

# КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Л.Ю. Репейкова, И.Е. Стась

*Исследовано влияние высокочастотного электромагнитного поля на стабильность золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Показано, что в результате воздействия ВЧ поля изменяются его оптические свойства. Эффективность воздействия зависит от частоты и времени облучения и растет с увеличением концентрации золя.*

*Ключевые слова: высокочастотное электромагнитное поле, устойчивость, коагуляция, оптические свойства, светопропускание, золь*

Проблема устойчивости гидрофобных коллоидов относится к одной из центральных проблем коллоидной химии. С одной стороны, это обусловлено тем, что во многих технологических процессах используют дисперсные системы, которые должны сохранять стабильность на протяжении всего процесса, тогда как с другой стороны, образование и длительное их существование может оказаться нежелательным. Поэтому возможность направленного регулирования скорости образования или разрушения тех или иных дисперсных систем является весьма актуальной и привлекает внимание многих исследователей.

Уже сравнительно давно обнаружено, что под действием переменного электрического поля в золях и суспензиях может наблюдаться как разрушение структур, так и образование цепочек частиц. Так, Усьяров, Лавров и Ефремов [1, с. 310.] исследовали влияние переменных и постоянных электрических полей на взаимодействие частиц синтетических каучуков, диспергированных в алифатических спиртах. Было найдено, что в полярных средах между частицами, находящимися в электрическом поле, возникает притяжение, которое заметно проявляется на расстоянии, в 2-3 раза превышающем размер частиц. В результате образуются линейные агрегаты – цепочки.

Хорошо замеряемые и воспроизводимые результаты полевых воздействий наблюдаются в микрогетерогенных системах, содержащих в своем составе оксиды ряда металлов, способных к процессам твердения при добавлении оптимальных количеств воды [2]. Наблюдаемые эффекты являются результатом интенсификации процессов массообмена и массопереноса, обусловленных системной организацией жидкости [3].

Баран Б. А. [4] изучил влияние магнитного поля на мицеллообразование и коагуляцию сульфата бария в водных растворах. В

данной работе предпринята попытка выяснить влияние магнитного поля на коагуляцию суспензии  $\text{BaSO}_4$  начиная с момента ее образования. Действию магнитного поля подвергался раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  после добавления к нему  $\text{BaCl}_2$ . Раствор циркулировал через магнитное устройство на протяжении 5 минут, после чего подвергался фотометрированию. Результаты опыта показали, что оптическая плотность раствора значительно возросла.

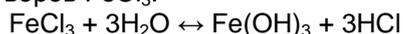
Трау и сотр. изучили формирование различных структур в коллоидных дисперсиях при наложении постоянного электрического поля. В работе использовали разбавленную дисперсию титаната бария (100 нм) в касторовом масле. Авторами показано, что эффект обусловлен возникновением электрогидродинамического течения вследствие различий в значениях проводимости и диэлектрической постоянной дисперсии и чистой окружающей жидкости. Вычисления показали, что возникающее течение ориентирует дисперсию в направлениях, согласующихся с направлением электрического поля [5].

Комаровым В. С. и сотр. было изучено влияние электрического поля на формирование пористой структуры соосажденных адсорбентов. Ими показано, что адсорбенты, гидроксид которых подвергся действию электрического поля, обладают значительно большей удельной поверхностью и мелкопористой структурой [6]. Кроме этого, были изучены закономерности структурообразования гидрогеля в зависимости от продолжительности воздействия электрического поля и температуры. Рассмотрено влияние ультразвука и электрического поля на процесс формирования пористой структуры гидрогелей. Показано, что ультразвуковое облучение, а также совместное действие УЗ и электрического поля приводят к образованию мелкопористых адсорбентов с высокой удельной поверхностью [7].

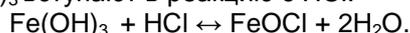
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью нашей работы явилось изучение влияния высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на устойчивость и кинетику коагуляции золя гидроксида железа.

Золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  относится к типичным гидрофобным зольям, который получают методом химической конденсации по реакции гидролиза растворов  $\text{FeCl}_3$ :



Поверхностные молекулы агрегата  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вступают в реакцию с  $\text{HCl}$ :



Молекулы  $\text{FeOCl}$ , подвергаясь диссоциации, образуют ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, мицелла золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеет следующее строение:



Золи различной концентрации (0,08; 0,15; 0,30; 0,45%) готовили по стандартной методике. Для этого к 50 мл кипящей воды по каплям добавляли необходимое количество 2%-го раствора  $\text{FeCl}_3$  при интенсивном перемешивании. Золи подвергали очистке с помощью диализа.

ВЧ поле налагали на исследуемый золь с помощью генератора ГЗ-19А бесконтактным способом с использованием ячейки емкостного типа, изготовленной из фторопласта (объем 20 мл), с аксиально расположенными ВЧ электродами. Напряжение на ВЧ электродах составляло 20-22 В. Частота поля варьировалась в диапазоне 30-200 МГц.

О протекании процессов коагуляции судили по изменению светопропускания облученного золя. Измерения проводили относительно необлученного золя соответствующей концентрации. Длина волны падающего света выбрана по результатам регистрации спектра поглощения необлученного и облученного золей. Было установлено изменение светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , подвергнутого воздействию ВЧ поля ( $f = 80$  МГц), в диапазоне длин волн 500 - 830 нм. Все дальнейшие измерения проводили при длине волны 790 нм на спектрофотометре КФК-2МП. Толщина кювет составляла 50 мм.

Проведенные исследования показали постепенное снижение светопропускания исследуемых золей в ходе их облучения, что говорит (в соответствии с уравнением Релея) о протекании процессов агрегации коллоидных частиц. Приведенные на рисунке 1 кинетические кривые свидетельствуют о том, что величина эффекта зависит от частоты электромагнитного воздействия – в максимальной степени изменяются оптические свойства зо-

ля в ходе облучения полем частотой 80 МГц. В течение 4-х часов светопропускание снижалось на 7-22%. Дальнейшее облучение не приводило к заметному изменению оптических свойств золей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

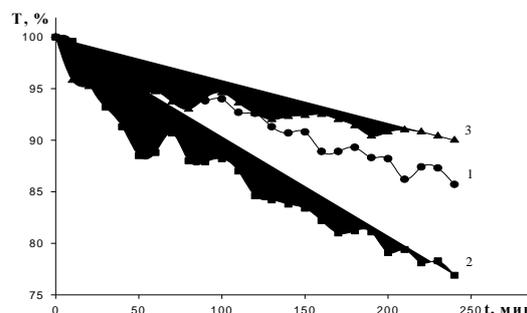


Рисунок 1. Кинетические кривые светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $C = 0,30\%$ ) при воздействии ВЧ поля различной частоты: 50 (1), 80 (2) и 170 МГц (3)

Процессы астабилизации золей в результате электромагнитного воздействия оказались частично или полностью обратимыми – после прекращения облучения наблюдалась релаксация пропускания света либо к исходному значению, либо к новому стационарному значению. Чем сильнее изменялись свойства системы при полевым воздействии, тем менее обратимым становился процесс коагуляции. Он протекал достаточно медленно, его скорость зависела от концентрации золя и времени ВЧ воздействия. Так, светопропускание золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $C = 0,15\%$ ) возрастало на 10% за два часа после прекращения ВЧ воздействия, а к исходному значению возвращалось лишь через сутки. Светопропускание более концентрированного золя ( $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,30\%$ ) в течение часа возрастало лишь на 3-6% и в течение нескольких суток постепенно увеличивалось, не возвращаясь к первоначальному значению (рисунок 2).

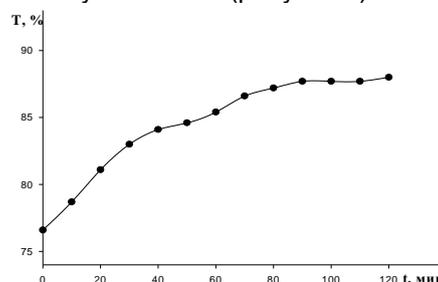


Рисунок 2. Релаксация светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $C = 0,30\%$ ), облученного полем частотой  $f = 135$  МГц

На основании кинетических кривых, полученных в диапазоне частот 30 – 200 МГц, по ко-

## КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

нечным (стационарным) значениям  $T$ , % была построена кривая изменения светопропускания золя ( $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0.30\%$ ) от частоты. Каждую порцию золя облучали полем фиксированной частоты в течение 4-х часов, т.к. наличие длительных релаксационных процессов искажает частотную зависимость светопропускания при наложении всего спектра частот на одну порцию золя. Соответствующая кривая представлена на рисунке 3.

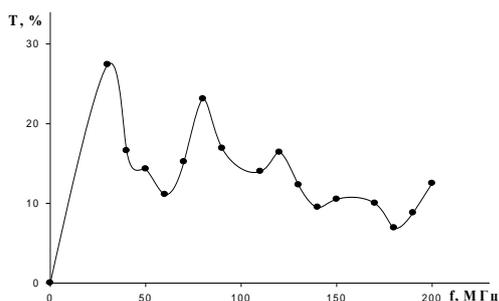


Рисунок 3. Максимальное изменение светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\Delta T$ , %) в результате воздействия ВЧ поля различной частоты (время воздействия – 4 часа,  $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0.30\%$ )

Максимальное уменьшение светопропускания наблюдалось при частотах 30 и 80 МГц – 25 и 23 % соответственно. Максимумы при  $f = 30$  МГц и  $f = 80$  МГц на кривых были резко выражены, а при  $f = 120$  МГц – слабо. При смещении  $f = \pm 1$  МГц от экстремальной частоты эффективность воздействия резко снижалась. Так, например, при  $f = 31$  МГц  $\Delta T_{\text{max}} = 6\%$ , а при  $f = 82$  МГц  $\Delta T_{\text{max}} = 7\%$ . Характер зависимости светопропускания золя от частоты не зависел от концентрации золя, однако, эффективность ВЧ воздействия возрастала с ее увеличением. Так, в золях, полученных из разбавленных растворов  $\text{FeCl}_3$ , при экстремальных частотах величина  $\Delta T$  не превышала 10-15 %, а в самом концентрированном золе величина  $\Delta T$  при частоте 80 МГц составляла 45%. Полученная полиэкстремальная зависимость свидетельствует о том, что изучаемая система избирательно поглощает электромагнитную энергию, а частоты, соответствующие максимальному изменению свойства системы, зависят от ее природы.

В результате проведенных экспериментов было также обнаружено, что если уже облученный золь подвергнуть повторному облучению через 15 – 20 часов, то наблюдается более значительное снижение светопропускания. Наиболее эффективным оказалось трехкратное облучение. На рисунках 4 и 5 представлены кинетические кривые процесса коагуляции золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $C = 0.30\%$ ) в

результате воздействия ВЧ поля частотой  $f = 30$  МГц и  $f = 80$  МГц.

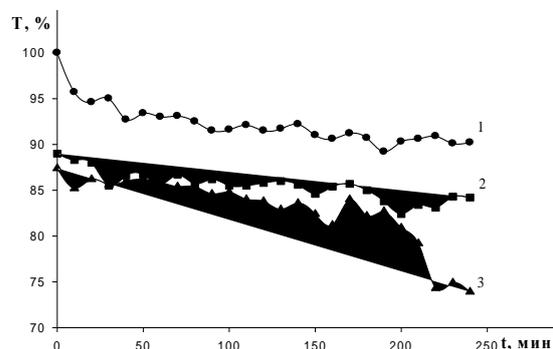


Рисунок 4. Изменение светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при повторном облучении ( $f = 30$  МГц,  $C = 0.30\%$ ). 1 – первое облучение; 2 – второе облучение; 3 – третье облучение

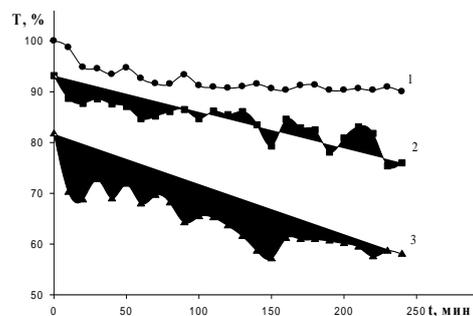


Рисунок 5. Изменение светопропускания золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при повторном облучении ( $f = 80$  МГц,  $C = 0.30\%$ ). 1 – первое облучение; 2 – второе облучение; 3 – третье облучение

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы известно [1], что если электролит приливать к золю маленькими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называют привыканием золя. Можно провести некую аналогию между описанным явлением и наблюдаемыми нами эффектами, т. е. кратное воздействие ВЧ поля эффективнее, чем более длительное однократное. Возможно, ВЧ поле инициирует структурные превращения в золе, о чем говорит тот факт, что, несмотря на значительное снижение светопропускания, при повторном ВЧ воздействии явной коагуляции не наблюдалось, что свидетельствует о возникновении дальнего взаимодействия между частицами золя, т. е. образовании пространственных структур, которые затем продолжают формироваться в нем без участия поля. Повторное воздействие накладывается на золь, уже претерпевший определенную структурную

перестройку, и потому эффективность полевого воздействия возрастает.

Причиной структурирования золя при воздействии электромагнитного поля может быть снижение степени гидратации противоионов в диффузном слое. О возможности дегидратации ионов при воздействии на водно-солевые системы внешними полями различной природы упоминается в ряде литературных источников [8,9]. В результате дегидратации ионов происходит сжатие диффузного слоя противоионов, т.е. противоионы из диффузного слоя переходят в адсорбционный. Заряд частиц уменьшается, и они приобретают склонность к агрегации. Поскольку явной коагуляции не обнаруживается, то в результате ВЧ воздействия слипания частиц не происходит, они лишь сближаются на расстояния, соответствующие второму минимуму на потенциальной кривой. Частицы лишаются подвижности, но не утрачивают своей индивидуальности – между ними сохраняются прослойки среды. Возможно, ВЧ поле способствует определенной ориентации коллоидных частиц в объеме, что облегчает процессы структурирования.

Наблюдаемые изменения свойств золя происходят достаточно медленно – время установления стационарного состояния составляет 4-4.5 часа. Это свидетельствует о том, что система способна накапливать энергию электромагнитного поля. В результате происходит постепенное изменение свойств системы. Золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  поглощает энергию поля избирательно – максимальное поглощение, очевидно, соответствует наибольшему изменению свойств золя. Для исследуемого золя максимальные эффекты наблюдались при частотах 30 и 80 МГц.

Таким образом, проведенные исследования показали еще одну возможность управлять процессами структурообразования в гетерогенных системах. Варьируя частоту, время и кратность электромагнитного воздействия можно направленно изменять те или иные свойства дисперсных систем в широких пределах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – М.: Химия, 1976.
2. Горленко Н.П. // Вестник ТГАСУ. – № 1. – 2002. – С. 12.
3. Горленко Н.П. и др. // Вестник ТГАСУ. – № 1. – 2001. – С. 5.
4. Баран Б.А. // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73. – № 11. – С. 2089.
5. M. Trau, S. Sankaran, D.A. Saville, I.A. Aksay // Nature (Gr. Brit.). – 1995. – Т. 374. – С. 437 – 439.
6. В.С. Комаров, Н.С. Репина, С.Л. Дулько // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. – 1995. – № 3. – С. 18 – 22, 122.
7. В.С. Комаров, Н.С. Репина, Е.В. Карпинчик // Журн. прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – № 5. – С. 854 – 856.
8. Мартынова О.И. // Журн. прикладной химии. – 1968. – Т. 41. – № 12. – С. 2782 – 2784.
9. Зеленков В.Е. Изменение физико-химических свойств природной воды и раствора бикарбоната кальция при электромагнитном воздействии / В.К. Кульсартов, В.И. Классен, А.А. Мусина // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркасского политехнического института, 1975. – С. 62 – 67.

## СИНТЕЗ $N^{\alpha}$ -АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ D,L-ЛИЗИНА

А.В. Григоренко, Р.Ю. Митрофанов, В.П. Севодин

*Синтезированы некоторые  $N^{\alpha}$ -ацильные производные D,L-лизина. Разработан способ алкилирования натриевой соли *p*-толуолсульфамида этиловыми эфирами  $\alpha$ -бром  $N^{\omega}$ -аминоалкановых кислот.*

*Ключевые слова: D,L-лизина,  $N^{\omega}$ -аминоалкановые кислоты.*

Известно, что ацильные производные  $\alpha,\omega$ -диаминокислот таких как лизин, аргинин, орнитин широко используются при изучении свойств и строения активных центров некоторых гидролитических ферментов. Так этиловый эфир  $N^{\alpha}$ -бензоил-L-аргинина использован [1] для изучения реакции гидролиза, катализируемой трипсином из поджелудочной железы свиньи, в водном буферном растворе

и в системе обращенных мицелл аэрозоля бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия в октане.

Достаточно подробно исследован гидролиз Me, Et, Pr эфиров  $N^{\alpha}$ -арилсульфамидов аргинина при этом для гидролиза использовались тромбин и трипсин [2-6].

В виду потенциальной доступности  $N^{\epsilon}$ -фталоил-D,L-лизина (1) представляет инте-