-1988. С.51 - 55.
36. И. И. Кулакова Модификация поверхностии физико-химические свойства наноалмазов.// Физика твердого тела, 2004, том 46, вып. 4
37. Голикова Е. В., Новикова Н. А., Чернобережский Ю. М. Исследование агрегативной устойчивости монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl.//Вестник СПБГУ сер. 4, вып. 1. 2012
38. Н.А. Новикова, Е.В Голикова., Л. М. Молодкина, Р.С. Бареева. М.А. Янклович, Ю.М. Чернобережский Агрегативная устойчивость монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl И BaCl2.//Colloid Journal, 2015, Vol. 77, No. 3, pp. 312–320.
39. Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский, В.С. Григорьев, М.П. Семов Агрегативная устойчивость золя кристаллического кварца в водных растворах KCl.// Физика и Химия Стекла – т. 32, вып. 6, с. 646-655.
40. Чернобережский Ю.М.. Кучук В.И., Голикова Е.*В.*Влияние температуры на устойчивость дисперсии природного алмаза в растворах электролитов.// Вестник ЛГУ.-1988.-Сер.4.- Физика. Химия.-  Вып.4.-С.51-55.
41. Чернобережский Ю.М.. Кучук В.И., Голикова Е.В.. Клочкова О.В. Температурная зависимость устойчивости дисперсии природногоалмаза в растворах АlCl3.// Вестник ЛГУ.-1989.-Сер.4. Физика. Химия.- Вып.1.-С.103-106.
42. *Духин А.С*. Кинетика цепочечной коагуляции с распадом. //Коллоидный журнал-1987.-. Т.49.-№3.-С.441-443.
43. *Ролдугин.* *В.И.* Фрактальные структуры в дисперсных системах. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10 .С. 931-959,
44. M.V. Hoek, Gaurav K. Agarwal. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces Eric.// Journal of colloid and interface science 2006

**Приложение**

Некоторые параметры суммарной кривой парного взаимодействия частиц гидрозоля наноалмаза в растворах KCl приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Некоторые параметры кривой парного взаимодействия, рассчитанные по классической ДЛФО при постоянстве потенциала *K=* 1×106 *Дж/м3* и варьировании *l.*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С(KCl), М | *Параметры**V*s | *V*м*ах/kТ* | *h*max*,нм* | *-V*min */kТ* | *h* m*in,**нм* | *W*1 | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
| *K*×10*6 Дж/м3* | *l,**нм* |
| 1×10-3 | 1 | 2 | 5.8 | 1.6 | 0.04 | 83.9 | 284 | 240 | 46.4 | 38.9 |
| 3×10-3 | 5.2 | 1.4 | 0.02 | 39.4 | 156 | 60.2 | 24.3 | 17.3 |
| 5×10-3 | 4.8 | 1.3 | 0.03 | 27.3 | 106 | 31.5 | 16.05 | 10.6 |
| 1×10-2 | 3.8 | 1.3 | 0.08 | 16.1 | 40 | 12 | 6.5 | 4.2 |
| 3×10-2 | 2.8 | 1.3 | 0.18 | 9.8 | 15 | 5..6 | 3 | 1.95 |
| 5×10-2 |  |  | 2.2 | 1.2 | 0.21 | 8.5 | 9.1 | 4.8 | 2.1 | 1.5 |
| 1×10-1 |  |  | 1.4 | 1.2 | 0.2 | 8 | 5 | 4.5 | 1.5 | 1.1 |
| 1×10-3 | 1 | 1.3 | 4.8 | 2.2 | <0.01 | 85.2 | 125 | 245.5 | 20.6 | 18.2 |
| 3×10-3 | 3.2 | 1.9 | 0.02 | 39.4 | 26.3 | 60.2 | 4.7 | 4.3 |
| 5×10-3 | 2.7 | 1.7 | 0.03 | 27.6 | 16.9 | 32 | 3.1 | 2.8 |
| 1×10-2 | 1.7 | 1.7 | 0.08 | 15.5 | 6.5 | 12.4 | 1.8 | 1.6 |
| 3×10-2 | 0.54 | 1.5 | 0.27 | 6.85 | 2.7 | 3.8 | 1.07 | 0.8 |
| 5×10-2 | Притяжение на всех расстояниях |
| 1×10-1 |
| 5×10-3 | 1 | 3 | 10.5 | 1.1 | 0.06 | 25.5 | 2.8×104 | 15.7 | 14894.9 | 15.7 |
| 1×10-2 | 9.6 | 1.1 | 0.1 | 19.8 | 1.2×104 | 10.2 | 6056.4 | 10.2 |
| 3×10-2 | 8.5 | 0.9 | 0.11 | 17.9 | 3.8×103 | 8.9 | 1824.2 | 8.9 |

Таблица 2. Некоторые параметры кривой парного взаимодействия, рассчитанные по Расширенной ДЛФО при постоянстве потенциала и варьировании параметров *K* и *l*.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С(KCl), М | *Параметры V*s | *V*м*ах/kТ* | *h*max *, нм* | *W2* | *W*1’ | *W*сум |
| *K*×10*6 Дж/м3* | *l,**нм* |
| 5×10-3 | 3 | 1.5 | 5.86 | 1.06 | 40.07 | 14.94 | 10.88 |
| 1×10-2 | 4.97 | 1.05 | 17.02 | 7.09 | 5.00 |
| 3×10-2 | 3.87 | 0.95 | 6.05 | 3.14 | 2.07 |
| 1×10-3 |  |  | 5.72 | 1.92 | 46.94 | 102.45 | 32.19 |
| 5×10-3 |  |  | 4.20 | 1.15 | 8.82 | 14.94 | 5.54 |
| 1×10-2 | 3 | 1.3 | 3.29 | 1.20 | 4.19 | 7.06 | 2.63 |
| 3×10-2 |  |  | 2.14 | 1.07 | 1.95 | 2.76 | 1.14 |
| 1×10-1 |  |  | 0.93 | 1.02 | 1.28 | 1.72 | 0.73 |
| 1×10-3 |  |  | 6.24 | 1.92 | 78.21 | 102.45 | 44.35 |
| 5×10-3 |  |  | 4.97 | 1.15 | 17.80 | 14.94 | 8.12 |
| 1×10-2 | 3 | 1.4 | 4.08 | 1.05 | 7.58 | 7.07 | 3.66 |
| 3×10-2 |  |  | 2.94 | 1.07 | 3.11 | 2.93 | 1.51 |
| 1×10-1 |  |  | 1.77 | 0.96 | 1.62 | 1.99 | 0.90 |
| 1×10-3 |  |  | 5.87 | 1.92 | 54.15 | 102.45 | 35.43 |
| 5×10-3 |  |  | 4.23 | 1.25 | 9.33 | 14.94 | 5.74 |
| 1×10-2 | 2 | 1.5 | 3.30 | 1.21 | 4.24 | 7.08 | 2.65 |
| 3×10-2 |  |  | 2.12 | 1.19 | 1.98 | 2.96 | 1.19 |
| 1×10-1 |  |  | 0.89 | 1.14 | 1.28 | 1.98 | 0.78 |
| 1×10-3 |  |  | 5.72 | 1.92 | 46.90 | 102.453 | 32.17 |
| 5×10-3 |  |  | 3.94 | 1.35 | 7.49 | 14.94 | 4.99 |
| 1×10-2 | 1.5 | 1.6 | 3.00 | 1.34 | 3.53 | 7.10 | 2.36 |
| 3×10-2 |  |  | 1.79 | 1.19 | 1.71 | 3.02 | 1.09 |
| 1×10-1 |  |  | 0.55 | 1.15 | 1.20 | 2.02 | 0.75 |
| 1×10-3 |  |  | 6.1 | 1.92 | 68.16 | 102.45 | 40.93 |
| 5×10-3 |  |  | 4.42 | 1.35 | 11.49 | 14.94 | 6.49 |
| 1×10-2 | 1.5 | 1.7 | 3.49 | 1.21 | 4.92 | 7.14 | 2.91 |
| 3×10-2 |  |  | 2.30 | 1.19 | 2.18 | 3.23 | 1.30 |
| 1×10-1 |  |  | 1.06 | 1.14 | 1.34 | 2.35 | 0.85 |
| 3×10-3 |  |  | 3.75 | 1.24 | 6.16 | 26.75 | 5.01 |
| 5×10-3 | 5 | 1 | 3.41 | 1.25 | 4.69 | 14.94 | 3.57 |
| 1×10-2 |  |  | 2.5 | 1.20 | 2.45 | 7.05 | 1.82 |
| 1×10-1 |  |  | 0.14 | 1.02 | 1.13 | 1.30 | 0.60 |
| 5×10-3 |  |  | 4.27 | 1.06 | 8.97 | 14.94 | 5.61 |
| 1×10-2 | 5 | 1.1 | 3.38 | 1.05 | 4.27 | 7.05 | 2.64 |
| 1×10-1 |  |  | 1.10 | 0.91 | 1.31 | 1.50 | 0.70 |
|  |