

4. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей чем модель ВдВ. Управляющий параметр / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб.трудов межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 226-229.
5. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии – 2009 – Т. 1 – С. 43-59.
6. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели взаимодействующих центров. Общий случай. Нелинейность параметров / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 303-306.

УДК 541.18.048

## НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

Р.В.Родионова, В.А.Балашов

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Тульская обл., 301665, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8,  
balashov@newmsk.tula.net*

Синтезированы нанодисперсные системы с химической локализацией стабилизатора на поверхности частиц на основе винильных мономеров и непредельных ПАВ. Изучена устойчивость нанодисперсных систем. Исследована кинетика коагуляции нанодисперсных систем электролитами. Установлено, что коагуляция систем с локализованным на поверхности частиц стабилизатором происходит под влиянием повышенной температуры и сравнительно высоких концентраций электролита.

При формировании наноразмерных модифицирующих слоев непредельных соединений часто используют в качестве матрицы полимерную цепь, к которой пришивают алкилэтоксималеиновые фрагменты. Такие полимеры, чаще всего, получают методом эмульсионной полимеризации. Эмульсионная полимеризация продолжает привлекать внимание ученых и производителей в связи с тем, что возможности этого интересного, удобного и экономически выгодного метода далеко не исчерпаны. Получила широкое практическое развитие сополимеризация с функциональнозамещенными мономерами, ассортимент которых с каждым годом возрастает. Экологические проблемы производства нанодисперсных систем связаны в значительной мере с выбросом сточных вод, содержащих большое количество органических соединений, прежде всего ПАВ-эмульгаторов. По данным Воронежского филиала НИИСК, удельное количество сточных вод составляет  $\sim 6 \text{ м}^3/\text{т}$  латекса с общим содержанием органических соединений в них (в пересчете на ХПК) до  $3 \text{ г}/\text{дм}^3$  [1,2]. Один из перспективных путей по созданию экологически чистых производств – использование ненасыщенных ПАВ, играющих роль одновременно

эмульгатора и сомономера [3]. Сополимеризация виниловых мономеров с неионогенными поверхностно-активными мономерами (ПАМ) позволяет повысить скорость полимеризации и стабильность как реакционной системы, так и конечного продукта, снизить пенообразующую способность, и что важно с экологической точки зрения – получать латексы с очень низким содержанием эмульгаторов в водной фазе. Использование ПАМ соответствующего строения при сополимеризации с разными мономерами позволяет получать нанодисперсные системы, водная фаза которых не содержит ПАВ, что дает возможность создавать экологически чистые технологии синтеза латексов и полимеров.

Эта работа посвящена исследованию синтеза нанодисперсных систем на основе винильных мономеров и алкилэтоксималеинатов. Используемые, в работе непредельные ПАМ – алкилэтоксималеинаты были получены в лабораторных условиях. Синтез непредельных ПАМ проводили по методике, описанной ранее [4]. Физико-химические и коллоидно-химические свойства ПАМ представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические и коллоидно-химические свойства алкилэтоксималеинатов

Соединение	$K.ч.,$ $мг KOH / г$	$t_{пл}, K$	$C_k \cdot 10^4,$ $кмоль / м^3$	$G \cdot 10^{-2},$ $Дж \cdot м / кмоль$	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10},$ $кмоль / м^2$	$S_0 \cdot 10^{10},$ $м^2$
$R_8Mn_{13}OH$	0,37	-	2,94	11,4	0,79	134
$R_{10}Mn_{13}OH$	0,43	-	1,85	18,5	0,91	149
$R_{12}Mn_{13}OH$	0,49	329	0,98	26,2	1,08	167

Обозначения: R – алкильный радикал, M – остаток малеинового ангидрида, n – число этоксигрупп, K.ч. – кислотное число,  $t_{пл}$  – температура плавления,  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция;  $C_k$  – ККМ, G – поверхностная активность,  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности раствор – воздух.

Синтез нанодисперсных систем проводили по методике, описанной в нашей работе [4]. Процесс синтеза нанодисперсных систем включает стадию передачи цепи от инициатора к мономеру, для чего активный радикал должен преодолеть стабилизирующий адсорбционно-сольватный слой на поверхности наночастиц, поэтому свойства адсорбционно-сольватных слоев эмульгатора оказывают самое непосредственное влияние на скорость процесса. Было установлено, что с ростом количества вводимого ПАМ происходит уменьшение скорости сополимеризации. Вероятно, это объясняется затруднением стадии передачи цепи в ультрамикроскопических каплях от первичных или олигомерных активных радикалов на мономер в результате стерического эффекта высшего алкильного и этоксирадикалов в несимметричном малеинате.

Исследование влияния длины углеводородного радикала ПАМ на процесс сополимеризации с винилацетатом показало, что рост алкильного радикала в малеинате способствует уменьшению скорости реакции. Это можно объяснить также проявлением стерического препятствия высшего углеводородного радикала алкилэтоксималеината натрия при вступлении сомономера в полимерную цепь.

Спектрофотометрический анализ нанодисперсных систем показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация, т.к. размер частиц ( $R$ ) не превышает 120 нм. Исследование свойств показало, что с ростом количества вводимого ПАМ происходит увеличение вязкости и сухого остатка.

Исследование устойчивости нанодисперсных систем проводили по двум направлениям: изучение самопроизвольной коагуляции, т. е. возникновения агрегатов частиц при хранении, и изучение коагулирующего действия электролита на синтезированные нанодисперсные системы. Определение дисперсности частиц осуществляли оптическим методом Геллера. Результаты опытов приведены в Таблице 2. Из анализа этих данных следует, что средний радиус дисперсных частиц для всех синтезированных образцов остается неизменным в изученном интервале времени. Это свидетельствует об отсутствии самопроизвольной агрегации частиц при комнатной температуре. Исследование кинетики коагуляции нанодисперсных систем электролитами проводили для систем с различным соотношением мономеров, с различным строением полярной части ПАМ и с примерно одинаковой частичной концентрацией (см. Таблицу 2).

Кинетические кривые, характеризующие коагуляцию нанодисперсных систем на основе винильных мономеров (стирол и винилацетат) и ПАМ, имеют много общего с теми, которые приводились в [5,6] для латексов, стабилизированных ионогенными и неионогенными эмульгаторами. Полная кинетическая кривая характеризуется наличием периода предварительной агрегации, в течение которого происходит рост оптической плотности, индукционного периода, когда не наблюдается никаких изменений в системе, предварительного периода коагуляции, автокаталитического периода коагуляции, когда скорость процесса возрастает во времени и зависит от концентрации добавленного электролита, и конечного периода коагуляции, характеризующегося снижением скорости во времени. Из кинетических кривых определяли время индукционного периода, которое оказалось зависящим от концентрации добавленного электролита, степени защищенности поверхности полярными группами и количества эфирных атомов кислорода в гидрофильной цепочке ПАМ.

Таблица 2. Некоторые характеристики нанодисперсных систем

Состав нанодисперсной системы	$m_1/m_2$	P, %	с.о., %	$\tau$ , сут.	r, нм	$S_{уд} \cdot 10^{-4}$ , $M^2 / кг$	$\alpha$	$C_э$ , кмоль / $M^3$	$\tau_0$ , мин.
$R_8Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,4	32,6	0	114	2,57	0,75	0,7	20
				60	114				30
									45
$R_{10}Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,2	32,2	0	115	2,64	0,91	0,7	30
				60	115				45
									60
$R_{12}Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,5	33,1	0	119	2,78	1,00	0,7	25
				60	120				35
									55
$R_8Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,3	49,7	0	114	2,76	-	0,7	25
				60	113				40
									50
$R_{10}Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,6	49,8	0	107	2,87	-	0,7	30
				60	105				40
									60
$R_{12}Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,5	49,5	0	109	3,06	-	0,7	20
				60	112				35
									50

Обозначения: СТ – стирол; ВА – винилацетат;  $m_1/m_2$  – мольное соотношение компонентов; P – степень конверсии; r – средний радиус частиц;  $\tau$  – время от конца синтеза до момента определения размера частиц; с.о. – сухой остаток;  $S_{уд}$  – удельная поверхность;  $\alpha$  – степень защищенности поверхности частиц гидрофильными группами;  $C_э$  – концентрация электролита  $Na_2SO_4$ ;  $\tau_0$  – время индукционного периода.

Установлено, что винилацетат-малеинатные нанодисперсные системы менее устойчивы, чем стирол-малеинатные. Влияние электролита, как и следовало, ожидать из предположения о природе потенциального барьера, тем сильнее, чем меньше степень защищенности поверхности частиц полярными группами. Уменьшение количества стабилизирующего ПАМ приводит к усилению зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита. Было установлено, что коагуляция систем с локализованным на поверхности частиц стабилизатором происходит под влиянием повышенной температуры и сравнительно высоких концентраций электролита. Эффективность локализованного стабилизатора оказывается выше, чем у адсорбированного ПАМ с эквивалентным количеством атомов кислорода.

## Библиографический список

1. *Вережников, В.Н.* Катионный латекс на основе поверхностно-активного мономера – эмульгатора / В.Н. Вережников и др. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – С. 12-17.
2. *Родионова, Р.В.* Исследование эмульсионной полимеризации стирола с сополимеризующимся эмульгатором / Р.В. Родионова и др.// Коллоидный журнал. – 1975. – Т. 37. – № 12. – С. 1202-1204.
3. *Малюкова, Е.Б.* Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Малюкова Елизавета Борисовна. – М., 2002. – 48 с.
4. *Балашов, В.А.* Синтез полистирола с сополимеризующимся эмульгатором / В.А. Балашов, Р.В. Родионова, В.А. Волков // сб. мат. конф. «ФАГРАН-2002». – Воронеж: ВГУ, 2002. – С.385-387.
5. *Дерягин, Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. –М.: Наука, 1986. –203 с.
6. *Нейман Р. Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: ВГУ, 1980. – 235с.

УДК 532.6:546.22

### О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОЧАСТИЦАМ

В.М.Самсонов, Д.Э.Деменков

*Тверской государственный университет,  
170002, Тверь, Садовый пер., 35, samsonoff@inbox.ru*

Проанализирована возможность применения теории флуктуаций для определения границ применимости термодинамики к наносистемам и прогнозирования стабильности наночастиц. Подход основывается на рассмотрении характерного размера критического зародыша, при котором средняя квадратичная флуктуация температуры равна переохлаждению.

Развитие нанотехнологии стимулировало исследования структуры и свойств наночастиц, а также их стабильности (устойчивости). Традиционно устойчивость макроскопических систем исследуется на основе методов и подходов термодинамики. Однако правомерность использования с этой целью понятий термодинамики, в том числе базового понятия термодинамики – температуры, в настоящее время подвергается сомнениям. В частности, нам приходилось также сталкиваться с высказываниями о том, что представления об особой температуре наночастиц развивает А.Д.Суханов. Однако в данном случае речь, по видимому, идет об отрицании гораздо более общего характера: в своем «Ответе рецензенту» [1] А.Д.Суханов пишет о том, что температура и энергия принципиально разные, не связанные непосредственно характеристики. Обоснованием служит то обстоятельство, что энергия –