

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

---



**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

---

Кафедра коллоидной химии

В.Н.Наумов, В.А.Малов, О.Н.Еронько, Е.Е.Бибик

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И  
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие для студентов заочной формы обучения

**Санкт-Петербург**

**2007**

УДК 541

Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебное пособие для студентов заочного отделения / В.Н.Наумов, В.А.Малов, О.Н.Еронько, Е.Е.Бибик / под общ. ред. д.х.н., проф. В.Н.Наумова. – СПб: СПбГТИ (ТУ). 2007. – 146 с.

Учебное пособие предназначено для студентов 3 курса заочного отделения СПбГТИ (ТУ). На основе изложения важнейших вопросов дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы» даны рекомендации для работы над основными темами данной дисциплины, приведены примеры решения расчётных задач, а также варианты и задания контрольных работ.

Ил. 40, табл.2 , библиогр. 16 назв.

Рецензент: Пучков Лев Валерианович, доктор химических наук, профессор

Утверждено на заседании Учёного совета химического отделения СПбГТИ (ТУ) 5 июня 2007 г. (протокол № 6)

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К РАБОТЕ НАД РАЗДЕЛАМИ .....	5
1 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	7
1.1 Предмет дисциплины.....	7
1.2 Поверхностный слой.....	8
1.3 Поверхностное натяжение .....	8
1.4 Равновесные свойства фаз, разделённых искривлённой границей раздела.....	10
1.5 Адсорбция на границе раздела раствора с газовой фазой.....	11
1.6 Растекание жидкостей и смачивание твёрдых тел.....	18
1.8 Адсорбция из растворов неэлектролитов на поверхности твёрдых тел.....	22
1.9 Адсорбция из растворов электролитов. Образование и строение двойного электрического слоя .....	25
1.10 Примеры решения задач.....	28
1.11 Контрольная работа №1.....	34
2 ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	39
2.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.....	39
2.2 Оптические свойства дисперсных систем .....	46
2.3 Электрокинетические явления.....	51
2.4 Агрегативная устойчивость дисперсных систем .....	55
2.5 Реологические свойства дисперсных систем .....	61
2.6 Получение и очистка дисперсных систем.....	71
2.7 Эмульсии .....	74
2.8 Пены.....	80
2.9 Аэрозоли .....	83
2.10 Суспензии.....	85
2.11 Примеры решения задач.....	87
2.12 Контрольная работа №2.....	92
3 РАСТВОРЫ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ).....	96
3.1 Поверхностно-активные вещества .....	96
3.2. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).....	100
3.3 Мицеллярные системы. Критическая концентрация мицеллообразования.....	103
3.4 Физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов.....	117
3.5 Контрольная работа №3.....	137
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ.....	140
ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	141
ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ .....	142
ЛИТЕРАТУРА .....	145

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» принадлежит к циклу общенаучных предметов, создающих теоретическую базу для специальных технологических курсов. Три важных раздела науки: поверхностные явления, физическая химия дисперсных систем и основы физической химии растворов высокомолекулярных соединений изучаются студентами только в данной дисциплине.

Задачей изучения дисциплины является получение обучающимся знаний важнейших закономерностей, присущими всем реальным телам и системам в природе и технике, с которыми приходится иметь дело во всех технологических процессах и в любой специальности химической технологии.

Целью изучения дисциплины является получение обучающимся знаний основных физико-химических характеристик и закономерностей, свойственных гетерогенным дисперсным системам: весьма развитая поверхность раздела между фазами, электрические свойства межфазной поверхности, стабилизация и коагуляция дисперсных систем, их принципиальная термодинамическая неравновесность, влияние дисперсности и поверхностных явлений на физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства веществ и материалов.

Обучающийся должен усвоить методы, позволяющие количественно охарактеризовать дисперсные системы по комплексу их важнейших физико-химических свойств: удельная поверхность, дисперсный состав, электрические свойства поверхности, поверхностное натяжение, энергия взаимодействия частиц, вязкость и т.д.; должен получить знания в области создания и управления поведением таких используемых во всех химических специальностях систем, как суспензии, эмульсии, пены, коллоидные системы с твердой дисперсионной средой (пористые тела, адсорбенты, мембраны и т.д.).

Перечень дисциплин, необходимых для изучения данной дисциплины: физика, математика, общая и неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, химические и физико-химические методы анализа.

Работа студента заочной формы обучения над дисциплиной «Поверхностные явления и дисперсные системы» включает самостоятельное изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольных заданий и лабораторного практикума, а также посещения лекций во время экзаменационной сессии, сдачи зачета и экзамена.

Настоящее учебное пособие содержит 3 основных раздела, соответствующих программе по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» для студентов 3-го курса. В учебном пособии приводится содержание тем по программе и последовательность их расположения, в соответствии с которыми следует изучать дисциплину.

В процессе изучения данной дисциплины студенты выполняют 3 контрольные работы, каждая из которых является формой методической помощи студентам при изучении предмета. К выполнению контрольной работы можно приступать только после изучения определенного раздела курса.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, писать четко и ясно, номера и условия задач переписывать в том порядке, в котором они указаны в задании. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа содержит кроме расчётных задач вопросы теоретического характера. На вопросы теоретического характера следует дать краткий, содержательный ответ в письменном виде. Работа оформляется в рукописном или печатном виде по выбору студента.

Если работа не зачтена, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Каждый студент выполняет варианты контрольных работ, обозначенных начальной буквой фамилии студента. Варианты контрольных работ приведены в приложении. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.

Наряду с контрольными работами студенты должны выполнить лабораторный практикум, посетить лекции и практические занятия в период лабораторно-экзаменационной сессии. Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачет.

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К РАБОТЕ НАД РАЗДЕЛАМИ**

Основными критериями усвоения разделов является умение студента решать расчётные задачи и отвечать правильно и по существу на поставленные теоретические вопросы. Ответы на теоретические вопросы, представляемые в письменном виде, имеют целью помочь студенту глубже усвоить изучаемый предмет. Конкретные цифровые значения различных характеристик и параметров, полученные при решении расчётных задач, дают возможность количественно и реально оценить порядок рассматриваемых величин и глубже понять сущность изучаемых явлений.

Основное содержание дисциплины, отвечающее учебной программе, кратко изложено в данном учебном пособии. Приведены примеры решения расчётных задач. При ответе на теоретические вопросы, содержащиеся в контрольной работе, рекомендуется руководствоваться приведенными в учебном пособии материалами, привлекая указанную основную и дополнительную литературу.

При изучении поверхностных явлений особое внимание следует обратить на понятие – коллоидное состояние вещества. Природа и сущность поверхностных явлений являются ключевыми вопросами этого раздела и определяются составом и структурой межфазной области, называемой поверхностным слоем. Его количественное описание удалось осуществить в

теории Гиббса, основанной на ряде абстрактных понятий (поверхностный избыток), изучение которых нередко вызывает трудности.

Отметим, что важнейшей характеристикой поверхностного слоя является поверхностное натяжение, которое определяет характер протекания многих технологических процессов. Управление этими процессами часто осуществляется путём применения поверхностно-активных веществ. Изучению строения и свойств этих веществ следует уделить внимание.

Рассматривая свойства дисперсных систем, содержащих растворы электролитов, следует обратить внимание на строение двойного электрического слоя, теория которого лежит в основе понимания электрокинетических, электрокапиллярных явлений и агрегативной устойчивости дисперсных систем.

В разделе, посвящённом природе растворов высокомолекулярных соединений, особое внимание следует обратить на сходство и различие этих систем с коллоидными растворами.

На кафедре коллоидной химии имеется возможность использовать информационные технологии для изучения дисциплины. Имеются два типа электронных учебных материалов:

I. Электронные пособия к лабораторным работам. Это программные средства, установленные на компьютерах, обслуживающих лабораторные работы:

1) Фирменное периферийное устройство и программа для фиксации и обработки результатов работы «Седиментационный анализ».

2) Фирменное периферийное устройство и программа для фиксации и обработки результатов работы «Микроскопическая гранулометрия».

3) Комплекс программных продуктов того же назначения, но использующий стандартные общедоступные программные средства: Imaging, Paint, MatLab, Excel и веб-камеру любого типа.

II. Учебные и методические интерактивные программные средства для самостоятельных занятий (домашних работ) студентов размещены в интернете на домашней странице кафедры по адресу:

<http://alt.lti-gti.ru/cch>

Ссылки на эту страницу имеются на сайте СПбГТИ (ТУ) [www.gti.spb.ru/study.php](http://www.gti.spb.ru/study.php)

# 1 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

## 1.1 Предмет дисциплины

В коллоидной химии изучаются свойства гетерогенных, чаще всего двухфазных систем, одна из фаз которых раздроблена и распределена в другой. Гетерогенные системы такого типа называются *дисперсными системами*. Раздробленная фаза дисперсных систем называется *дисперсной фазой*, а та, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*. Частицы дисперсной фазы могут иметь размеры от  $10^{-9}$  м до  $10^{-5}$  м и более.

Дисперсная фаза и дисперсионная среда могут находиться в любом агрегатном состоянии: твёрдом, жидком и газообразном. Системы с газообразной дисперсионной средой называются *аэрозолями*. Две несмешиваемые друг с другом жидкости образуют дисперсные системы, называемые *эмульсиями*. Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой называются *коллоидными растворами* при размере частиц не более  $10^{-7}$  м. Системы с более крупными частицами называются *суспензиями*. Пузырьки газа в жидкости образуют дисперсную систему, называемую *газовой эмульсией* при небольшой объёмной доле газовой фазы. При высокой концентрации газа эту систему называют *пенной*.

В коллоидной химии изучаются также свойства *капиллярно-пористых* твердых тел.

Особое место в коллоидной химии занимают *высокомолекулярные соединения* (ВМС) и их растворы. Диспергирование этих веществ происходит самопроизвольно до отдельных молекул. Образующийся при этом раствор является истинным раствором, но обладает рядом общих с коллоидными растворами свойств. Одной из причин этой общности свойств является близость размеров макромолекул ВМС и коллоидных частиц.

Дисперсные системы широко распространены в природе. Известно, что межзвёздная материя состоит из газов и пыли. Пылинки, содержащиеся в космическом пространстве, имеют коллоидные размеры ( $< 3 \cdot 10^{-7}$  м). Воздушный бассейн нашей планеты представляет собой дисперсную систему с газообразной средой и жидкой или твёрдой дисперсной фазой. Грозовые разряды и другие метеорологические явления связаны с коллоидными процессами. Концентрированной, многокомпонентной дисперсной системой является почва. Происходящие в ней процессы, ответственные за урожайность, имеют коллоидно-химическую природу. Природная, сырая нефть представляет собой эмульсию – дисперсию капелек воды и твёрдых частиц в многокомпонентной органической жидкости.

Практически нет ни одной отрасли промышленности, которая не имела бы дела с дисперсными системами. Велика роль коллоидной химии в металлургии, в металлообрабатывающей промышленности, в керамическом производстве, в производстве вяжущих материалов, лаков и красок, лекарственных препаратов, в пищевой промышленности и во многих других отраслях промышленности.

## 1.2 Поверхностный слой

На границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой расположен слой вещества, свойства которого отличаются от свойств, как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Этот слой называется *поверхностным слоем*. Особенности строения поверхностного слоя легче всего понять на примере простейшей гетерогенной системы, состоящей из неполярной жидкости и её насыщенного пара. Молекулы поверхностного слоя по-разному взаимодействуют с молекулами каждой фазы. Поэтому равнодействующая сил, действующих на молекулы поверхностного слоя  $R$ , не равна нулю, направлена в объём жидкости и создаёт *внутреннее давление*. Часть молекул поверхностного слоя под действием силы  $R$  втягивается в объём жидкости. Поэтому в равновесном поверхностном слое средние расстояния между молекулами в двух взаимно перпендикулярных (по отношению к поверхности) направлениях будут различны. В тангенциальном направлении расстояния между молекулами будут больше расстояний, характерных объёму жидкости, а в перпендикулярном к поверхности направлении эти расстояния будут меньше расстояний между молекулами в объёме. Эта особенность структуры поверхностного слоя является причиной того, что поверхностный слой *анизотропен*, т.е. обладает различными свойствами в разных направлениях.

Толщина поверхностного слоя зависит от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды и может быть соизмеримой с размерами молекул или превышать их размеры в десятки, сотни раз. Доля поверхностного слоя в общем объёме вещества тем больше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Поэтому вещество в высокодисперсном (коллоидном) состоянии (размер частиц  $r < 10^{-7}$  м) обладает иными свойствами, чем макроскопические образцы этого вещества. Степень раздробленности дисперсной фазы оценивается размером частиц и величиной *удельной поверхности*  $S_{уд}$  - отношением поверхности раздела фаз  $S$  к объёму  $V$  или массе  $m$  дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{S}{V}, \text{ м}^{-1} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S}{m}, \text{ м}^2/\text{кг}. \quad (1.2.1)$$

Удельная поверхность высокодисперсных систем имеет величину до  $10^6$  м<sup>2</sup>/кг. В таких системах даже при мономолекулярной толщине поверхностного слоя на него приходится почти треть объёма частиц.

Явления, происходящие на межфазной границе раздела, а так же вызванные её кривизной, называются *поверхностными явлениями*. Среди них важное место занимает *адсорбция*. Адсорбцией называется процесс перераспределения компонентов гетерогенной системы между фазами и поверхностным слоем. Адсорбция может происходить на различных границах раздела: на границе жидкости и газа, двух ограниченно смешиваемых жидкостей, жидкости и твёрдого тела, твёрдого тела и газа.

## 1.3 Поверхностное натяжение

При экспериментальном и теоретическом изучении адсорбции и других поверхностных явлений используется понятие о *поверхностном натяжении*  $\sigma$ . Поверхностным натяжением называется сила, действующая на единицу

длины контура, ограничивающего поверхность, перпендикулярно контуру и по касательной к поверхности. Под действием этой силы площадь поверхности стремится сократиться до минимально возможной величины. Кроме силовой используется и энергетическая трактовка поверхностного натяжения. В этом случае под  $\sigma$  понимают работу, которую требуется совершить при изотермическом и обратимом (квазиравновесном) изменении площади межфазной поверхности на  $1 \text{ м}^2$ .

Механическое воздействие на поверхностный слой, обладающий анизотропными свойствами, характеризуют не скалярной величиной давления, а тензорной. В плоском поверхностном слое различают нормальную  $P_N$  и тангенциальную  $P_T$  составляющие давления. Работа образования поверхностного слоя площадью, равной  $1 \text{ м}^2$ , определяется соотношением следующего вида:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dz, \quad (1.3.1)$$

где  $z$ - координата, перпендикулярная поверхности раздела.

Оба определения поверхностного натяжения эквивалентны, в чём можно убедиться, например, анализируя размерности поверхностного натяжения при силовом и энергетическом определении. Как сила поверхностное натяжение имеет размерность «Н/м». Умножая числитель и знаменатель этой дроби на метр, получаем «Дж/м<sup>2</sup>» - размерность, характерную энергетическому определению  $\sigma$ .

Поверхностное натяжение жидкостей обусловлено взаимодействием молекул поверхностного слоя. Межмолекулярное (ван-дер-ваальсово) взаимодействие складывается из трёх составляющих: *ориентационной, индукционной и дисперсионной*. Ориентационным называется взаимодействие молекул полярных веществ. Молекулы полярных веществ содержат сильно электроотрицательные атомы (F, O, N, Cl, S), которые нарушают симметричное распределение положительных и отрицательных зарядов в молекуле. Поэтому такая молекула представляет собой систему двух противоположных по знаку и одинаковых по величине зарядов, удалённых на некоторое расстояние друг от друга, и называемую электрическим диполем. Ориентационное взаимодействие представляет собой электростатическое взаимодействие зарядов дипольных молекул. Взаимодействие неполярных молекул, называемое дисперсионным, объясняется взаимодействием, так называемых, мгновенных диполей, возникающих в молекулах в результате флуктуаций (отклонения от среднего значения) электронной плотности атомов. Третьей составляющей межмолекулярных сил, называемой поляризационной (иногда – индукционной), объясняется взаимодействие неполярной молекулы и полярной. Постоянный диполь полярной молекулы своим электрическим полем поляризует (нарушает симметричное распределение зарядов) неполярную молекулу. В результате поляризации молекула приобретает дипольный момент. Взаимодействие постоянного диполя и наведенного и называют поляризационным.

Взаимодействие дипольных молекул полярных жидкостей осуществляется за счёт всех трёх составляющих ван-дер-ваальсовых сил, а неполярных - только за счёт дисперсионных сил. Поэтому поверхностное натяжение полярных жидкостей, как правило, больше чем неполярных.

Вода имеет аномально большое поверхностное натяжение, не пропорциональное ее сравнительно небольшому дипольному моменту и небольшой полярности. Эта аномалия воды обусловлена большим влиянием специфического вида межмолекулярных сил, называемых водородной связью. Водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом другой молекулы. Энергия водородной связи между молекулами воды близка к энергии всех трёх составляющих ван-дер-ваальсовых сил вместе взятых.

Поверхностное натяжение жидкостей может быть измерено прямыми экспериментальными методами. Ряд методов определения поверхностного натяжения основан на явлениях, связанных с кривизной межфазной границы раздела жидкости и газа.

#### 1.4 Равновесные свойства фаз, разделённых искривлённой границей раздела

Если две фазы гетерогенной системы разделены искривлённой границей раздела, то давления в этих фазах различны, несмотря на то, что в тех же фазах, разделённых плоской границей, давления одинаковы. Разность давлений в фазах, разделённых искривлённой границей раздела, называется *капиллярным давлением*. Капиллярное давление обусловлено действием силы поверхностного натяжения. Для выпуклой поверхности жидкости эта сила, действующая по касательной к поверхности, имеет нормальную составляющую  $\sigma_N$ , направленную в объём жидкости, которая и создаёт избыточное - капиллярное давление в жидкой фазе (рис.1.4.1).

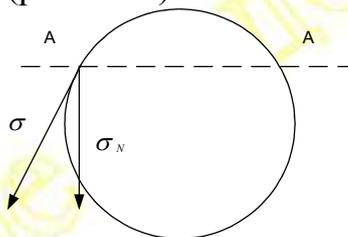


Рис.1.4.1. Разложение силы поверхностного натяжения, действующей в сечении А-А капли жидкости.

Величину капиллярного давления для сферической поверхности можно рассчитать по формуле Лапласа:

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (1.4.1)$$

В этой формуле (+) относится к выпуклой поверхности, а (-) – к вогнутой. Для вогнутой поверхности жидкости центр кривизны расположен в газовой

фазе, в которую и направлена нормальная составляющая силы поверхностного натяжения. Поэтому капиллярное давление для вогнутой поверхности считается отрицательным. Если давления в газовых фазах над плоской и искривлённой поверхностью жидкости одинаковы (например, равны атмосферному), то капиллярное давление равно разности давлений в жидкости под искривлённой границей раздела  $P_r$  и плоской  $P$ :

$$\Delta P = P_r - P. \quad (1.4.2)$$

Под действием капиллярного давления происходит движение жидкостей в тонких капиллярах и пористых телах. Если жидкость при контакте со стенками капилляра образует вогнутую поверхность, то она поднимается в капилляре на высоту  $h$ , при которой гидростатическое давление, равное  $h\rho g$  ( $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение силы тяжести), уравнивает капиллярное давление.

Над жидкостью с искривлённой поверхностью равновесное давление пара  $P_r$  отличается от давления насыщенного пара над плоской поверхностью  $P_s$ . Различие этих давлений определяется для сферической поверхности по формуле Томсона:

$$P_r = P_s \cdot \exp\left(\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (1.4.3)$$

где  $V_m$  – молярный объём жидкости,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

Как и в формуле (1.4.1), знаки ( $\pm$ ) относятся к выпуклой и вогнутой поверхностям. Над вогнутой поверхностью  $P_r < P_s$ , а над выпуклой  $P_r > P_s$ . Как следует из формулы (1.4.3), давление насыщенного пара зависит от радиуса кривизны поверхности. Поэтому в полидисперсных системах с дисперсной фазой в виде капелек жидкости и газообразной дисперсионной средой происходит испарение мелких капелек жидкости и увеличение размера крупных при любом давлении паровой фазы. Это явление называют *изотермической перегонкой*. Аналогичное явление, называемое *перекристаллизацией*, происходит в полидисперсных суспензиях. В суспензиях самопроизвольно происходит укрупнение частиц за счёт растворения мелких частиц.

Давление насыщенного пара зависит не только от радиуса кривизны, но и от геометрической формы поверхности. Для цилиндрической поверхности давление насыщенного пара рассчитывается по следующей формуле:

$$P_r = P_s \cdot \exp\left(\pm \frac{\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (1.4.4)$$

### 1.5 Адсорбция на границе раздела раствора с газовой фазой

Изучение адсорбции из растворов на границе раздела жидкость-газ основано на теории поверхностных явлений Гиббса, в которой состав и экстенсивные (зависящие от количества молекул в системе) термодинамические функции поверхностного слоя оцениваются соответствующими *избыточными* величинами. Мерой состава поверхностного слоя служит поверхностный избыток  $N^S$ , представляющий собой разность количества молей вещества в реальной и идеализированной системах:

$$N^S = N_{\text{реал}} - N_{\text{ид}} \quad (1.5.1)$$

Реальной называется изучаемая гетерогенная система, состоящая из двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , разделённых поверхностным слоем  $S$  (рис.1.5.1). В идеализированной системе те же фазы разделены плоскостью, называемой *разделяющей поверхностью* (РП).

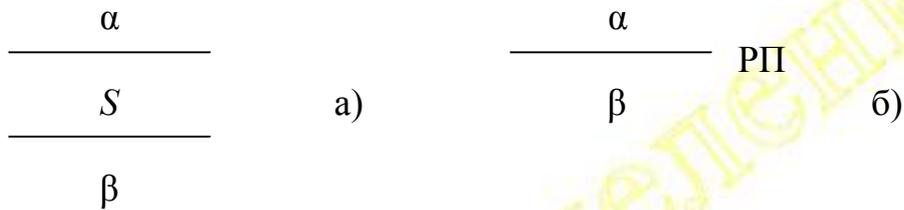


Рис.1.5.1. Иллюстрация реальной (а) и идеализированной (б) систем.

В поверхностном слое реальной системы концентрация компонентов изменяется по некоторому закону. На рисунке 1.5.2 для простоты показана

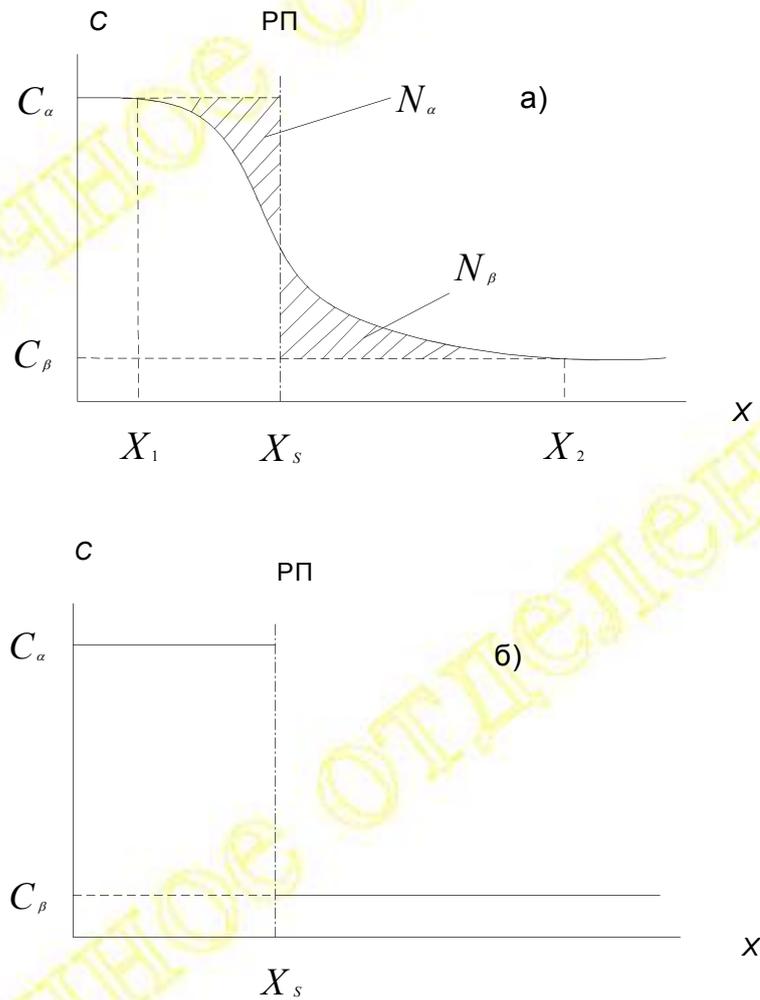


Рис.1.5.2. Изменение концентрации компонента при переходе из одной фазы в другую в реальной (а) и идеализированной (б) однокомпонентных системах.

зависимость концентрации вещества от координаты в однокомпонентной гетерогенной системе, состоящей из жидкости и её насыщенного пара. В идеализированной системе концентрация постоянна в пределах каждой фазы и изменяется на разделяющей поверхности скачком.

Поверхностный избыток  $N^S$  равен алгебраической сумме площадей  $N_\alpha^S$  и  $N_\beta^S$ , показанных на рис.1.5.2. штриховкой. При смещении разделяющей по-

верхности в пределах поверхностного слоя поверхностный избыток  $N^S$  изменяется как по модулю, так и по знаку; при  $X_S = X_1$   $N^S > 0$ , а при  $X_S = X_2$   $N^S < 0$ . Разделяющая поверхность, для которой  $N^S = 0$  называется *эквимолекулярной*.

Аналогично  $N^S$  в теории Гиббса определяются различные экстенсивные термодинамические функции поверхностного слоя. Внутренняя энергия поверхностного слоя  $U^S$ , например, определяется выражением следующего вида:

$$U^S = U_p - U_{ud} \quad (1.5.2)$$

В теории Гиббса показано, что уравнение, объединяющее 1 и 2 начала термодинамики, для поверхностного слоя многокомпонентной системы может быть записано следующим образом:

$$dU^S = TdS^S + \sigma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^S \quad (1.5.3)$$

где  $S^S$  – энтропия поверхностного слоя,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $A$  – площадь межфазной поверхности,  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента, равный  $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln C_i$ .

Из уравнения (1.5.3) при  $T = \text{const}$  получается уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

$$\sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (1.5.4)$$

где  $\Gamma_i = N_i^S / A$  – удельная адсорбция  $i$ -го компонента.

Адсорбция на границе раздела жидкость-газ представляет собой процесс перераспределения компонентов раствора между объёмом и поверхностным слоем. Для двухкомпонентного раствора ( $k = 2$ ) уравнение (1.5.4) можно записать в следующем виде:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma = 0 \quad (1.5.5)$$

Из величин, входящих в уравнение (1.5.5), экспериментально определяется только  $\sigma$  и, следовательно, при произвольном положении разделяющей поверхности  $\Gamma_i$  однозначно не определяется. Для того, чтобы обойти эту сложность в расчёте  $\Gamma_i$ , разделяющая поверхность фиксируется в таком положении, в котором  $\Gamma_1 = 0$ . Для такого положения разделяющей поверхности уравнение Гиббса после подстановки

$$d\mu_2 = RT \frac{dC}{C} \quad (1.5.6)$$

( $C$  – концентрация раствора) приобретает следующий вид:

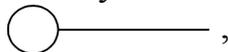
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (1.5.7)$$

В этом выражении индекс «2» опущен и под  $\Gamma$  подразумевается удельная адсорбция растворенного вещества. Концентрационной формой уравнения Гиббса (1.5.7) можно пользоваться при расчетах удельной адсорбции из идеальных (сильно разбавленных) растворов.

Из уравнения (1.5.7) следует, что удельная адсорбция  $\Gamma > 0$ , если при растворении вещества наблюдается понижение поверхностного натяжения ( $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ ), а повышение поверхностного натяжения является признаком отри-

цательной адсорбции. Как показывают опыты, при положительной адсорбции поверхностный слой обогащён растворённым веществом, а при отрицательной адсорбции концентрация раствора в поверхностном слое меньше, чем в объёме раствора.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными* (сокращённо ПАВ). Молекулы ПАВ имеют дифильное строение: содержат полярную группу ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и др.) и неполярный радикал. Такие молекулы изображаются символом



в котором кружочком обозначается полярная часть молекул, а прямой (или волнистой) линией - неполярная часть.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными* (ПИАВ).

Из водных растворов положительно адсорбируется большинство растворимых в воде органических соединений. Положительная адсорбция из водных растворов объясняется «гидрофобным эффектом». Этим понятием пользуются при изучении растворимости неполярных веществ (типа углеводов) в воде. Низкая растворимость неполярных веществ в воде объясняется высокой прочностью водородной связи между молекулами воды. Положительную адсорбцию ПАВ можно рассматривать как процесс, обратный растворению: вытеснение неполярной части молекулы из объёма раствора на поверхность. Имеющиеся опытные данные свидетельствуют о том, что между адсорбцией вещества из раствора и его растворимостью в данном растворителе существует следующая связь: чем хуже вещество растворяется в данном растворителе, тем лучше оно адсорбируется на поверхности раздела фаз. В гомологических рядах различных органических соединений (кислот, спиртов и др.) каждый последующий член ряда сильнее понижает поверхностное натяжение раствора, а, следовательно, лучше адсорбируется (см. уравнение 1.5.7), чем предыдущий (*правило Траубе*). В гомологических рядах таких соединений первые члены ряда нередко неограниченно смешиваются с водой (муравьиная и уксусная кислоты, метиловый и этиловый спирты), а высшие члены ряда тем хуже растворимы, чем больше их порядковый номер, т.е. чем больше размер неполярной части молекулы.

Отрицательно адсорбируются из водного раствора соли неорганических кислот и оснований, сахара и первые члены гомологического ряда аминокислот. Отрицательная адсорбция ионов из растворов электролитов объясняется действием «сил изображения», имеющих электростатическую (поляризационную) природу. Эти силы получили такое название благодаря тому, что взаимодействие иона со второй фазой формально можно рассматривать как взаимодействие с фиктивным зарядом-изображением, расположенным по другую сторону от границы на таком же расстоянии от неё, что и реальный заряд. Знак и величина заряда-изображения, а, следовательно, и сила взаимодействия иона, определяются соотношением диэлектрических проницаемостей фаз. В частности к поверхности металла ион притягивается, а от поверх-

ности диэлектрика отталкивается, если диэлектрическая проницаемость среды больше диэлектрической проницаемости этого диэлектрика. Последнее соотношение диэлектрических проницаемостей характерно системе, в которой наблюдается отрицательная адсорбция ионов из водных растворов на границе с газовой фазой (диэлектрическая проницаемость газов  $\epsilon \approx 1$ , а у воды  $\epsilon = 80$ ). Аналогично иону ведёт себя около границы раздела двух фаз молекула, обладающая постоянным дипольным моментом. Молекулы аминокислот в цвиттер-ионной форме и сахаров имеют большой дипольный момент (почти на порядок превышающий дипольный момент молекул воды) и поэтому адсорбируются, как и ионы, отрицательно.

Для расчета удельной адсорбции по уравнению Гиббса используется полученная экспериментально зависимость  $\sigma = f(C)$  в табличном или графическом виде. Входящую в уравнение (1.5.7) производную функции  $\sigma = f(C)$  можно найти графическим или численным дифференцированием. Известно, что точность таких методов дифференцирования невелика. Наиболее надёжные данные об адсорбции компонентов раствора на его поверхности можно получить в том случае, если зависимость  $\sigma = f(C)$  известна в аналитическом виде. Зависимость  $\sigma = f(C)$  в виде эмпирической формулы была предложена Шишковским Б.А.:

$$\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma = B \ln(1 + AC) \quad (1.5.8)$$

где  $\sigma_o$  и  $\sigma$  – поверхностное натяжение растворителя и раствора с концентрацией  $C$ , соответственно,  $B$  и  $A$  – эмпирические константы. Позднее такая форма зависимости  $\sigma = f(C)$  была получена Жуховицким А.А. теоретически для идеальных растворов, молекулы которых имеют одинаковые молярные поверхности. При подстановке в уравнение (1.5.7) величины

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{BA}{1 + AC}, \quad (1.5.9)$$

найденной из уравнения (1.5.8), получается уравнение изотермы адсорбции в явном виде:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC} = \Gamma_\infty \cdot \frac{AC}{1 + AC} \quad (1.5.10)$$

где  $\Gamma_\infty = \frac{B}{RT}$  – предельная адсорбция – значение  $\Gamma$  при  $C \rightarrow \infty$  (рис.1.5.3).

Зависимость удельной адсорбции от концентрации типа дробно-линейной функции (1.5.10) известна, как изотерма адсорбции Ленгмюра. Она была получена при теоретическом изучении адсорбции газов на поверхности твёрдых тел - адсорбентов. Эта теория предсказывает мономолекулярный характер адсорбции: предполагается, что из-за малого радиуса действия адсорбционных сил на поверхности адсорбента при высокой концентрации образуется предельно-насыщенный адсорбционный слой, толщина которого равна размеру молекул. Адсорбция ПАВ на поверхности растворов обычно мономолекулярна.

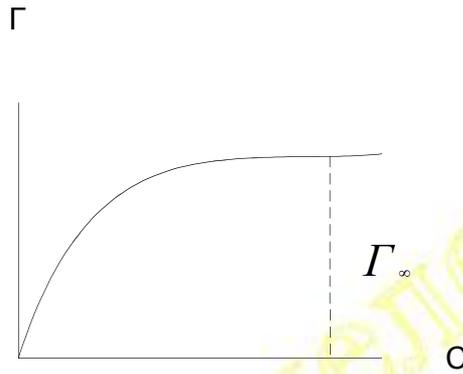


Рис.1.5.3. Изотерма мономолекулярной адсорбции.

В таких случаях  $\Gamma_{\infty} = \frac{B}{RT}$  соответствует образованию на поверхности растворов насыщенного мономолекулярного слоя из молекул ПАВ (рис.1.5.4). Имеющиеся опытные данные позволяют предполагать, что в насыщенном монослое молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности; в монослое полярная группа молекулы ПАВ обращена к полярной фазе (к раствору), а неполярная - к газовой фазе.

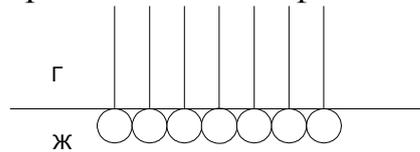


Рис.1.5.4. Строение насыщенного монослоя из молекул ПАВ.

Достоверность гипотезы о мономолекулярном характере адсорбции можно проверить, прежде всего, по применимости уравнения (1.5.8) к экспериментальной зависимости  $\sigma = f(C)$ . Дополнительным критерием могут служить результаты расчёта по  $\Gamma_{\infty}$  площади  $S_0$ , занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном монослое, и толщины монослоя  $\delta$ , равной размеру молекул ПАВ:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \quad \text{и} \quad \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (1.5.11)$$

где  $N_A$  - число Авогадро,  $M$  и  $\rho$  - молекулярная масса и плотность ПАВ.

Экспериментальная проверка уравнения (1.5.8) показывает, что для некоторых ПАВ зависимость  $\sigma = f(C)$  лучше передаётся приближённой формой этого уравнения, получаемой разложением логарифмической функции в степенной ряд следующего вида:

$$\ln Z = 2 \left[ \frac{Z-1}{Z+1} + \frac{(Z-1)^3}{3(Z+1)^3} + \dots \right] \quad (1.5.12)$$

Ограничиваясь первым членом разложения в (1.5.8), получим

$$\sigma = b \frac{aC}{1+aC}, \quad (1.5.13)$$

где  $b = 2B$  и  $a = A/2$ .

Расчёты показывают, что величины  $\Delta\sigma$ , рассчитанные по формулам (1.5.8) и (1.5.13), отличаются менее чем на 1% до  $AC \approx 0,5$ . Поэтому по кон-

станте  $b$  можно рассчитать константу  $B$  и  $\Gamma_{\infty}$ - адсорбционную ёмкость насыщенного монослоя:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{B}{RT} = \frac{b}{2RT} \quad (1.5.14)$$

Уравнение (1.5.13) простыми преобразованиями сводится к следующему линейному виду:

$$\frac{C}{\Delta\sigma} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b} \quad (1.5.15)$$

В случае применимости выражения (1.5.13) график зависимости  $C/\Delta\sigma = f(C)$ , построенный по опытным данным  $\sigma = f(C)$ , должен представлять собой прямую линию (рис.1.5.5). Константа  $b$  уравнения (1.5.13), как следует из выражения (1.5.15), равна величине, обратной угловому коэффициенту прямой  $C/\Delta\sigma = f(C)$ .

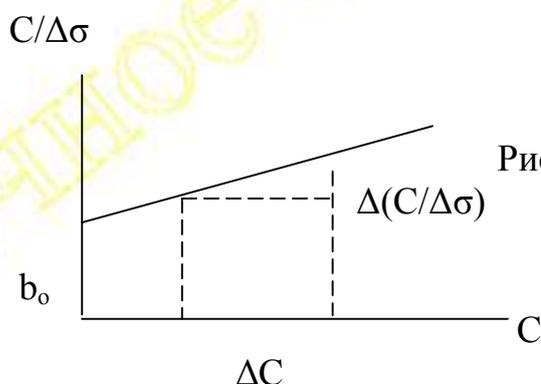


Рис.1.5.5. График для проверки уравнения (1.5.13).

При больших концентрациях ( $aC > 0,5$ ) наблюдается расхождение между результатами расчёта по формулам (1.5.8) и (1.5.13). Характер этого расхождения свидетельствует о том, что результаты расчётов по формуле (1.5.13) лучше совпадают с экспериментальными данными, чем полученные по формуле (1.5.8). Не трудно убедиться в том, что уравнению (1.5.13) соответствует уравнение изотермы адсорбции следующего вида:

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \frac{aC}{(1+aC)^2} \quad (1.5.16)$$

Исследование уравнения (1.5.16) на экстремум показывает, что график зависимости  $\Gamma = f(C)$  представляет собой кривую с максимумом  $\Gamma_{max} = b/4RT$  при  $C = 1/a$  (рис.1.5.6).

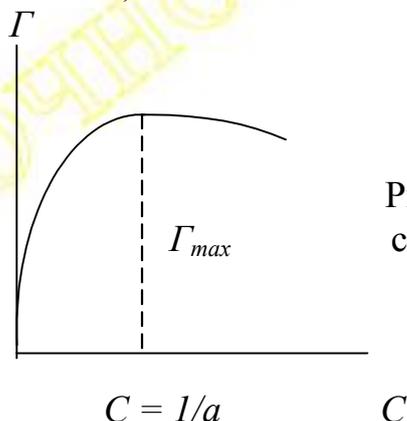


Рис.1.5.6. Изотерма адсорбции, соответствующая уравнению (1.5.16).

При изучении поверхностных явлений кроме метода Гиббса применяется метод слоя конечной толщины (СКТ). В этом методе поверхностный слой рассматривается как отдельная фаза гетерогенной системы. Состав этой поверхностной фазы в методе СКТ оценивается молярной долей компонентов  $X_i$ . Для раствора идеального в объёме и в поверхностном слое удельная адсорбция  $\Gamma$  и молярная доля растворенного вещества в поверхностном слое  $X_s$  связаны уравнением Русанова А.И.:

$$X_s = X + A_m \cdot \Gamma (1 - X) \quad (1.5.17)$$

где  $X$ - молярная доля растворённого вещества в объёме раствора,  $A_m$ - молярная поверхность.

### 1.6 Растекание жидкостей и смачивание твёрдых тел

Поведение жидкости на поверхности твёрдого тела можно предсказать, анализируя силы поверхностного натяжения, действующие на периметр смачивания – линию, по которой контактируют три фазы: жидкая (ж), твёрдая (т) и газообразная (г) (рис.1.6.1). Жидкость будет растекаться по поверхности, если выполняется следующее очевидное неравенство:

$$\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos \alpha \quad (1.6.1)$$

При растекании жидкости угол  $\alpha$  уменьшается,  $\cos \alpha$  увеличивается и при некотором значении  $\alpha = \theta$  сумма сил поверхностного натяжения будет равна нулю, т.е. система перейдёт в состояние механического равновесия и растекание прекратиться. Угол  $\theta$  называется

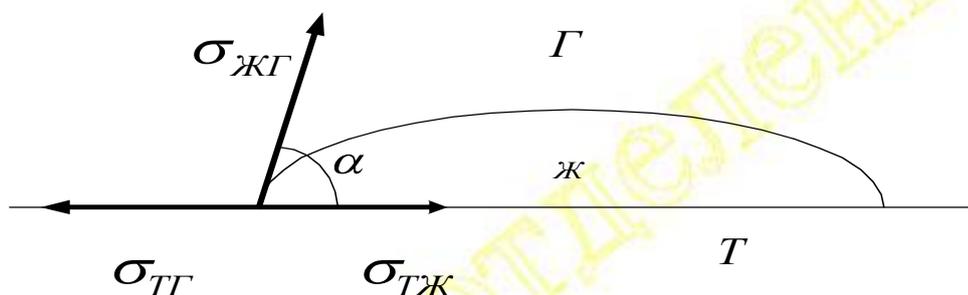


Рис.1.6.1. К условию растекания и равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела.

*краевым углом.* Условились считать поверхность смачиваемой данной жидкостью, если растекание прекращается при  $\theta < 90^\circ$  и не смачиваемой – при  $\theta > 90^\circ$ . Смачиваемые поверхности принято называть *лиофильными* (*гидрофильными* при смачивании водой), а не смачиваемые – *лиофобными* (*гидрофобными*). Из условия механического равновесия капли жидкости на поверхности твёрдого тела вытекает формула Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} \quad (1.6.2)$$

Из формулы (1.6.2) следует, что поверхность смачивается в том случае, если  $\sigma_{Т-Г} > \sigma_{Т-Ж}$  ( $\cos \theta > 0$  при  $\theta < 90^\circ$ ), и тем лучше, чем меньше поверхностные натяжения  $\sigma_{Ж-Г}$  и  $\sigma_{Т-Ж}$  (при  $\theta \rightarrow 0^\circ$   $\cos \theta \rightarrow 1$ ).

Из условия механического равновесия вытекает правило Антонова, применяемое при изучении поверхностных явлений на границе раздела двух не смешиваемых жидкостей. Для границы раздела  $Ж_1-Ж_2$  при идеальном смачивании ( $\theta = 0^\circ$ ) справедливо следующее соотношение:

$$\sigma_{Ж_1-Ж_2} = \sigma_{Ж_1-Г} - \sigma_{Ж_2-Г} \quad (1.6.2a)$$

Практическая ценность формулы (1.6.2a) в том, что по ней можно вычислить измеряемую опытным путём с небольшой точностью величину  $\sigma_{Ж_1-Ж_2}$  по поверхностным натяжениям  $\sigma_{Ж_1-Г}$  и  $\sigma_{Ж_2-Г}$ , экспериментальное измерение которых можно провести с высокой точностью.

При изучении смачиваемости твёрдых тел пользуются понятиями *когезия* и *адгезия*. Термин когезия применяется при рассмотрении взаимодействия молекул однородной фазы друг с другом. Это взаимодействие оценивают работой когезии  $W_K$  – работой, которую необходимо совершить при разрыве в газовой фазе столбика однородной жидкости с площадью поперечного сечения  $1 \text{ м}^2$ . Как следует из определения поверхностного натяжения

$$W_K = 2 \sigma_{ЖГ} \quad (1.6.3)$$

Термин адгезия применяется при рассмотрении взаимодействия молекул разнородных фаз. Работой адгезии называется работа, совершаемая при разрыве столбика (сечением  $1 \text{ м}^2$ ), составленного из разнородных жидкостей, по границе их контакта друг с другом. Работа адгезии при отрыве капли жидкости в газовой фазе от поверхности твёрдого тела определяется по формуле Дюпре:

$$W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ} \quad (1.6.4)$$

Из величин, вошедших в формулу (1.6.4), экспериментально определяется только  $\sigma_{ЖГ}$ . Применяя формулу Юнга, выражение (1.6.4) можно преобразовать к следующему виду:

$$W_A = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos \theta) \quad (1.6.5)$$

В формулу (1.6.5) входят экспериментально измеряемые величины:  $\sigma_{ЖГ}$  и  $\theta$ .

Нетрудно убедиться, что для смачиваемых поверхностей выполняется условие

$$W_A > 0,5 W_K \quad (1.6.6)$$

На избирательном смачивании поверхности твёрдых тел основан *флотационный метод* обогащения полезных ископаемых. При реализации пенной флотации через суспензию обогащаемого сырья, содержащую ценный компонент и пустую породу, пропускается воздух. Частицы с гидрофобной поверхностью, как не трудно убедиться, будут прилипать к пузырькам воздуха и уноситься с ними на поверхность суспензии. В самом деле, для отрыва пузырька воздуха в жидкости от поверхности твёрдого тела требуется совершить работу

$$W_A = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos \theta) \quad (1.6.7)$$

Из формулы (1.6.7) следует, что к пузырьку воздуха в воде действительно прилипают частицы с гидрофобной поверхностью (для идеально гидрофобной поверхности  $\theta = 180^\circ$  и  $W_A = 2 \sigma_{ЖГ}$ ) и не прилипают частицы гидро-

фильные (для них  $\theta \rightarrow 0^0$  и  $W_A \rightarrow 0$ ). Смачиваемость твердых тел регулируют добавлением к смачивающей жидкости ПАВ. Молекулы ПАВ при адсорбции на различных границах раздела ориентируются своей полярной частью к полярной фазе, а неполярной – к неполярной. При такой ориентации происходит изменение полярности границы раздела фаз и изменяется смачиваемость поверхности.

### 1.7. Адсорбция газов на поверхности твёрдых тел

Твёрдое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а адсорбируемый газ – *адсорбтивом*. Адсорбируемость газов оценивается величиной удельной адсорбции ( $a$ ), представляющей собой отношение количества газа, находящегося в поверхностном слое твёрдого тела ( $n$ ), к его поверхности или массе ( $m$ ):

$$a = \frac{n}{m} \quad (1.7.1)$$

Удельная адсорбция зависит от давления (концентрации) газа. Зависимость  $a = f(p)$  называется изотермой адсорбции. Установление вида этой зависимости составляет основную задачу теории адсорбции.

Среди теорий газовой адсорбции важное место занимает теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, основанная на следующих представлениях об адсорбционном процессе. Предполагается, что адсорбция происходит на *активных центрах* поверхности. Адсорбционные силы действуют на малых (молекулярного порядка) расстояниях. На каждом активном центре адсорбируется одна молекула. Одновременно с адсорбцией происходит обратный процесс – десорбция. Адсорбционное равновесие устанавливается при равенстве скоростей адсорбции и десорбции.

Математическое описание указанных физических особенностей адсорбции приводит к следующему уравнению изотермы адсорбции:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{kp}{1 + kp}, \quad (1.7.2)$$

где  $a_{\infty}$ - предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности адсорбента насыщенного монослоя из молекул адсорбтива,  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

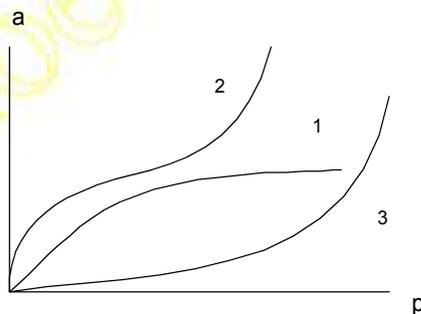


Рис.1.7.1. Изотермы адсорбции газов.

Как показали экспериментальные исследования, кроме изотерм адсорбции, предсказываемых теорией Ленгмюра (кривая 1, рис.1.7.1), при адсорб-

ции газов на непористых адсорбентах наблюдаются также изотермы, показанные на рис.1.7.1 (кривые 2 и 3).

Изотермы адсорбции 2 и 3, как следует из другой теории газовой адсорбции - теории БЭТ, наблюдаются в тех случаях, когда молекулы газа могут адсорбироваться не только на свободных активных центрах, но и на занятых, образуя при этом полимолекулярный адсорбционный слой. В теории полимолекулярной адсорбции БЭТ использованы основные представления об адсорбционном процессе, принятые в теории Ленгмюра, и получено уравнение изотермы адсорбции следующего вида:

$$a = a_m k \frac{p/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (k - 1)p/p_s]} \quad (1.7.3)$$

где  $a_m$  - адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя,  $p/p_s$  - относительное давление пара,  $p_s$  - давление насыщенного пара,  $k$  - константа адсорбционного равновесия, равная

$$k = \exp\left(\frac{U_a - U_L}{RT}\right), \quad (1.7.4)$$

где  $U_a$  и  $U_L$  - энергии взаимодействия адсорбируемых молекул с активным центром и друг с другом, соответственно.

Как следует из уравнений (1.7.3) и (1.7.4), изотерма адсорбции 2-го типа должна наблюдаться в тех случаях, когда  $U_a > U_L$  и  $k > 1$ . При  $U_a < U_L$  и  $k < 1$  следует ожидать изотерму адсорбции 3-го типа.

Теория полимолекулярной адсорбции, основанная на иных представлениях, чем в выше рассмотренных теориях, была предложена Поляни. В этой теории предполагается, что адсорбционный процесс подобен конденсации пара, а условия, благоприятные для этого фазового перехода, создают адсорбционные силы. Они концентрируют пар у поверхности адсорбента и создают давление, при котором происходит конденсация пара. Адсорбированное вещество на поверхности адсорбента распределяется в виде слоя жидкости. Объём адсорбционного слоя увеличивается с ростом давления. Действие адсорбционных сил в этой теории оценивается величиной адсорбционного потенциала (энергией адсорбционных сил). Адсорбционным потенциалом  $\varepsilon$  называется работа, которую следует совершить для переноса моля пара из бесконечности в определенную точку пространства, в котором действуют адсорбционные силы. Адсорбционный потенциал приравнивается работе сжатия моля идеального газа от давления  $P$  в объёме пара до давления  $P_s$  у поверхности адсорбента:

$$\varepsilon = RT \ln(P/P_s) \quad (1.7.5)$$

Объём адсорбированного пара и адсорбционный потенциал связаны друг с другом некоторой зависимостью, график которой называется *характеристической кривой*. Характеристическую кривую можно построить, пользуясь экспериментальной изотермой адсорбции. Характеристическая кривая обладает замечательным свойством: она инвариантна по отношению к температуре, иначе говоря, характеристические кривые, построенные по изотермам адсорбции при разных температурах, сливаются в одну характеристическую кривую. Это свойство характеристической кривой позволяет расчетным пу-

тём получить изотерму адсорбции при заданной температуре, пользуясь одной экспериментально полученной изотермой адсорбции.

Теория Поляни получила развитие в работах, выполненных под руководством акад. Дубинина М.М. применительно к адсорбции на микропористых адсорбентах (радиус пор меньше 1,5 нм). Было установлено, что адсорбционный потенциал  $\varepsilon$  связан с объёмом адсорбированного вещества  $V$  следующим уравнением:

$$V = V_0 \cdot \exp [-(\varepsilon/E_0)^n], \quad (1.7.6)$$

где  $V_0$  – предельный адсорбционный объём,  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции,  $n$  – константа. Для многих микропористых адсорбентов  $n = 2$ . При подстановке в уравнение (1.7.6) выражения (1.7.5) и  $V = a \cdot V_m$  ( $V_m$  – молярный объём адсорбированного вещества в жидком состоянии) получается уравнение изотермы адсорбции ( $n = 2$ ):

$$a = \frac{V_0}{V_m} \cdot \exp \left[ -\frac{(RT)^2}{E_0} (\ln p_s/p)^2 \right] \quad (1.7.7)$$

При адсорбции на адсорбентах с так называемой *переходной* пористостью (радиус пор от 1,5 нм до 20 нм), адсорбционный процесс, как и в теории Поляни, подобен конденсации. Центрами конденсации пара служат образующиеся в капиллярах адсорбента мениски жидкости с искривлённой поверхностью (возникающие, например, за счёт слияния адсорбционных слоев). Как следует из формулы (1.4.3), давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской и зависит от радиуса кривизны поверхности. Поэтому пар при любом давлении будет пересыщенным для менисков определенной кривизны. В капиллярах с такой кривизной поверхности будет происходить конденсация – называемая *капиллярной конденсацией*. При капиллярной конденсации изотерма адсорбции и изотерма десорбции (её получают, измеряя удельную адсорбцию последовательно понижая давление пара) не совпадают; на изотерме образуется петля гистерезиса.

### 1.8 Адсорбция из растворов неэлектролитов на поверхности твердых тел

На поверхности твёрдых тел могут адсорбироваться, по меньшей мере, два компонента раствора: растворитель и растворенное вещество. Поэтому поверхность адсорбента всегда занята молекулами. При изменении концентрации раствора происходит вытеснение одних молекул другими. Такой обратимый процесс обмена молекулами между поверхностным слоем и объёмом раствора можно описать, пользуясь законом действующих масс. Полученное на основании этого закона уравнение, связывающее молярную долю растворённого вещества в поверхностном слое ( $y$ ) и в объёме раствора ( $x$ ), имеет следующий вид:

$$y = \frac{kx}{1 + (k-1)x}, \quad (1.8.1)$$

где  $k$  – константа адсорбционного равновесия. При  $k \gg 1$  уравнение (8.1) представляет собой дробно-линейную функцию, как и уравнение (1.7.2).

Удельную адсорбцию растворенного вещества можно вычислить, определив изменение концентрации раствора в результате адсорбции, по формуле следующего вида:

$$\Gamma = \frac{(C - C_0) \cdot V}{m}, \quad (1.8.2)$$

где  $C$  и  $C_0$  – исходная и равновесная концентрации раствора,  $V$  – объём раствора и  $m$  – навеска адсорбента. Удельная адсорбция  $\Gamma$ , определяемая по формуле (1.8.2), характеризует избыточное количество адсорбируемого вещества в поверхностном (адсорбционном) слое по сравнению с количеством этого вещества в эквивалентном по размерам слое, расположенном в объёме раствора. Избыточная адсорбция  $\Gamma$  связана с истинным количеством вещества  $a$  в адсорбционном слое следующим соотношением:

$$a = \Gamma + l_0 C_0 S_{y\delta} \quad (1.8.3)$$

где  $l_0$  – толщина адсорбционного слоя,  $S_{y\delta}$  – удельная поверхность адсорбента. При малых концентрациях раствора  $a \approx \Gamma$ .

При адсорбции из растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно, адсорбцию можно изучать во всём диапазоне концентраций: от чистого растворителя до чистого растворённого вещества. На рисунке 1.8.1 приведены характерные этим системам изотермы адсорбции. Изотерма адсорбции 1-го типа наблюдается при положительной адсорбции растворенного вещества, а 2-го типа – при отрицательной адсорбции. На изотерме адсорбции 3-го типа при  $C = C_a$  удельная адсорбция изменяет знак. Раствор с концентрацией  $C_a$  называют *адсорбционным азеотропом* (неразделяемый на компоненты адсорбционным путём).

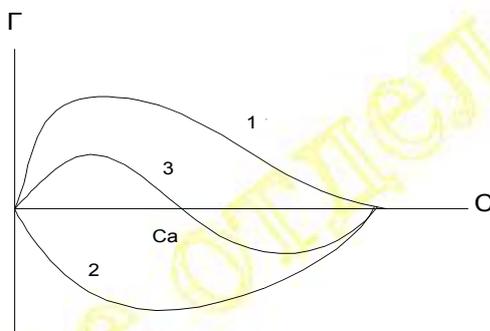


Рис.1.8.1. Изотермы адсорбции из растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно.

Адсорбция из растворов, компоненты которых смешиваются ограниченно, на много богаче изотермами адсорбции, чем при ограниченном смешении компонентов. Среди этого многообразия следует выделить два класса изотерм: изотермы адсорбции выпуклые и вогнутые по отношению оси абсцисс при малых концентрациях. Причина такого хода изотерм адсорбции та же, что и при адсорбции газов (см. теорию БЭТ).

При адсорбции ПАВ нередко наблюдаются изотермы ленгмюровского типа при малых концентрациях с последующим перегибом и выходом на

второе плато (рис.1.8.2). Такого вида изотермы адсорбции наблюдаются при хемосорбции первого монослоя, в котором молекулы ПАВ ориентированы полярной частью к поверхности. При такой ориентации молекул ПАВ поверхность гидрофобизуется. После заполнения первого монослоя начинает заполняться второй монослой; ему обязано второе плато на изотерме адсорбции. Во втором монослое молекулы ПАВ ориентированы к поверхности неполярной частью.

При решении различных практических задач весьма полезны некоторые установленные опытным путём закономерности адсорбции из растворов. Первая закономерность характерна адсорбции веществ, принадлежащих

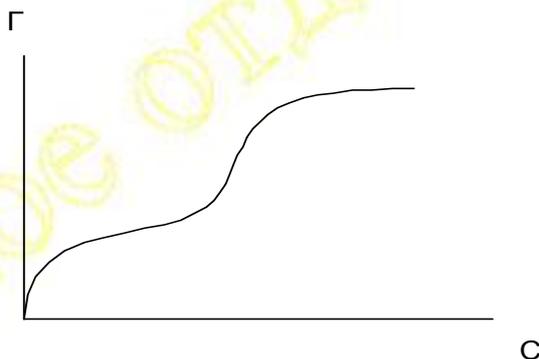


Рис.1.8.2. Изотерма адсорбции ПАВ, при образовании бимолекулярного адсорбционного слоя.

одному гомологическому ряду, и связана с применимостью правила Траубе: каждый последующий член гомологического ряда адсорбируется лучше предыдущего из полярных растворителей адсорбентами с лиофобной к растворителю поверхностью. При адсорбции из водных растворов поверхностно-активных веществ эта закономерность соблюдается, если поверхность адсорбента гидрофобна. Гидрофильные адсорбенты (например, силикагель) лучше адсорбируют полярные вещества из неполярных сред. Вторая закономерность (перекликающаяся с первой): чем меньше растворимость вещества в данном растворителе, тем оно лучше адсорбируется данным адсорбентом.

При адсорбции микропористыми адсорбентами важную роль играет стерический фактор: хорошо адсорбируются вещества, молекулы которых способны проникать в поры адсорбента.

В работах, выполненных под руководством Е.А.Нечаева, было установлено, что из растворов преимущественно адсорбируются те вещества, потенциал ионизации которых близок к потенциалу ионизации адсорбента. Эта закономерность свидетельствует о важной роли в адсорбционном процессе химического взаимодействия адсорбента и адсорбата. При образовании химической связи по обменному механизму объединение орбиталей (гибридизация) возможно, если объединяющиеся орбитали имеют равные или близкие энергии. Потенциал ионизации, как известно, характеризует энергию орбитали.

П.А. Ребиндером сформулировано правило уравнивания полярностей, в соответствии с которым на поверхности раздела адсорбируется компонент, полярность которого является промежуточной между полярностями фаз.

### 1.9 Адсорбция из растворов электролитов. Образование и строение двойного электрического слоя

Адсорбция из растворов электролитов обычно сопровождается образованием на межфазной границе раздела *двойного электрического слоя* (ДЭС). Одной из причин образования ДЭС является различная адсорбируемость ионов электролита на границе раздела фаз. Опытным путём установлено, что на поверхности твёрдых тел избирательно адсорбируются те ионы, которые с ионами твёрдого тела образуют трудно растворимые соединения, либо изоморфны этим ионам (правило Фаянса). В соответствии с этим правилом на поверхности, например, AgCl избирательно адсорбируются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ . В результате избирательной адсорбции одного из ионов межфазная поверхность заряжается. Около неё возникает электрическое поле, которое определяет дальнейшую адсорбцию ионов.

Если на поверхности раздела избирательно адсорбируются, например, катионы, поверхность заряжается положительно, и к ней притягиваются анионы. Концентрация этих ионов у поверхности  $C_s$  становится больше, чем в объёме раствора  $C_0$ . Возникший перепад концентраций вызывает диффузию анионов, направленную в область с меньшей концентрацией, т.е. от поверхности в объём раствора. Находящиеся в растворе катионы будут отталкиваться от положительно заряженной поверхности и их концентрация около неё станет больше, чем в объёме раствора. Поэтому диффузионный поток катионов будет направлен к поверхности. В равновесном состоянии количество ионов, проходящих в единицу времени через площадку в  $1 \text{ м}^2$  за счёт электростатического взаимодействия равно количеству ионов, проходящих в противоположную сторону за счёт диффузии. Равновесный ДЭС представляет собой систему двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, удалённых друг от друга на некоторое расстояние. Избирательно адсорбирующиеся ионы называются *потенциалопределяющими* ионами. Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС. Она имеет мономолекулярную толщину и повторяет профиль поверхности раздела фаз. Наружная обкладка ДЭС, состоящая из *противоионов* и одноимённо заряженных с поверхностью *коионов*, размыва тепловым движением и имеет толщину, превышающую размеры ионов.

В теории ДЭС ставится и решается задача нахождения основных параметров электрического поля, возникающего около заряженной поверхности в растворе электролита. Таким параметром электрического поля принят электростатический потенциал  $\varphi$ , представляющий собой работу, совершаемую при переносе единичного положительного заряда из бесконечности в некоторую точку электрического поля. В теории ДЭС показано, что при  $x < \delta$  потенциал изменяется по линейному закону от  $\varphi_0$  до  $\varphi_1$  (рис.1.9.1). Потенциал  $\varphi_0$  называется потенциалом поверхности, а  $\varphi_1$  – потенциалом *плоскости мак-*

симального приближении. Плоскостью максимального приближения называется плоскость с координатой  $\delta$ , проходящая через центры наиболее приближенных к поверхности противоионов.

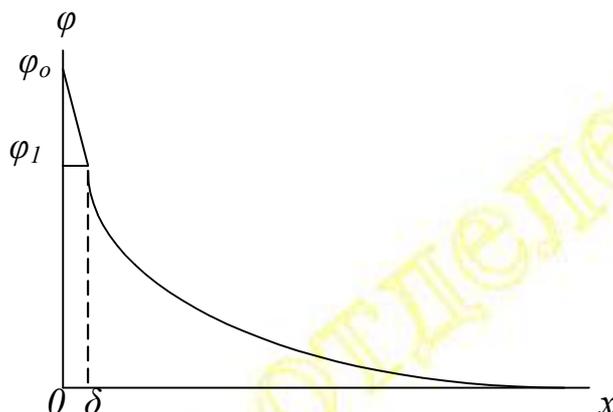


Рис.1.9.1. Зависимость потенциала электрического поля от расстояния в двойном электрическом слое.

При  $x > \delta$  около слабозаряженной ( $\varphi < 100 \text{ мВ}$ ) плоской поверхности потенциал изменяется с расстоянием по следующему закону (рис.1.9.1):

$$\varphi = \varphi_1 \cdot \exp[-\kappa(x-\delta)], \quad (1.9.1)$$

где  $\delta$  – координата плоскости максимального приближения противоионов,  $\kappa$  – параметр Дебая; обратная величина этого параметра характеризует степень размытости наружной обкладки ДЭС и называется эффективной толщиной ДЭС. В соответствии с теорией

$$\kappa = \sqrt{\frac{2(zF)^2 C_0}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}} \quad (1.9.2)$$

где  $z$  – зарядовое число противоионов,  $F$  – число Фарадея,  $C_0$  – концентрация электролита в объёме раствора,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Следует обратить внимание на то, что эффективная толщина ДЭС ( $\kappa^{-1}$ ) уменьшается с ростом  $C_0$ , т.е. ДЭС сжимается при повышении концентрации электролита. При очень высокой концентрации электролита ДЭС подобен плоскому конденсатору, в котором потенциал изменяется по линейному закону от  $\varphi_0$  до 0 при  $x = \delta$ .

Если противоионы удерживаются у поверхности (в слое  $x = \delta$ ) только за счёт электростатического притяжения, потенциалы  $\varphi_0$  и  $\varphi_1$  связаны следующим соотношением:

$$\varphi_0 = \varphi_1(1 + \kappa\delta) \quad (1.9.3)$$

В тех случаях, когда между противоионами и поверхностью кроме электростатических сил действуют силы притяжения иной природы (например, между ними образуется химическая связь), то говорят о *специфической адсорбции* противоионов. В этом случае формулы (1.9.1) и (1.9.3) неприменимы. Электролиты, не содержащие специфически адсорбирующихся ионов, называются индифферентными, а содержащие такие ионы – неиндифферент-

ными. Без учёта специфической адсорбции по теории ДЭС можно рассчитать поверхностную плотность заряда  $q_o$ , адсорбцию противоионов  $\Gamma_{np}$  и коионов  $\Gamma_{ко}$  по следующим формулам:

$$q_o = \varepsilon \varepsilon_o \alpha \varphi_1 = \varepsilon \varepsilon_o \alpha \varphi_o / (1 + \alpha \delta) \quad (1.9.4)$$

$$\Gamma_{np} = 2C_o [\exp(\frac{zF\varphi_1}{2RT}) - 1] / \alpha, \quad (1.9.5)$$

$$\Gamma_{ко} = 2C_o [\exp(-\frac{zF\varphi_1}{2RT}) - 1] / \alpha \quad (1.9.6)$$

Из формул (1.9.5) и (1.9.6) следует, что  $\Gamma_{np} > 0$ , а  $\Gamma_{ко} < 0$ , т.е. концентрация противоионов в ДЭС больше, а коионов меньше, чем в объёме раствора. Другой важный для практики результат, вытекающий из этих формул: модуль отношения адсорбций противоионов и коионов равен

$$\left| \frac{\Gamma_{np}}{\Gamma_{ко}} \right| = \exp\left(\frac{zF\varphi_1}{2RT}\right) \quad (1.9.7)$$

Таким образом, по данным об электростатической адсорбции противоионов и коионов можно рассчитать потенциал  $\varphi_1$  по формуле (1.9.7).

Специфическая адсорбция ионов в плоскости максимального приближения учтена Штерном введением в теорию ДЭС энергии специфического взаимодействия ионов  $\Phi_i$ . Предполагается, что специфическая адсорбция ионов протекает в соответствии с теорией Ленгмюра, а изотерма адсорбции представляет собой дробно-линейную функцию (1.7.2). Константа  $\kappa$  этого уравнения определяется выражением следующего вида:

$$\kappa_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + zF\varphi_1}{RT}\right) \quad (1.9.8)$$

При изучении строения ДЭС важную роль играют экспериментальные исследования *электрокапиллярности*. Этим термином называется раздел электрохимии, в котором изучается влияние заряда поверхности на её поверхностное натяжение. Исследования в этой области позволяют количественно проверить теорию ДЭС. В первых работах этого направления исследовалась граница раздела ртути и растворов различных электролитов. Ртутный электрод является идеально поляризуемым; его поверхность можно зарядить от источника постоянного напряжения и создать контролируемую разность потенциалов до 2В, не рискуя вызвать протекание электрохимической реакции. Жидкообразное состояние ртути при комнатной температуре позволяет с высокой точностью измерять поверхностное натяжение границы раздела ртути с раствором электролита.

Зависимость поверхностного натяжения от потенциала поверхности, называемая уравнением Липпмана, имеет следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi_o} = -q_o \quad (1.9.9)$$

График зависимости  $\sigma = f(x)$  называется электрокапиллярной кривой.

Из уравнения (1.9.9) следует, что производная поверхностного натяжения по потенциалу, независимо от знака  $q_o$ , отрицательна, т.е. при заряджении поверхности и образовании на ней ДЭС поверхностное натяжение межфаз-

ной границы должно уменьшаться. Уравнение электрокапиллярной кривой для индифферентных электролитов можно получить, используя теорию ДЭС. Подстановка в уравнение (1.9.9)  $q_0$  из выражения (1.9.4) и интегрирование, приводят к следующему выражению:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 / (1 + \kappa \delta) = \sigma_0 - \frac{1}{2} q_0 \varphi_0 \quad (1.9.10)$$

где  $\sigma_0$  - поверхностное натяжение при  $\varphi_0 = 0$ .

Как следует из уравнения (1.9.10), при любом знаке  $\varphi_0$  поверхностное натяжение должно уменьшаться с ростом потенциала и тем сильнее, чем больше величина параметр Дебая  $\kappa$  ( $\kappa \delta \ll 1$ ), т.е. чем больше концентрация электролита. Эксперименты показывают, что электрокапиллярные кривые в растворах электролитов, являющихся для ртути индифферентными (NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaOH, KF и др.), согласуются с выводами из теории ДЭС (рис.1.9.2).

В растворах неиндифферентных электролитов происходит специфическая адсорбция ионов, что на электрокапиллярных кривых отражается смещением максимума кривой как по оси ординат, так и по оси абсцисс. Потенциал,

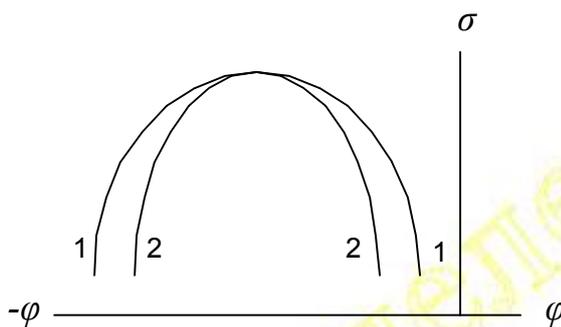


Рис.1.9.2. Электрокапиллярные кривые для растворов симметричного индифферентного электролита двух концентраций  $C_1$  (кривая 1) и  $C_2$  (кривая 2);  $C_1 < C_2$ .

соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой, называется потенциалом нулевого заряда. При специфической адсорбции катиона максимум электрокапиллярной кривой смещается в анодную область; специфическая адсорбция аниона вызывает смещение максимума в катодную область.

### 1.10 Примеры решения задач

Задача № 1. Рассчитать удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола. Площадь, занимаемая молекулой бензола,  $S_0 = 4,9 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ .

$P/P_s$	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35
$a \cdot 10^2$ , моль/кг	1,49	3,48	4,72	5,68	6,63	7,93

Решение. Проверяют применимость к опытным данным теории БЭТ. С этой целью уравнение изотермы адсорбции БЭТ (1.7.3) преобразуют к следующему линейному виду:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m k} + \frac{k-1}{a_m k} \frac{p}{p_s}$$

Далее рассчитывают ординату и абсциссу уравнения изотермы адсорбции БЭТ в линейной форме, т.е.

$$y = \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} \quad \text{и} \quad x = p/p_s.$$

Результаты вычислений сводят в таблицу и строят график зависимости  $y = f(x)$ .

$p/p_s$	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35
$y$	1,65	2,50	3,50	4,40	5,47	6,79

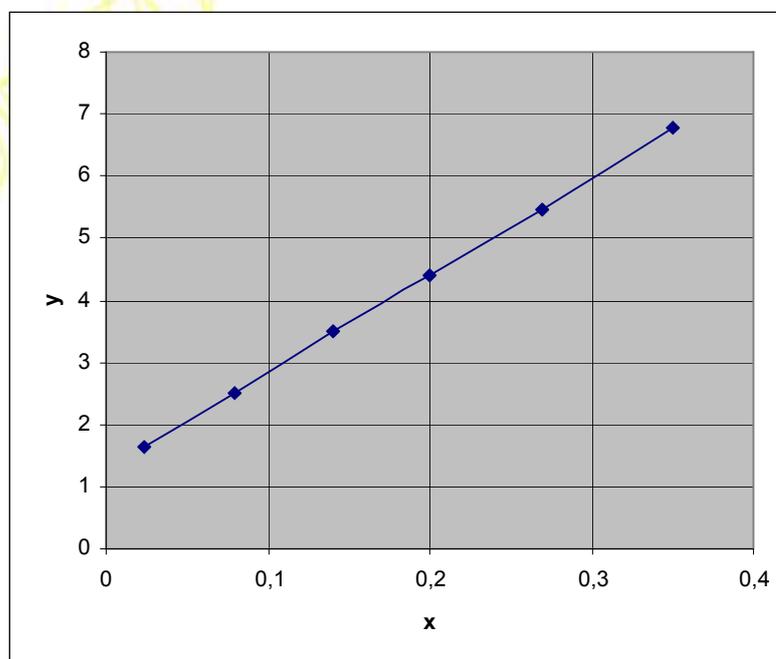


Рис.1.10.1. Изотерма адсорбции в координатах линейно формы изотермы теории БЭТ.

По графику зависимости  $y = f(x)$  находят константы уравнения прямой линии: отрезок, отсекаемый на оси ординат при  $x = 0$ ,  $b_0 = 1,24$  и угловой коэффициент прямой  $b_1 = 15,8$ .

Решая систему уравнений

$$\begin{aligned} (a_m \cdot k)^{-1} &= b_0 \\ (k-1)/(a_m \cdot k)^{-1} &= b_1, \end{aligned}$$

находят  $k = 13,65$  и  $a_m = 0,0489$  моль/кг. По величине  $a_m$  вычисляют удельную поверхность:

$$S_{уд} = S_o \cdot a_m \cdot N_A = 4,9 \cdot 10^{-19} \cdot 0,049 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 14,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача № 2. Проверить применимость представления о мономолекулярном характере адсорбции 1,4-бутандиола на поверхности раздела его водных растворов с газовой фазой по зависимости  $\sigma = f(C)$  при  $T = 303\text{K}$ .

$C \cdot 10^2$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$\sigma \cdot 10^2$ , Н/м	7,12	6,73	6,50	6,31	6,16	6,04	5,93	5,83	5,77	5,72

$C$  – концентрация растворов в молярных долях.

Решение. Проверяют применимость формулы (5.15), являющейся линейной формой уравнения (5.13). С этой целью рассчитывают  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$  и  $C/\Delta\sigma$ . Результаты заносят в таблицу и строят график зависимости  $C/\Delta\sigma = f(C)$ .

$C \cdot 10^2$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$\Delta\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	3,88	6,18	8,08	9,58	10,78	11,88	12,88	13,48	13,98
$C/\Delta\sigma$ , Н/м	1,29	1,62	1,86	2,09	2,32	2,53	2,72	2,97	3,22

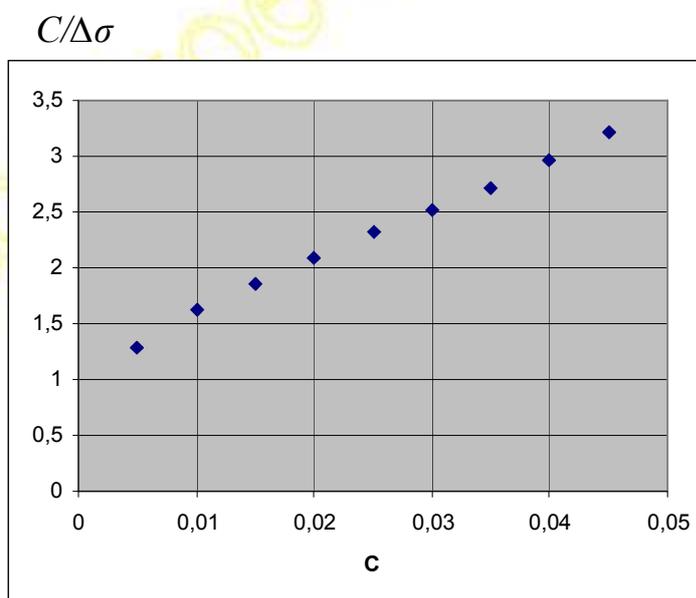


Рис. 1.10.2. График для проверки применимости уравнения (1.5.13).

Как видно из рисунка, зависимость  $\frac{C}{\Delta\sigma} = f(C)$  близка к линейной, поэтому по графику определяют начальный коэффициент прямой  $b_0 = 1,13$  и угловой коэффициент  $b_1 = 46,43$ . По этим константам вычисляют коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения (1.5.13):  $a = \frac{b_1}{b_0} = 41,09$  и  $b = (b_1)^{-1} = 0,0215$ . Затем рассчитывают адсорбционную ёмкость насыщенного монослоя  $\Gamma_\infty = \frac{b}{2RT} = 4,27 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> и площадь, занимаемую одной молекулой  $S_0 = 1/(\Gamma_\infty \cdot N_A) = 1/(4,27 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 3,89 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

В адсорбционном слое обе полярные группы молекулы 1,4-бутандиола должны располагаться в жидкой фазе и поэтому площадь, занимаемая одной такой молекулой, должна быть несколько больше удвоенной площади группы –ОН. По литературным данным, площадь, занимаемая одной группой –ОН, равна  $(2,0-2,2) \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>. Таким образом, в области малых концентраций к

изученному раствору в первом приближении применима теория мономолекулярной адсорбции.

Задача № 3. По изотерме адсорбции бензола вычислить предельный адсорбционный объём микропористого активированного угля. Молярный объём бензола  $V_m = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

$p/p_s$	$a$ , моль/кг	$[\lg(p/p_s)]^2$	$\lg a$
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	34,52	-0,3010
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	21,82	-0,0706
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	15,34	0,0719
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	10,58	0,1903
$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	3,19	0,3522
$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	2,03	0,3784
$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	1,05	0,4082
0,201	2,74	0,48	0,4378
0,327	2,86	0,230	0,4564
0,460	3,00	0,113	0,4771
0,657	3,19	0,033	0,5038

Решение. Проверяют применимость уравнения (1.7.7) к опытным данным. С этой целью сводят это уравнение к линейному виду. Логарифмирование правой и левой частей уравнения (1.7.7) даёт следующий результат:

$$\ln a = \ln \frac{V_o}{V_m} - [RT \cdot \ln(p_s/p)]^2 / E_o$$

В случае применимости уравнения (1.7.7) зависимость  $\lg a = f[(\lg p_s/p)^2]$  должна быть линейной. По опытным данным рассчитывают  $\lg a$  и  $(\lg p_s/p)^2$ , заносят их в таблицу и строят график зависимости  $\lg a = f[(\lg p_s/p)^2]$ .

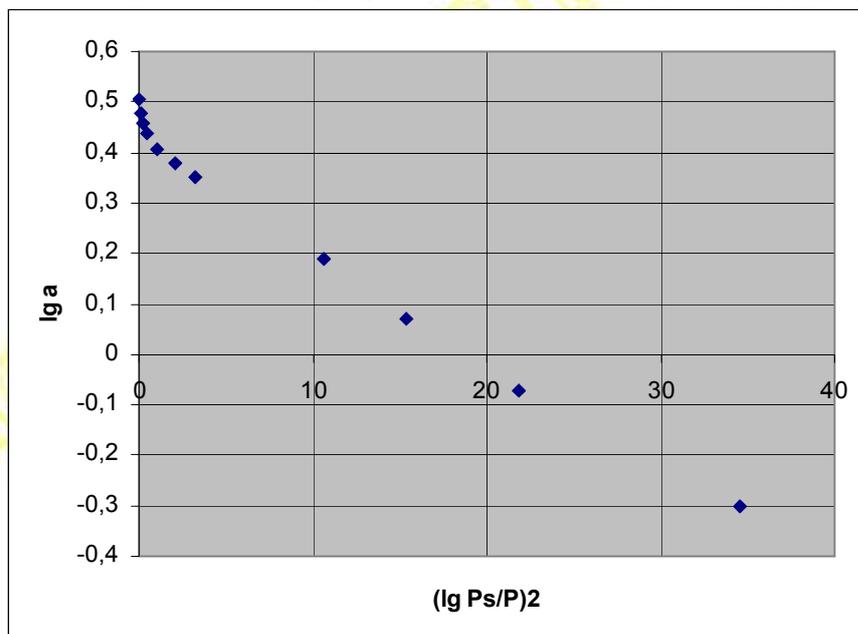


Рис.1.10.3. График для проверки уравнения (1.7.7).

Как видно из графика, за исключением области высоких давлений зависимость  $\lg a = f[(\lg p_s/p)^2]$  близка к линейной. По отрезку, отсекаемому на оси  $\lg a$  при  $(\lg p_s/p)^2 = 0$ , находят  $\lg \frac{V_o}{V_m} = 0,435$  и  $V_o = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Задача № 4. Вычислить удельную поверхность пористой керамической диафрагмы, если удельные адсорбции ионов из раствора КСІ с концентрацией  $C = 10 \text{ моль/м}^3$  при  $T = 293\text{К}$  равны  $\gamma_+ = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$  и  $\gamma_- = -0,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$ .

Решение. Ввиду того, что  $\gamma = \Gamma \cdot S_{\text{уд}}$  ( $\Gamma$  – удельная адсорбция в моль/м<sup>2</sup>) справедливо следующее равенство (см. формулу 1.9.7):

$$\left| \frac{\gamma_+}{\gamma_-} \right| = \left| \frac{\Gamma_+}{\Gamma_-} \right| = \exp\left(\frac{zF\phi_1}{2RT}\right).$$

По опытным данным рассчитывают потенциал плоскости максимального приближения ионов:  $\phi_1 = \frac{2RT}{zF} \ln \left| \frac{\gamma_+}{\gamma_-} \right| = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 293}{9,65 \cdot 10^4} \ln \frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-3}} = 0,0437\text{В}$ .

Затем по формуле (1.9.2) вычисляют параметр Дебая:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2(zF)^2 C}{\epsilon \epsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (9,65 \cdot 10^4)^2 \cdot 10}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}} = 3,28 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

По формуле (1.9.5) рассчитывают удельную адсорбцию противоионов в моль/м<sup>2</sup>:

$$\Gamma_+ = 2C \left[ \exp\left(\frac{zF\phi_1}{2RT}\right) - 1 \right] / \kappa = 2 \cdot 10 \cdot [\exp 0,865 - 1] / 3,28 \cdot 10^8 = 8,38 \cdot 10^{-8} \text{ моль/м}^2.$$

Удельную поверхность вычисляют по формуле:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\gamma_+}{\Gamma_+} = \frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{8,38 \cdot 10^{-8}} = 2,27 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача № 5. Определить долю поверхности, занятую потенциал-определяющими ионами ( $z = 1$ ) в ДЭС, при концентрации водного раствора КСІ  $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  и потенциале  $\phi_I = 4 \cdot 10^{-2} \text{ В}$ . Площадь, занимаемая одним ионом  $S_o = 2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ .

Решение. По формулам (1.9.2) и (1.9.4) рассчитывают параметр Дебая и заряд поверхности:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot (9,65 \cdot 10^4)^2 \cdot 1}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}} = 1,04 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

$$q_o = \epsilon \epsilon_0 \kappa \phi_I = 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1,04 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 2,945 \cdot 10^{-3} \text{ Кл/м}^2.$$

Поделив заряд поверхности на заряд одного иона  $ze$ , находят количество ионов, расположенных на 1 м<sup>2</sup> поверхности –  $N$ :

$$N = \frac{q_o}{ze} = \frac{2,945 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,84 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}.$$

Долю занятой поверхности  $\alpha$  находят умножая количество ионов на 1 м<sup>2</sup> на площадь, занимаемую одним ионом:

$$\alpha = S_o \cdot N = 2 \cdot 10^{-19} \cdot 1,84 \cdot 10^{16} = 3,68 \cdot 10^{-3}.$$

Задача № 6. Определить максимальную массу воды, которую можно налить в решето с парафинированной поверхностью. Решето диаметром  $D = 20$  см сделано из металлического листа с круглыми отверстиями диаметром  $d = 1$  мм. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 7,2 \cdot 10^{-2}$  Н/м.

Решение. Предполагают, что угол смачивания парафина водой  $\theta = 180^\circ$ . В решете будет удерживаться слой воды (высотой  $h$ ), создающий гидростатическое давление, равное капиллярному давлению, возникающему из-за образования в отверстиях решета выпуклой поверхности воды. Поэтому массу удерживаемой воды  $m$  рассчитывают по следующей формуле:

$$m = h \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \rho = \frac{4\sigma}{d\rho g} \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot \rho = \frac{\sigma \pi D^2}{dg} = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 3,14 \cdot 0,2^2}{10^{-3} \cdot 9,81} = 0,92 \text{ кг.}$$

Задача № 7. Во сколько раз изменится масса 1 кг порошкообразного вещества, состоящего из сферических частиц радиусом  $r = 2 \cdot 10^{-8}$  м, если на поверхности частиц монослоем адсорбируются молекулы бензола? Плотность порошкообразного вещества  $\rho = 3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Площадь, занимаемая одной молекулой бензола,  $S_o = 4,9 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

Решение. Рассчитывают удельную поверхность порошкообразного вещества делением поверхности  $N$  частиц, содержащихся в 1 кг вещества, на массу частиц:

$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2 N}{4\pi r^3 N \rho} \cdot 3 = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{2 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^3} = 5 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг.}$$

Вычисляют количество молекул бензола  $n$ , способных монослоем расположиться на этой поверхности:

$$n = \frac{S_{уд}}{S_o} = \frac{5 \cdot 10^4}{4,9 \cdot 10^{-19}} = 1,02 \cdot 10^{23} \text{ кг}^{-1}.$$

Массу  $n$  молекул бензола находят по следующей очевидной формуле:

$$m = \frac{n}{N_A} \cdot M = \frac{1,02 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 78 = 13,2 \text{ г/кг.}$$

Масса порошкообразного вещества изменится в 1,0132 раза.

Задача № 8. Определить изменение поверхностного натяжения ртути на границе с раствором индифферентного электролита ( $z = 2$ ) с концентрацией  $C = 0,05$  моль/л при отклонении потенциала поверхности от точки нулевого заряда на 0,075 В.

Решение. Рассчитывают параметр Дебая (формула 1.9.2):

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot (2 \cdot 9,65 \cdot 10^4)^2 \cdot 10^2}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}} = 2,08 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

Изменение поверхностного натяжения  $\Delta\sigma$  находят по формуле (9.10), предполагая, что  $\kappa\delta \ll 1$ :

$$\Delta\sigma = 0,5 \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 2,08 \cdot 10^9 \cdot (0,075)^2 = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Задача № 9. Рассчитать размер капель воды, образующихся при семикратном пересыщении водяного пара при  $T = 278\text{К}$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 7,43 \cdot 10^{-2}$ , а молярный объём  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

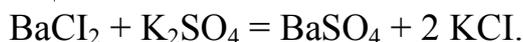
Решение. Критический размер сферической частицы  $r$  находят по формуле (1.4.3):

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}} = \frac{2 \cdot 7,43 \cdot 10^{-2} \cdot 1,8 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 278 \cdot \ln 7} = 5,95 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

### 1.11 Контрольная работа №1

Вариант 1.

1. Охарактеризуйте отличительную особенность изотермы мономолекулярной адсорбции.
2. Какую информацию об адсорбции даёт знак удельной адсорбции в теории Гиббса? На чём основана такая интерпретация знака?
3. Объясните причину возникновения капиллярного давления при искривлении межфазной границы.
4. Дайте определение понятия «краевой угол». Объясните его назначение.
5. Объясните механизм формирования ДЭС на поверхности частиц  $\text{BaSO}_4$ , образующихся по реакции



Как устроен ДЭС, если в реакции использованы растворы равных объёмов, а молярная концентрация раствора  $\text{BaCl}_2$  была больше концентрации раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ? Напишите формулу мицеллы.

Задача. По изотерме адсорбции азота рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота равна

$$S_0 = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ м.}$$

$P/P_s$	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
$a$ , моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23

Вариант 2.

1. В чём заключается практическая ценность температурной инвариантности характеристической кривой?
2. Как адсорбируемость ПАВ на границе раздела ж-г связана с их растворимостью? Приведите пример, подтверждающий это правило.
3. Почему уровень жидкости в тонком капилляре, частично погружённом в жидкость, налитую в широкий сосуд, не совпадает с уровнем жидкости в этом сосуде?
4. Дайте определение понятий работа когезии  $W_K$  и работа адгезии  $W_A$ . Каково соотношение  $W_K$  и  $W_A$  для смачиваемой поверхности?

5. Назовите основные параметры ДЭС. Как они зависят от концентрации индифферентных и неиндифферентных электролитов?

Задача. Во сколько раз изменяется масса 1 кг порошкообразного твёрдого тела (радиус частиц  $r = 10^{-8}$  м), если на поверхности частиц монослоем адсорбируются молекулы бензола? Площадь, занимаемая одной молекулой бензола  $S_0 = 4,9 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>. Плотность порошкообразного вещества  $\rho = 4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Вариант 3.

1. Что общего и чем отличаются теории Ленгмюра и БЭТ?
2. У какой из жидкостей больше поверхностное натяжение у бензола или нитробензола? Ответ обоснуйте.
3. Объясните процесс изотермической перегонки.
4. Что такое флотация?
5. Что происходит с ДЭС при повышении концентрации индифферентного электролита?

Задача. Определить долю поверхности, занятую потенциалопределяющими ионами ( $z = 1$ ) в ДЭС при концентрации водного раствора NaCl  $C = 0,01$  моль/л и потенциале  $\varphi_1 = 3 \cdot 10^{-2}$  В. Площадь, занимаемая одним ионом  $S_0 = 2 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

Вариант 4.

1. Какие изотермы адсорбции предсказывает теория БЭТ?
2. На основании каких опытных данных можно определить знак удельной адсорбции на границе ж-г? Как рассчитывается величина удельной адсорбции на этой границе?
3. Охарактеризуйте равновесные свойства жидкой и парообразной фаз, разделённых искривленной границей раздела.
4. Как изменится краевой угол смачивания парафина водой, если в ней растворить ПАВ?
5. Как устроен ДЭС на поверхности частиц AgCl, полученных при сливании равных объёмов растворов NaCl ( $C = 0,02$  моль/л) и AgNO<sub>3</sub> ( $C = 0,03$  моль/л)? Напишите формулу мицеллы.

Задача. Рассчитать удельную поверхность пористой керамической диафрагмы по данным об адсорбции ионов из водного раствора KCl при концентрации  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л:

$$\Gamma_+ = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г и } \Gamma_- = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г.}$$

Вариант 5.

1. Какие дополнения к теории Поляни привели к теории объёмного заполнения микропор?
2. Что такое поверхностная активность? От чего она зависит?
3. От чего зависит капиллярное давление?
4. Каким свойством обладают частицы, флотирующиеся из водной суспензии?

5. Как и почему изменяется структура ДЭС при повышении концентрации индифферентного электролита?

Задача. Проверьте применимость представлений о мономолекулярном характере адсорбции масляной кислоты по данным о поверхностном натяжении её водных растворов при 20°C.

$X \cdot 10^3$	0	1	3	5	7	9	10
$\sigma \cdot 10^2$ , Н/м	7,20	6,24	5,20	4,68	4,33	4,08	3,98

X – молярная доля растворенного вещества.

#### Вариант 6.

1. Каким явлениям, происходящим на межфазной границе, обязано адсорбционное равновесие?
2. Какой вид имеет изотерма адсорбции ПАВ, если поверхностное натяжение при изменении концентрации раствора этого ПАВ изменяется по формуле Шишковского?
3. Опишите механизм поглощения паров адсорбентами с переходной пористостью.
4. Каково содержание понятия «инверсия смачивания»? Как её можно реализовать?
5. Объясните «перезарядку поверхности» при действии неиндифферентного электролита.

Задача. Рассчитайте размер капли воды, образующейся в условиях пятикратного пересыщения водяного пара при температуре 5°C. Поверхностное натяжение воды при этой температуре  $\sigma = 7,43 \cdot 10^{-2}$  Н/м, а молярный объём  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль.

#### Вариант 7.

1. При каком условии изотерма адсорбции по теории БЭТ вогнута во всём диапазоне давлений?
2. Какие вещества отрицательно адсорбируются из водных растворов на границе ж-г? Что является движущей силой отрицательной адсорбции?
3. Что сделать, чтобы в дырявом сосуде не затыкая дырку хранить жидкость?
4. Какие свойства поверхности твёрдых тел характеризует краевой угол?
5. Поясните понятие «ионообменная адсорбция».

Задача. Определите массу адсорбента с удельной поверхностью  $S_{уд} = 5 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/кг, необходимую для полного поглощения 1 моля бензола, предполагая мономолекулярный характер адсорбции. Площадь, занимаемая 1 молекулой бензола  $S_0 = 4,9 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

#### Вариант 8.

1. При каком условии изотерма адсорбции по теории БЭТ имеет S-образную форму?
2. Каким свойством обладает растворённое вещество, положительно адсорбирующееся на границе раздела раствора с газовой фазой?

3. При каком условии происходит растекание капли на поверхности твёрдого тела?

4. Что такое капиллярная конденсация?

5. Как изменяется электрокапиллярная кривая при изменении концентрации индифферентного электролита?

Задача. Определите изменение поверхностного натяжения ртути на границе с раствором индифферентного электролита ( $z = 1$ ) с концентрацией  $C = 0,01$  моль/л при отклонении потенциала поверхности от точки нулевого заряда на  $0,05$  В.

#### Вариант 9.

1. Какова природа сил поверхностного натяжения?

2. Что послужило основанием считать, что молекулы ПАВ в насыщенном монослое ориентированы перпендикулярно поверхности?

3. Что способствует хорошей адсорбции ПАВ из раствора твёрдым адсорбентом?

4. Объясните причину поднятия жидкостей в капиллярах.

5. Как изменяется электрокапиллярная кривая при изменении концентрации неиндифферентного электролита?

Задача. По изотерме адсорбции азота рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Площадь, занимаемая молекулой азота равна  $S_0 = 1,62 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

$P/P_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$a \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	0,70	1,10	1,17	1,32	1,45	1,55

#### Вариант 10.

1. На чём основана классификация веществ на ПАВ и ПИАВ?

2. Что такое поверхностный избыток?

3. Что такое межфазное натяжение? Каково содержание правила Антонова?

4. Объясните назначение краевого угла.

5. Как отражается специфическая адсорбция ионов на электрокапиллярной кривой?

Задача. Рассчитайте удельную адсорбцию и площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, используя зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов этого ПАВ при  $20^\circ$  С.

$X \cdot 10^3$	0	1	2	4	6	8	10
$\sigma \cdot 10^2$ , Н/м	7,20	6,24	5,65	4,93	4,46	4,20	3,98

X – молярная доля ПАВ в растворе.

#### Вариант 11.

1. Объясните динамический характер адсорбционного равновесия.

2. Какие вещества положительно адсорбируются на границе ж-г из водных растворов?

3. От чего зависит капиллярное давление?

4. Сформулируйте условие растекания жидкости на поверхности твёрдых тел.

5. Как изменяется электрокапиллярная кривая при изменении концентрации неиндифферентного электролита?

Задача. Определить максимальную массу воды, которую можно налить в решето с парафинированным дном диаметром 15 см, если последнее сделано из металлического листа с круглыми отверстиями диаметром 0,8 мм. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{Н/м}$ .

Вариант 12.

1. Какова природа адсорбционных сил?
2. От чего зависит поверхностное натяжение жидкостей?
3. Что такое капиллярное давление?
4. Сформулируйте условие смачивания, пользуясь понятиями работ адгезии и когезии.
5. Какие электролиты вызывают «перезарядку» поверхности?

Задача. Экспериментально полученная изотерма ( $T = 293 \text{ К}$ ) адсорбции бензола микропористым адсорбентом приведена в таблице.

$P/P_s$	$8,93 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-2}$	0,119	0,247
a, моль/кг	0,55	1,01	2,10	2,54	3,15	3,61	4,13

Можно ли эту изотерму адсорбции отнести к числу изотерм теории ОЗМ? При положительном ответе рассчитайте предельный адсорбционный объём.

## 2 ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 2.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Броуновское движение

*Броуновское движение* (Бд) – хаотичное движение частиц высокой дисперсности, вовлеченных в тепловое движение молекул среды. Наблюдается при любых температурах, кроме абсолютного нуля. Впервые обнаружено английским ботаником Робертом Броуном в 1828 (1827) году. Однако вплоть до начала XX века все еще не было экспериментально доказано.

Первые предположения о связи открытия Броуна с тепловым движением молекул были сделаны Гуи (1888 г.) и Экснером (1900 г.).

Теоретически обоснованная интерпретация Бд – участие частиц дисперсной фазы в тепловом движении молекул – была дана независимо друг от друга Эйнштейном в 1905 году и Смолуховским в 1906. Правильность полученных ими результатов была экспериментально подтверждена при изучении движения частиц в поле зрения ультрамикроскопа Сведбергом (1909 г.), Перреном (1910 г.) для лиозолей, а также де Бройлем (1909 г.), Милликеном (1910 г.) и др. (для аэрозолей). Таким образом была окончательно доказана природа Бд и подтверждены представления молекулярно-кинетической теории (МКТ).

Броуновское движение проявляется тем интенсивней, чем выше температура, и чем меньше частица и вязкость среды. Крупные частицы смещаются незначительно, для более мелких характерно поступательное, беспорядочное по своему направлению, движение по весьма сложным траекториям (рис. 2.1.1). То есть движение вызвано столкновениями молекул среды (жидкости или газа) со взвешенными в ней частицами.

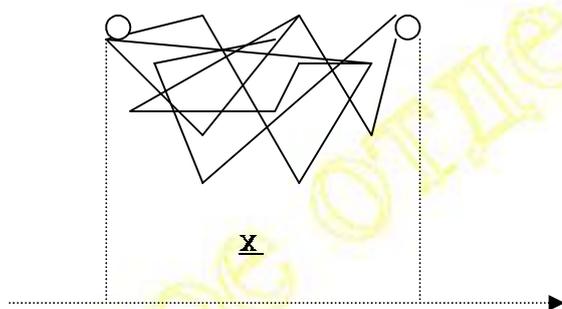


Рис. 2.1.1. Траектория броуновского движения.

Если частица велика, число ударов также велико, и по соответствующему закону статистики результирующий импульс оказывается равным нулю. Однако, если размеры ее незначительны, то статистически всегда возможно, что за время  $dt$  число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будут большими, чем с другой. Это вызвано тем, что в большой совокупности молекул всегда имеются более «горячие», скорость которых превышает среднюю. Таким образом результирующая сила и вызовет смещение частицы.

Статистическую теорию броуновского движения, созданную в 1905 – 1906 годах, Эйнштейн и Смолуховский внесли значительный вклад. Эта теория в качестве основного постулата исходит из предположения о совершенной хаотичности, то есть полной равноправности всех направлений.

Если рассматривать сдвиг частиц между точкой **A** и точкой **B**, то величина сдвига не будет постоянной даже при фиксированном времени  $\tau$ . В качестве характеристики движения принят средний сдвиг частицы  $\bar{X}$  за время  $\tau$ , т.е. отрезок прямой, соединяющей начальную точку движения (при  $\tau = 0$ ) с положением частицы в момент  $\tau$  в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп. Средний сдвиг определяется среднеквадратической величиной, так как вероятность движения в одном и другом направлении одинакова.

Среднеквадратичный сдвиг при фиксированном  $\tau$  определяется математическим выражением:

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n}} \quad (2.1.1)$$

Для сферических частиц радиуса  $r$  Эйнштейн вывел следующее уравнение

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}} \quad (2.1.2)$$

$\eta$  – динамическая вязкость;

$\tau$  – время;

$r$  – радиус частиц;

$k$  – константа Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.

Теория Эйнштейна-Смолуховского прекрасно передает весь объем данных, накопленных к тому времени. В основе МКТ лежит положение о том, что независимо от размера частиц, вовлеченных в тепловое движение (для коллоидных частиц, также как для атомов и молекул), средняя кинетическая энергия каждой частицы равна  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ .

В броуновском движении есть частицы, которые имеют кинетическую энергию и меньше, и больше этой величины, то есть речь идет о кривой распределения Максвелла-Гаусса.

Особенность кривой распределения в том, что в коллоидном растворе можно найти частицу, для которой энергия в 10 раз превышает среднее значение энергии ( $E_{\max} = 10\bar{E}$ ). И большей нет – это максимальная энергия, которую могут иметь частицы.

### **Диффузия.**

*Диффузией* называют процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы. Или

проще, диффузию можно рассматривать как направленное движение частиц, когда в системе имеется перепад концентраций, то есть система неоднородна. Движение осуществляется из области с большей концентрации в область с меньшей концентрацией.

Скорость диффузии рассчитывается по уравнению Фика:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (2.1.3)$$

$\frac{dm}{d\tau}$  - масса вещества, диффундирующего за единицу времени в направлении  $x$ , перпендикулярном площади  $S$ ;

$S$  – поверхность, через которую происходит диффузия;

$\frac{dc}{dx}$  - градиент концентрации молекул, частиц в направлении диффузии;

$D$  – коэффициент диффузии.

Иначе, это уравнение можно представить для  $S = 1 \text{ м}^2$ :

$$m = D \cdot \text{grad}C \cdot \tau \quad (2.1.4)$$

И для одномерной диффузии

$$m = D \cdot \tau \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.1.5)$$

Это 1-й закон Фика или закон стационарной диффузии.

Эйнштейн и Смолуховский, постулируя единство природы броуновского и молекулярного движения, установили количественную связь между средним сдвигом частицы  $\bar{X}$  и коэффициентом диффузии  $D$ , которая выражается соотношением

$$\bar{X} = \sqrt{2D\tau} \quad (2.1.6)$$

Если вместо коэффициента диффузии  $D$  подставить его выражение в соответствии с уравнением Эйнштейна, получим

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.1.7)$$

Это выражение можно записать

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A B} \quad (2.1.8)$$

где  $B$  = коэффициент трения, тогда из (2.1.6) и (2.1.7) получим

$$\bar{X}^2 = \frac{2kT}{B} \tau = \frac{2RT}{N_A B} \tau \quad (2.1.9)$$

Уравнения (2.1.6) и (2.1.9) выражают закон Эйнштейна-Смолуховского, в соответствии с которым квадрат среднего сдвига пропорционален коэффициенту диффузии и времени.

В коллоидных растворах коэффициент диффузии по крайней мере в 10 раз меньше, чем в истинных, то есть диффузия протекает в 10 раз медленнее, так как радиус частиц приблизительно в 10 раз больше.

### Седиментация.

Седиментацией называется движение частиц под действием силы тяжести. Скорость седиментации можно определить из уравнения движения частицы в вязкой жидкости:

$$m \cdot \frac{du}{d\tau} = \sum F_i, \quad (2.1.10)$$

где  $m$  – масса частицы,  $u$  – скорость движения частицы,  $\sum F_i$  – сумма сил, действующих на частицу.

Движение частицы вызвано действием силы тяжести за вычетом подъемной (выталкивающей) силы по закону Архимеда

$$F_1 = (m - m_0)g = v(\rho - \rho_0)g, \quad (2.1.11)$$

где  $m_0$  – масса жидкости, вытесненной частицей,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $v$  – объем частицы, и  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частицы и среды, соответственно.

При движении в вязкой жидкости сферическая частица испытывает действие силы сопротивления среды, которая при ламинарном режиме течения жидкости определяется по формуле Стокса:

$$F_2 = 6\pi\eta r u, \quad (2.1.12)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,  $r$  – радиус частицы.

С учетом выражений (2.1.11) и (2.1.12) уравнение (2.1.10) примет следующий вид:

$$m \cdot \frac{du}{d\tau} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta r \cdot u \quad (2.1.13)$$

Решение дифференциального уравнения (2.1.13) приведет к выражению, из которого следует, что через очень малый промежуток времени ( $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-3}$  с) частица начинает двигаться равномерно со скоростью, определяющейся равенством движущей силы и силы сопротивления среды:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (2.1.14)$$

Как следует из формулы Стокса (2.1.14), частица будет оседать, если ее плотность больше плотности среды, и всплывать – при ином соотношении плотностей.

Расчеты по формуле (2.1.14) показывают, что скорость седиментации коллоидных частиц ( $r < 10^{-7}$ ) очень мала: во много раз меньше среднего сдвига (за  $\tau = 1$ с), вызванного тепловым движением частиц. Поэтому в коллоидных растворах разделение фаз происходит очень медленно. Они *седиментационно устойчивы*. Частицы грубодисперстных систем (суспензий и эмульсий) седиментируют с большой скоростью. Поэтому грубодисперстные системы седиментационно неустойчивы.

По скорости можно рассчитать радиус частиц:

$$r = K\sqrt{u}, \quad (2.1.15)$$

где  $K$  – константа Стокса

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.1.16)$$

Для частиц произвольной формы (несферической) это уравнение дает эквивалентный радиус.

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации  $S_{сед}$ :

$$S_{сед} = \frac{m_{ом}}{B} = \frac{v(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{g} \quad (2.1.17)$$

Для сферических частиц

$$S_{сед} = \frac{4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (2.1.18)$$

Единица измерения  $S_{сед}$  – секунда [с] или сведберг [Сб]. Это очень маленькая величина -  $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$ . Поэтому чаще употребляются МСб ( $10^6 \text{ Сб}$ ) или ГСб ( $10^9 \text{ Сб}$ ).

Мерой кинетической устойчивости системы является величина, обратная константе седиментации

$$\frac{1}{S_{сед}} = \frac{B}{m_{ом}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)} \quad (2.1.19)$$

### Седиментационно-диффузионное равновесие.

Рассмотрим поведение суспензии в высоком сосуде цилиндрической формы (рис.2.1. 3)

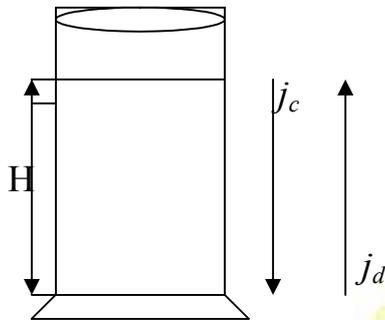


Рис. 2.1.2 Седиментационно-диффузионное равновесие.

Стрелками  $j_c$  и  $j_d$  обозначены соответственно седиментационный и диффузионный потоки. В теории массопереноса под удельным потоком  $j$  понимают массу частиц, переносимых в единицу времени через единичную площадь.

Под действием силы тяжести происходит седиментация. Седиментационный поток

$$j_c = u_c \cdot n, \quad (2.1.20)$$

$u_c$  – линейная скорость седиментации;  $n$  – число частиц в единице объема.

С оседанием частиц однородность нарушается, одновременно начинается диффузия.

Диффузионный поток  $j_d$  рассчитывают по уравнению Фика:

$$j_d = -D \frac{dn}{dH} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \cdot \frac{dn}{dH}, \quad (2.1.21)$$

где  $\frac{dn}{dH}$  - градиент концентрации по высоте  $H$ .

Со временем  $j_d$  растет,  $j_c$  - убывает. Через промежуток времени  $\Delta\tau$  наступает равновесие

$$j_d = j_c. \quad (2.1.22)$$

Это состояние системы и называется седиментационно-диффузионным равновесием.

Преобразуем линейную скорость седиментации. Условием равномерного движения частицы является равенство силы тяжести и силы трения. Сила трения для сферической частицы радиуса  $r$  определяется по уравнению Стокса (2.1.11). Скорость седиментации с учетом поправки на потерю в массе по закону Архимеда выразится уравнением

$$u_c = \frac{mg}{6\pi\eta r} \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (2.1.23)$$

Тогда, приравняв  $j_c = j_d$ , получим уравнение Лапласа-Перрена

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{kT} \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (2.1.24)$$

где  $n_0$  и  $n$  число частиц на дне сосуда и на высоте  $H$  соответственно.

Как видим, уравнение (2.1.24) является частным случаем закона распределения Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (2.1.25)$$

где  $U$  - потенциальная энергия.

Для гравитационного поля с учетом поправки по закону Архимеда

$$U = mgH \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (2.1.26)$$

Мерой устойчивости к седиментации является гипсометрическая высота  $h_e$ , на протяжении которой концентрация дисперсной фазы изменяется в  $e$  раз, т.е. на экспоненту:

$$h_e = \frac{kT}{m_{om}g} = \frac{kT}{vg(\rho - \rho_0)}. \quad (2.1.27)$$

Чем больше  $h_e$ , тем система более устойчива. К седиментации же она тем более устойчива, чем меньше размер частиц и меньше разница между  $\rho$  и  $\rho_0$ .

Итак, определение размеров частиц может быть проведено двумя методами: по измерению скорости седиментации и на основании исследования распределения частиц по высоте.

Первый метод широко используется для грубодисперсных систем ( $r \geq 10^{-6}$  м). На этом методе основан седиментационный анализ грубодисперсных систем.

Второй метод определения размеров частиц – по седиментационно-диффузионному равновесию – непригоден для грубодисперсных систем (там практически отсутствует поступательное броуновское движение). Для коллоидных систем ( $r \approx 10^{-7} - 10^{-9}$  м) этот метод также практически не используется, так как здесь существенно преобладает тепловое движение частиц над седиментацией. В таких системах частицы удерживаются тепловым движением во взвешенном состоянии – система седиментационно устойчива.

Метод определения размера частиц по седиментационно-диффузионному равновесию успешно используется с применением центробежного поля, где ускорение частиц может достигать  $10^6 g$ , и частицы коллоидных размеров оседают достаточно быстро.

Впервые центрифуги для дисперсионного анализа были применены А.В.Думанским. Основные положения теории в центробежных полях разработаны Сведбергом.

Для определения размера частиц  $r$  используют уравнение Тальбо-Сведберга:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln(h_2 / h_1)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}, \quad (2.1.28)$$

где  $\omega$  - угловая скорость вращения ротора, входит в состав центробежного ускорения  $\omega^2 h$ , вместо ускорения свободного падения в гравитационном поле ( $\omega = 2\pi n$ ,  $n$  – число оборотов в секунду);

$h_1$  и  $h_2$  - частицы оседают с уровня  $h_1$  до  $h_2$  в пределах промежутка времени от 0 до  $\tau$ .

Граничный размер наименьших частиц, который можно определять седиментацией в гравитационном или центробежном поле, определяется скоростью их броуновского движения. Необходимо, чтобы броуновское смещение частиц за короткий промежуток времени было значительно меньше длины пути, проходимого частицей в гравитационном или центробежном полях. Броуновское смещение частиц определяется по уравнению Эйнштейна (2.1.2).

Седиментационный путь частицы радиуса  $r$  за время  $\tau$  в гравитационном и центробежном полях определяется уравнениями

$$H_z = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g\tau}{9\eta}, \quad (2.1.29)$$

$$H_y = h_2 - h_1 = \frac{(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau^2 (h_1 + h_2)}{9\eta}. \quad (2.1.30)$$

Так как  $\frac{1}{2}(h_1 + h_2) = \omega^2 h$  - центробежное ускорение, то скорость оседания частиц в центробежном поле

$$u_y = \frac{2(\rho - \rho_0)\omega^2 hr^2}{9\eta}. \quad (2.1.31)$$

Сравнение броуновского смещения  $\bar{X}$  и седиментационного пути для частиц разных размеров позволило сделать вывод, что в гравитационном поле можно проводить дисперсионный анализ грубодисперсных систем с частицами  $r = 10^{-5} - 10^{-6}$  м.

В центробежном поле с центробежным ускорением  $200 g$  нижняя граница радиусов частиц приближается к  $10^{-7}$  м, а при  $1000 g$  -  $r \approx 0,5 \cdot 10^{-7}$  м.

Для проведения дисперсионного анализа систем с меньшими размерами частиц ( $r < 0,5 \cdot 10^{-7}$  м) необходимы ультрацентрифуги, дающие центробежные ускорения порядка  $10^5 - 10^6 g$ .

## 2.2 Оптические свойства дисперсных систем

Как отмечалось выше, основными признаками объектов коллоидной химии являются их гетерогенность и дисперсность. Этими признаками определяется и специфика оптических свойств дисперсных систем.

Гетерогенность обусловлена наличием межфазной поверхности, что в свою очередь определяет изменение направления световых, электронных, ионных и других лучей на границе раздела фаз.

Проходя через дисперсную систему и переходя от частицы к частице, лучи испытывают многократные отражения, преломления и поглощения. И даже при отсутствии поглощения интенсивность лучей выходящих из системы будет ниже первоначальной.

Степень снижения интенсивности выходящих из системы лучей в направлении их падения тем выше, чем больше неоднородность или объем системы, выше дисперсность и концентрация дисперсной фазы.

При прохождении света через грубодисперсные системы может наблюдаться отражение лучей, а увеличение дисперсности приводит к дифракционному рассеянию лучей (опалесценции).

Большинство оптических явлений подробно рассматривается в курсе физики. Оптические методы исследования коллоидных растворов позволяют определять дисперсность системы, форму частиц, профиль поверхности, толщину слоев, их структуру и т.д.

Мы рассмотрим оптические методы, которые используются в дисперсионном анализе (анализе дисперсности) для определения размера и формы частиц, удельной поверхности, концентрации дисперсной фазы.

### **Световая и электронная микроскопия.**

Определение дисперсности и расчет распределения частиц по размерам можно осуществлять при помощи световой микроскопии. Проводится расчет числа частиц разных размеров в поле зрения микроскопа, затем экспериментальные данные подвергают математической обработке и строят по её результатам интегральную и дифференциальную кривые распределения.

Чтобы выяснить, каких размеров частицы можно исследовать с помощью светового микроскопа, необходимо определить его разрешающую способность

$$d = \frac{k\lambda}{n \cdot \sin \alpha}, \quad (2.2.1)$$

где  $d$  – разрешение микроскопа;  $\lambda$  – длина волны света;  $n$  – коэффициент преломления среды, в которой находится линза объектива;  $\alpha$  – половина угла апертуры (угла между крайними лучами светового конуса, попадающего в оптический прибор) при заданном расстоянии между осветителем и объективом;  $k$  – постоянная, определяемая условиями освещения.

В соответствии с этим уравнением при исследовании образцов, частицы которых имеют размеры меньше 0,5 мкм, их необходимо освещать лучами с более короткими длинами волн (например, ультрафиолетовый свет) чем у световых лучей, либо использовать оптическую систему с большей численной апертурой ( $n \cdot \sin \alpha$ ). В качестве такой среды можно использовать кедровое масло, имеющее большой коэффициент преломления.

Один из методов, используемых для дисперсионного анализа порошков и суспензий, - полуколичественный метод сравнения.

Метод счета применяется в случае, если частицы очень малы, и точно определить их размеры не представляется возможным. Метод состоит в подсчете числа частиц  $n$  при известной их общей массе  $m$  в пробе и плотности вещества частиц  $\rho$ . Допускается, что частицы имеют форму сферическую (радиусом  $r$ ) или кубическую (с размером ребра  $l$ ).

Расчет проводят, исходя из уравнений

$$m = 4/3 \pi r^3 \rho n, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n \rho}}, \quad (2.2.2)$$

$$m = l^3 \rho n, \quad l = \sqrt[3]{\frac{m}{n \rho}}.$$

Как было отмечено выше, увеличение разрешающей способности микроскопа можно обеспечить уменьшением длины волны лучей, освещающих образец. Для этой цели можно использовать поток электронов, что и осуществляется в электронных микроскопах.

Длина волны движущейся частицы по де Бройлю составляет

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2.2.3)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса частицы;  $v$  – скорость движения частицы.

Для электронов, движущихся ускоренно под действием разности потенциалов  $U$ , длина волны (в нм) определяется соотношением  $\lambda \approx 1,23 / U^{1/2}$ .

На практике обычно применяется  $U = 50$  кВ и длина волны электронов соответственно составит  $54 \cdot 10^{-4}$  нм, а разрешение электронного микроскопа достигает 5,0 – 10,0 нм (теоретически 0,5 – 1,0 нм).

Световая и электронная микроскопия не исключают, а дополняют друг друга. С помощью электронной микроскопии нельзя наблюдать образец в

динамических условиях (это является недостатком этого метода). Однако рост кристаллов новой фазы, например, можно наблюдать в световой микроскопии, а тонкие детали их поверхности – с помощью электронной микроскопии.

### **Оптические методы исследования дисперсных систем, основанные на рассеянии света.**

Явление светорассеяния наблюдал ещё Фарадей в 1857 году, изучая золи золота. Подробно это явление было описано Тиндалем в 1868 году.

В проходящем свете золи не отличаются от истинных растворов, они ведут себя как прозрачные тела. Тиндаль установил, что светорассеяние удобно наблюдать на темном фоне при пропускании пучка лучей через золь сбоку. Особенно четко оно заметно при фокусировании световых лучей внутри коллоидной системы, когда наблюдается светящийся конус (конус Тиндаля). Эти явления часто называют эффектом Тиндаля.

В дальнейшем было установлено, что светорассеяние не является особым свойством гетерогенно-дисперсных систем. Оно характерно также для газов, чистых жидкостей и истинных растворов. Рассеяние света в них обусловлено флуктуациями плотности и концентрации – непрерывным возникновением и исчезновением ассоциатов. Таким образом, на пути распространения плоской волны (волнового фронта) появляется локальная неоднородность, причем с другим показателем преломления.

Если размер неоднородности значительно больше длины световой волны, то в основном наблюдается отражение света по соответствующим законам.

При размере неоднородности меньше длины волны колебание рассеивается по всем направлениям. В этом случае колебания, исходящие от каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и более или менее усиливают друг друга во всех направлениях. Так возникает рассеяние света. Оно возникает только тогда, когда неоднородности находятся на расстояниях друг от друга больших, чем длина волны. Сами же неоднородности должны иметь размеры меньше длины волны.

Светорассеяние называют еще опалесценцией. Теория светорассеяния (опалесценции) для сферических, не поглощающих света частиц, была разработана английским физиком Рэлеем.

Согласно этой теории предполагается, что частицы в дисперсной системе находятся настолько далеко друг от друга, что можно пренебречь вторичным рассеянием, и поэтому интенсивность рассеянного света пропорциональна числу частиц в единице объема, или частичной концентрации дисперсной системы  $\nu$ .

Формула Рэля для интенсивности света  $I_p$ , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами, значительно меньше-

ми длины волны падающего света (не более  $0,1\lambda$ ), на расстоянии  $R$  от частиц в направлении, составляющем угол  $\theta$  с направлением падающих лучей:

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{w^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \Theta) \right], \quad (2.2.4)$$

$I_0$  – интенсивность падающего света;

$F$  – Функция от показателей преломления дисперсной фазы  $n_1$  и дисперсионной среды  $n_0$ :

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (2.2.4a)$$

т.е. рассеяние света может отсутствовать и в неоднородной среде, если показатели преломления дисперсной фазы  $n_1$  и дисперсионной среды  $n_0$  одинаковы.

К основным методам исследования дисперсных систем, использующим явление рассеяния света, относятся: *ультрамикроскопия, турбидиметрия, нефелометрия.*

*Ультрамикроскопия* отличается от обычной микроскопии тем, что дисперсная система освещается сбоку мощным потоком света.

Наблюдается рассеянный свет частицами, взвешенными в среде с иным показателем преломления. Образуется как бы конус Тиндаля от каждой частицы. Частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, даже если их диаметр намного меньше разрешающей силы объектива микроскопа.

Применение ультрамикроскопии позволяет наблюдать движение частиц, подсчитывать их число и определять размер частиц диаметром до 2 – 3 нм.

Ультрамикроскоп был сконструирован в 1903 году австрийскими учеными Зидентопфом и Зигмонди и с этих пор стало возможным исследовать ультрамикрогетерогенные системы ( $d < 100$  нм).

Значение этого события для науки огромно. основополагающие в коллоидной химии работы Перрена и Сведберга были выполнены ими с использованием ультрамикроскопа.

С помощью ультрамикроскопа можно определить число частиц в пробе и по формулам (2.2.2) легко рассчитать их размер, предположив сферическую или кубическую форму частиц. Для этого необходимо знать общую массу частиц в пробе  $m$  и их плотность  $\rho$ . При известных массовых  $c$  и частичных  $v$  концентрациях уравнения (2) можно представить в следующем виде:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi v\rho}} \quad \text{и} \quad l = \sqrt[3]{\frac{c}{v\rho}}. \quad (2.2.5)$$

(Частичная концентрация определяется как отношение числа частиц  $n$  к единице объема  $v$ , т.е.  $v = \frac{n}{v}$ ).

Размер частиц можно рассчитать также по измеренному расстоянию  $x$  между ними. Если принять частицы за кубики с объемом  $l^3$ , а расстояния между ними за параллелепипеды объемом  $l^2x$ , то размер частиц будет равен

$$l = cx / (\rho - c). \quad (2.2.5a)$$

*Турбидиметрия.* Этот метод исследования основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему.

Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то интенсивность света уменьшается аналогично закону Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) для поглощенного света.

$$I_n = I_0 e^{-\tau l} \quad \text{или} \quad \ln(I_0/I_n) = \tau l, \quad (2.2.6)$$

где  $I_0$  и  $I_n$  - соответственно интенсивности падающего света и поглощенного света дисперсной системой толщиной  $l$ ;  $\tau$  - коэффициент пропорциональности, характеризующий способность системы рассеивать свет.

Мутность - величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность прошедшего через систему света ослабляется в  $e$  раз ( $\sim 37\%$ ). Для растворов полимеров  $l = 10$  м, для чистых растворов - 1 км.

Мутность связана с оптической плотностью  $D$  соотношением:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_n} = \frac{\tau l}{2,3}. \quad (2.2.7)$$

Для расчета размера частиц сферической формы радиуса  $r$  можно использовать уравнение Рэлея, предположив, что свет рассеивается во всех направлениях. Тогда уравнение Рэлея может быть представлено следующим образом:

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \omega^2 = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 c \frac{4}{3} \pi r^3 = \tau I_0. \quad (2.2.8)$$

После преобразований:

$$\tau = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 c \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\ln(I_0/I_n)}{l}. \quad (2.2.8a)$$

*Нефелометрия* - метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Отличается более высокой чувствительностью и точностью по сравнению с турбидиметрией и позволяет определять не только концентрацию и размер частиц в золях, но и форму частиц, межчастичные взаимодействия и другие свойства.

В основе метода лежит уравнение Рэлея, причем достаточно измерить интенсивности света под одним углом.

$$I_p = I_0 k w^2 / \lambda^4 = I_0 k c v / \lambda^4 \text{ или } \tau = k w^2 / \lambda^4 = k c v / \lambda^4, \quad (2.2.9)$$

$k$  – константа, объединяющая все параметры, принимаемые постоянными при измерениях, кроме  $c$ ,  $v$  и  $\lambda$ .

Из этого соотношения интенсивность света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы и одинаковых размеров, относятся между собой как концентрации частиц определяемого вещества.

Проводят исследования со стандартным и исследуемым раствором и изменяют толщины слоев этих растворов в двух кюветах, добиваясь одинаковой интенсивности. Для расчета искомых величин можно воспользоваться соотношениями:

$$\frac{h_{cm}}{h_x} = \frac{I_x}{I_{cm}}; \quad \frac{h_{cm}}{h_x} = \frac{c_x}{c_{cm}}; \quad \frac{I_{cm}}{I_x} = \frac{c_{cm}}{c_x}; \quad \frac{I_{cm}}{I_x} = \frac{v_{cm}}{v_x} = \frac{r_{cm}^3}{r_x^3} = \frac{d_{cm}^3}{d_x^3}. \quad (2.2.10)$$

### 2.3 Электрокинетические явления

Электрокинетические явления характерны дисперсным системам, на межфазной границе которых имеется двойной электрический слой. Различают прямые и обратные электрокинетические явления. К прямым относятся *электрофорез* и *электроосмос*. Прямые явления вызваны действием на дисперсные системы внешнего электрического поля.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, а электроосмосом – движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

К обратным электрокинетическим явлениям относятся *потенциал протекания* и *потенциал седиментации*. Обратные явления наблюдаются при движении фаз гетерогенной системы друг относительно друга при механическом действии на одну из них.

Потенциалом протекания называется явление возникновения электрического поля при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы. Потенциал протекания - явление, обратное электроосмосу.

При седиментации частиц дисперсной фазы в растворах электролитов возникает электрическое поле. Это явление, обратное электрофорезу, называется потенциалом седиментации.

В электрокинетических явлениях происходит движение фаз друг относительно друга. Предполагается, что граница этого движения, называемая *плоскостью скольжения*, расположена в диффузной обкладке двойного электрического слоя. Потенциал электрического поля двойного электрического слоя на расстоянии от поверхности, на котором проходит плоскость скольжения, называется *электрокинетическим потенциалом* и обозначается буквой  $\zeta$  (дзета). Электрокинетический потенциал ( $\zeta$  – потенциал) определяет скорость прямых электрокинетических явлений и величину электрического поля, возникающего в обратных явлениях. Из теории ДЭС следует, что электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) равен

$$\zeta = \varphi_1 \cdot \exp[-\varkappa(\Delta - \delta)], \quad (2.3.1)$$

где  $\delta$  и  $\Delta$  - координаты плоскости максимального приближения и плоскости скольжения, соответственно,  $\varphi_1$  - потенциал плоскости максимального приближения и  $\varkappa$  - параметр ДЭС, характеризующий его толщину.

Как следует из формул (2.3.1) и (1.9.2), при повышении концентрации индифферентного электролита происходит сжатие ДЭС и уменьшение  $\zeta$  - потенциала. При действии неиндифферентных электролитов за счёт специфической адсорбции противоионов  $\zeta$  - потенциал может изменять не только величину, но и знак. Это явление называют «перезарядкой поверхности».

Электрофорез вызван действием электрического поля на ту часть заряда потенциалопределяющих ионов (на  $1\text{ м}^2$ ), которая определяется разностью между общим зарядом поверхности и зарядом противоионов, расположенных между поверхностью и плоскостью скольжения. Силовое действие на этот заряд осуществляет проекция тангенциальной (по отношению к поверхности частицы) составляющей напряженности внешнего электрического поля на направление движения частицы. В теории электрофореза учитываются два вида сил торможения: стокова сила сопротивления среды ( $F = 6\pi\eta r u$ ) и сила электрофоретического торможения, вызванная действием электрического поля на противоионы двойного электрического слоя. В соответствии с теорией скорость электрофореза сферической частицы с радиусом  $r$  в электрическом поле напряженностью  $E$  определяется следующим выражением:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta} \beta, \quad (2.3.2)$$

где  $\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды,  $\zeta$  - электрокинетический потенциал,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  ф/м - электрическая постоянная,  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды,  $\beta$  - довольно громоздкая функция от безразмерного произведения  $\varkappa r$  ( $\varkappa$  - параметр двойного электрического слоя, характеризующий его толщину,  $r$  - радиус частицы). График зависимости  $\beta = f(\varkappa r)$  и её предельные значения показаны на рис.2.3.1.

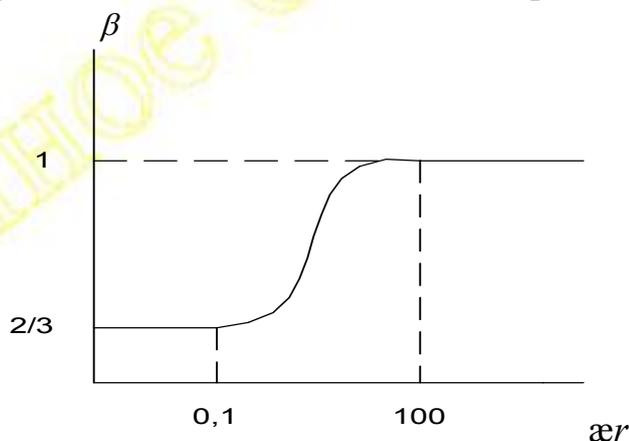


Рис.2.3.1. График зависимости  $\beta = f(\varkappa r)$ .

Электрофорез используется в технике для образования на поверхности металлических изделий покрытий различного назначения из порошкообраз-

ных материалов. В научных исследованиях с помощью электрофореза определяется знак заряда частиц, а по измеренной скорости электрофореза рассчитывается  $\zeta$ - потенциал.

Электроосмос можно наблюдать с помощью установки, состоящей из U – образного сосуда, в средней части которого располагается частицы дисперсной фазы в виде плотного, но проницаемого для дисперсионной среды осадка, называемого диафрагмой (рис.2.3.2.). В сосуд заливается дисперсионная среда. С разных сторон диафрагмы помещаются подключённые к источнику постоянного напряжения электроды.

При включении источника постоянного напряжения наблюдается повышение уровня жидкости в одном колене и уменьшение в другом, что свидетельствует о движении дисперсионной среды через диафрагму. Причиной электроосмоса является движение противоионов двойного электрического слоя вдоль поверхности частиц, образующих диафрагму: противоионы увлекают в движение дисперсионную среду. Подъём жидкости прекратится после того, как возникающее гидростатическое давление столба высотой  $h$  уравновесит электрическую силу, вызывающую электроосмос.

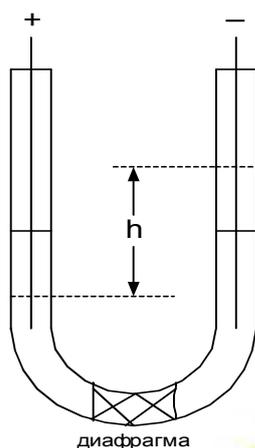


Рис.2.3.2. Схема установки для демонстрации электроосмоса.

В соответствии с теорией объёмная скорость электроосмоса (в м<sup>3</sup>/с) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta I}{\eta \lambda}, \quad (2.3.3)$$

где  $\zeta$  - электрокинетический потенциал (В),  $I$  – ток, протекающий через диафрагму (А),  $\lambda$  - удельная электропроводность дисперсионной среды в капиллярах диафрагмы (ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>).

Потенциал протекания можно наблюдать с помощью установки, изображенной на рис.2.3.3. Она напоминает установку, изображенную на рис.2.3.2., а отличается тем, что электроды, помещённые по разные стороны от диафрагмы, являются измерительными электродами. Они подключаются к вольтметру, позволяющему измерять малые разности потенциалов.

В одном из колен сосуда необходимо создать избыточное давление, под действием которого дисперсионная среда будет двигаться относительно диафрагмы. При движении дисперсионной среды потоком жидкости будут увлекаться в движение противоионы двойного электрического слоя, имеющегося на поверхности капилляров диафрагмы. Они будут «выдавливаться» из диафрагмы и накапливаться у её правого торца.

У левого торца диафрагмы из электронейтрального раствора в диафрагму для поддержания её электронейтральности будут втягиваться противоионы. Поэтому у левого торца диафрагмы будет накапливаться заряд противоположный по знаку заряду у её правого торца. Накопление зарядов

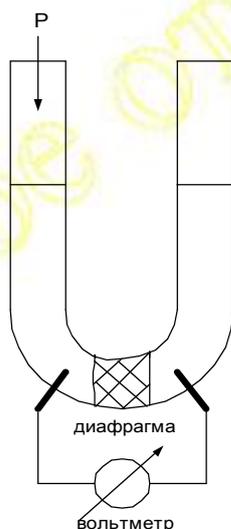


Рис.2.3.3. Схема установки для изучения потенциала протекания.

прекратится после того, как количество противоионов, выносимых в единицу времени из диафрагмы потоком дисперсионной среды, станет равным количеству противоионов, перемещающихся в единицу времени в противоположную сторону под действием возникшего электрического поля. Измеряемая разность потенциалов, называемая потенциалом протекания, характеризует отмеченное стационарное состояние системы.

В соответствии с теорией потенциал протекания  $\xi$  может быть рассчитан по следующей формуле:

$$\xi = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta P}{\eta \lambda}, \quad (2.3.4)$$

где  $\zeta$  - электрокинетический потенциал,  $P$  - давление, вызвавшее движение дисперсионной среды.

Потенциал протекания используется в научных исследованиях для определения знака заряда частиц; формула (2.3.4) позволяет по измеренному потенциалу протекания вычислить  $\zeta$  – потенциал частиц, из которых состоит диафрагма. Потенциал протекания используется в приборостроении при конструировании электрических манометров.

Явление, названное потенциалом седиментации, заключается в том, что при седиментации частиц в жидкой среде в объёме сосуда возникает разность

потенциалов. При седиментации частиц происходит нарушение симметричного распределения зарядов в ДЭС, частицы приобретают свойства диполей, которые и создают в объёме системы электрическое поле. Напряженность этого поля можно рассчитать по следующей теоретической формуле:

$$\chi = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta\Phi(\rho - \rho_0)g}{\eta\lambda} \quad (2.3.5)$$

где  $\Phi$  – объёмная концентрация дисперсной фазы (доля объёма, занятая частицами),  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частиц и среды, соответственно,  $g$  – ускорение свободного падения.

#### 2.4 Агрегативная устойчивость дисперсных систем

Понятие об агрегативной устойчивости возникло в связи с тем, что частицы дисперсной фазы, совершая тепловое движение, сталкиваются друг с другом и поэтому могут слипаться. Под агрегативной устойчивостью понимают способность частиц системы противостоять слипанию. Слипание частиц называют *коагуляцией*.

Коагуляция приводит к изменению некоторых свойств системы. Характер изменений зависит от концентрации дисперсной фазы. При небольшой концентрации изменяется окраска коллоидных растворов. В золях, не имеющих характерной окраски, при коагуляции усиливается светорассеяние (увеличивается оптическая плотность раствора). В разбавленных растворах при коагуляции ускоряется седиментация частиц дисперсной фазы. В концентрированных золях при коагуляции частиц образуется пространственная структура, обладающая механической прочностью, нередко недостаточной для того, чтобы противостоять силам тяжести.

Теория агрегативной устойчивости была создана Дерягиным Б.В. и Ландау Л.Д. и независимо от них голландскими учёными Фервеем и Овербеком и получила название теории ДЛФО. В этой теории предполагается, что между частицами дисперсной фазы действуют силы притяжения и силы отталкивания. Соотношение этих сил определяет результат столкновения частиц и агрегативную устойчивость системы.

На поверхности частиц в результате их взаимодействия с дисперсионной средой образуется поверхностный слой различной природы, имеющий определённую толщину. Примером такого поверхностного слоя может служить ДЭС, эффективная толщина которого равна  $\alpha^{-1}$ . При сближении частиц между ними образуется слой дисперсионной среды, называемый *плёнкой*. Если толщина плёнки  $h$  больше удвоенной толщины поверхностного слоя, плёнку называют *толстой*. В *тонкой плёнке*, толщина которой меньше удвоенной толщины поверхностного слоя, происходит перекрытие и изменение структуры поверхностных слоёв. Для того чтобы осуществить эти изменения требуется совершить работу. Величина этой работы, отнесённая к единице поверхности, определяется с помощью понятия «*расклинивающее давление*», введённого Дерягиным Б.В. Расклинивающим давлением  $\Pi$  называется разность давлений в тонкой плёнке  $P$  и в макрообъёме жидкости, сообщаемой с плёнкой  $P_0$ :  $\Pi = P - P_0$ . При этом предполагается, что толщина плёнки

поддерживается постоянной действием внешних сил. В виду того, что тонкая плёнка, как и поверхностные слои, анизотропна, под  $P$  следует понимать нормальную (по отношению к поверхности) составляющую давления, которое в тонкой плёнке является тензорной величиной. Расклинивающее давление может быть как положительным, так и отрицательным. Положительный знак  $P$  следует связывать с действием сил отталкивания между фазами, разделёнными тонкой плёнкой, а отрицательный знак – с силами притяжения. Различают следующие составляющие расклинивающего давления:  $P_m$ - молекулярную,  $P_e$ - электростатическую,  $P_s$ - структурную и  $P_a$ - адсорбционную. Если тонкая плёнка разделяет одинаковые фазы, то  $P_m < 0$ ,  $P_e > 0$ ,  $P_s > 0$ , а  $P_a$  может быть как больше, так и меньше нуля.

Взаимодействие коллоидных частиц, совершающих тепловое (броуновское) движение, удобней оценивать не силой, а энергией. Сила  $F$  и энергия  $U$  связаны известным соотношением  $F = - \frac{dU}{dh}$ . Потенциальную энергию (энергию взаимодействия) можно сопоставлять с кинетической энергией частиц при изучении различных свойств дисперсных систем.

*Силы притяжения* дисперсионного происхождения, действующие между частицами, наиболее просто рассчитать суммируя парные взаимодействия молекул (метод Гамакера). Этим методом получено следующее выражение для расчёта энергии притяжения  $U_m$  сферических частиц радиусом  $r$  на расстоянии  $h$  друг от друга:

$$U_m = - \frac{Ar}{12h}, \quad (2.4.1)$$

где  $A$  - константа Гамакера,  $h$  - кратчайшее расстояние между поверхностями сферических частиц.

Более строгая теория дисперсионного взаимодействия частиц, подтвердившая справедливость формулы (2.4.1) при  $h < 30$  нм, была предложена Лифшицем Е.М. В этой теории дана более точная формула для расчёта константы Гамакера  $A$ . Однако, для расчётов по этой формуле требуются в широком диапазоне частот спектральные характеристики веществ, составляющих дисперсную систему. Таких данных в справочной литературе довольно мало.

В теории ДЛФО предполагается, что *силы отталкивания* имеют электростатическую природу, связанную с наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя. Радиус действия этих сил определяется толщиной ДЭС. Для расчёта энергии электростатического отталкивания частиц сферической формы ( $U_e$ ) предложено несколько формул, среди которых чаще используются две ниже приведённые формулы:

$$U_e = 32\pi\epsilon\epsilon_0 r \left(\frac{RT}{zF}\right)^2 \gamma^2 \exp(-\alpha h), \quad (2.4.2)$$

где  $\gamma = \frac{\exp(zF\phi_0 / 2RT) - 1}{\exp(zF\phi_0 / 2RT) + 1}$ ,  $F = 9,65 \cdot 10^4$ , Кл/моль- число Фарадея.

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \phi_0^2 \ln[1 + \exp(-\alpha h)]. \quad (2.4.3)$$

Формулы (2.4.2) и (2.4.3) справедливы при  $\varphi_o > \frac{0,1}{z} B$  и  $\varphi_o < \frac{0,1}{z} B$ , соответственно ( $z$  – зарядовое число противоиона).

Суммарное действие сил притяжения и сил отталкивания, определяющее результат столкновения частиц, рассматривается с помощью *потенциальных кривых взаимодействия* – графиков зависимости  $U \equiv U_e + (-U_m) = f(h)$ .

Как видно из формул (2.4.2) и (2.4.3) энергия электростатического отталкивания зависит от двух параметров ДЭС: потенциала поверхности  $\varphi_o$  и параметра  $\alpha$ , характеризующего толщину ДЭС и радиус действия сил отталкивания. При малой концентрации электролита и высоком потенциале поверхности  $\varphi_o$  на потенциальной кривой взаимодействия частиц (рис. 2.4.1.а)) имеется максимум, называемый *потенциальным барьером* ( $U_{max}$ ), который препятствует сближению частиц. Частицы дисперсной фазы, совершающие тепловое (броуновское) движение, обладают кинетической энергией, максимальное значение которой  $E_{max} \approx 15 kT$ . Если потенциальный барьер  $U_{max} > 15 kT$ , частицы не смогут его преодолеть и при столкновениях не будут слипаться. Такая система будет агрегативно устойчивой.

При увеличении концентрации электролита в дисперсионной среде устойчивой системы происходит сжатие ДЭС и уменьшение радиуса действия электростатических сил отталкивания. Поэтому на больших расстояниях силы притяжения становятся больше сил отталкивания: на потенциальной кривой появляется *потенциальная яма*, называемая также *вторичным минимумом* (рис.2.4.1.б)).

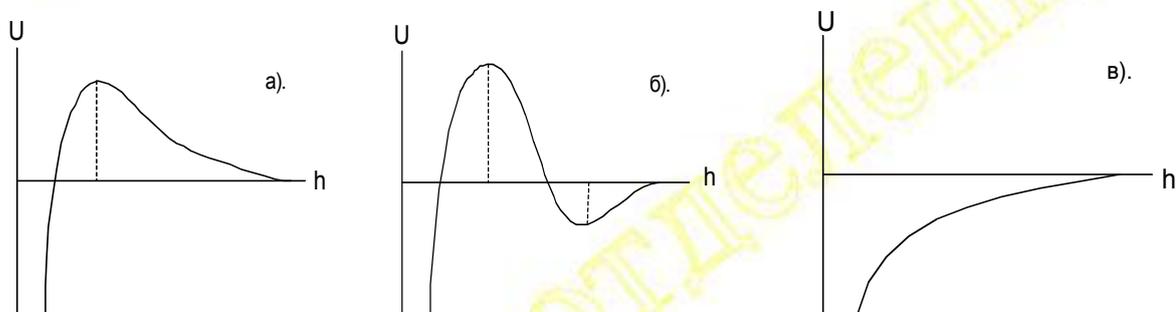


Рис.2.4.1.Потенциальные кривые взаимодействия частиц.

Если увеличение концентрации электролита не скажется на величине потенциала  $\varphi_o$ , то потенциальный барьер останется достаточно большим в сравнении с  $15kT$ . Поэтому частицы не будут слипаться, и результат столкновения будет определяться глубиной вторичного минимума. Если он больше энергии теплового движения частиц, то будет происходить коагуляция, характерной особенностью которой является фиксация частиц друг относительно друга на расстояниях, равных координате вторичного минимума. В этом случае при столкновениях образуются агрегаты, в которых частицы разделены прослойками среды, но совершают тепловое движение как единое целое. Такой вид коагуляции называется коагуляцией во вторичном минимуме или *дальней коагуляцией*.

При высокой концентрации электролита на потенциальной кривой на всех расстояниях преобладают силы притяжения (рис.2.4.1.в)). Поэтому любое столкновение частиц будет приводить к их слипанию. Такой вид слипания частиц называют *ближней* коагуляцией. При ближней коагуляции между частицами возникает прямой контакт.

Энергия молекулярного и электростатического взаимодействия частиц одинакового размера, как следует из формул (2.4.1 – 2.4.3), прямо пропорциональна радиусу частиц. Поэтому увеличение размера частиц приводит к увеличению потенциального барьера и глубины вторичного минимума. Основываясь на этом следствии из теории ДЛФО, можно предполагать, что высокодисперсные системы ( $r < 10^{-7}$  м) более склонны к ближней коагуляции, а грубодисперсные – к дальней.

Минимальная концентрация электролита  $C_{кр}$ , при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции*. В теории ДЛФО предполагается, что коагуляция начинается при концентрации, при которой потенциальная кривая имеет вид, показанный на рис. 2.4.2.

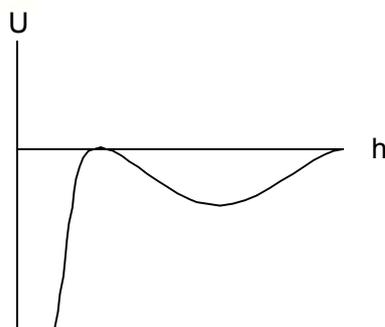


Рис. 2.4.2. Потенциальная кривая взаимодействия частиц, при  $C = C_{кр}$ .

В соответствии с теорией ДЛФО при  $\varphi_o > 0,1/z$ , В

$$C_{кр} = 4,21 \cdot 10^{-36} \cdot \frac{\gamma^4}{A^2 z^6}, \quad (2.4.4)$$

а при  $\varphi_o < 0,1/z$ , В

$$C_{кр} = 2,71 \cdot 10^{-32} \cdot \frac{\varphi_o^4}{A^2 z^2}. \quad (2.4.5)$$

Как следует из формулы (2.4.4), порог коагуляции частиц с высоким потенциалом сильно зависит от зарядового числа противоиона ( $z$ ). Если принять  $C_{кр} = 1$  для  $z = 1$ , то в соответствии с теорией для противоиона с  $z = 2$   $C_{кр} = 1/2^6 = 1/64$ , а при  $z = 3$   $C_{кр} = 1/3^6 = 1/729$ . Этот результат теории согласуется с многочисленными экспериментальными данными, полученными задолго до появления теории ДЛФО при изучении электролитной коагуляции различных коллоидных растворов (правила Шульца-Гарди).

Формула (2.4.5) согласуется с установленным опытным путём критерием Эйлера-Корфа, в соответствии с которым

$$C_{кр} \sim \zeta^4 / z^2. \quad (2.4.6)$$

Критерий (2.4.6) действительно характеризует закономерность, содержащуюся в формуле (2.4.5), если учесть, что  $\zeta \sim \varphi_o$ .

Как отмечалось выше, энергия электростатического отталкивания зависит от двух параметров ДЭС: потенциала поверхности  $\varphi_0$  и параметра  $\alpha$ , определяющего толщину ДЭС. При добавлении в агрегативно устойчивую систему индифферентных электролитов потенциал поверхности остаётся постоянным. Поэтому уменьшение энергии электростатического отталкивания, приводящее к коагуляции, будет происходить только за счёт сжатия ДЭС. Такая коагуляция называется *концентрационной*. Коагуляция, происходящая при концентрации электролита, близкой к изоэлектрической точке, называется *нейтрализационной*. Этот вид коагуляции вызван в основном уменьшением потенциала поверхности; влияние сжатия ДЭС незначительно.

Вышерассмотренные потенциальные кривые представляют собой кривые парного взаимодействия частиц. Они характеризуют поведение частиц в разбавленных коллоидных растворах, в которых частицы удалены на большие расстояния. При концентрировании раствора, вызванного действием внешних сил, происходит сближение частиц и при определённой концентрации дисперсной фазы  $\Phi$  в устойчивой системе может произойти коагуляция. Такая коагуляция называется *стеснённой*. Условием стеснённой коагуляции является равенство силового барьера внешней силе, сближающей частицы. Этому условию соответствует сближение частиц на расстояние, равное координате силового барьера  $h_1$ . Величину  $h_1$  можно рассчитать известным способом: в точке экстремума функции её производная равна нулю. При  $\alpha h_1 < 1$  приближенное значение  $h_1$ , полученное на основании формулы (2.4.3), равно

$$h_1 = [A / (3\pi\epsilon\epsilon_0\alpha^2\varphi_0^2)]^{1/3} \quad (2.4.7)$$

Стеснённая коагуляция происходит при образовании седиментационного осадка в устойчивой системе под действием гравитационных или центробежных сил, при формировании покрытий электрофоретическим методом и в ряде других технологий, использующих материалы в дисперсном состоянии.

Коллоидный раствор после коагуляции можно перевести в устойчивое состояние посредством перемешивания после удаления коагулирующего агента. Этот процесс обратный коагуляции называется *пептизацией*. Если коагуляция была вызвана преимущественно сильным сжатием ДЭС (концентрационная коагуляция) пептизацию можно осуществить промывкой осадка, образующегося при коагуляции. Пептизировать осадок, образовавшийся при нейтрализационной коагуляции, можно, как правило, добавлением электролитов, содержащих потенциалопределяющие (для данной дисперсной фазы) ионы.

Теория ДЛФО проверялась экспериментально, в том числе и прямыми измерениями сил, действующих между частицами. Проверка показала, что при сильном взаимодействии частиц со средой (оно оценивалось краевым углом) наблюдалось расхождение между теоретическими и экспериментальными данными, характер которого позволял предполагать действие на малых расстояниях неучтённых теорией сил отталкивания. Они получили название *структурных* сил. При сильном взаимодействии фаз дисперсионная среда вблизи частицы имеет иные (по сравнению с обычной жидкостью) структуру и свойства. Такой поверхностный слой жидкости с аномальными свойствами

может препятствовать слипанию частиц. Проводятся работы по созданию теории этого вида взаимодействия частиц.

Опытным путём установлено, что обеспечить агрегативную устойчивость (стабилизировать систему) можно не только за счёт ДЭС, но и добавлением в дисперсионную среду неионогенных веществ (например ПАВ или высокомолекулярных соединений). Стабилизирующее действие таких веществ связывают с их адсорбцией на поверхности частиц и образованием адсорбционных слоёв, обладающих высокой эффективной вязкостью и механической прочностью и создающих *структурно-механический барьер*.

Об агрегативной устойчивости дисперсных систем следует судить по *скорости коагуляции*  $v = \frac{dn}{d\tau}$ , характеризующей изменение числа частиц в единице объёма  $n$  в единицу времени.

Ход коагуляции во времени наиболее просто описать количественно при концентрации электролита  $C \geq C_{кр}$ , при которой каждое столкновение частиц должно приводить к их слипанию. В теории этой так называемой *быстрой коагуляции*, созданной Смолуховским М., получены следующие формулы, позволяющие рассчитать зависимость концентрации первичных частиц и агрегатов различного состава от времени коагуляции:

$$n = \frac{n_o}{1 + \tau / \theta}, \quad (2.4.7)$$

где  $n_o$  - исходная концентрация коллоидного раствора,  $n$  – суммарное количество первичных частиц и агрегатов различного состава в единице объёма раствора за время коагуляции  $\tau$ ,  $\theta = 3\eta / (4kTn_o)$  – время, в течение которого число частиц уменьшается вдвое. Изменение во времени концентрации агрегатов, состоящих из  $k$  частиц, можно рассчитать по формуле следующего вида:

$$n_k = \frac{n_o (\tau / \theta)^{k-1}}{[1 + (\tau / \theta)]^{k+1}} \quad (2.4.8)$$

Теория кинетики *медленной коагуляции*, предложенная Фуксом Н.А. и Дерягиным Б.В., позволяет рассчитать влияние потенциального барьера на скорость коагуляции. В этой теории рассчитывается *фактор замедления коагуляции*  $w$ , представляющий собой отношение скорости быстрой коагуляции к скорости коагуляции при наличии на потенциальной кривой потенциального барьера  $U_{max}$ :

$$w = (2\alpha r)^{-1} \cdot \exp(U_{max}/kT) \quad (2.4.9)$$

В некоторых системах в процессе коагуляции устанавливалось своеобразное коагуляционное равновесие: суммарное количество агрегатов уменьшалось во времени, достигало определённой величины и далее оставалось практически постоянным. Такой характер коагуляции объясняется на основании предположения, что в системе происходит коагуляция во вторичном минимуме. Наблюдаемое прекращение коагуляции объясняется равенством скоростей образования и распада агрегатов.

## 2.5 Реологические свойства дисперсных систем

*Реология* – наука о деформационных свойствах материалов, т.е. об их способности изменять форму при действии деформирующих усилий, о законах, связывающих усилие, деформацию и время. Именно различие в деформационных свойствах послужило первоначально признаком, по которому вещества делят на газы, жидкости и твердые материалы. Соответственно своему определению реология (от греч.  $\rho\epsilon\omega\sigma$  – течение,  $\lambda\omicron\gamma\omicron\sigma$  учение) формулирует правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо- и жидкообразных тел. Основным методом реологии является рассмотрение механических свойств на определенных идеализированных моделях, поведение которых описывается небольшим числом параметров. Обычно ограничиваются простым напряженным состоянием чистого однородного сдвига и малыми скоростями деформации (квазистационарными режимами).

Выделим в рассматриваемом физическом теле кубик с единичным ребром. Пусть к противоположным сторонам этого кубика приложена касательная сила  $F$ , которая создает численно равное ей *напряжение сдвига*  $\tau$  (рис. 2.5.1). Под действием напряжения сдвига происходит деформация кубика, т.е. смещение его верхней грани по отношению к нижней на величину  $\gamma$ . Это смещение численно равно тангенсу угла отклонения боковой грани, т.е. *относительной деформации сдвига*  $\gamma$ ; при малых деформациях  $\text{tg } \gamma \approx \gamma$ . Связь между величинами напряжения  $\tau$ , деформации  $\gamma$  и их изменениями во времени есть выражение *механического поведения*, составляющего предмет реологии.

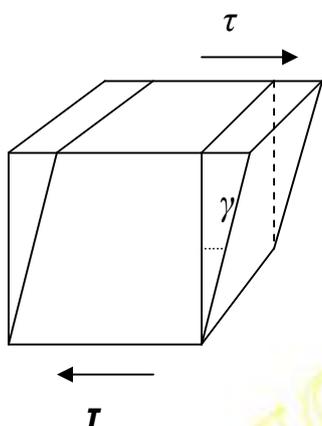


Рис. 2.5.1. Возникновение деформации  $\gamma$  под действием напряжения сдвига  $\tau$ .

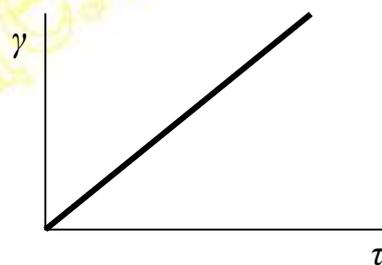


Рис. 2.5.2. Упругая деформация

Обычно рассмотрение начинают с трех простейших моделей механического поведения упругого, вязкого и пластического.

*Упругое поведение* характеризуется прямой пропорциональностью напряжений и деформаций и описывается *законом Гука*:

$$\tau = G\gamma$$

Здесь модуль упругости  $G$  представляет собой *модуль сдвига*,  $\text{Н/м}^2$ ;  $\tau$  – напряжение сдвига  $\text{Н/м}^2$ . Графически закону Гука отвечает прямая линия на

рис. 2.5.2., проходящая через начало координат, котангенс угла которой относительно оси абсцисс равен модулю  $G$ . Характерной особенностью идеализированного упругого поведения является его полная механическая и термодинамическая обратимость: при снятии нагрузки немедленно восстанавливается первоначальная форма тела, и не происходит никакой диссипации (рассеяния) энергии в процессах нагружения и разгрузки тела. Энергия, запасаемая единицей объема упругого деформируемого тела, определяется выражением

$$W_{\text{упр}} = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma) d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G}. \quad (2.5.1)$$

Моделью упругого поведения служит пружина, жесткость которой, т.е. отношение силы к вызванному этой силой удлинению пружины  $F/\Delta l$ , эквивалентна модулю упругости данного тела.

Упругое поведение при сдвиге свойственно, прежде всего, твердым телам. Природа упругости заключается в обратимости малых деформаций межатомных (межмолекулярных) связей. В пределах малых деформаций потенциальная кривая взаимодействия аппроксимируется квадратичной параболой, этому отвечает линейная зависимость  $\tau(\gamma)$ . Модуль упругости зависит от характера взаимодействий в твердом теле и составляет, например, для молекулярных кристаллов  $\sim 10^9$  Н/м<sup>2</sup>, для металлов и ковалентных кристаллов  $\sim 10^{11}$  Н/м<sup>2</sup> и более. При этом модуль упругости лишь слабо зависит или почти не зависит от температуры.

Вместе с тем упругость может иметь и совершенно иную, энтропийную природу. Так, под действием приложенного напряжения происходит ориентация сегментов макромолекул или частиц-пластинок в суспензии глины, сопровождающаяся уменьшением энтропии. В этом случае стремление тела к восстановлению первоначальной формы связано с тепловым движением, нарушающим такую ориентацию. При этом модуль упругости (энтропийной эластичности) мал и существенно зависит от температуры.

Модуль упругости выражают в Н/м<sup>2</sup>, что эквивалентно Дж/м<sup>3</sup>. Это означает, что формально модуль упругости может рассматриваться согласно (2.5.1) как удвоенная упругая энергия, запасаемая единицей объема при единичной деформации (если бы была возможна такая стопроцентная деформация). Важно подчеркнуть, что при данном напряжении  $\tau$  в соответствии с (2.5.1) тело накапливает тем большую плотность упругой энергии, чем ниже его модуль  $G$ .

Реально упругая деформация твердых тел наблюдается лишь до некоторого предельного значения напряжения  $\tau_c$ , выше которого происходит разрушение (в случае хрупкого тела, для которого предел упругости отвечает его прочности) или обнаруживается остаточная деформация (проявляется пластичность).

*Вязкое поведение* (вязкое течение) характеризуется пропорциональностью напряжений и скоростей деформаций, т.е. линейной зависимостью между  $\tau$  и скоростью сдвига  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ , и описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}, \quad (2.5.2)$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с или (Н/м<sup>2</sup>)·с (1Па·с = 10 пуаз).

Графически в координатах  $\dot{\gamma}$  -  $\tau$  закону Ньютона отвечает прямая линия, проходящая через начало координат (рис. 2.5.3); котангенс угла наклона к оси абсцисс равен вязкости  $\eta$ . Такое идеализированное вязкое поведение механически и термодинамически полностью необратимо, т.е. после прекращения воздействия напряжения сдвига исходная форма тела не восстанавливается. Вязкое течение сопровождается диссипацией энергии – превращением всей совершенной работы в теплоту.

Скорость диссипации энергии, т.е. мощность, рассеиваемая в единице объема тела, равна:

$$\dot{W}_d = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2. \quad (2.5.3)$$

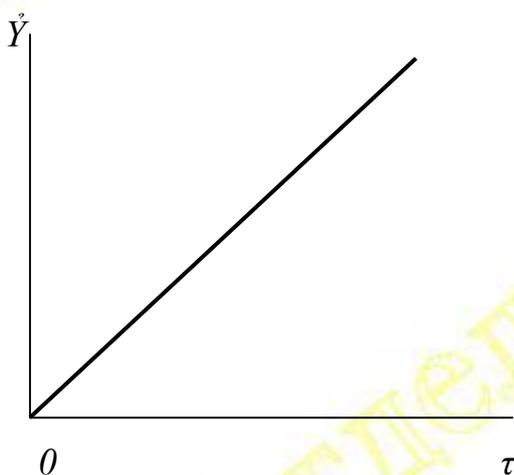


Рис.2.5.3. Вязкое течение

Такая квадратичная зависимость рассеиваемой мощности от скорости характерна для вязкого трения. Моделью поведения вязкого тела может служить цилиндр, заполненный некоторой вязкой средой, с неплотно прилегающим к стенкам цилиндра поршнем. При этом предполагается, что отношение действующей силы к скорости перемещения поршня  $F/(dl/dt)$  эквивалентно вязкости  $\eta$  рассматриваемой жидкости.

Природа вязкого течения связана с самодиффузией – переносом массы вследствие последовательных актов обмена местами между атомами (молекулами) в их тепловом движении. Приложенное напряжение снижает потенциальный барьер такого перемещения в одном направлении и повышает в противоположном, в итоге постепенно обнаруживается макроскопическая деформация. Таким образом, вязкое течение – это термически активируемый процесс, и вязкость  $\eta$  обнаруживает характерную экспоненциальную зависимость от температуры. Диапазон значений  $\eta$  для реальных систем широк.

Так, для обычных маловязких жидкостей (вода, металлические расплавы)  $\eta \sim 10^{-3}$  Па·с, а высоковязкие ньютоновские жидкости могут иметь в тысячи и миллионы раз более высокие значения  $\eta$  (структурированные системы – в миллиарды раз). Вероятность термически активируемых актов (диффузии) даже при значительной величине потенциального барьера с течением времени растет. Поэтому твердые тела также могут обнаруживать жидкоподобное поведение, например в геологических процессах, причем вязкость может составлять  $10^{15} - 10^{20}$  Па·с и более.

*Пластичность* (пластическое течение) в отличие от двух предыдущих случаев представляет собой нелинейное поведение, т.е. для него отсутствует пропорциональность между воздействиями и деформациями. Для пластичных тел при напряжениях, меньших *предельного напряжения сдвига (предела текучести)*  $\tau^*$  скорость деформации равна нулю ( $\dot{\gamma} = 0$ ). При достижении напряжения  $\tau = \tau^*$  начинается пластическое течение, которое не требует дальнейшего повышения напряжения (Рис. 2.5.4). Пластическое течение, как и вязкое, механически и термодинамически необратимо. Однако скорость диссипации энергии при пластическом течении определяется скоростью деформации в первой степени:

$$\dot{W}_D = \tau^* \dot{\gamma} . \quad (2.5.4)$$

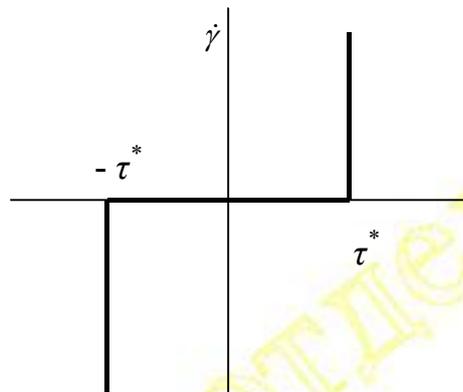


Рис. 2.5.4. Пластическое течение

Такая зависимость характерна для *сухого трения*, т.е. отвечает закону трения Кулона  $F_{mp} = f_{mp} F_N$ . Соответственно моделью пластического поведения материала (дисперсной системы) могут служить две поверхности, например дощечки с коэффициентом трения  $f_{mp}$ , прижатые друг к другу с такой нормальной силой  $F_N$ , что касательная сила  $F_{mp}$  отвечает предельному напряжению сдвига рассматриваемого материала.

Природа пластичности – это совокупность процессов разрыва и перестройки межатомных связей, которые в кристаллических телах обычно протекают с участием своеобразных подвижных линейных дефектов (дислокаций). Температурная зависимость пластичности может существенно отличаться от таковой для ньютоновской жидкости. При определенных условиях (в том числе температурных) близкое к пластическому поведение обнаружи-

вают различные молекулярные и ионные кристаллы (нафталин, AgCl, NaCl и т.д.); пластичность характерна для многих моно- и поликристаллических металлов. При этом значения  $\tau^*$  составляют ( $10^5 \div 10^9$ ) Н/м<sup>2</sup>. Вместе с тем пластичность типична для разнообразных дисперсных структур – порошков (включая снег, песок) и паст. В этом случае механизм пластического течения заключается в совокупности актов разрушения и восстановления контактов между частицами дисперсной фазы. Пластичное тело, в отличие от жидкости, после снятия напряжения сохраняет приданную ему форму. Заметим, что именно пластичность (от греч. πλαστος – лепимость) сырой глины послужила основой первого ремесленного производства – гончарного дела.

Таковы три простейших случая механического поведения и отвечающие им реологические модели. Комбинируя их, можно получить различные более сложные модели, описывающие реологические свойства самых разнообразных систем. К таким типичным комбинациям простейших реологических моделей можно отнести следующие: *модель Максвелла* – последовательное соединение упругости и вязкости; *модель Кельвина* – параллельное соединение линейных элементов, т.е. упругости и вязкости; модель, описывающая возникновение *внутренних напряжений*, являющаяся параллельным сочетанием упругого элемента и сухого трения; *модель Бингама* – параллельное соединение вязкого ньютоновского элемента и кулоновского элемента сухого трения. С описанием этих моделей можно познакомиться в учебниках по коллоидной химии (см., например, [5]).

Широкий спектр размеров и характеристик взаимодействия частиц в реальных дисперсных системах обуславливает большое разнообразие их реологических свойств, что используют в различных областях. Вместе с тем дисперсные системы являются основными носителями механических свойств объектов живой и неживой природы.

Разнообразие реологических свойств дисперсных систем отражается в частности, в широком наборе возможных значений трех основных параметров: модуля упругости сдвига  $G$  (или модуля Юнга  $E$ ), вязкости  $\eta$  и предельного напряжения сдвига  $\tau^*$  (предела текучести).

Для сплошных систем с твердыми фазами (горные породы, конструкционные и строительные материалы) параметр  $G$  представляет собой модуль упругости твердого тела, т.е. составляет  $10^9 - 10^{11}$  Н/м<sup>2</sup>. Почти тот же порядок имеет модуль упругости при всестороннем сжатии и у обычных жидкостей. Однако из-за низкой вязкости их сдвиговая упругость может быть обнаружена только при быстрых испытаниях, когда время воздействия приближается к периоду релаксации. Поэтому при обычных временах механических воздействий жидкости с низким значением  $\eta$  ведут себя как вязкие среды.

Модуль упругости дисперсных систем с твердой и жидкой фазами определяется условиями взаимодействия частиц твердой дисперсной фазы. Для пористых дисперсных структур глобулярного типа с фазовыми контактами между частицами модуль упругости системы (практически независимо от того, является ли вторая фаза жидкой или газообразной) определяется модулем

упругости вещества твердой фазы, числом и площадью контактов между частицами. Значение модуля упругости пористых кристаллизационных структур могут составить, например,  $10^8 - 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>. Часто такие структуры обнаруживают хрупкость – склонность к необратимому разрушению без заметной предшествующей остаточной деформации. Разрушение происходит при таком напряжении (пределе прочности), при котором пластическое течение еще не может наступить.

Иную природу может иметь модуль упругости коагуляционных коллоидных структур с твердой и жидкой фазами, преимущественно в тех случаях, когда такая структура развивается в системе при относительно малом объеме содержания твердой фазы, при ее высокой дисперсности и, что особенно существенно, при резко выраженной анизотричности частиц. Таковы, например, гидрогели оксида ванадия (V), структурированные коллоидные суспензии бетонитовых глин в воде. В работах Щукина Е.Д. и Ребиндера П.А. было показано, что для таких систем упругость (эластичность) при сдвиге может быть обусловлена возникающей в ходе деформирования системы большей или меньшей степенью соориентации частиц, т.е. уменьшением вероятности состояния системы и тем самым ее энтропии. При устранении нагрузки броуновское (вращательное) движение частиц восстанавливает их хаотическую ориентацию и вместе с тем форму тела. Таким образом, сдвиговая упругость обусловлена изменением конфигурационной энтропии.

Упругая деформация обнаруживается также для пен и концентрированных эмульсий. Величина напряжения сдвига определяется в этом случае ростом поверхности раздела фаз при деформировании частиц. Механические свойства отвержденных пен и других твердообразных ячеистых структур определяются их дисперсностью, строением каркаса и совокупностью механических характеристик дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Вязкость малоцентрированных *свободнодисперсных систем* определяется в основном вязкостью дисперсионной среды, которая может в зависимости от природы среды меняться в пределах многих порядков. Например, для газов вязкость составляет  $10^{-5}$  Па·с, для широкого спектра жидкоподобных тел – от  $10^{-2}$  до  $10^{10}$  Па·с, для стекол и твердых тел  $10^{15} - 10^{20}$  Па·с и больше.

А. Эйнштейном было показано, что введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы (малой концентрации, т.е. в отсутствие их взаимодействия между собой) приводит, вследствие диссипации энергии при вращении частиц в поле сдвиговых напряжений дисперсионной среды, к увеличению вязкости  $\eta$ , пропорциональному объемной доле дисперсной фазы  $\varphi$ :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi \quad \text{или} \quad \eta = \eta_0(1 + k\varphi), \quad (2.5.5)$$

где  $\eta_0$  – вязкость чистой дисперсионной среды; для сферических частиц  $k = 2,5$ . Следовательно, в отсутствие взаимодействия частиц дисперсная система с изометричными частицами ведет себя как *ньютоновская жид-*

кость, но с несколько повышенной по сравнению с дисперсионной средой вязкостью.

Если частицы дисперсной фазы анизотричны (эллипсоиды, палочки, пластинки) или способны деформироваться (капельки, макромолекулы), то при течении дисперсионной среды могут проявляться в зависимости от природы и размеров частиц дисперсной фазы различные тенденции. Сдвиговые напряжения наряду с приданием частицам вращения стремятся деформировать частицы и определенным образом деформировать их в потоке. Ориентирующему действию противостоит вращательная диффузия частиц дисперсной фазы. В результате степень ориентации частиц существенно зависит от скорости деформации, т.е. при малых скоростях течения частицы могут быть полностью разориентированы, при высоких – в большой мере ориентированы, что фиксируется оптическими методами. Это приводит к изменению вязкости системы в зависимости от скорости течения (или напряжения сдвига). В таком случае уже недостаточно одной характеристики – постоянной ньютоновской вязкости  $\eta = \tau/\dot{\gamma} = d\tau/d\dot{\gamma}$ , и используют представление об эффективной вязкости  $\eta_{эф} = \tau/\dot{\gamma} = \eta_{эф}(\dot{\gamma})$ . При малых скоростях деформации (малых напряжениях сдвига) эффективная вязкость максимальна, затем она постепенно падает до некоторого минимального значения, не изменяющегося при дальнейшем увеличении напряжения и соответствующего течению системы с полностью ориентированными в потоке частицами (рис. 2.5.5).

В других случаях, в частности при значительных деформациях макромолекул (конформационных изменениях) в потоке, возможно и обратное явление роста эффективной вязкости с увеличением скорости течения. Подобные явления не могут быть описаны простейшими реологическими моделями с постоянными параметрами. Системы, в которых наблюдается зависимость вязкости от скорости течения, называют *аномальными* или *неньютоновскими* жидкостями. Изменения вязкости, связанные с ориентацией и деформацией частиц дисперсной фазы в малоконцентрированных системах (при отсутствии взаимодействия частиц), обычно сравнительно невелики.

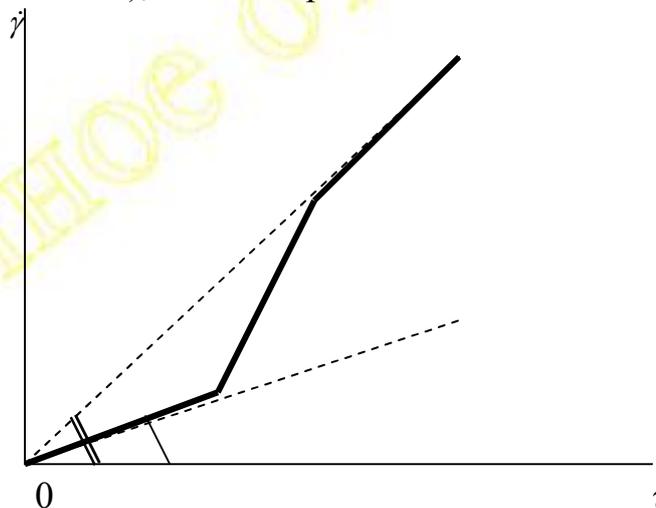


Рис. 2.5.5. Реологическая кривая свободнодисперсной системы с анизотричными частицами

Более резко меняется вязкость *вязнодисперсных систем* с коагуляционной структурой. В этом случае можно рассматривать целый спектр состояний между двумя крайними состояниями системы: с неразрушенной и полностью разрушенной структурой. В зависимости от приложенного напряжения сдвига (скорости течения) реологические свойства структурированных дисперсных систем могут меняться от свойств, присущих твердообразным телам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей. Это разнообразие в реологическом поведении реальной дисперсной системы с коагуляционной структурой описывается, по Ребиндеру, полной реологической кривой  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$  (рис. 2.5.6). Полная реологическая кривая может быть представлена также в виде зависимости эффективной вязкости  $\eta_{эф} = \tau/\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\tau$  (рис. 2.5.7). Кривая позволяет выделить четыре характерных участка.

При самых малых напряжениях сдвига система может вести себя как твердообразная с высокой вязкостью (модель Кельвина), что соответствует участку I. Изучение релаксационных свойств коагуляционных структур, возникающих в таких умеренно концентрированных дисперсиях показало, что при малых напряжениях сдвига наблюдается упругое последствие, связанное с взаимной ориентацией анизометрических частиц, способных участвовать в тепловом движении, т.е. имеющее энтропийную природу. Высокие значения вязкости обусловлены перетеканием дисперсионной среды из уменьшающихся в размере ячеек в соседние через узкие зазоры и скольжением частиц относительно друг друга.

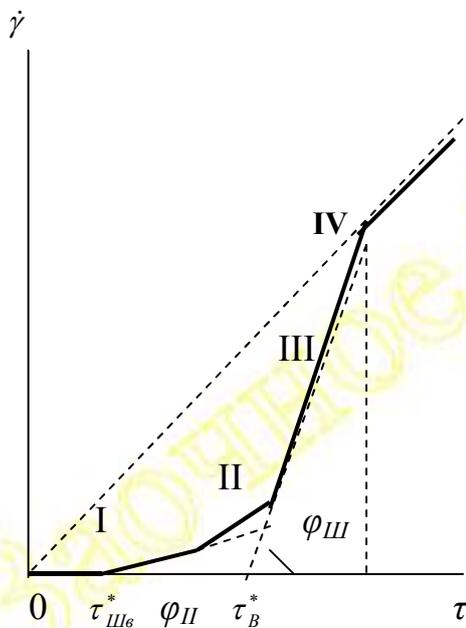


Рис. 2.5.6. Полная реологическая кривая структурированной дисперсной системы.

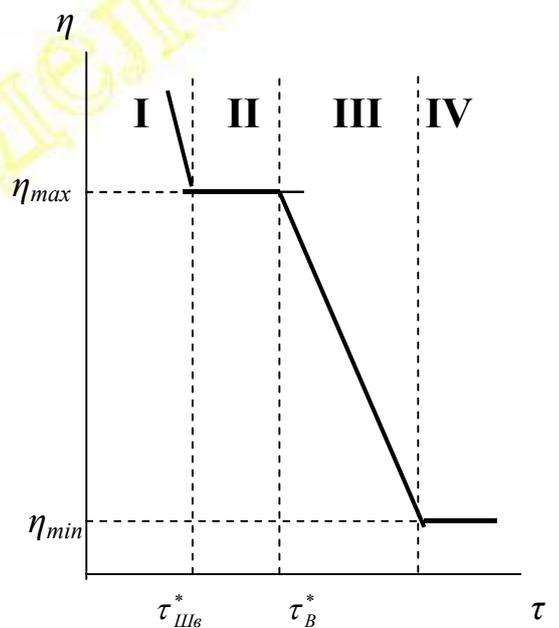


Рис. 2.5.7. Полная реологическая кривая в координатах  $\eta - \tau$ .

При достижении сдвиговым напряжением некоторого значения  $\tau_{III}^*$  наступает область медленного вязкопластического течения в системе с почти неразрушенной структурой – область ползучести по Шведову (участок *II*). На этом участке сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов, который под действием приложенных извне напряжений приобретает направленность. Такой механизм ползучести может быть рассмотрен по аналогии с представлениями о механизме течения жидкостей, развитыми Я.Б. Френкелем и Г. Эйрингом.

В результате броуновского движения частицы, объединенные в единую коагуляционную структуру, испытывают колебания относительно их положения в контактах. Вследствие тепловых флуктуаций некоторые контакты разрушаются, но при этом возникают контакты между частицами в других местах. В среднем число контактов в сформировавшейся структуре остается постоянным во времени и близким к максимальному. В отсутствие действия напряжения сдвига разрушение и восстановление контактов в любом сечении оказываются равновероятными по всем направлениям. При приложении же внешнего поля напряжений разрушение и восстановление контактов приобретают направленность, и наблюдается медленный макроскопический сдвиг, т.е. ползучесть. Ползучесть имеет место в некотором интервале значений  $\tau$ , при которых практически сохраняется одинаковое и относительно небольшое число разрушаемых и восстанавливаемых контактов. Этот участок *II* может быть описан, как и последующий участок *III*, моделью вязкопластического течения с малым предельным напряжением сдвига  $\tau_{III}^*$ :

$$\tau - \tau_{III}^* = \eta_{III} \dot{\gamma}, \quad (2.5.6)$$

где  $\eta_{III}$  – котангенс угла наклона  $\varphi_{II}$  кривой на участке *II* к оси абсцисс. Соответственно и переменная (эффетивная) вязкость имеет на этом участке высокие значения.

$$\eta_{эф} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_{III} \frac{1}{1 - (\tau_{III}^* / \tau)} \quad (2.5.7)$$

В целом для участков *I* и *II*, отвечающих малым напряжениям сдвига, характерны небольшие деформации  $\gamma$  порядка долей процента. При длительном воздействии напряжения сдвига, как это имеет место в ряде геологических процессов, например при движении ледников, могут постепенно развиваться большие по величине деформации.

При достижении некоторого напряжения сдвига  $\tau_B^*$  равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения тем сильнее, чем выше значение  $\tau$ . Этой области течения энергично разрушаемой структуры отвечает участок *III* вязкопластического течения (рис. 2.5.6), который может быть описан моделью Бингама с относительно боль-

шим предельным напряжением сдвига  $\tau_B^*$  и невысокой дифференциальной бингамовской вязкостью  $\eta_B$ :

$$\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}. \quad (2.5.8)$$

Бингамовское предельное напряжение сдвига  $\tau_B^*$ , соответствующее началу интенсивного разрушения структуры, может рассматриваться как характеристика ее прочности (на сдвиг).

Смещение равновесия в сторону разрушения контактов приводит к падению (иногда на много порядков) эффективной вязкости  $\eta_{эф}$ .

После полного разрушения структуры дисперсная система в условиях ламинарного течения проявляет свойства ньютоновской жидкости (рис. 2.5.6, участок *VI*) с постоянной наименьшей вязкостью  $\eta_{min}$  (рис. 2.5.7). Вязкость  $\eta_{min}$  такой системы повышена по сравнению с вязкостью дисперсионной среды в большей степени, чем это соответствует уравнению Эйнштейна, поскольку концентрация не очень мала и частицы взаимодействуют. При следующем увеличении напряжения сдвига наблюдается отклонение от уравнения Ньютона, связанное с возникновением турбулентности. Раннее появление турбулентного течения в некоторых случаях не позволяет реализоваться участку *IV*.

Реологические характеристики структурированных дисперсных систем могут существенно меняться в условиях вибрационных воздействий. Вибрация способствует разрушению контактов между частицами, приводит к разжижению системы при более низких значениях напряжения сдвига. В современной технике вибрационные воздействия широко используют для управления реологическими свойствами разнообразных дисперсных систем: концентрированных суспензий, паст, порошков.

Реологическое поведение структурированной *тиксотропной* дисперсной системы во многом зависит от того, в какую сторону сдвинуто равновесие процессов разрушения и восстановления контактов между частицами. Поскольку скорость восстановления контактов, связанная с броуновским движением частиц, конечна, установление равновесия требует определенного времени. Соответственно самопроизвольное тиксотропное восстановление структуры после механического разрушения происходит во времени. Вследствие полного разрушения структуры на участке *IV* ее прочность, т.е. предельное напряжение сдвига  $\tau^*$ , резко падает (в пределе до нуля), и система приобретает ярко выраженные жидкообразные свойства.

В покое система со временем восстанавливает свою прочность, т.е. твердообразные свойства. При этом прочность (предельное напряжение сдвига  $\tau^*$ ) полностью восстановленной структуры не зависит от числа циклов ее разрушения. Время, необходимое для полного тиксотропного восстановления предварительно полностью разрушенной структуры, называют *периодом тиксотропии*  $t_T$ .

Анализ полной реологической кривой показывает, как сложное механическое поведение системы может быть расчленено на несколько участков и на каждом из них представлено простой моделью, использующей лишь один–два постоянных параметра. Поэтому такие разные по молекулярному механизму явления, как ползучесть (по Шведову) и вязкопластическое течение (по Бингаму), можно описывать одной и той же моделью, но с существенно разными параметрами. Универсальная роль макрореологии и состоит в таком расчленении сложного поведения на ограниченное число простых, имеющих конкретные реологические характеристики. В свою очередь, раскрытие механизма каждого из этих элементарных поведений требует привлечения молекулярно-кинетических представлений и может быть охарактеризовано как микрореологический подход.

Учет закономерностей структурообразования и тиксотропных свойств материалов имеет большое значение в природе и в технике, например: при применении глинистых суспензий как основного компонента буровых промывочных растворов в нефтеперерабатывающей промышленности; при добавлении пигментов в масляные краски, обеспечивающих легкоподвижность материала, возможность нанесения его тонким слоем, и в то же время быстрое восстановление структуры, препятствующее стеканию краски с вертикальной поверхности; при введении наполнителей в каучуки и другие полимерные материалы.

## **2.6 Получение и очистка дисперсных систем**

Диспергационные методы. Лиофильные коллоидные растворы, в частности растворы высокомолекулярных соединений, получаются при самопроизвольном растворении в подходящем растворителе. Затраты внешней работы на их получение не требуются. Процесс идёт вследствие уменьшения свободной энергии при межмолекулярном взаимодействии (сольватация) и увеличения энтропии (энтропия смешения).

Для лиофобных систем характерны механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой. В результате твёрдые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причём характерно это не только для лабораторных или производственных установок, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе.

В лабораторных и промышленных условиях рассматриваемые процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции. Широкое применение нашли шаровые мельницы, вибромельницы, планетарные, а также струйные мельницы.

В шаровых мельницах измельчаемый материал помещают в цилиндр, вращение которого вызывает перекачивание и падение шаров, что приводит к истиранию и дроблению материала. В вибромельницах диспергирование облегчается применением периодических механических колебаний. Измельчение в струйных мельницах достигается при соударениях частиц материала

при пересечении двух струй грубодисперсной суспензии, образующихся в потоках газов.

Более тонкого диспергирования твёрдых и жидких материалов добиваются в коллоидных мельницах, принцип действия которых основан на возникновении разрывающих усилий в суспензии или эмульсии под действием центробежной силы в узком зазоре между ротором и статором или между дисками.

Широко применяют ультразвуковой метод, в котором диспергирование происходит также за счёт разрывающих усилий. Они возникают как следствие чередующихся локальных сжатий и расширений в жидкости при прохождении волны, так и вследствие кавитаций, т.е. образования и спадения полостей, заполняемых растворённым в жидкости газом. Резкие локальные изменения давления (порядка тысяч атмосфер), происходящие за малые промежутки времени ( $10^{-4} - 10^{-5}$  с), приводят к разрыву материала. Таким путём получают органополи хрупких металлов и сплавов, гидрополи полимеров и т.д.

Ещё более резкие локальные изменения давления возникают в колебательном разряде конденсированной искры высокого напряжения в межэлектродном пространстве. Разработка этого метода, названного электрогидравлическим эффектом, позволяет диспергировать твёрдые материалы. Другой электрический метод основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещёнными в воду. Сущность метода заключается в распылении металла электрода в дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре.

Огромные затраты работы на диспергирование в промышленных масштабах могут быть в значительной степени уменьшены путём адсорбционно-го понижения прочности диспергируемых тел (эффект Ребиндера).

Следует иметь в виду, что диспергационными методами достичь весьма высокой дисперсности обычно не удаётся. Системы с размерами частиц  $10^{-8} - 10^{-9}$  м (так называемые *наночастицы*) получают обычно конденсационными методами.

**Конденсационные методы.** Путём конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности.

**Физическая конденсация.** Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана. При изменении параметров системы, в частности, при понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью (или над твёрдым телом) и в газовой фазе возникает новая жидкая (твёрдая) фаза. В результате система становится гетерогенной – начинает образовываться туман (дым).

Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду, на охлаждённой поверхности. Следует отметить, что такой простой способ приводит к

образованию частиц обычно неоднородных по размерам и в большинстве грубодисперсных.

Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объём воды, то получающийся спирто-водный раствор окажется уже пересыщенным. Пересыщение приведёт к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсионной.

**Химическая конденсация.** Эти методы также основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

Для конденсационного получения золь необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т. е. раствор должен быть пересыщенным. Эти условия являются общими как для образования высокодисперсного золя, так и обычного осадка твёрдой фазы. Однако в первом случае требуется соблюдение особых условий, которые заключаются в одновременности возникновения огромного числа зародышей дисперсной фазы. Под зародышем следует понимать минимальное количество новой фазы, находящееся в равновесии с окружающей средой.

Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей намного превышала скорость роста кристаллов. Практически это достигается путём вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании. Наоборот, уменьшение числа зародышей (в условиях минимального пересыщения) приводит к росту больших монокристаллов.

Накопление свободной поверхностной энергии при образовании дисперсной системы повышает вероятность обратного процесса – объединение частиц в агрегаты, - уменьшающего дисперсность. Поэтому цель любого метода получения – это не только достижение требуемой дисперсности, но и закрепление этого состояния, стабилизация системы.

Очистка дисперсных систем. Полученные тем или иным способом дисперсные системы обычно очищают от примесных молекул или ионов. Очищают также и дисперсные системы естественного происхождения (латексы, сырую нефть, вакцины и др.).

Среди методов очистки наиболее распространенным и важным является диализ, разработанный Грэмом. Для этой цели коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен мембраной от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (прони-

цаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии все растворимые молекулярные компоненты удаляются через мембрану во внешний раствор. Необходимый градиент концентрации поддерживают путем смены внешнего раствора. Очистка диализом длится обычно несколько суток; повышение температуры способствует ускорению процесса, вследствие увеличения скорости диффузии. Современные аппараты по принципу действия не отличаются от диализатора Грэма, но конструкция их стала значительно более сложной.

Нередко диализ сочетают с другим методом очистки коллоидных растворов — *ультрафильтрацией* через те же мембраны, иначе говоря, диализ ведут при повышенном давлении во внутренней камере.

При фильтрации растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ( $r \sim 10^{-7}$  см), происходит задержка не только дисперсных частиц, но и растворенных молекул и ионов электролитов. Этот процесс, называемый *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*, широко применяют в настоящее время для очистки природных и технических вод.

При удалении электролитов диализ может быть значительно ускорен посредством наложения внешнего электрического поля. Этот процесс, называемый *электродиализом* также используют для опреснения морской, речной и озерной воды, очистки промышленных стоков, вакцин и сывороток и многих дисперсных систем. Следует отметить, что если даже очищаемые объекты и не являются дисперсными системами, оба метода (обратный осмос и электродиализ) являются типичными коллоидно-химическими процессами, поскольку основу разделения составляют высокодисперсные мембраны.

Коллоидные растворы и, в частности, растворы лиофобных коллоидов, очищенные и стабилизированные, могут, несмотря на термодинамическую неустойчивость, существовать неопределенно долгое время. Растворы красного золя золота, приготовленные ещё Фарадеем, до сих пор не подверглись никаким видимым изменениям. Эти данные позволяют считать, что коллоидные системы могут находиться в метастабильном равновесии.

## 2.7 Эмульсии

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая двух (или нескольких) жидких фаз. Условие образования дисперсной системы — практически полная или частичная нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Поэтому вещества, образующие различные фазы, должны сильно различаться по своей полярности. Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одна из фаз — вода. В этих случаях вторую фазу представляет неполярная или малополярная жидкость, называемая в общем случае маслом (например: бензол, хлороформ, керосин, растительные, минеральные масла и т. п.). Эти фазы

образуют два основных типа эмульсий — дисперсии масла в воде (М/В) и дисперсии воды в масле (В/М). Эмульсии первого типа называют *прямыми*, а второго — *обратными*. В зависимости от концентрации дисперсной фазы  $c$ , эмульсии подразделяют на три класса: разбавленные ( $c$  не превышает 0,1%); *концентрированные* ( $c < 74\%$ ) и, *высококонцентрированные* эмульсии по структуре близкие к пенам ( $c > 74\%$ ).

Граница между двумя последними классами определяется тем, что частицы дисперсной фазы могут сохранять сферическую форму вплоть до объемной доли, соответствующей плотнейшей упаковке шаров (74%). Поэтому увеличение  $c$ , характерное для высококонцентрированных эмульсий, неизбежно связано с деформацией дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств.

Примерами эмульсий, распространенных в природе и используемых в практике, могут служить: молоко, сливочное масло, млечный сок растений, латексы, лимфа, природная нефть, магма. К эмульсиям относятся также: битумы, консистентные смазки; отработанные масла, окрасочные эмульсии, кремы, мази, эмульсии, применяемые в парфюмерии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями растений, лекарственные составы и т. д.

Как правило, эмульсии являются грубодисперсными системами, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки.

Получают эмульсии главным образом путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением.

Наряду с диспергированием применяют также конденсационные методы замены растворителя и взаимной конденсации паров.

Рассмотрим свойства *разбавленных* эмульсий. Эти системы относительно устойчивы, поскольку вероятность столкновения капелек при малых  $c$  невелика.

Тем не менее, эффективность столкновений незащищенных капелек в большинстве случаев оказывается весьма высокой. Расчет электростатических сил отталкивания показывает, что они малы, по сравнению с твердыми частицами. Это объясняется прежде всего тем, что поверхностный заряд распределяется диффузно в обеих жидких фазах, и лишь часть межфазного скачка потенциала приходится на дисперсионную среду, что сильно снижает высоту потенциального барьера.

Второе существенное отличие эмульсий от суспензий, также связанное с флюидностью дисперсной фазы обусловлено тем, что при столкновении капелек происходит легкое и полное их слияние, называемое *коалесценцией* (в отличие от замедленного роста локальных мостиков между твердыми частицами). Поэтому разбавленные эмульсии с незащищенными капельками могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях (малая концентрация электролита). В этом со-

стоянии свойства их почти не отличаются от свойств лиофобных суспензидов. Влияние электролитов соответствует *правилу Шульце—Гарди*, многозарядные ионы изменяют знак заряда частиц, в устойчивых эмульсиях наблюдается заметный электрофорез и т. д.

Примером устойчивых эмульсий является сырая нефть, в которой капельки воды образуют эмульсии обратного типа, а также прямые разбавленные эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях. Тип эмульсии в разбавленных эмульсиях определяется чаще всего объемным соотношением фаз — дисперсную фазу образует вещество, находящееся в системе в меньшем количестве.

Значительный интерес представляют *концентрированные* эмульсии, в которых  $c$  составляет обычно десятки процентов. Из сказанного ранее следует, что такие системы не могут быть устойчивы без стабилизации. Действительно, при интенсивном встряхивании бензола или растительного масла с водой, эмульсия существует лишь во время встряхивания или в момент его окончания, после чего сразу же начинается коалесценция, быстро приводящая к разделению системы на два жидких слоя. Длительное существование эмульсии обеспечивается лишь в условиях стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного слоя на межфазной границе.

Вещества, стабилизирующие эмульсию, называются эмульгаторами. Исследованию механизма действия эмульгаторов посвящено большое число работ, однако вопрос этот, как и большинство возникающих в коллоидной химии задач, ещё далеко от окончательного решения.

Казалось бы, что неустойчивость эмульсий связана прежде всего с избытком межфазной энергии и, следовательно, эмульгаторами должны быть ПАВ, снижающие  $\sigma$  на границе раздела фаз. Действительно, добавки ПАВ увеличивают продолжительность существования эмульсии (до расслоения), а также время жизни отдельной капли. Применение ПАВ в некоторых случаях снижает  $\sigma$  настолько, что происходит самопроизвольное диспергирование с образованием истинно лиофильных бесконечно устойчивых эмульсий; к ним относятся, например, эмульсолы (смазочно-охлаждающие эмульсии).

Тем не менее, объяснение, сводящее эмульгирующее действие только к снижению  $\sigma$ , далеко не согласуется со всей совокупностью экспериментальных фактов. Так, короткоцепочечные спирты и жирные кислоты с числом атомов углерода в цепи  $n_c < 8$  не являются типичными эмульгаторами. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с  $n_c$  от 10 до 18. С дальнейшим ростом длины цепи эмульгирующая способность опять ослабевает. Таким образом, существует некоторое оптимальное соотношение гидрофильных и липофильных (гидрофобных) свойств дифильных молекул ПАВ, необходимое для эмульгирования.

Гидрофильные свойства, одинаковые для всего ряда, определяются взаимодействием полярной группы с водой, липофильные — взаимодействием неполярной цепи переменной длины с маслом. В результате преобладаю-

щей гидрофильности короткоцепочечных ПАВ происходит вытягивание из пограничного слоя в водную фазу, в то время как длинноцепочечные ПАВ с преобладающими липофильными свойствами вытягиваются в фазу масла.

При полной сбалансированности образуются множественные эмульсии, совмещающие типы М/В и В/М. Поэтому для хорошего эмульгирующего действия необходима относительная уравновешенность с некоторым дебалансом в пользу полярной или неполярной частей. В современную литературу прочно вошёл термин: *гидрофильно-липофильный баланс* (ГЛБ), отражающий это свойство эмульгатора.

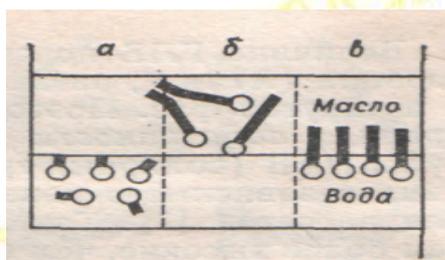


Рис. 2.7.1. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

а – сдвинут в сторону гидрофильности; б – олеофильности; в – оптимальный вариант.

Величина ГЛБ по существу определяется разностью работ адсорбции ПАВ на границе раздела из одной и из другой фаз. Поэтому для практических расчетов используют *правило аддитивности работ адсорбции* отдельных частей молекулы ПАВ (полярных групп и гидрофобной цепи), исходя из принципа независимого поверхностного действия; существуют таблицы для расчетов. Такой метод позволяет подсчитать числа ГЛБ, тем более высокие, чем более гидрофильно ПАВ; несмотря на эмпирический характер, он дает очень полезные для практики указания на выбор оптимального эмульгатора (см. раздел 3.2).

Прекрасными эмульгаторами являются мыла с числом  $n_c$  от 12 до 18 (олеаты, стеараты и другие). Они адсорбируются на межфазной границе и образуют, вследствие сильной боковой когезии неполярных цепей структурированные ориентированные слои, которые по механическим свойствам подобны гелеобразным конденсационным структурам. Эти слои обращены ионогенными группами к воде, а неполярными цепями — к маслу.

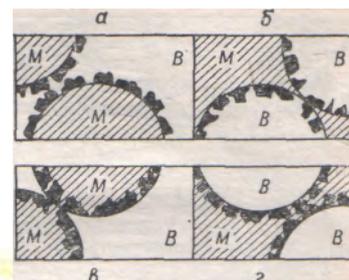
Таким образом, стабилизирующее действие эмульгатора заключается не только и не столько в снижении  $\sigma$  на межфазной границе, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Это общее положение хорошо подтверждается при рассмотрении действия так называемых твердых эмульгаторов. Уже давно было известно, что хорошей стабилизирующей способностью обладает не только ПАВ, но и тонкоизмельченные порошки, например, глина, мел, сажа и др. В результате адгезионного взаимодействия частицы порошка собираются на межфазной границе, образуя прочную, пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции.

Для всех практических целей весьма важно знать — какой тип эмульсии (М/В или В/М) образуется при совместном диспергировании масла и воды. В концентрированных системах тип эмульсии определяется ГЛБ эмульгатора; если он сдвинут в сторону гидрофильности, получается прямая эмульсия (М/В) и наоборот, вне зависимости от класса эмульгатора (ПАВ или порошок).

Для объяснения этих фактов существует несколько моделей, позволяющих в упрощенной форме получить представления о механизме влияния эмульгаторов на тип эмульсии. Так, Банкрофт (1913 г.) выдвинул представление о бислойности пленки ПАВ, разделяющей две жидкие фазы, с различными значениями  $\sigma$  на двух ее сторонах. Для ПАВ, хорошо взаимодействующих с водой, например, для мыл щелочных металлов, значение  $\sigma$  со стороны воды снижается и пленка сворачивается в сторону большей стягивающей силы, замыкая в себе капельку масла. Гаркинс (1929 г.) предложил модель «клиньев», считая, что сольватация расширяет одну из частей гидрофильной молекулы ПАВ, сообщая ей форму клина. Естественно, что капелька возникает путем ориентации клиньев основаниями наружу, напоподобие лепестков ромашки.

Рис. 2.7.2. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов:

*a* — гидрофильный эмульгатор;  
*б, в, г* — гидрофобный; системы *a* и *г* — устойчивы; *б* и *в* — неустойчивы.



Несомненно, что после диспергирования сравнимых между собой объёмов масла и воды, в первый момент существуют совместно капельки масла и воды. Затем капли одного типа, менее устойчивые, коалесцируют, образуя дисперсную среду, тогда как более устойчивые выживают и становятся дисперсной фазой. Устойчивость обеспечивается в том случае, если защитный барьер расположен вне капли, на подступах к ней — в дисперсионной среде (а не внутри капли).

Особенно наглядно влияние гидрофильности эмульгатора на устойчивость проявляется в случае порошковых (твёрдых) эмульгаторов. Гидрофильные порошки глины или мела хорошо смачиваются водой (краевой угол смачивания  $\theta$  имеет значение  $0 < \theta < 90^\circ$ ) и оттягиваются на границе раздела в водную фазу. При этом капелька масла, окруженная защитным слоем из частиц, не может сблизиться с другой капелькой (рис. 2.7.2, а), тогда как эмульсия В/М будет в этих условиях неустойчивой (рис. 2.7.2, б). Наоборот, гидрофильный эмульгатор, например, частички сажи ( $\theta > 90^\circ$ ), будет располагаться в неводной фазе и устойчивой окажется эмульсия В/М (рис. 2.7.2, г), тогда как капельки М/В легко сольются (рис. 2.7.2, в). Подобный же механизм можно привлечь для молекул ПАВ.

Существуют и другие модели для объяснения влияния эмульгатора

на тип эмульсии, но несомненным и вполне однозначным является факт стабилизации прямых эмульсий гидрофильными веществами, обратных — гидрофобными.

Таким образом, дисперсионной средой эмульсии становится жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором.

Особенно наглядно влияние ГЛБ на тип эмульсии обнаруживается в явлении обращения фаз эмульсии. Достаточно прибавить к прямой эмульсии, стабилизированной стеаратом натрия, раствор  $\text{CaCl}_2$  и сильно встряхнуть, чтобы получить обратную эмульсию. Причина обращения — изменение природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена. Образующийся стеарат кальция нерастворим в воде, слабо гидратирован и не образует защитного барьера в водной фазе.

Один из способов практического определения типа эмульсии заключается в добавлении к системе небольшого количества красителя, избирательно растворимого в одной фазе (например, липофильного Судан-3 красного цвета). Тогда под микроскопом можно видеть либо красные капли на белом фоне (М/В), либо наоборот, красный фон (В/М). Другой способ — измерение электропроводности, которая в прямых эмульсиях значительно выше, чем в обратных.

Идею обращения фаз используют в некоторых современных представлениях о биологических мембранах, как о твердообразных эмульсиях, изменяющих в процессе обмена веществ свой тип и проницаемых либо для водорастворимых веществ, либо для веществ, растворимых в липидах.

При оценке ГЛБ, как и других свойств дисперсных систем, следует иметь в виду, что понятия гидрофильности и гидрофобности лишены однозначного смысла в применении к различным явлениям.

Велико значение эмульсий в жизни человека. Жиры являются необходимой составной частью питания: между тем, они нерастворимы в водной среде, составляющей основу жизнедеятельности организма. Поэтому организм хорошо усваивает только эмульгированные жиры; например, молоко, сливки, сметану, сливочное масло. Другие жиры, потребляемые с пищей (растительное масло, животный жир), усваиваются только после перевода их в эмульгированное состояние, вначале в желудке, а затем — в двенадцатиперстной кишке, куда поступает желчь, содержащая холевые кислоты.

Высокие значения рН в верхнем отделе кишечника (8,0—8,5) способствуют образованию солей холевых кислот, являющихся исключительно хорошими эмульгаторами. Перистальтические движения кишечника оказывают диспергирующее действие; получающаяся высокодисперсная прямая эмульсия всасывается через стенки тонких кишок и поступает в лимфу и кровь.

При введении вещества в организм *per os* (через рот) целесообразно использовать прямые эмульсии, а при введении лекарственных препаратов *per cutanum* (через кожу)—эмульсии обратного типа (втирания, мази), поскольку кожа непроницаема для воды и растворимых в ней препаратов.

Моющее действие мыла также основано на процессе эмульгирования загрязнений жироподобного характера в условиях механического воздействия.

Действие эмульгатора — снижение  $\sigma$  и повышение дисперсности ведет к увеличению как агрегативной, так и седиментационной устойчивости. Эти свойства используются при гомогенизации молока. Энергичное механическое воздействие в присутствии эмульгаторов (например, белковых веществ) делает эмульсии гомогенными, не подверженными изотермической перегонке, а также высокодисперсными, не расслаивающимися (сливки).

Важным вопросом является разрушение эмульсий. К расслоению системы приводит чисто механическое воздействие. Используют методы вытеснения эмульгатора веществом, обладающим большей поверхностной активностью, но меньшей способностью к образованию структурированных слоев, а также все способы, применяемые для коагуляции — увеличение концентрации электролита, дегидратация, вымораживание, электрофоретическое выделение дисперсной фазы. Задача разрушения эмульсий приобретает в настоящее время особую важность в связи с проблемой очистки сточных вод.

В высококонцентрированных эмульсиях и пенах объем дисперсной фазы превышает объем, доступный для свободной плотнейшей упаковки сферических частиц (74 %). Условию минимума площади поверхности и поверхностной энергии при предельно стесненном объеме отвечает монодисперсная полиэдрическая структура, подобия пчелиным сотам, где частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды. Устойчивость таких прослоек толщиной порядка десятков *нм* обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена дисперсионная среда. Ориентированное расположение молекул ПАВ и связанных с ними сольватных оболочек сообщает твердообразные свойства системе прослоек, образующих квазикристаллический каркас, несущий ячейки, заполненные жидкостью (эмульсии). Минимальная толщина прослоек в концентрированных эмульсиях составляет около 10 нм. При дальнейшем утончении пленки разрываются и система разрушается в процессе коалесценции.

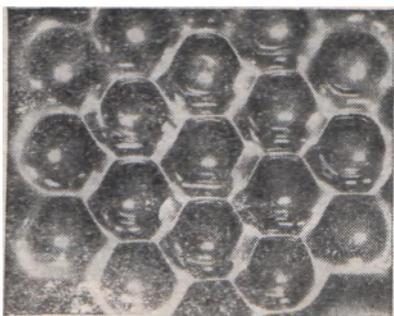
Нет необходимости говорить о практическом значении высококонцентрированных эмульсий, поскольку примерами их являются: сливочное масло и маргарин, консистентные смазки, битумы, широко применяемые для гудронирования дорог, эмульсионные краски и пр.

## 2.8 Пены

Дисперсные системы Г/Ж — *пены* — аналогичны высококонцентрированным эмульсиям как по структуре, так и по многим свойствам, однако принципиально лиофобны. Объем газообразной дисперсной фазы (обычно воздух)  $V_г$  значительно превышает объем  $V_{жс}$  дисперсионной среды.

Кратность пены выражается отношением объема пены к объему исходного раствора пенообразователя;  $\beta = (V_г + V_{жс}) / V_{жс}$ . Для «влажных»

пен, состоящих из сферических пузырьков газа, разделенных толстыми прослойками  $\beta < 10$ ; для «сухих» пен с тонкими прослойками — стенками по-



лиэдрических закрытых, заполненных газом ячеек,  $\beta$  достигает 1000.

Рис. 2.8.1. Пенообразная

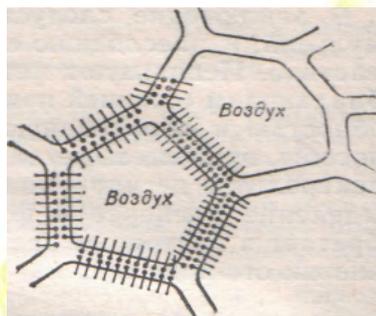


Рис. 2.8.2. Схема строения пены

система гексагональной симметрии

Практическое значение пен не исчерпывается известными из повседневной практики примерами их использования, например, при тушении пожаров. Огромное значение имеет процесс пенной флотации, составляющий одну из основ горнообогатительной промышленности. Поэтому исследованию свойств пен, в частности их устойчивости, посвящено большое число работ.

Для получения пен применяют как диспергационные (встряхивание, интенсивное перемешивание, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры), так и конденсационные методы (выделение новой фазы газа при кипении или пересыщении); примером последнего может служить реакция, применяемая при изготовлении пенобетона:



Основными характеристиками пены являются: кратность; кинетическая устойчивость, характеризуемая временем самопроизвольного разрушения столба пены на половину длины; дисперсность.

Исследования свойств пен проводятся, в основном, на свободных пленках, являющихся адекватными моделями плёночной структуры пен.

Современная классификация свободных пленок выделяет два основных типа — толстые пленки, внутри которых имеется слой жидкости, обладающей свойствами объемной жидкой фазы, и тонкие, образованные только поверхностными слоями. Дисперсионная среда в тонких пленках представляет собой совокупность молекул ПАВ, продуктов их диссоциации и связанных с ними сольватных оболочек, в которые входит вся содержащаяся в системе жидкость.

Пленки обычно утончаются самопроизвольно, как это видно на примере мыльного пузыря, непрерывно изменяющего цвета интерференции, характерные для толстых пленок. При дальнейшем утончении пленка теряет способность интерферировать, поскольку толщина ее становится малой, по сравнению с длинами волн видимой части спектра. Такие пленки, почти невидимые, называют «черными»: толщина их — от 4 до 10

нм. При дальнейшем утончении пленка разрывается. В определенных условиях могут быть получены устойчивые толстые или тонкие пленки с неизменной во времени равновесной толщиной. Исследование причин и условий устойчивости весьма важно в практическом отношении, поскольку основной интерес представляют устойчивые пены и плёнки. Существование *устойчивых* пен кажется удивительным ввиду большой подвижности молекул в обеих фазах, составляющих пену.

Так, естественная полидисперсность ячеек, заполненных воздухом, приводит к повышению давления внутри малых ячеек, а следовательно, к диффузии воздуха через пленки из малых ячеек в большие. Этот процесс, аналогичный изотермической перегонке, должен иметь следствием увеличение неоднородности, уменьшение дисперсности, и, в конечном счете — разрушение пены. Наряду с этим, пониженное давление, возникающее вследствие образования кривизны в «углах» — местах соединения пленок пены, должно отсасывать жидкость из середины пленки, вызывая самопроизвольное утончение пленок.

Возникает вопрос — какие же механизмы могут противодействовать рассмотренным процессам самопроизвольного утончения и обеспечить существование устойчивой и равновесной системы плёнок? Следует прежде всего отметить, что единой теории устойчивости пен не существует и едва ли возможно эту проблему, как и проблему устойчивости золь, свести к поискам одной причины. Несомненно, что существует несколько факторов устойчивости плёнок динамического и статического характера.

Очевидно, что чистая вода не может образовать устойчивой плёнки.

Стабилизация пленки глюкозидами (сапонин), таннидами, красителями и особенно высокомолекулярными соединениями (например, белковыми веществами) ведет к образованию высоковязких и прочных пространственных структур в поверхностном слое, сильно замедляющих утончение и разрыв пленки. Стабилизаторы этого типа называются, по предложению Ребиндера, сильными пенообразователями.

Применение в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ приводит к полному отверждению пены: таким способом получают пенопласты, пенобетоны, пенорезины. Отвержденные пены широко используют в качестве строительных материалов, обладающих высокими прочностными (отсутствие трещин), тепло- и звукоизоляционными свойствами.

Многие ПАВ, например, синтетические мыла (соли алкилсерных кислот, алкиламмониевых оснований), могут в определенных условиях обеспечивать устойчивость свободных пленок.

Термодинамическую основу устойчивости в этих системах составляет предсказанное Гиббсом свойство равновесной упругости толстых пленок. Согласно Гиббсу, при быстром растяжении пленки происходит обеднение растянутого участка молекулами ПАВ, и следовательно, увеличение  $\sigma$ . В результате растянутый участок стремится сжаться, отсасывая жидкость с периферии и восстанавливая первоначальную толщину. Модуль равновесной

упругости  $G$  определяется выражением  $G = 2 d\sigma/d\ln s$ .

Сравнением экспериментальных и теоретических значений  $G$  установлено, что равновесная упругость толстых пленок определяется эффектом Гиббса.

Наряду со статическим (равновесным) большую роль играет и динамический фактор устойчивости. При быстром растяжении или сжатии пленки равновесие между поверхностным слоем и объемной фазой успевает устанавливаться не по всей толще пленки, а лишь на некоторую глубину, градиент концентрации ПАВ оказывается более крутым и, согласно теории, упругость пленки должна стать большей. Это повышение упругости в динамических условиях, в отличие от равновесного эффекта Гиббса, получило название *эффекта Марангони*.

В области тонких пленок, подробно исследованных в работах школ Шелудко и Майзельса, существует другой фактор устойчивости, связанный с расклинивающим давлением, возникающим при перекрытии диффузных слоев двух сторон пленки. Увеличение расклинивающего давления при утончении пленки приводит к равновесному состоянию, в котором электростатическое отталкивание компенсирует силы притяжения и капиллярный отсос.

Установлено, что закономерности утончения пленок в зависимости от концентрации электролита количественно согласуются с теорией устойчивости ДЛФО.

Получению устойчивых пленок способствует увеличение концентрации ПАВ и уменьшение концентрации индифферентного электролита. Таким образом, состояние устойчивости свободных пленок и пен и способы его достижения могут быть предсказаны на основе термодинамических представлений.

## 2.9 Аэрозоли

Аэрозолями называют системы, в которых дисперсионной средой является воздух или любой другой газ. Аэрозоли играют исключительно важную роль в метеорологии; в грозовых явлениях, в процессах образования почв из пыли, переносимой ветром (лессовые почвы в южных районах); в сельском хозяйстве (искусственное дождевание, борьба с вредителями); в проблеме очистки воздушной среды от загрязнений; в авиации и космонавтике, поскольку свойствами аэрозолей обладают и частицы космической пыли (средой для которых является глубокий вакуум), а также во многих других областях.

Распыление эмульсий при помощи специальных устройств позволяет получать технические аэрозоли, широко применяемые в качестве инсектоfungицидов, в быту и пр.

**Общая характеристика.** Согласно принятой классификации, аэрозоли подразделяют на следующие классы:

туманы (Ж/Г);

пыль — дисперсионные аэрозоли (Т/Г);

дым — конденсационные аэрозоли (Т/Г).

Существуют также системы смешанного типа, например, аэрозоли в атмосфере промышленных городов, где на частицах сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива конденсируется влага. Для таких систем, являющихся одновременно дымом, туманом и пылью, предложено название «смог». Аэрозоли охватывают большой диапазон дисперсности, однако высоко- и грубодисперсные аэрозоли неустойчивы, первые — вследствие частых столкновений частиц между собой и (в замкнутой системе) со стенками, вторые — в связи с большой скоростью седиментации. Поэтому практически аэрозоли занимают область  $10^{-2}—10^{-5}$  см, как видно из приводимых ниже данных:

Размер частиц, см

Вода

туман	$5 \cdot 10^{-5}$
слоистые облака	$10^{-4} - 10^{-3}$
кучевые облака	$10^{-3} - 10^{-2}$

Дым

окиси цинка	$5 \cdot 10^{-6}$
табачный	$10^{-5} - 10^{-4}$
Пыль природная	$10^{-4} - 10^{-2}$
Споры и пыльца растений	$10^{-4}—10^{-3}$

Более строгая характеристика дисперсности аэрозолей может быть получена на основе кривых распределения частиц по размерам.

Для многих практических целей следует изучить закономерности движения частиц под действием внешних сил. Если размеры частиц велики, по сравнению с молекулами газа, и давление достаточно для того, чтобы среду можно было считать однородной, иначе говоря, если размер частиц  $r$  много больше длины свободного пробега молекулы  $\lambda$ , закономерности движения носят гидродинамический (точнее — аэродинамический) характер. Движение тела в непрерывной вязкой среде описывается законом Стокса:  $f = 6\pi\eta ru$ .

При малых  $r$  и низких давлениях  $r \ll \lambda$  и закономерности движения приобретают молекулярно-кинетический характер. Частицы в этом случае следует рассматривать как большие молекулы, движущиеся среди малых. Молекулярно-кинетические расчеты показывают, что в этом случае сила трения  $f$  пропорциональна  $r^2$  (а не  $r$ ). Для переходной области, наиболее интересной для практики ( $10^{-4} > r > 10^{-6}$  см), существуют лишь эмпирические формулы, в частности формула Кеннингема

$$f = 6\pi\eta ru / (1 + A\lambda/r),$$

переходящая при  $r > \lambda$  в закон Стокса и дающая квадратичную зависимость при  $r < \lambda$  ( $A$  — константа, порядка единицы).

Частицы аэрозолей перемещаются под действием не только механических сил, но и других градиентов — электрического потенциала (электрофорез) и температуры. Движение в поле температурного градиента на-

зывается *термофорезом*, а осаждение частиц на твердых поверхностях в результате термофореза — *термопреципитацией*. Движение частиц происходит вдоль  $gradT$  от высоких  $T$  к низким.

Термопреципитация наблюдается тогда, когда близ горячих тел имеются холодные: примерами термопреципитации являются оседание пыли на стенах и полке вблизи радиаторов, ламп, труб, печей, оседание сажи в трубах и т. п.

Перемещение космических частиц в мировом пространстве, рассматриваемое в космогонических гипотезах в качестве одной из возможных причин образования планет, тесно связано с термофорезом. Явления, связанные с электрическими свойствами, имеют очень большое практическое значение. Так, движение и оседание частиц аэрозолей оказывается причиной грозовых явлений, а также серьезных помех в работе управляющих и следящих устройств.

Условия образования зародышей жидкой фазы весьма важны для метеорологии, для искусственного дождевания, во всех технологических процессах, связанных с конденсацией паров. В отличие от золь, находящихся в растворе электролита, заряд на частицах аэрозолей является случайной величиной, определяемой, главным образом, захватом ионов газов из атмосферы частицами аэрозолей. Таким образом, частицы одинаковых размеров и одного состава могут иметь различные по величине (и даже по знаку) заряды, изменяющиеся во времени совершенно случайно, и характеризовать электрическое состояние частиц аэрозолей можно только статистическими методами.

Чему равен среднестатистический заряд частицы? Расчёты показывают, что заряд частиц аэрозолей весьма мал и составляет всего несколько элементарных зарядов. Так для частицы с радиусом  $10^{-4}$  м при  $T = 300$  К заряд равен  $4e$  ( $e = 1.6 \times 10^{-19}$  Кл). Вместе с тем оседание заряженных частиц в атмосфере приводит к возникновению больших электрических полей в вертикальном направлении (десятки кВ/м). В реальных условиях скорость седиментации может быть усилена конвекцией, связанной с ветром и восходящими воздушными течениями. В этих условиях легко достигается напряжённость поля (больше 300 В/см), отвечающая пробоем воздуха — *молнии*.

Исследование процессов возникновения, движения и разрушения аэрозолей с учётом электрических свойств дисперсной фазы имеет исключительно важное значение для многих практических приложений. Увеличение ионизации воздуха, способствующее образованию жидких зародышей, является перспективным направлением в разработке проблемы искусственного дождевания. Весьма важна задача разрушения аэрозолей, связанная с практической борьбой с дымами и пылью, загрязняющими атмосферу.

## 2.10 Суспензии

Дисперсные системы с твёрдой дисперсной фазой с размером частиц более  $10^{-6}$  м и жидкой дисперсионной средой называют *суспензиями*. Высококонтентрированные суспензии называют пастами, пульпами, шламами,

шликерами. Суспензии имеют ряд общих свойств с порошками; эти системы подобны по дисперсности. Если порошок поместить в жидкость и перемешать, то получится суспензия, а при высушивании суспензии она снова превращается в порошок. В химической промышленности с суспензиями имеют дело при осаждении солей, их растворении, при выщелачивании, фильтрации. Суспензиями являются глинистые и известковые «растворы», краски и др.

В зависимости от дисперсности твёрдой фазы суспензии подразделяют на грубые (диаметр частиц более  $10^{-4}$  м), тонкие (от  $10^{-4}$  до  $0,5 \times 10^{-6}$  м) и мути (от  $0,5 \times 10^{-6}$  до  $10^{-7}$  м). Иногда в эту классификацию включают золи (коллоидные растворы) с размером частиц менее  $10^{-7}$  м, хотя золи представляют качественно отличающийся вид дисперсных систем. Суспензии, особенно грубые, характеризуются седиментационной неустойчивостью.

Получение суспензий с необходимыми свойствами во многих случаях включает в качестве технологических процессов диспергационное или конденсационное образование частиц дисперсной фазы и их коагуляцию в жидкой дисперсионной среде. С другой стороны, коагуляция и осаждение взвесей являются одним из этапов процессов водоочистки.

Методы управления этими процессами основаны на применении общих закономерностей образования и разрушения дисперсных систем. Агрегативная устойчивость суспензий при малой концентрации электролитов в системе обычно связана с проявлением электростатической составляющей расклинивающего давления, обусловленной перекрытием диффузных частей двойных электрических слоёв. Вместе с тем агрегативная устойчивость дисперсий может иметь и термодинамическую природу. Данные дисперсные системы обнаруживают устойчивость, если глубина потенциального минимума, характерная для частиц данной дисперсной системы, оказывается меньше выигрыша свободной энергии системы за счёт включения частиц в тепловое движение.

Наиболее эффективная защита дисперсной системы (особенно концентрированной) от протекания процессов коагуляции, в том числе и при введении электролитов, обеспечивается применением поверхностно-активных веществ: низкомолекулярных мицеллообразующих ПАВ и высокомолекулярных. Адсорбция таких стабилизаторов приводит к возникновению на поверхности частиц адсорбционно-сольватных слоёв, предотвращающих коагуляцию частиц. Роль структурно-механического барьера особенно велика при стабилизации суспензий с неполярной дисперсионной средой, в которых электростатическое отталкивание, как правило, не существует. Полное предотвращение сцепления частиц, благодаря образованию защитного слоя ПАВ может происходить и в концентрированных пастах, в последнем случае ПАВ служит пластификатором, обеспечивающим легкоподвижность системы. Подбор ПАВ для стабилизации суспензий сходен с выбором ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий: это должны быть ПАВ с высокими значениями ГЛБ при стабилизации суспензий в полярных средах и низкими (маслорастворимые ПАВ) – в неполярных.

Проявлением коагуляции при оседании суспензии является увеличение объёма осадка. Образование вследствие коагуляции сравнительно рыхлых агрегатов частиц приводит к увеличению объёма осадка по сравнению с агрегативно устойчивой системой, где частицы способны свободно перемещаться относительно друг друга и плотно упаковываться.

## 2.11 Примеры решения задач

### Задача № 1.

Рассчитать и сравнить время оседания частиц твердой фазы в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц  $r = 5 \cdot 10^{-8}$  м; плотность дисперсной фазы  $\rho = 5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; высота оседания  $h = 0,4$  м; начальное расстояние частицы от оси вращения центрифуги  $h_0 = 0,1$  м; число оборотов вращения центрифуги  $n = 1000$  об/с.

Решение.

Время оседания частиц в центробежном поле  $t_u$  определяем по уравнению (2.1.28), принимая  $h_1 = h_0$ , а  $h_2 = h + h_0$ :

$$t_u = \frac{9\eta \ln\left(\frac{h_0 + h}{h_0}\right)}{2(\rho - \rho_0)r^2 4\pi^2 n^2} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \ln\left(\frac{0,4 + 0,1}{0,1}\right)}{2 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 25 \cdot 10^{-16} \cdot 4 \cdot 3,14^2 \cdot 1000^2} = 18 \cdot c.$$

Время оседания частиц в гравитационном поле  $t_z = h/u_c$ . Скорость седиментации  $u_c$  определяется по уравнению (2.1.23). Следовательно,

$$t_z = \frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)gr^2} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4}{2 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 9,8 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 18 \cdot 10^6 c \approx 208 \text{ сут.}$$

$t_z/t_u = 10^6$ , т. е. в центробежном поле частицы оседают в миллион раз быстрее, чем в гравитационном.

### Задача № 2.

Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание частиц радиусом  $r = 5 \cdot 10^{-8}$  м и плотностью  $\rho = 3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> в среде с плотностью  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и вязкостью  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при  $T = 300$  К?

Решение.

Для того чтобы происходило оседание частиц, необходимо преобладание скорости оседания над скоростью теплового движения примерно на порядок. Для оценки скорости теплового движения частиц рассчитывают средний сдвиг  $\bar{X}$  за 1 с. По уравнению (2.1.2)

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}};$$

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-8}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}.$$

Задаются скоростью оседания  $u_y = 3 \cdot 10^{-5}$  м/с. По уравнению (2.1.31) находят центробежное ускорение

$$\omega^2 h = \frac{u_y 9\eta}{(\rho - \rho_0) 2r^2};$$

$$\omega^2 h = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 27 \cdot 10^3 \text{ м/с}^2$$

или

$$\omega^2 h = \frac{27 \cdot 10^3}{9,8} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ г}.$$

Задача № 3.

На какой высоте  $h$  концентрация частиц уменьшится в  $e$  раз по сравнению с начальной концентрацией  $n_0$ ?

Решение.

Распределение частиц по высоте можно представить уравнением, которое получается из (2.1.24):

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$

По условию задачи  $\frac{n}{n_0} = e^{-1}$ , тогда  $e^{-1} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$ , т.е.  $\frac{mgh}{kT} = 1$  и  $h = \frac{kT}{mg}$ .

Для частицы сферической формы

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0).$$

Высота  $h$  не должна быть намного меньше радиуса частиц  $r$ , такой результат будет некорректным. Если  $h \approx 0,1$  м, оседание будет незначительным.

Задача № 4.

Рассчитать скорость электрофореза сферических частиц радиусом  $r = 2 \cdot 10^{-6}$  м в водном растворе электролита ( $\epsilon = 80$ ) с концентрацией  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л при  $E = 1 \cdot 10^3$  В/м, если скорость электроосмоса через диафрагму из этих частиц  $v = 1,2 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с при величине тока  $I = 1,2 \cdot 10^{-2}$  А. Удельная электропроводность и вязкость дисперсионной среды равны:  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-2}$  ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> и  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

Решение.

Первоначально рассчитывают параметр  $\alpha$  по формуле (1.9.2)

$$\alpha = \sqrt{\frac{2(zF)^2 C}{\epsilon \epsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (9,65 \cdot 10^4)^2 \cdot 10}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}} = 3,28 \cdot 10^{-8} \text{ м}^{-1}.$$

По формуле (2.3.3) рассчитывают электрокинетический потенциал частиц

$$\zeta = \frac{\nu \lambda \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 I} = \frac{1,2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ В.}$$

Скорость электрофореза рассчитывают по формуле (2.3.2), полагая  $\beta=1$ , т.к.  $\alpha \tau = 3,28 \cdot 10^8 \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 656 > 100$  (рис. 2.3.1):

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \beta = \frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,53 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{10^{-3}} \cdot 1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

#### Задача № 5.

Оценить массу частиц, осаждающихся из водной суспензии с концентрацией дисперсной фазы  $C=2 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$  на поверхности электрода в виде пластины, площадью  $S=1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ , если время действия электрического поля  $\tau=10 \text{ с}$ , а скорость электрофореза частиц  $u=2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ .

Решение.

При проведении этой оценки предполагают, что все частицы, достигающие поверхность электрода, определяют массу осаждающихся частиц и формируют электрофоретическое покрытие.

Поэтому массу электрофоретического осадка  $m$  приравнивают массе частиц, содержащихся в слое суспензии, из которого частицы за время действия электрического поля достигают поверхность электрода:

$$m = u \tau S C = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ кг.}$$

#### Задача № 6.

Проверить применимость теории быстрой коагуляции на основании экспериментальных данных по кинетике коагуляции водного золя золота при  $T=291 \text{ К}$ . Исходная концентрация золя  $n_0=5,22 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$ , вязкость среды  $\eta=1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

t, с	0	60	120	180	300	420	600	900
$n \cdot 10^{-14}, \text{ м}^{-3}$	5,22	4,35	3,63	3,38	2,75	2,31	1,95	1,48

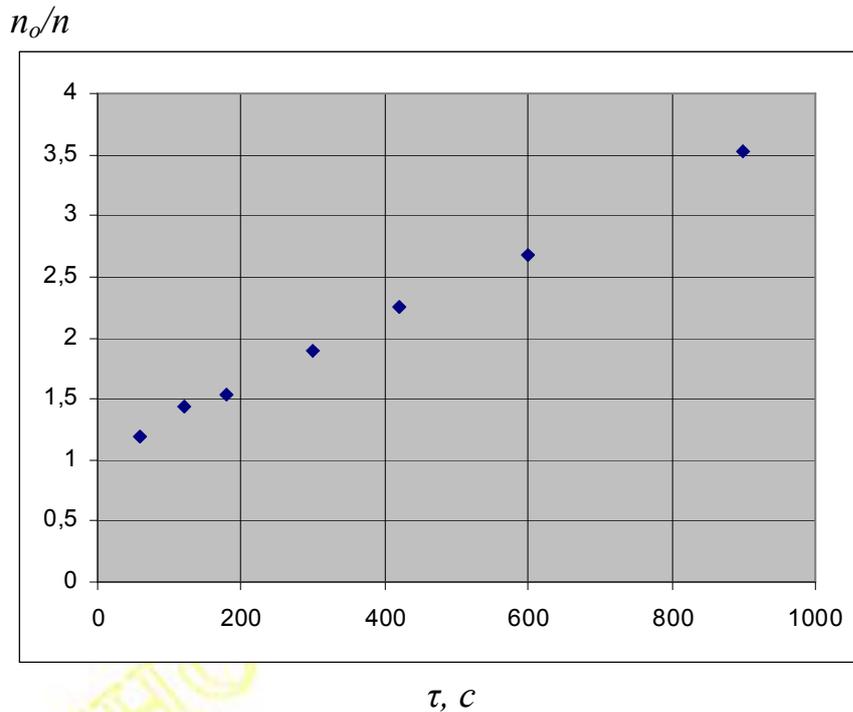
Решение.

Из формулы (2.4.7) следует, что в случае применимости теории величина  $n_0/n$  должна по линейному закону увеличиваться с ростом  $\tau$  с угловым коэффициентом  $b_1 = \theta^1$ .

Результаты расчёта опытных значений  $n_0/n$  представлены в таблице 2.11.1 и в графической форме на рис. 2.11.1.

Таблица 2.11.1

$\tau, \text{ с}$	60	120	180	300	420	600	900
$n/n_0$	1,20	1,44	1,54	1,90	2,26	2,68	3,53



Из рис.2.11.1 видно, что зависимость  $n_o/n = f(\tau)$ , близка к линейной; угловой коэффициент прямой  $b_1 = 0,002731 \pm 0,000123$ , а  $\theta_3 = 366 \pm 16,5\text{с}$ . В соответствии с теорией

$$\theta_T = 3\eta/(4kTn_o) = \frac{3 \cdot 1,06 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 291 \cdot 5,22 \cdot 10^{14}} = 379\text{с}.$$

Таким образом, сходимость теоретических и экспериментальных данных удовлетворительная.

#### Задача № 7.

Рассчитать энергию взаимодействия сферических частиц ( $r=5 \cdot 10^{-7}\text{м}$ ) в водном растворе симметричного электролита ( $z=1$ ) с концентрацией  $C = 0,52$  моль/ $\text{м}^3$  при  $T=293\text{К}$ . Порог коагуляции этой дисперсной системы электролитом с  $z=1$  равен  $C_{кр} = 23$  моль/ $\text{м}^3$ . Электрокинетический потенциал частиц в сильно разбавленном растворе этого электролита, найденный по скорости электрофореза,  $\zeta = 32$  мВ. Оценить агрегативную устойчивость системы.

#### Решение.

Для оценки агрегативной устойчивости определяют потенциальный барьер. Расстояние  $h_1$ , соответствующее потенциальному барьеру, находят решением трансцендентного уравнения следующего вида:

$$2\pi\epsilon\epsilon_o\phi_o^2\alpha/[1 + \exp(-\alpha h_1)] = A/(12h_1^2)$$

Это уравнение является условием экстремума суммарной энергии взаимодействия при  $h=h_1$ . Приближенное решение этого уравнения находят предполагая  $\alpha h_1 < 1$ :

$$h_1 = [A/(12\pi\epsilon\epsilon_o\alpha\phi_o^2)]^{1/2}$$

Рассчитывают по формуле формуле (1.9.2) параметр  $\alpha$ , необходимый для вычисления энергии отталкивания  $U_e$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2(zF)^2 C}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{2(1 \cdot 9,65 \cdot 10^4)^2 \cdot 0,52}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}} = 7,5 \cdot 10^7 \text{ м.}$$

Константу  $A$ , необходимую для вычисления энергии притяжения, рассчитывают по формуле (2.4.5):

$$A = (2,3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \sqrt{\frac{2,71 \cdot 10^{-32}}{23}} = 1,82 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

По найденным  $A$  и  $\alpha$  рассчитывают  $h_1$ :

$$h_1 = \frac{1,82 \cdot 10^{-20}}{12 \cdot 3,14 \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 7,5 \cdot 10^7 \cdot 2,3^2 \cdot 10^{-4}} = 4,15 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Потенциальный барьер находят из уравнения потенциальной кривой при  $h=h_1$ :

$$U_{\max} = 2 \cdot 3,14 \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot (2,3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,55 - \frac{1,82 \cdot 10^{-20} \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 4,15 \cdot 10^{-9}} = 4,64 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Потенциальный барьер больше  $15kT=6,06 \cdot 10^{-20}$  Дж. Система агрегативно устойчива.

#### Задача № 8.

Поток света с длиной волны  $\lambda = 610$  нм, проходя через слой эмульсии масла в воде толщиной  $l = 6$  см, ослабляется в результате светорассеяния в 3,5 раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если её объемное содержание (концентрация)  $c_v = 1,3$  %, показатель преломления масла  $n_1 = 1,501$ , воды  $n_0 = 1,333$ . Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Решение.

Для расчета радиуса частиц используем уравнение Рэлея (2.2.8) для интенсивности света, рассеиваемого единицей объема дисперсной системы во всех направлениях.

Интенсивность света при прохождении через белый золь уменьшается в соответствии с уравнением Бугера-Ламберта-Бера (2.2.6).

По условию задачи  $I_0/I_n = 3,5$ . Тогда

$$\tau = \frac{\ln(I_0/I_n)}{l} = \frac{\ln 3,5}{0,06} = \frac{1,25}{0,06} = 20,88 [\text{м}^{-1}].$$

Подставляя полученное значение  $\tau$  в уравнение Рэлея, находим радиус капель эмульсии:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 c_v} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} = \sqrt[3]{\frac{20,88 \cdot (6,10 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 0,013} \left( \frac{1,501^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,501^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-8} [\text{м}]$$

#### Задача № 9.

Определить диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме  $v = 2,8$  мм<sup>3</sup> подсчитано

$n = 50$  частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация частиц аэрозоля  $c = 6 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>, плотность дисперсной фазы  $\rho = 2,75$  г/см<sup>3</sup>, форма частиц сферическая.

Решение.

Для расчета используем уравнение (2.2.5), выразив все величины в единицах измерения системы СИ:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi\nu\rho}} = \sqrt[3]{\frac{3c\nu}{4\pi\rho}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \cdot 2,8 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3,14 \cdot 50 \cdot 2,75 \cdot 10^3}} = 3,08 \cdot 10^{-7} \text{ (м)}$$

## 2.12 Контрольная работа №2

Вариант 1.

1. Каким параметром характеризуют интенсивность броуновского движения?
2. Дайте объяснение причины электроосмоса.
3. На чем основана теория ДЛФО?
4. Какие реологические кривые характерны для ньютоновских жидкостей?
5. Приведите классификации эмульсий.

Задача. Рассчитать скорость электрофореза сферических частиц радиусом  $r = 1 \cdot 10^{-6}$  м в водном растворе электролита ( $\epsilon = 80$ ) с концентрацией  $C = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л при  $E = 2 \cdot 10^3$  В/м, если при течении дисперсионной среды через диафрагму, сформированную из этих частиц, возникает разность потенциалов  $\xi = 7,5 \cdot 10^{-2}$  В. Удельная электропроводность и вязкость дисперсионной среды равны:  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-2}$  ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> и  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

Вариант 2.

1. Объясните причину броуновского движения.
2. Какие оптические методы используют для анализа дисперсности?
3. Какой смысл вкладывают в понятие «быстрая коагуляция»?
4. Обращение фаз эмульсий.
5. Объясните причину возникновения потенциала седиментации.

Задача. Проверить теорию быстрой коагуляции на основании опытных данных по коагуляции гидрозоль золота при  $T = 290$  К. Вязкость дисперсионной среды  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

$\tau, \text{ с}$	0	30	60	120	240	480
$n \cdot 10^{-14}, \text{ м}^{-3}$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

Вариант 3.

1. От чего зависит скорость седиментации частиц в суспензиях?
2. Какую зависимость характеризует реологическое уравнение Эйнштейна?
3. Какой параметр ДЭС определяет скорость прямых электрокинетических явлений?
4. Какой смысл вкладывается в понятие «конус Тиндаля»? Почему проходящий свет имеет красную окраску, а рассеянный – голубую?

5. Приведите потенциальную кривую взаимодействия частиц агрегативно устойчивого раствора и дайте ее объяснение.

Задача. При каком размере частиц скорость седиментации равна среднему сдвигу частицы за 1 с ?

#### Вариант 4.

1. Опишите причины установления седиментационно-диффузионного равновесия.

2. Что такое опалесценция? Дайте объяснение этому явлению.

3. Объясните причину возникновения потенциала протекания.

4. От чего наиболее сильно зависит «порог коагуляции»?

5. Как получить устойчивый коллоидный раствор методом химической конденсации?

Задача. Поток света с длиной волны  $\lambda = 555$  нм, проходя через слой эмульсии масла в воде, толщиной  $l = 7$  см, ослабляется в результате светорассеяния в 4,1 раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если её объемное содержание (концентрация)  $c_v = 0,65$  % , показатель преломления масла  $n_1 = 1,548$ , воды  $n_0 = 1,333$ . Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

#### Вариант 5.

1. Дайте сравнительную характеристику процесса диффузии в истинных и коллоидных растворах.

2. Приведите пример применения электрофореза в технике.

3. Что такое тиксотропия?

4. Какой смысл вкладывают в термин «дальняя коагуляция»?

5. Что такое «обращение фаз» в эмульсиях? Как можно его осуществить?

Задача. Рассчитать и сравнить время оседания частиц твердой фазы в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц  $r = 1 \cdot 10^{-4}$  м; плотность дисперсной фазы  $\rho = 2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; высота оседания  $h = 0,2$  м; начальное расстояние частицы от оси вращения центрифуги  $h_0 = 0,2$  м; число оборотов вращения центрифуги  $n = 500$  об/с.

#### Вариант 6.

1. Почему частицы суспензий оседают равномерно и прямолинейно?

2. Какой смысл вкладывают в понятие «медленная коагуляция»?

3. Как изменяется электрокинетический потенциал при изменении концентрации электролита?

4. Основные законы реологии. Какие величины характеризуют механическое воздействие на систему и ее реакцию на это воздействие?

5. Назначение гидрофильно-липофильного баланса. Метод расчёта числа ГЛБ.

Задача. Определить диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме  $v = 3,2$  мм<sup>3</sup> подщи-

тано  $n = 87$  частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация частиц аэрозоля  $c = 4 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>, плотность дисперсной фазы  $\rho = 3,00$  г/см<sup>3</sup>, форма частиц сферическая.

#### Вариант 7.

1. Во сколько раз изменяется скорость седиментации частицы при увеличении ее радиуса в два раза?
2. В каких условиях наблюдается «нейтрализационная» коагуляция? Чем она отличается от «концентрационной»?
3. На чем основано применение «потенциала протекания» в приборостроении?
4. Что такое эмульгатор? Какие вещества могут служить эмульгаторами прямых эмульсий?
5. От чего зависит интенсивность светорассеяния?

Задача. Оценить массу частиц, осаждающихся из водной суспензии с концентрацией дисперсной фазы  $C=2 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup> на поверхности электрода в виде пластины, площадью  $S=1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, при напряженности электрического поля  $E = 3 \cdot 10^3$  В/м за время  $t=30$  с. Электрокинетический потенциал частиц  $\zeta=3 \cdot 10^{-2}$  В,  $\varepsilon = 80$ ,  $\eta= 10^{-3}$  Па·с.

#### Вариант 8.

1. Почему средний сдвиг определяется как среднеквадратичное значение сдвига частицы?
2. Как связана вязкость разбавленного агрегативно устойчивого коллоидного раствора с концентрацией дисперсной фазы?
3. Какие стабилизаторы используют при получении эмульсий?
4. Исходя из определения приведите теоретическую зависимость электрокинетического потенциала от концентрации индифферентного электролита.
5. Как заряжена коллоидная частица, если пороги коагуляции KCl и ZnCl<sub>2</sub> отличаются почти в 100 раз?

Задача. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание частиц радиусом  $r = 1 \cdot 10^{-6}$  м и плотностью  $\rho = 4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> в среде с плотностью  $\rho = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и вязкостью  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при  $T = 298$  К?

#### Вариант 9.

1. Дайте определение понятию «электрокинетический потенциал». Что такое изоэлектрическая точка?
2. Охарактеризуйте потенциальную кривую, лежащую в основе расчета порога коагуляции по теории ДЛФО.
3. Какова величина числа ГЛБ эмульгатора прямой эмульсии?  
Какие реологические параметры характеризуют идеальнопластичный материал?
4. Какие добавки могут вызвать коагуляцию в коллоидном растворе?

Задача. Рассчитать гипсометрическую высоту по заданным параметрам системы:  $r=1 \cdot 10^{-7}$  м,  $\rho= 5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_0=1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $T=300$  К,  $\eta=1 \times 10^{-3}$  Па·с.

### Вариант 10.

1. Назначение и принцип работы ультрамикроскопа.
2. Какие характеристики ДЭС можно оценить, используя электрокинетические явления?
3. Как осуществляют выбор ПАВ для стабилизации суспензий?
4. В чем причина уменьшения эффективной вязкости тиксотропных систем при увеличении напряжения сдвига?
5. Какие характеристики ДЭС определяют критерий Эйлера-Корфа?

Задача. . Рассчитать энергию взаимодействия сферических частиц ( $r=5 \cdot 10^{-7}$  м) в водном растворе NaCl с концентрацией  $C = 0,52$  моль/м<sup>3</sup> при  $T=293$  К. Порог коагуляции этой дисперсной системы раствором NaCl равен  $C_{кр} = 15$  моль/м<sup>3</sup>. Электрокинетический потенциал частиц в сильно разбавленном растворе этого электролита, найденный по скорости электрофореза,  $\zeta = 30$  мВ. Оценить агрегативную устойчивость системы.

### Вариант 11.

1. Как интенсивность светорассеяния зависит от размера частиц?
2. При каких условиях наблюдаются обратные электрокинетические явления?
3. Как называется коагуляция, вызванная преимущественно сжатием ДЭС? Электролит какого типа может быть использован для такого вида коагуляции?
4. По каким свойствам тиксотропной системы можно оценить её вязкость при условии полного разрушения структуры?
5. В каких случаях соблюдается правило Шульца-Гарди при электролитной коагуляции эмульсий?

Задача. Проверить теорию быстрой коагуляции на основании опытных данных по коагуляции гидрозоль золота при  $T=294$  К. Вязкость дисперсионной среды  $\eta = 0,97 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	240	420	600
$n \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-3}$	5,10	4,17	3,67	2,88	2,33	1,95

### Вариант 12.

1. Какую зависимость характеризует реологическое уравнение Эйнштейна?
2. Дайте объяснение причины электроосмоса.
3. В каких случаях наблюдается дальняя, а в каких ближняя коагуляция?
4. Какую роль играют аэрозоли в природе и в технике? Приведите примеры.
5. Как можно увеличить разрешающую способность микроскопа?

Задача. Поток света с длиной волны  $\lambda = 640$  нм, проходя через слой эмульсии масла в воде, толщиной  $l = 5$  см, ослабляется в результате светорассеяния в 2,2 раза. Рассчитайте объемное содержание (концентрацию) частиц дисперсной фазы  $c_v$ , если их радиус  $r = 1,2 \cdot 10^{-8}$  м, показатель преломления масла  $n_1 = 1,653$ , воды  $n_0 = 1,333$ . Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

### 3 РАСТВОРЫ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ)

#### 3.1 Поверхностно-активные вещества

*Поверхностно-активными* называют вещества, которые могут адсорбироваться на поверхности раздела различных фаз (жидкость— газ, жидкость— жидкость, жидкость — твердое тело, твердое тело —газ) и снижать ее свободную поверхностную энергию. Наряду со способностью адсорбироваться на межфазной поверхности многие ПАВ обладают еще одним важным свойством — при определенных условиях в растворах ПАВ образуются самоорганизованные наноагрегаты (мицеллы), состоящие из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ. Благодаря этим свойствам (адсорбция на межфазных поверхностях и образование мицелл в растворах) ПАВ используют очень широко во многих технологических процессах и в быту. Общий объем производства ПАВ - примерно 10 млн т в год.

Поверхностно-активные вещества применяют в целях:

- 1 - регулирования поверхностных свойств коллоидных систем, основанных на адсорбции ПАВ;
- 2 - обеспечения устойчивости (стабильности) коллоидных систем, основанной на структурно-механических свойствах адсорбционных слоев ПАВ;
- 3 - изменения механических свойств материалов за счет адсорбционного понижения прочности;
- 4 - в коллоидно-химических технологиях (флотация, нанесение пленок, полиграфия, эмульсионная полимеризация и др.), в биотехнологии и многих других областях.

**Классификация поверхностно-активных веществ.** Термин «поверхностно-активные вещества» относится к определенным классам органических веществ, молекулы которых содержат неполярную часть (углеводородную цепь, ароматические группы и т.п.) и полярную группу (обычно концевую). Такие молекулы называют *дифильными*, потому что они состоят из двух частей - полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). В зарубежной литературе часто используют термин «амфифильные молекулы».

В промышленности, медицине, сельском хозяйстве, в научных целях применяется несколько тысяч различных поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активные вещества классифицируют по нескольким признакам:

- 1 - растворимость (или нерастворимость) в полярной (воде) и неполярной жидкости;
- 2 - диссоциация в воде;
- 3 - молекулярная масса;
- 4 - способность к агрегации в растворе (к образованию мицелл).
- 5 - происхождение (синтетические и природные ПАВ);
- 6 - физико-химические механизмы действия ПАВ;
- 7 - биоразлагаемость.

Рассмотрим некоторые варианты классификации ПАВ.

**Классификация ПАВ по растворимости.** По растворимости ПАВ делят на три группы:

1) растворимые в воде и мало растворимые в неполярной жидкости; например, низшие гомологи спиртов и карбоновых кислот;

2) не растворимые в воде, но хорошо растворимые в неполярной жидкости; например, высшие гомологи (число атомов углерода более 20) спиртов и жирных кислот;

3) растворимые и в воде, и в неполярной жидкости; таким свойством обладают ПАВ с числом атомов углерода в углеводородном радикале 10—18.

Соотношение растворимости ПАВ в полярной и неполярной жидкостях определяется соотношением размеров гидрофильной и гидрофобной (липофильной) частей молекулы ПАВ. Количественной мерой этого соотношения служит гидрофильно-липофильный баланс.

**Классификация ПАВ по диссоциации в воде.** Промышленные ПАВ классифицируют главным образом по их диссоциации в воде. По этому признаку выделяют пять групп ПАВ.

1. *Анионные ПАВ.* В воде анионные ПАВ диссоциируют и образуют поверхностно-активный анион. Наряду с катионными ПАВ анионные ПАВ относятся к *ионогенным* (диссоциирующим) ПАВ.

Производство анионных ПАВ достигает около 6 млн т в год, что составляет примерно 60 % от общего количества ПАВ. Главное достоинство анионных ПАВ - это относительная простота их производства и небольшая стоимость. Анионные ПАВ входят в большинство моющих средств.

Типичные полярные группы в составе анионных ПАВ —  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ; противоионы -  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Ионы натрия и калия увеличивают растворимость ПАВ в воде; двухвалентные катионы способствуют растворимости ПАВ в неполярной жидкости (в «масле»). Главный недостаток анионных ПАВ — они плохо работают в жесткой воде. Чувствительность анионных ПАВ к жесткости воды уменьшается в ряду: карбоксилаты > фосфаты > сульфаты, сульфонаты.

2. *Катионные ПАВ.* Эти ПАВ диссоциируют в воде, образуя поверхностно-активные катионы. К ним относятся алифатические и ароматические амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, пиридиниевые соединения. Основную массу катионных ПАВ составляют азотсодержащие соединения. Достаточно широко используют также фосфониевые, сульфониевые, сульфоксониевые ПАВ.

Катионные ПАВ хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях. Такой знак заряда характерен для металлов, многих минералов, пластиков, клеточных мембран. Поэтому области использования катионных ПАВ очень разнообразны: в качестве антистатиков и антикоррозионных средств, для флотации минералов, в бактерицидных препаратах и т.д. Высокая адсорбируемость катионных ПАВ обеспечивает изменение поверхностных свойств твердых поверхностей различной химической природы.

По потреблению катионные ПАВ занимают третье место после анионных и неионогенных ПАВ и составляют около 10 % от общего количества производимых ПАВ.

3. *Неионогенные ПАВ.* Эти ПАВ не диссоциируют в воде. По потреблению они занимают второе место после анионных ПАВ (около 30 % общего производства). Они не чувствительны к жесткости воды и могут использоваться в сочетании с ПАВ других типов. В качестве полярных групп неионогенные ПАВ содержат полиэфирные или полигидроксильные фрагменты.

Наиболее важный тип неионогенных ПАВ — этоксилированные алифатические спирты; они входят в состав многих моющих средств. Другая важная группа — этоксилированные метиловые эфиры жирных кислот. Этоксилаты метилового спирта сочетают высокую растворимость в воде с достаточно большой поверхностной активностью. Весьма перспективны плуроники — блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с общей молекулярной массой до 20 000. При повышении температуры растворимость неионогенных ПАВ в воде уменьшается.

4. *Амфотерные (амфолитные) ПАВ.* Включают в состав как кислотные группы (например, карбоксильные), так и основные группы (замещенные аминокислоты). Поведение этих ПАВ зависит от pH раствора: при  $\text{pH} < 4$  они диссоциируют как катионные ПАВ, при  $\text{pH} > 9$  — как анионные; в интервале  $\text{pH} 4 — 9$  — не диссоциируют, т.е. ведут себя как неионогенные ПАВ. Типичные примеры — аминокислоты, белки и многие другие природные ПАВ.

5. *Цвиттер-ионные ПАВ.* Молекулы цвиттер-ионных ПАВ содержат положительно заряженную (обычно аммониевую) и отрицательно заряженную (обычно карбоксилат-ион) группу. Типичные цвиттер-ионные ПАВ — N-алкилпроизводные аминокислот (глицин, бетаин, аминопропионовая кислота). Другие представители этих ПАВ — имидазолины. Цвиттер-ионные ПАВ занимают промежуточное положение между ионными и неионогенными ПАВ. Основное достоинство цвиттер-ионных ПАВ — они не вызывают раздражения кожи и глаз, поэтому их широко используют в моющих средствах (шампунях), лекарственных кремах и т.д.

Классификация ПАВ по способности к образованию мицелл. Общее свойство всех ПАВ — способность адсорбироваться на поверхности жидкостей и твердых тел и снижать их поверхностную энергию. Вместе с тем многие ПАВ обладают еще одним важным свойством. При определенных условиях (концентрация, температура) они образуют в растворе наноразмерные агрегаты из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ. Эти агрегаты называют *мицеллами*, а вещества, их образующие, — *мицеллярными ПАВ*. Используют также термин «коллоидные ПАВ», так как мицеллы представляют собой наноразмерную дисперсную частицу. К ним относятся ПАВ с определенной молекулярной структурой — число атомов углерода в углеводородной цепи составляет 10 — 20. По механизму физико-химического действия мицеллярные ПАВ относятся к группе, обладающей моющим действием.

**Классификация ПАВ по физико-химическому воздействию на поверхность раздела между фазами.** По этому признаку выделяют несколько

групп ПАВ.

1. Смачиватели и пенообразователи — ПАВ, обладающие умеренным снижением поверхностного натяжения водного раствора на границе жидкость—газ (средние и высшие гомологи спиртов и жирных кислот).

2. Диспергаторы — ПАВ, которые адсорбируются на любых границах раздела фаз (жидкость—газ, жидкость—жидкость, жидкость—твердое тело) и существенно снижают их поверхностное натяжение. В результате значительно облегчаются процессы диспергирования и разрушения.

3. Стабилизаторы — адсорбционные слои этих ПАВ обладают механической прочностью и поэтому создают структурно-механический барьер, обеспечивающий устойчивость эмульсий, пен и других дисперсных систем. Такими свойствами обладают высокомолекулярные ПАВ с большим числом полярных групп: белки, производные целлюлозы, поливиниловый спирт.

4. ПАВ моющего действия — вещества, обладающие всеми указанными выше свойствами и вместе с тем способные при определенных условиях к образованию в растворе мицелл. Способность к мицеллообразованию характерна для различных типов ПАВ (ионогенных и неионогенных) с числом атомов углерода в углеводородной цепи 10 — 20. Наличие мицелл — важное условие моющего действия ПАВ, так как отмываемые органические загрязнения коллоидно растворяются (солубилизируются) именно в мицеллах.

**Классификация ПАВ по происхождению.** Согласно указанному признаку ПАВ делят на синтетические и природные.

*Синтетические* ПАВ получают главным образом на основе нефтехимических технологий. Ассортимент современных синтетических ПАВ очень широк — несколько тысяч веществ. Одна из основных групп синтетических ПАВ — моющие средства.

*Природные* ПАВ — это полярные липиды: гликолипиды, фосфолипиды и др. Они выполняют много функций в коллоидно-химических процессах в биологических системах. Например, соли холевых кислот обеспечивают эффективное коллоидное растворение (солубилизацию) гидрофобных компонентов крови. Природные ПАВ получают из естественных продуктов с помощью ферментативных реакций и некоторыми другими способами.

**Проблема устойчивости поверхностно-активных веществ.** Большинство промышленных ПАВ химически стабильны. Среди немногих исключений — алкилсульфаты, которые при обычных условиях хранения химически неустойчивы из-за кислотного гидролиза. Проблема устойчивости ПАВ возникла в связи с загрязнением окружающей среды. Широкое использование ПАВ в промышленности и в быту (например, моющие средства) приводит к попаданию их в больших количествах в сточные воды и далее — в водоемы и почвы. Масштабы последствий загрязнения этими ПАВ весьма велики. Во многих странах законодательно определены нормы ПАВ в воде.

Скорость биоразложения (биodeградации) ПАВ в значительной степени зависит от их молекулярной структуры. Биodeградация происходит быстрее, если ПАВ растворимо в воде. Другой важный фактор — молекула ПАВ должна содержать связи, которые легко разрушаются при ферментативном катализе. По-

этому для увеличения скорости биоразложения в молекулу ПАВ вводят слабые, легко разрывающиеся связи. Обычно их вводят между гидрофобным радикалом и полярной группой. К числу слабых относят эфирные и амидные связи. Их разрушение катализируют липазы и пептидазы.

Еще один фактор, связанный с проблемой биодegradации, - это разветвленность неполярной части молекулы ПАВ. Сильная разветвленность затрудняет разложение из-за стерических препятствий, создаваемых боковыми группами.

Показателен здесь следующий пример. Разветвленные алкилбензолсульфонаты ранее использовались как один из основных компонентов бытовых моющих средств. Однако из-за стабильности этих ПАВ они были заменены аналогами с линейными алкильными цепями. Установлено, что последние хорошо разрушаются в анаэробных условиях.

Для решения экологических проблем синтезирован ряд поверхностно-активных веществ с молекулами, расщепляющимися в природных условиях. Основные типы этих веществ — амфифильные ПАВ, а также ПАВ, разлагаемые под действием ультрафиолетового излучения и озона.

В последнее время проблему биодegradации ПАВ пытаются решить следующим образом: соответствующую реакцию проводят так, чтобы получить полезные вещества. Примером может служить разложение ПАВ с хорошей моющей способностью с получением спирта.

**Поверхностно-активные полимеры.** Эти ПАВ стали широко применяться только в последние 20—25 лет. Они применяются в промышленности и в то же время входят в состав растений и животных.

К ним относятся, в частности, липополисахариды — природные и синтетические (например, гидрофобизованные крахмал и целлюлоза, алкилзамещенные полиуретаны). Широкое применение в промышленности нашёл препарат на основе полианионного липополисахарида. Он является весьма эффективным эмульгатором и энергично адсорбируется на поверхности раздела вода—нефть. Благодаря этому его применяют, например, для очистки почвы от нефтяных загрязнений, для стабилизации прямых эмульсий.

### 3.2. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

Способность ПАВ адсорбироваться на различных поверхностях определяется прежде всего спецификой строения их молекул, а именно — их дифильностью. Молекула ПАВ состоит из полярной и неполярной частей. Поверхностная активность и другие свойства ПАВ зависят от соотношения свойств этих частей. Показателен следующий пример. В гомологическом ряду низкомолекулярных ПАВ (смачивателей и пенообразователей) поверхностная активность гомологов (спиртов, жирных кислот) на границе раствор—газ растёт с увеличением длины углеводородного радикала по правилу Дюкло — Траубе. При этом низшие гомологи ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) поверхностную активность не проявляют. Из-за преобладающего влияния гидроксильной группы они очень хорошо растворяются в воде и поэтому для них нет термодинамического стимула для концентрирования на поверхности (адсорбции). В

то же время спирты и карбоновые кислоты с очень длинной углеводородной цепью (число атомов углерода более 10) плохо растворяются в воде из-за преобладающего влияния неполярной части молекулы. Поэтому их нельзя применять в качестве смачивателей или пенообразователей.

Таким образом, оптимальному действию ПАВ соответствует определенная сбалансированность полярной и неполярной частей молекулы ПАВ. Количественной мерой коллоидно-химических свойств поверхностно-активных веществ служит *гидрофильно-липофильный баланс* ( $\varphi$ ), определяемый действием полярной (гидрофильной) и неполярной (липофильной) частей молекулы ПАВ.

Существует несколько эмпирических методов определения ГЛБ. Наиболее распространен метод групповых чисел. Каждой группе, входящей в состав молекулы ПАВ, приписывают определенное групповое число ( $q_i$ ). Гидрофильно-липофильный баланс определяется как сумма групповых чисел:

$$\varphi = 7 + \sum q_i. \quad (3.2.1)$$

Для гидрофильных групп  $q_i > 0$ ; для гидрофобных —  $q_i < 0$ . Соответственно при  $\varphi > 7$  преобладает действие полярных групп, и такие ПАВ растворяются преимущественно в воде. Напротив, при  $\varphi < 7$  преобладает растворимость ПАВ в неполярной жидкости («масле»). В связи с этим значения ГЛБ используют при подборе ПАВ для стабилизации прямых эмульсий (капли «масла» в воде) и обратных эмульсий (капли воды в «масле»). Именно ПАВ, имеющие большие значения ГЛБ, используют для получения прямых эмульсий. Напротив, для получения обратных эмульсий эффективны ПАВ с низкими значениями ГЛБ.

Таким образом, по физико-химической сути ГЛБ отражает соотношение растворимостей ПАВ в воде ( $C_w$ ) и в «масле» ( $C_m$ ) и формулу (3.2.1) можно представить в виде:

$$\varphi = 7 + 0,36 \ln(C_w/C_m). \quad (3.2.2)$$

Таким образом, в уравнениях (3.2.1) и (3.2.2), определяющих значения ГЛБ разных ПАВ, «пограничное» значение ГЛБ равно семи. Этот выбор, конечно, условен.

Уравнение (3.2.2) имеет термодинамическое обоснование. Равновесное распределение ПАВ между полярной и неполярной фазами определяется равенством их химических потенциалов в этих фазах. Отсюда следует выражение для работы переноса ( $W$ ) молекулы ПАВ из полярной фазы в неполярную:

$$W = k_B T \ln(C_w/C_m), \quad (3.2.3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Отношение  $C_w/C_m$  представляет равновесную константу распределения ПАВ между полярной и неполярной фазами. С учетом выражения (3.2.3) уравнение (3.2.2) принимает вид:

$$\varphi = 7 + 0,36 W/(k_B T). \quad (3.2.4)$$

Таким образом, аддитивность значений ГЛБ является следствием адди-

тивности работы переноса молекул ПАВ из одной фазы в другую. Становится ясен физико-химический смысл групповых чисел — они пропорциональны парциальным работам переноса отдельных групп:

$$\Sigma q_i = 0.36 W/(k_B T). \quad (3.2.5)$$

Приведем групповые числа по Дэвису для некоторых гидрофильных и гидрофобных групп:

*Гидрофильные группы*

-SO <sub>4</sub> Na .....	35,7
-COOK .....	21,1
-COONa .....	19,1
NR <sub>4</sub> <sup>+</sup> (аммониевые основания) .....	9,4
Эфир (сорбитановое кольцо) .....	6,3
Эфир (свободный) .....	2,4
- O - .....	1,3
-COOH .....	2,1
-OH (свободная) .....	1,9
-OH (сорбитановое кольцо) .....	0,5

*Гидрофобные группы*

-CF <sub>3</sub> .....	-0,870
-CF <sub>2</sub> - .....	-0,870
-CH <sub>3</sub> .....	-0,475
-CH <sub>2</sub> - .....	-0,475
-CH- .....	-0,475

Работа переноса определяется по коэффициенту распределения, поэтому ее значения известны для многих веществ. Для гомологических рядов выполняется линейная зависимость работы переноса от числа атомов углерода ( $n_c$ ) в углеводородном радикале:

$$0.36 W/(k_B T) = a - bn_c \quad (3.2.6)$$

где  $a, b$  — постоянные; константа  $a$  характеризует вклад в работу переноса полярной группы.

Из уравнений (7.4), (7.5) следует:

$$\varphi = 7 + a - bn_c \quad (3.2.7)$$

Приведенные выше уравнения показывают, что значение ГЛБ определяется термодинамическими свойствами растворов ПАВ (водного и неполярного). Поэтому ГЛБ характеризует строение молекулы ПАВ, но не отражает непосредственно его адсорбцию на межфазной поверхности вода — «масло». Работа адсорбции зависит не только от строения молекулы ПАВ, но и от структуры поверхностных слоев. Поэтому общая количественная связь между ГЛБ и адсорбцией отсутствует.

**Критический параметр упаковки.** Важное свойство ПАВ — способ-

ность создавать самоорганизованные наноструктуры, к которым относятся:

- 1 - насыщенные адсорбционные монослои на поверхности раздела фаз;
- 2 - прямые и обратные мицеллы в водных растворах и в растворах неполярных жидкостей;
- 3 - жидкокристаллические структуры.

В образовании таких структур важную роль играет стерический фактор, а именно — соотношение размеров гидрофобной (липофильной) и гидрофильной частей молекулы ПАВ. Это соотношение количественно характеризует критический параметр упаковки ( $\alpha$ ):

$$\alpha = V/(l\Omega), \quad (3.2.8)$$

где  $V$  - объем, занимаемый неполярной группой (углеводородным радикалом);  $l$  — длина развернутой углеводородной цепи;  $\Omega$  -площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

Во многих случаях площадь поперечного сечения молекулы ПАВ определяется площадью полярной группы ( $\Omega_p$ ). Отношение  $V/l$  определяет площадь сечения неполярной части ( $\Omega_n$ ) молекулы.

Таким образом, критический параметр упаковки — это отношение площадей поперечных сечений углеводородной цепи и полярной группы.

Физико-химическое значение критического параметра упаковки заключается в следующем. На образование структур из молекул ПАВ (мицелл и др.) сильное влияние оказывают два фактора: взаимное отталкивание головных полярных групп соседних молекул и притяжение между гидрофобными цепями. Взаимодействие головных групп характеризует их эффективная площадь. Например, для ионных ПАВ это взаимодействие сильно зависит от концентрации электролита: с увеличением концентрации площадь поперечного сечения молекулы уменьшается. Для неионных ПАВ эта площадь сильно зависит от температуры.

Критический параметр упаковки связан с кривизной поверхности агрегата ПАВ: при  $\alpha < 1$  поверхность выпуклая, при  $\alpha > 1$  поверхность вогнутая.

### 3.3 Мицеллярные системы. Критическая концентрация мицеллообразования

Многие поверхностно-активные вещества обладают замечательной способностью к самоорганизации в водных растворах и неполярных растворителях. Самоорганизация заключается в том, что при определённых условиях в растворе самопроизвольно образуется ансамбль наноразмерных агрегатов, которые состоят из десятков и сотен индивидуальных молекул или ионов ПАВ. Эти агрегаты называют *мицеллами*, а ПАВ, которые способны к образованию таких агрегатов, называют *мицеллярными*, или *мицеллообразующими*. Мицеллярные системы представляют один из важнейших классов дисперсных систем.

Мицелла представляет собой самоорганизованную структуру с опреде-

лённым расположением и упаковкой образующих её молекул ПАВ. Форма мицелл весьма разнообразна: известны сферические, цилиндрические, пластинчатые мицеллы. Вместе с тем сами мицеллы, располагаясь относительно друг друга в определённом порядке, создают более сложные упорядоченные структуры – кубические, гексагональные и др.

Мицеллярные системы обладают несколькими уникальными свойствами. Одно из них – коллоидное растворение, называемое *солюбилизацией*.

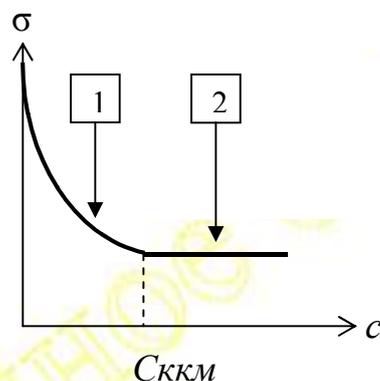


Рис. 3.3.1. Изотерма поверхностного натяжения раствора мицеллярного ПАВ

На рис. 3.3.1 показана типичная изотерма поверхностного натяжения водного раствора мицеллярных ПАВ. На начальном участке 1 поверхностное натяжение  $\sigma$  монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации. В точке, отвечающей  $C_{скм}$ , характер зависимости  $\sigma = f(c)$  резко меняется – вместо дальнейшего уменьшения поверхностное натяжение остаётся постоянным. Плато 2 возникает, т. к. в отличие от индивидуальных ПАВ мицеллы не могут вызвать снижения  $\sigma$ . Солюбилизация заключается в растворении внутри мицеллы веществ, которые плохо растворяются в жидкой дисперсионной среде. Солюбилизация играет очень важную роль во многих технологических и биологических процессах. Другое важное свойство этих систем – мицеллярный катализ.

Образование мицелл в растворах ПАВ доказано разными методами. Большая группа этих методов основана на изучении зависимости различных свойств растворов ПАВ от их концентрации ( $c$ ). Для растворов мицеллярных ПАВ такие зависимости обычно имеют два разных участка.

При малых концентрациях ПАВ свойства раствора меняются монотонно – примерно также, как свойства растворов солей или других электролитов (первый участок) однако при определённой для каждого ПАВ концентрации  $C_{скм}$  ход зависимости свойство – концентрация резко изменяется (второй участок).

Мицеллы ПАВ не обладают поверхностной активностью, поэтому не происходит снижение поверхностного натяжения. Прямым доказательством образования мицелл является зависимость интенсивности светорассеяния от концентрации раствора. При определённой концентрации раствора светорассеяние резко возрастает. В соответствии с уравнением Рэлея этот скачок сви-

детельствует о появлении в растворе дисперсных частиц (мицелл), размеры которых больше размера молекул или ионов ПАВ.

Приведенные примеры скачкообразного изменения свойств раствора при достижении определенной концентрации ПАВ убедительно свидетельствуют об образовании компактных агрегатов из десятков и сотен молекул (ионов) ПАВ — мицелл. Концентрацию, при которой начинается образование мицелл, называют *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ,  $C_{\text{ККМ}}$ ).

Мицеллы ПАВ, образующиеся в водной фазе, называют *прямыми*, а в неполярной жидкости — *обратными*. Для одного и того же ПАВ значения ККМ при образовании прямых и обратных мицелл различны.

Таким образом, растворы мицеллообразующих ПАВ разделяют на две большие группы:

1. Гомогенные (истинные) растворы при малых концентрациях, т.е. при  $C < C_{\text{ККМ}}$ .

2. Микрогетерогенные двухфазные системы при  $C > C_{\text{ККМ}}$ . Одна из этих фаз — молекулярный (ионный) раствор ПАВ, концентрация которого равна ККМ, другая фаза — мицеллы.

3. Таким образом, мицеллярная система представляет собой ультрадисперсный лиофильный коллоидный раствор. Причина лиофильности заключается в определенной ориентации молекул ПАВ внутри мицеллы.

*Влияние природы ПАВ.* Значение ККМ зависит прежде всего от природы ПАВ. Для большинства ПАВ значения ККМ изменяются в достаточно широком интервале  $10^{-4}$ —  $10^{-1}$  моль/л.

В качестве примера приведем значения ККМ для некоторых ПАВ при температуре 25 °С, моль/л:

Бромид децилтриметиламмония .....	$6,50 \cdot 10^{-2}$
Бромид додецилтриметиламмония.....	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Бромид гексадецилтриметиламмония.....	$9,20 \cdot 10^{-4}$
Хлорид додециламмония.....	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Хлорид додецилтриметиламмония.....	$2,03 \cdot 10^{-2}$
Хлорид додецилпиридиния .....	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Тетрадецилсульфат натрия.....	$2,10 \cdot 10^{-3}$
Додецилсульфат натрия.....	$8,30 \cdot 10^{-3}$

Экспериментально установлены определенные закономерности в зависимости ККМ от состава и строения молекул ПАВ:

1. При увеличении длины углеводородной цепи в гомологическом ряду ПАВ значения ККМ резко убывают. Для многих ПАВ выполняется зависимость:

$$\lg C_{\text{ККМ}} = A - Bn_c \quad (3.3.1)$$

где  $n_c$  — число атомов углерода в углеводородной цепи;  $A$  — константа, приблизительно постоянная для гомологов с разным числом  $n_c$ , зависящая от природы и числа гидрофильных групп или заместителей в углеводородной цепи;  $B \sim \lg 2$ .

2. Значения ККМ неионных ПАВ обычно гораздо меньше (примерно на два порядка), чем ионных ПАВ.

3. Значения ККМ катионных ПАВ несколько больше, чем анионных ПАВ. Для неионных оксиэтилированных ПАВ характерно незначительное увеличение ККМ с ростом размера полярной группы.

4. Значение ККМ сильно зависит от валентности противоиона. Для неорганических противоионов увеличение валентности от 1 до 2 вызывает уменьшение ККМ. Органические противоионы снижают ККМ сильнее, чем неорганические. Этот эффект возрастает с увеличением размера неполярной части органического противоиона.

5. Наличие боковых цепей в молекуле ПАВ, двойных связей или ароматических групп приводит к значительным изменениям ККМ.

Значения констант  $A$ ,  $B$  в уравнении (3.3.1) для поверхностно-активных веществ различной природы

Таблица 3.3.1

ПАВ	Температура, °C	$A$	$B$
Карбоксилаты натрия	20	1,85	0,30
Карбоксилаты калия	25	1,92	0,29
Хлориды алкиламмо-	25	1,25	0,27
Бромиды алкилтриме-	25	1,77	0,30
Бромиды алкилпири-	30	1,70	0,31

Особенно резкое влияние оказывает фторирование алкильной цепи: происходит снижение ККМ примерно на 1 — 2 порядка.

**Влияние электролита.** Сильное влияние на ККМ ионных ПАВ оказывают дополнительные вещества, растворяемые в воде вместе с ПАВ, особенно добавки электролитов. Введение инертного электролита приводит к нескольким следствиям:

1 - добавление электролита вызывает резкое (на один порядок) снижение ККМ;

2 - влияние электролита на ККМ растет с увеличением длины углеводородного радикала в молекуле мицеллообразующего ПАВ;

3 - при высоких концентрациях электролита ККМ гораздо сильнее зависит от длины углеводородной цепи, чем в отсутствие соли;

4 - значения ККМ неионных ПАВ от добавок электролитов практически не зависят.

Сильное влияние на ККМ оказывает введение спиртов — они вызывают значительное снижение ККМ. Спирты менее полярны, чем вода, они распределяются между раствором и мицеллами. Чем длиннее углеводородный радикал молекулы спирта, тем выгоднее ее включение в состав мицеллы. Соответственно при этом уменьшается *агрегатное число* ( $m$ ) — число молекул (ионов) ПАВ, необходимое для образования мицеллы.

**Влияние температуры.** Еще один фактор, влияющий на ККМ, — это температура. Особенно сильно температура влияет на ККМ многих ионных ПАВ.

При низких температурах растворимость ионных ПАВ в воде очень мала и достижение ККМ невозможно. При достаточном повышении температуры происходит резкое увеличение растворимости, которое вызывает образование мицелл.

Температуру, соответствующую началу образования мицелл, называют *точкой Крафта* ( $T_K$ ). Фактически переход истинный раствор ПАВ —» мицеллярный раствор совершается в узком температурном интервале вблизи точки Крафта. Влияние температуры на ККМ обусловлено температурной зависимостью растворимости ПАВ. При низких температурах  $T < T_K$  предельная растворимость  $C_0 < C_{\text{ККМ}}$ , поэтому мицеллообразование в растворе не происходит. При достижении точки Крафта и более высоких температурах  $C_0 > C_{\text{ККМ}}$  в растворе образуются мицеллы данного ПАВ (эффект коллоидного растворения).

Точка Крафта является весьма важным фактором, поскольку для образования мицелл нужны достаточно высокие температуры раствора:  $T > T_K$ . Между тем по разным причинам часто требуется обеспечить мицеллообразование при сравнительно невысокой (комнатной) температуре. Поэтому большое практическое значение имеет ряд факторов, влияющих на точку Крафта.

1. Точка Крафта резко повышается при удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ (при четном числе атомов углерода).

2. Положение точки Крафта сильно зависит от природы полярной группы молекулы ПАВ и химической природы противоиона. Добавление электролитов обычно повышает точку Крафта. Для бромидов точка Крафта обычно выше, чем для хлоридов и иодидов. Как правило, для ПАВ с многовалентными противоионами точка Крафта гораздо выше, чем для ПАВ с одновалентными противоионами. Для получения ПАВ с низкими точками Крафта вводят:

1 - дополнительную метильную группу или боковые заместители в алкильную цепь;

2 - двойную связь в алкильную цепь;

3 - полярный сегмент (обычно — оксиэтиленовую группу) между ионной (полярной) группой и алкильной цепью.

**Строение и форма мицелл.** Важнейшее свойство мицелл заключается в том, что они имеют высокоорганизованную внутреннюю структуру. Расположение молекул ПАВ в мицеллах соответствует правилу уравнивания полярностей.

В прямых мицеллах неполярные части молекул поверхностно-активных веществ (обычно углеводородные цепи) располагаются во внутренней части мицеллы. Они образуют так называемое *ядро* прямой мицеллы. Наружную часть мицеллы называют *оболочкой*. В прямой мицелле оболочка образована полярными группами. При такой структуре полярные группы молекул ПАВ обращены в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор), а неполярные (гидрофобные) группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с водой. В мицеллах ионных ПАВ оболочка несет электрический заряд.

Она представляет собой слой потенциалопределяющих ионов в двойном электрическом слое.

В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Такое строение обратных мицелл также соответствует правилу уравнивания полярностей.

Структура ядра мицеллы представляет большой научный интерес. Необходимо подчеркнуть, что строго радиальное расположение углеводородных цепей в прямой мицелле, конечно, в определенной степени идеализировано. Фактически ансамбль молекул или ионов, образующих ядро, надо рассматривать как статистический. Поэтому «агрегатное» состояние вещества в ядре следует считать жидким или жидкокристаллическим. Это положение подтверждено с помощью резонансных методов исследования прямых мицелл, а также расчетами методами молекулярной динамики. Соответственно и оболочка прямых мицелл не является геометрически строгой поверхностью сферы. В молекулярном масштабе она «шероховата», т.е. одни полярные группы расположены над усредненной сферической поверхностью, а другие — ниже нее. Таким образом, мицеллы ПАВ по структуре относятся к псевдофазовым дисперсным частицам.

Форма мицелл весьма разнообразна. Вблизи ККМ и в достаточно широком интервале концентраций выше ККМ (примерно на один порядок) образуются мицеллы, форма которых близка к сферической (рис. 3.3.2). Диаметр мицеллы ( $d_m$ ) определяется длиной молекулы ПАВ ( $l_m$ ):  $d_m = 2l_m$ . Радиус ядра мицеллы близок к длине алкильной цепи (примерно 1,5 — 3,0 нм).

При дальнейшем повышении концентрации происходит изменение формы мицеллы (см. рис.3.3.2). Прямые мицеллы ПАВ в водном растворе вначале приобретают форму гибких вытянутых цилиндров, диаметр которых по-прежнему определяется длиной молекулы ( $d_m = 2l_m$ ). При более высоких концентрациях цилиндрические мицеллы располагаются в определенном порядке — возникает гексагональная упаковка.

Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к появлению пластинчатых (ламеллярных) мицелл, разделенных тонкими пленками воды. В результате возникает самоорганизованная биконтинуальная дисперсная система. Важно отметить, что при образовании цилиндрических и пластинчатых мицелл выполняется тот же принцип самосборки, что и для сферических мицелл: ориентация молекул (ионов) ПАВ в мицелле соответствует правилу уравнивания полярностей Ребиндера.

Существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ называют *полиморфизмом мицелл*. Размеры индивидуальных мицелл могут быть разными, т.е. мицеллярная система характеризуется распределением мицелл по размерам в некотором интервале — от минимального до максимального. Важнейшей количественной характеристикой мицелл является агрегатное число ( $m$ ) — число молекул (ионов) ПАВ в одной мицелле. В прямых мицеллах агрегатное число составляет несколько десятков (как пра-

вило, не менее 20); в обратных мицеллах — в несколько раз меньше.

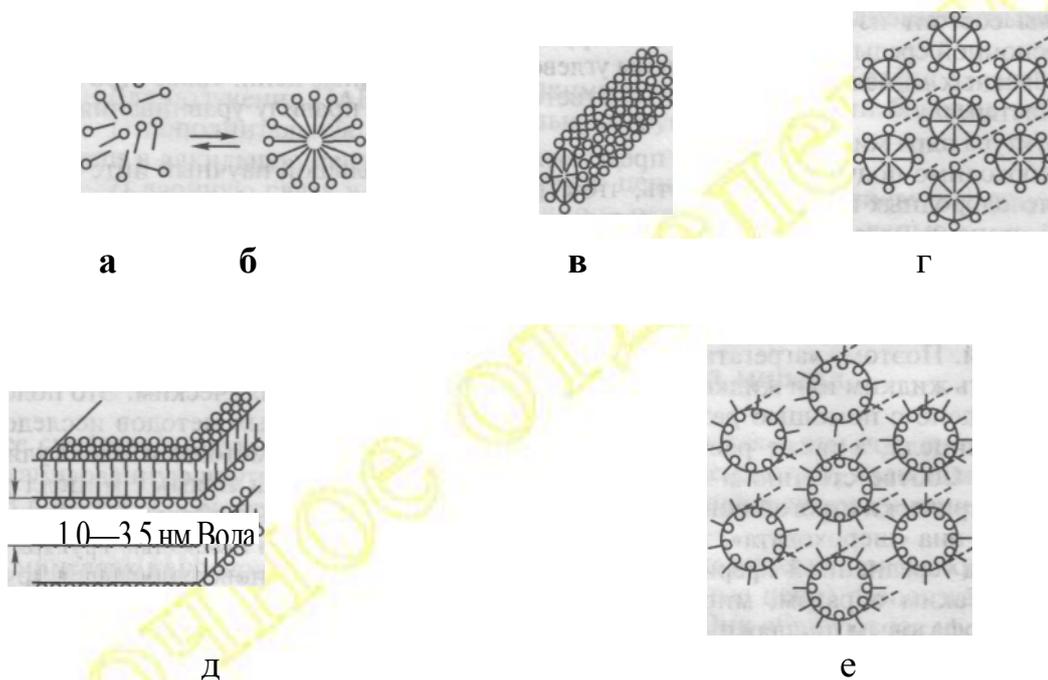


Рис. 3.3.2. Полиморфизм мицелл ПАВ

а – отдельная молекула ПАВ; б – прямая сферическая мицелла; в – прямая цилиндрическая мицелла; г – гексагональная упаковка прямых цилиндрических мицелл; д – пластинчатая (ламеллярная) мицелла; е – гексагональная упаковка обратных цилиндрических мицелл.

Агрегатное число зависит от строения и размеров молекул ПАВ, а также от размеров мицеллы:  $m = V_m/V_n$  (3.3.2), где  $V_m$  — объем углеводородного ядра прямой мицеллы;  $V_n$  — объем неполярной части молекулы ПАВ. Объем сферической мицеллы равен  $V_m = 4\pi l^3/3$  (3.3.3), где  $l$  — длина развернутой углеводородной цепи.

$$\text{Из уравнений (3.3.2.), (3.3.3) следует: } m = 4\pi l^3/(3 V_n) \quad (3.3.4).$$

Безразмерное соотношение  $V_n/(\Omega_p l) = \alpha$  — это критический параметр упаковки (КПУ), где  $\Omega_p$  — площадь, приходящаяся на одну полярную группу в оболочке прямой мицеллы.

Оболочка мицеллы имеет очень большую кривизну: ее радиус составляет несколько нанометров. Теоретически показано, что условием устойчивой формы мицеллы является постоянное значение обоих главных радиусов кривизны. Из этого положения следует, что возможны три формы устойчивой поверхности мицеллы: сферическая, цилиндрическая и плоская. Они соответствуют основным формам мицелл: сферической, цилиндрической и ламеллярной.

Для сферических мицелл  $\alpha \leq 1/3$ ; для цилиндрических мицелл параметр КПУ изменяется в интервале  $1/3 \leq \alpha \leq 1/2$ , для пластинчатых мицелл  $\alpha = 1$ .

Таким образом, строение мицелл ПАВ весьма своеобразно. Мицеллы со-

сочетают определенные свойства жидкости и твердого тела. Данные о коэффициентах диффузии молекул ПАВ в ядре мицелл и особенно о способности мицелл к сольubilизации (коллоидному растворению) позволяют рассматривать мицеллу ПАВ как наноклапю углеводородной жидкости. Это свойство обеспечивает низкое поверхностное натяжение на границе мицелл с дисперсионной средой. В то же время мицеллы имеют определенную геометрическую форму, что присуще твердым телам. Модель строения мицелл как образований, сочетающих свойства жидкости и твердого тела, лежит в основе современной теории мицелл (А.И.Русанов).

**Рост мицелл.** При концентрации ПАВ выше ККМ в растворе происходят следующие процессы:

- 1) увеличивается число мицелл при неизменном агрегатном числе, т. е. растет концентрация частиц;
- 2) растет объем мицелл и соответственно агрегатное число;
- 3) по мере роста размера и концентрации мицеллы начинают контактировать друг с другом с образованием различных мицеллярных структур.

Процесс укрупнения мицелл происходит в растворах многих ПАВ и протекает по-разному для ионогенных и неионогенных ПАВ.

**Рост мицелл ионогенных ПАВ.** Процесс укрупнения мицелл ионогенных ПАВ определяется рядом факторов.

1. Удлинение углеводородной цепи способствует росту мицелл. Для ПАВ с небольшим числом атомов углерода рост мицелл обычно не наблюдается.

2. Понижение температуры способствует росту мицелл ионогенных ПАВ. Например, мицеллы бромида гексадецилтриметиламмония при температуре 30 °С растут при достаточном повышении концентрации ПАВ, но при 50 °С рост мицелл не происходит.

3. Влияние природы противоиона, образующегося при диссоциации ионогенного ПАВ, весьма избирательно. Например, мицеллы катионактивного бромид гексадецилтриметиламмония быстро растут с увеличением концентрации ПАВ выше ККМ. При замещении в молекулах этого ПАВ ионов брома на ионы хлора рост мицелл не происходит. Аналогичная ситуация характерна и для анионных ПАВ.

Мицеллы додецилсульфата лития не увеличиваются в размерах, но при замене лития на калий или на цезий происходит значительное увеличение мицелл. Неионные ПАВ с органическими противоионами образуют мицеллы, которые обычно резко увеличиваются в размерах с ростом концентрации.

4. Действие растворимых добавок может быть противоположным. Соли обычно инициируют рост мицелл. Спирты и ароматические вещества, которые концентрируются вблизи оболочки прямых мицелл, способствуют их увеличению. Например, растворение гексанола вызывает резкий рост мицелл бромид гексадецилтриметиламмония. Напротив, вещества, которые концентрируются в ядре мицелл, препятствуют их росту.

**Рост мицелл неионогенных ПАВ.** Мицеллы производных окиси этилена с увеличением концентрации ПАВ растут тем сильнее, чем короче их полярная

группа. Например, если число полиэтиленовых групп равно 4—6, то происходит значительный рост мицелл. Если число этих групп  $> 8$ , мицеллы при концентрациях выше ККМ уже не меняют своих размеров.

Другая важная особенность мицелл неионогенных ПАВ — повышение температуры способствует росту мицелл, тогда как нагрев мицелл ионогенных ПАВ приводит к обратному результату - подавлению роста мицелл.

Увеличение размера мицелл вызывает изменение их формы. По мере роста концентрации ПАВ сферические мицеллы сменяются эллипсоидными, потом появляются цилиндрические и пластинчатые мицеллы.

Изменение формы мицелл влияет на многие их свойства. Например, длинные цилиндрические мицеллы («стержни») имеют определенное сходство с линейными макромолекулами: они могут обладать большой гибкостью, которая варьирует в широких пределах. Некоторые цилиндрические мицеллы достаточно жесткие; другие мицеллы очень гибкие. Гибкость можно регулировать составом раствора ПАВ. Например, добавление электролитов вызывает переход от жесткой стержнеобразной к очень гибкой мицелле.

При достаточно высокой концентрации ПАВ цилиндрические мицеллы начинают ветвиться. Кроме того, при высоких концентрациях происходит переход системы от коллоидного раствора отдельных мицелл, не взаимодействующих друг с другом, к связнодисперсной мицеллярной структуре. Такая структура возникает, когда мицеллы приходят в непосредственный контакт друг с другом. Появлению таких контактов способствует разветвление цилиндрических мицелл. В результате во всем объеме раствора формируется трехмерная сетка из стержневых мицелл и дисперсная система в целом становится биконтинуальной. Она состоит из двух взаимно проникающих дисперсных фаз: 1) непрерывная сетка из наноразмерных элементов (цилиндрических мицелл); 2) жидкость, заполняющая наноразмерные поры и каналы внутри сетки.

Объемная доля дисперсной фазы, при достижении которой начинается образование сетки, составляет примерно  $10^{-3}$ . Переход к биконтинуальной структуре приводит к значительному увеличению эффективной вязкости системы.

В концентрированных растворах ПАВ из ансамбля мицелл образуются различные самоорганизованные упорядоченные структуры, которые следует рассматривать как *мезофазы*. Мицеллы представляют собой своеобразные «строительные элементы» таких структур. Строение мезофаз определяется формой мицелл. Сферические мицеллы образуют кубическую упаковку, цилиндрические - гексагональную, пластинчатые — ламеллярную мезофазу. Перечисленные структуры представляют предельные случаи и далеко не исчерпывают многообразия мицеллярных мезофазных структур. Для каждого мицеллообразующего ПАВ в зависимости от концентрации ПАВ и температуры могут существовать несколько типов структур.

**Термодинамика образования мицелл.** Сложное строение мицелл ПАВ вызывает большие трудности при создании теории их образования. Для расчета термодинамических условий перехода раствора ПАВ от молекулярной (ион-

ной) формы к мицеллярной применяют главным образом квазихимический подход. Согласно другому подходу мицеллу рассматривают как фазовую частицу и соответственно процесс образования мицеллы считают фазовым переходом.

Основное положение квазихимического подхода: мицеллы представляют собой продукт обратимой химической реакции между отдельными молекулами (ионами) ПАВ:



где  $m$  — агрегатное число;  $[\text{ПАВ}]$  — конкретное поверхностно-активное вещество;  $[\text{ПАВ}]_m$  — мицелла из  $m$  молекул ПАВ.

Другое принципиальное допущение квазихимического подхода: агрегатное число не зависит от концентрации ПАВ, т.е. с увеличением концентрации растет число мицелл в единице объема раствора (концентрация мицелл  $V_m$ ), но размеры и форма мицелл при этом не меняются.

В рамках квазихимического подхода агрегирование молекул ПАВ в мицеллу рассматривают как прямое направление «реакции» мицеллообразования, а дезагрегирование мицелл (распад на исходные молекулы) — как обратное направление данной реакции. Этот подход соответствует экспериментальным результатам. По данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса время «жизни» индивидуальной молекулы ПАВ в мицелле составляет около  $10^{-7}$  с, а период полураспада мицеллы — от  $10^{-3}$  до 1 с.

Квазихимический подход позволяет охарактеризовать процесс мицеллообразования по аналогии с законом действующих масс константой скорости реакции ( $K_m$ ):

$$K_m = V_m / (N_A C^m) \quad (3.3.5)$$

где  $V_m$  — концентрация мицелл (число мицелл в единице объема);  $N_A$  — число Авогадро;  $C$  — концентрация ПАВ;  $m$  — агрегатное число.

Уравнение (3.3.5) показывает, что при концентрациях выше ККМ число мицелл возрастает как степенная функция с показателем  $m \gg 1$ , т.е. очень резко. При  $C < C_{\text{ККМ}}$  имеем  $V_m = 0$ , т.е. все поверхностно-активное вещество находится в растворе в виде индивидуальных молекул или ионов.

Квазихимический подход позволяет рассчитать термодинамические параметры процесса мицеллообразования.

Во многих технологических процессах используют не одно ПАВ, а смеси двух или нескольких ПАВ. Такие композиции обладают более высокой эффективностью, чем индивидуальные ПАВ. В *смешанных мицеллярных системах* часто происходят эффекты взаимного усиления действия компонентов смеси (синергизм) или обратный эффект (антагонизм) — ослабление действия индивидуальных ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования в растворе смеси ПАВ зависит от значений ККМ других компонентов смеси.

**Солюбилизация.** Солюбилизация относится к числу наиболее важных коллоидно-химических явлений. Солюбилизация заключается в способности мицелл аккумулировать внутри себя значительное количество веществ, кото-

рые не растворяются в жидкой дисперсионной среде. Поэтому солюбилизацию называют *коллоидным растворением*. Прямые мицеллы солюбилизируют неполярные вещества, а обратные мицеллы — полярные вещества. Поглощенное мицеллами вещество называют *солюбилизатом*.

Количественной характеристикой солюбилизации служит *солюбилизационная емкость* ( $s$ ), которая равна  $s = n_s/n_{ПАВ}$ , где  $n_s$  — число молей солюбилизата в мицелле;  $n_{ПАВ}$  — число молей ПАВ, образующих данную мицеллу.

Линейный характер зависимости количества солюбилизированного вещества от концентрации ПАВ показывает, что солюбилизационная емкость постоянна. Это положение справедливо при сохранении сферической формы мицелл. Солюбилизирующая способность ПАВ зависит от их гидрофильно-липофильного баланса. Для наиболее эффективных солюбилизаторов ГЛБ составляет примерно 15—18.

Солюбилизационная емкость может быть весьма значительной. Например, предельные углеводороды растворяются в воде очень мало. Так, растворимость *n*-октана при комнатной температуре составляет всего 0,0015 %. Однако в прямых мицеллах олеата натрия поглощается до 2 % октана, т. е. коллоидная растворимость на 3 порядка превышает истинную.

Солюбилизирующая способность мицелл зависит от нескольких факторов, в том числе и от их формы. Например, солюбилизация алканов в цилиндрических мицеллах выше, чем в сферических. Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом от эллипсоидной формы к цилиндрической (рис. 3.3.3). Однако солюбилизация веществ, содержащих полярную группу (например, спиртов), в цилиндрических мицеллах, напротив, ниже. Размещение солюбилизированных веществ внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, что подтверждает модель ядра как жидкой нанок капли. Вода, солюбилизируемая в обратных мицеллах, также аккумулируется их ядром.

Ароматические соединения распределяются между ядром мицеллы и ее периферической частью вблизи оболочки в зависимости от природы мицеллообразующего ПАВ. Например, в мицеллах катионного ПАВ (бромиды цетилтриметиламмония) бензол собирается вблизи оболочки, а в мицеллах анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) — в ядре мицеллы.

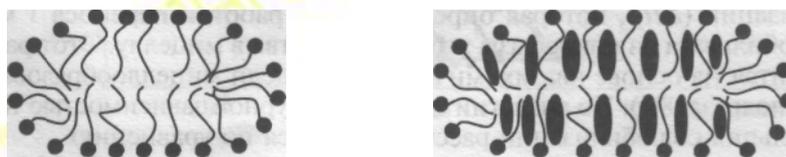


Рис. 3.3.3. Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Полярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации в прямых мицеллах закрепляются вблизи оболочки. При удлинении углеводородного радикала спирты перемещаются в ядро мицеллы. Солю-

билизационная емкость этих систем составляет около 5. Солюбилизация происходит как в мицеллах, состоящих из одного ПАВ, так и в смешанных мицеллах. Солюбилизация некоторых веществ (циклогексана, гексана, додекана и других неполярных соединений) в смешанных мицеллах проходит эффективнее, чем в мицеллах индивидуальных ПАВ, т. е. смеси ПАВ обнаруживают в этих случаях синергизм по отношению к солюбилизации. Солюбилизация полярных веществ (спиртов) в смешанных мицеллах, напротив, происходит хуже, чем в мицеллах одного ПАВ.

При теоретическом описании солюбилизации одна из основных задач заключается в расчете солюбилизационной емкости. Для этого используют следующую модель. В прямой мицелле ядро рассматривают как жидкую неполярную фазу. Условие термодинамического равновесия заключается в равенстве химических потенциалов солюбилизата в мицелле ( $\mu_m$ ) и в виде самостоятельной жидкой фазы ( $\mu_j$ ):

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln s, \quad (3.3.6)$$

где  $\mu_m^0$  — стандартный химический потенциал солюбилизата;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Сферическая мицелла находится под действием капиллярного давления  $p_c = 2\sigma/r$ ;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе оболочки мицеллы с дисперсионной средой;  $r$  — радиус оболочки). Соответственно стандартный химический потенциал вещества в мицелле  $\mu_m^0$  больше, чем в объемной фазе:

$$\mu = \mu_m^0 + 2\sigma V_m / (rRT), \quad (3.3.7)$$

где  $V_m$  — молярный объем солюбилизата. Из уравнений (3.3.6) и (3.3.7) следует:

$$s = \exp[-2\sigma V_m / (rRT)] \quad (3.3.8)$$

Уравнение (3.3.8) позволяет рассчитывать не только солюбилизационную емкость мицелл, но и поверхностное натяжение. Эти оценки дают значение  $\sigma = 28 — 30$  мДж/м<sup>2</sup>.

**Самоорганизация структур ПАВ.** Механизмы адсорбции ПАВ на поверхности растворов и образования мицелл в объеме раствора весьма своеобразны. Оба процесса — адсорбция и мицеллообразование — можно рассматривать как самоорганизацию. Действительно, и адсорбционные слои ПАВ, и мицеллы представляют структуры с высокой степенью организации. Естественно, возникает вопрос о причинах самопроизвольного образования (самосборки) таких упорядоченных наноразмерных структур.

Прежде всего следует рассмотреть термодинамический аспект этой проблемы. Из термодинамики поверхностных явлений и мицеллообразования следует принципиально важный вывод — адсорбционные слои ПАВ и мицеллы представляют собой *открытые системы*, так как они существуют в условиях постоянного обмена массой и энергией с окружающей их средой — раствором ПАВ. В этом отношении данные коллоидно-химические объекты сходны с объектами биофизики, в том числе с живыми организмами, которые

функционируют благодаря обмену энергией и массой с окружающей их средой. В таких системах общее изменение энтропии составляет:

$$dS = dS_i + dS_l$$

где  $dS_i$  — изменение энтропии внутри объекта (мицеллы или адсорбционного слоя);

$dS_l$  — изменение энтропии при взаимодействии объекта с окружающей его средой.

В соответствии с вторым началом термодинамики любой самопроизвольный процесс приводит к увеличению общей энтропии системы:  $dS > 0$ . Это условие может выполняться и при уменьшении энтропии объекта ( $dS_i < 0$ ), если при этом изменение энтропии среды положительно  $dS_l > 0$ , причем  $[dS_l] > [dS_i]$ .

Таким образом, формирование упорядоченных адсорбционных слоев и мицелл ПАВ имеет энтропийную природу. Одним из подтверждений этого вывода является зависимость критической концентрации мицеллообразования от температуры.

На молекулярном уровне это означает, что переход молекул (ионов) ПАВ на поверхность или в мицеллу обусловлен выталкиванием этих молекул из внутреннего объема раствора, что приводит к увеличению энтропии растворителя (воды).

Для водных растворов причина увеличения энтропии заключается в том, что нарушается упорядоченное расположение молекул воды возле гидрофобной части молекулы ПАВ (углеводородного радикала).

*Гидрофобными взаимодействиями* называют специфические взаимодействия, вызывающие выталкивание неполярных молекул из воды и имеющие энтропийную природу.

Специфика гидрофобных взаимодействий проявляется, например, в том, что плохая растворимость углеводородов в воде обусловлена не повышением энтальпии системы, а уменьшением энтропии. Поэтому при повышении температуры растворимость углеводородов в воде уменьшается, а не растет как для ионных кристаллов. Это положение иллюстрирует следующий пример. При растворении бутанола в воде при температуре 298 К уменьшение энтропии составляет  $\Delta S = -96,6$  Дж/(моль·К), а увеличение энтальпии  $\Delta H = 4\,200$  Дж/моль. Общее изменение энергии Гиббса будет равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -4\,200 + 298 \cdot 96,6 \approx 33\,000 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, в этой системе уменьшение энтальпии примерно в 7,5 раз меньше энтропийного вклада  $T\Delta S$ .

Для многих практических приложений коллоидной химии важно регулировать гидрофобные взаимодействия. Для этой цели используют четыре способа.

1. Воздействие температуры. Повышение температуры увеличивает гидрофобные взаимодействия (растет энтропийное слагаемое  $T\Delta S$  энергии Гиббса); при понижении температуры они ослабевают.

2. Добавление электролитов. В зависимости от состава электролита возрастает или снижается число водородных связей.

3. Замена воды другими растворителями (неэлектролитами). Например, добавление спиртов к воде приводит с ростом их концентрации к ослаблению и полному нарушению гидрофобных взаимодействий. С этим связано сильное влияние спиртов на ККМ.

4. Добавление поверхностно-активных веществ. Адсорбция ПАВ на гидрофобных частицах может модифицировать (гидрофилизировать) их поверхность, что ведёт к ослаблению гидрофобных взаимодействий. Напротив, адсорбция ПАВ на гидрофильных веществах приводит к появлению гидрофобных взаимодействий.

**Моющее действие.** Отмывание твёрдых и жидких, низкомолекулярных и высокомолекулярных загрязнений – процесс, широко распространённый не только в быту, но и в современной технике для очистки различных поверхностей перед последующей обработкой и нанесением защитных покрытий, например, отмывания от масла и грязи двигателей и кузовов машин и пр. Ближе к этим процессам находится применение ПАВ для увеличения степени извлечения нефти из пласта. Синтетические ПАВ, в основном, используют в составе различных многокомпонентных композиций, называемых *синтетическими моющими средствами* (СМС). Сложность процесса отмывки связана, в частности, с тем, что загрязнения, как правило, представляют собой сложную смесь твёрдых и жидких веществ, часто образующую сильно структурированную систему, а при отмывании тканей на это накладывается возможность чисто механического удержания загрязнений между волокнами.

Теория моющего действия, развития которой ещё далеко не завершено, может помочь в составлении оптимальных рецептов СМС. Применение ПАВ в моющих средствах основано практически на коллоидно-химических процессах, рассмотренных выше. Это, прежде всего улучшение *смачивания водой* отмываемой поверхности, особенно важное при отмывании тканей, когда капиллярные силы могут существенно затруднить впитывание растворов моющих средств.

При наличии жидких масляных загрязнений важную роль приобретает улучшение *избирательного* смачивания, соответствующее оттеснению загрязнений водой с отмываемой поверхности. Отрыв твёрдых и жидких загрязнений от поверхности связан с проявлением *диспергирующего* действия ПАВ и является основной стадией процесса отмывания. Этому процессу помогают механические воздействия различной интенсивности, всегда используемые в процессах стирки. Важным условием эффективного удаления загрязнений с отмываемых поверхностей является предотвращение их ресорбции, что достигается предельно сильной *стабилизацией* отмытых примесей, а также её гидрофилизацией при использовании водных растворов СМС.

Используемые ПАВ должны быть высоко поверхностно-активными, поскольку молекулярная растворимость таких ПАВ ограничена, их запас в растворе может быть обеспечен только при способности ПАВ к мицеллооб-

разованию. Эффективная стабилизация жидких масляных загрязнений может быть связана с их солубилизацией в мицеллах ПАВ (см. рис. 3.3.3).

Перечисленные механизмы, на которых основано моющее действие, обеспечиваются синтетическими мицеллообразующими ПАВ и особенно смесями анионных и неионогенных ПАВ (предпочтительно алкилсульфаты и оксиэтилированные спирты, составляющие в сумме от 10 до 40% состава СМС). Включаемые в СМС (до 5%) катионные ПАВ (алкиламины) служат бактерицидными средствами, а также регулируют мицеллообразование за счёт формирования смешанных мицелл.

В состав СМС вводятся также другие вещества, обеспечивающие повышение эффективности моющего действия: полифосфат натрия, который содействует стабилизации частиц загрязнений и уменьшению жёсткости воды, силикат и карбонат натрия для регулирования pH раствора СМС и воздействие на набухание поверхности тканей, различные высокомолекулярные вещества для лиофилизации отмываемых материалов и частиц загрязнений. Оптимальное значение pH при стирке шерстяных тканей составляет 7 – 8, хлопчатобумажных 9 – 10, а при использовании СМС для технических целей 11 и выше. В состав СМС часто вводят ферменты, способные расщеплять белки. В составе СМС, применяемых в автоматических стиральных машинах, содержится повышенное количество неионогенных ПАВ, предотвращающих излишнее пенообразование.

### **3.4 Физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов**

Современный прогресс неразрывно связан с развитием химии полимеров – высокомолекулярных соединений (ВМС). Проникновение синтетических волокон, пластмасс, эластомеров во все сферы материальной культуры предопределило бурное развитие современной химии ВМС.

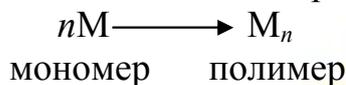
Растворы ВМС представляют собой лиофильные системы, термодинамически устойчивые и обратимые. Гигантские размеры макромолекул вносят специфику в свойства и поведение этих растворов по сравнению с обычными низкомолекулярными гомогенными системами.

Молекулярные коллоиды образуются путём самопроизвольного растворения ВМС в «хорошем» (хорошо взаимодействующем с ним) растворителе. Для понимания свойств этих растворов необходимо, прежде всего, кратко рассмотреть свойства самих ВМС.

#### **3.4.1 Строение и свойства полимеров**

Важнейшим признаком полимера является огромная молекулярная масса – обычно  $10^4$  -  $10^6$  относительных углеродных единиц. ВМС, состоящие из большого числа повторяющихся одинаковых звеньев, называются *полимерами*. Однако часто под полимерами подразумеваются все ВМС. Молекула полимера называется *макромолекулой*. Составляющие её низкомолекулярные повторяющиеся структурные единицы, или звенья, образованы низкомолекулярными веществами, способными к многократному соединению

друг с другом в результате химической реакции синтеза. Эти вещества называются *мономерами*, а их соединение в макромолекулу полимера происходит по цепным или ступенчатым механизмам. Очевидно, что степень полимеризации  $n$ , т. е. число мономерных звеньев в одной макромолекуле, определяет молекулярную массу полимера, которая равна молекулярной массе исходного мономера, умноженной на степень полимеризации.



Размеры макромолекул в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм и более. Напомним, что к коллоидным системам относятся частицы с размерами от 1 до 1000 нм. Большая группа органических соединений занимает промежуточное положение между низкомолекулярными веществами и полимерами. Эти вещества получили название – *олигомеры*.

В процессе синтеза полимера, когда степень полимеризации  $n$  велика, практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы, а потому понятие молекулярной массы для полимеров является средним. В этом ещё одно принципиально важное отличие полимера от низкомолекулярного вещества, так как последнее характеризуется совершенно определённым значением молекулярной массы. Это относится и к природным, и к синтетическим полимерам. Тем не менее, средняя величина молекулярной массы полимера является его характеристикой, поскольку одинаковые по химической природе полимеры различной средней молекулярной массы очень существенно различаются по физическим и механическим свойствам.

Большие размеры макромолекул полимеров обусловили и ещё одну важную особенность их в сравнении с низкомолекулярными веществами той же химической природы. Огромная макромолекула полимера может быть линейной и разветвлённой, т.е. иметь боковые ответвления от основной цепи. Физические и механические свойства полимеров, состоящих из линейных или из разветвлённых макромолекул, сильно различаются. Несколько макромолекул полимера могут быть соединены между собой химическими связями, что приводит к ещё большему отличию их свойств. Так получают сшитые, или сетчатые, полимеры (например, резину из каучука). Таким образом, в зависимости от формы и строения молекул полимеры могут быть линейными, разветвлёнными и сетчатыми.

Полимер может содержать в основной цепи молекулы двух или более двух разных мономеров, и в этом случае он является сополимером. Наконец, звенья мономеров в молекуле соединяются регулярно (начало-конец звена), а заместители в боковых группах также могут иметь регулярное или нерегулярное пространственное расположение – стереорегулярность полимеров. Все названные особенности состава и строения полимеров сильно влияют на их свойства. Следовательно, умение создавать заданную структуру полимеров в процессе синтеза даёт возможность широко регулировать свойства полимеров, а, следовательно, и эксплуатационные характеристики изделий из них.

Получение полимеров осуществляется в результате реакций полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация – это процесс соединения друг с другом большого количества молекул мономера за счёт кратных связей или раскрытия циклов. При этом не происходит образования и выделения побочных продуктов. Полимер и мономер имеют одинаковый элементарный состав.

Поликонденсация – это процесс соединения друг с другом молекул одного или нескольких мономеров, содержащих способные к взаимодействиям функциональные группы. Каждый акт взаимодействия сопровождается отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и др.) и поэтому элементарный состав полимера отличается от элементарного состава мономеров.

**Внутреннее вращение молекул и гибкость полимерных цепей.** Переход количественных изменений в качественные проявляется в специфических свойствах полимеров, таких, как гибкость молекул и межмолекулярное взаимодействие, которыми определяются эластичность и жёсткость, агрегатные и фазовые переходы и т. д.

Одно из основных свойств *полимерного состояния вещества* – гибкость макромолекул полимеров. Это свойство обуславливается внутренним вращением отдельных участков цепи вокруг химических связей. Данный процесс имеет много общего с внутренним вращением в молекулах низкомолекулярных органических соединений – аналогов элементарных звеньев полимерных молекул.

Вращение вокруг одинарной связи С-С, которое происходит без разрыва её, носит название *конформационного вращения*. Образующиеся при этом различные конформации молекул носят название *поворотных изомеров*. Переход из одной конформации в другую в результате теплового движения у многих веществ происходит с большой скоростью –  $10^{10}$  раз в секунду, поэтому выделить химическим или физическим способом тот или иной изомер невозможно, хотя существование их подтверждено спектральными методами.

Величина потенциального барьера вращения вокруг одинарной связи С – С обычно не превышает 19 кДж/моль, однако она в значительной степени зависит от характера заместителя и соседней связи. Например, потенциальный барьер вращения значительно понижается, если одинарная  $\sigma$ -связь С-С, вокруг которой происходит вращение соседствует с двойной связью С=С, как, например, в молекуле бутадиена  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ . Это во многом определяет замечательные эластические свойства каучуков. Вращение вокруг двойной и тройной связей принципиально отличается от вращения вокруг одинарной связи. Для поворота вокруг двойной связи С=С, как и в случае тройной связи, необходим разрыв  $\pi$ -связей, что требует больших затрат энергии. Такие превращения в молекулах, которые сопровождаются разрывом химических связей с образованием пространственного стереоизомера, называются *конфигурационными*. Стереоизомеры могут быть разделены химическими и физическими способами и являются устойчивыми продуктами.

Это объясняется высокой энергией активации перехода из одного состояния в другое.

Внутренним вращением в мономерных молекулах, безусловно, объясняется гибкость образованных ими полимерных цепей, в которых большое число мономерных звеньев связано между собой прочными ковалентными связями. Вместе с тем между вращением в молекулах мономера и гибкостью полимерной молекулы существует непростая зависимость. Теоретически полимерные молекулы могут обладать большим числом конформаций с практически равной энергией. Полимерные молекулы, если они могут образовывать рыхлые или плотные клубки, относят к гибким, а молекулы вытянутой, линейной конформации, в которой они могут существовать независимо от внешних условий, - к жёстким молекулам.

Таким образом, возможны две предельные формы существования молекул полимеров: вытянутая в цепочку и свёрнутая в клубок. Очевидно, первая конформация может быть осуществлена лишь одним способом, вторая – большим числом способов. Размеры и форма клубков различны и зависят от химического состава и структуры макромолекул. Эластичность полимеров связана с возможностью макромолекул полимера обратимо принимать формы клубка или вытянутой цепи под действием поля механических сил или под влиянием других факторов.

В реальных макромолекулах валентные углы фиксированы, имеют совершенно определённую величину, которая при вращении звеньев должна сохраняться неизменной. Поэтому поворот каждого звена определяется поворотом соседнего звена. Фактически звенья реальной молекулы не вращаются, а лишь совершают вращательные колебания на некоторый угол. Вращение в макромолекулах затрудняется не только фиксацией углов, но и взаимодействием между атомами звеньев внутри одной молекулы и соседних молекул. Всё это и является причиной заторможенности вращения в макромолекулах.

Отсюда следует, что внутреннее вращение в полимерных молекулах может происходить только при определённом энергетическом состоянии каждой молекулы, т. е. при накоплении молекулой определённого запаса энергии, превышающего её среднее значение и зависящее от температуры  $E_{cp} = kT$ , а также от величины внутримолекулярного взаимодействия, что особенно ярко проявляется у полимеров.

Элемент цепи, состоящей из нескольких звеньев, положение которых не зависит от положения соседних звеньев и может изменяться свободно, называется *статистическим сегментом цепи*. Величина статистического сегмента может быть определена экспериментально для любого полимера путем исследования различных свойств полимеров: сорбции паров низкомолекулярных веществ, зависимости деформации от температуры, вязкости растворов полимеров и т. д.

Так, например, изучение сорбции или процесса растворения низкомолекулярных веществ полимерами показало, что образующиеся при этом растворы являются истинными равновесными растворами и подчиняются тер-

модинамическим закономерностям, как и низкомолекулярные системы. Это происходит потому, что полимер ведёт себя в растворе так, как будто индивидуальной кинетической единицей является не вся макромолекула полимера, а отдельные отрезки длинной молекулы, способные независимо перемещаться относительно друг друга. Отсюда следует, что истинная молярная доля полимера в растворе меньше, чем теоретически вычисленная по закону Рауля.

Отклонение от закона Рауля позволило вычислить эффективную или «кажущуюся» молекулярную массу полимера, т. е. величину термодинамического сегмента, играющего роль отдельной молекулы в процессе сорбции. Причём величина сегмента зависит также от концентрации раствора, меняясь до величины всей макромолекулы в бесконечно разбавленном растворе.

Из сказанного видно, что гибкость макромолекул, обуславливающая эластичность полимеров, зависит от химического состава, строения молекул и внешних факторов, действующих на полимер, поэтому гибкость не может определять полностью весь комплекс физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, оставаясь вместе с тем специфическим свойством полимерного состояния вещества.

**Структурообразование в полимерах.** Свойства полимеров определяются не только гибкостью и химическим составом макромолекул, но и их взаимным расположением с образованием структур в пространстве. Характер структурообразования в полимерах зависит от гибкости макромолекул и энергии межмолекулярного взаимодействия, которое может проявляться как на уровне самых низших структурных звеньев – элементарных звеньев, так и на уровне более сложных образований – сегментов и целых макромолекул.

Проявление межмолекулярного взаимодействия и его влияние на свойства полимеров достаточно велики не только в твёрдом состоянии, но и в расплаве и растворе. В расплаве и концентрированном растворе молекулы расположены достаточно близко. Кроме того, под действием теплового движения расположение молекул, их конформации изменяются, что приводит к образованию флуктуаций молекул, в которых проявляются межмолекулярные силы. Эти силы способствуют образованию пространственных сеток, носящих название *флуктуационных сеток*.

Можно представить механизм возникновения флуктуационных сеток следующей схемой: сближаясь макромолекулы образуют узлы, которые «стягивают» межмолекулярными силами эти же молекулы или их части. Такой механизм образования флуктуационных сеток делает понятной их низкую прочность. Разрушить их можно повышением температуры до той величины, при которой кинетическая энергия макромолекул станет выше энергии межмолекулярного взаимодействия, или понижением концентрации раствора, когда расстояние между молекулами сильно увеличивается и вероятность образования флуктуационной сетки мала, или механическим воздействием. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие определяет возникновение и существование сложных структурных агрегатов, построенных из большого числа молекул. Такие сложные агрегаты, образованные из большого числа

макромолекул (от десятков до тысяч молекул) в результате действия межмолекулярных сил, называются *надмолекулярными структурами полимеров*.

Гибкие макромолекулы обычно стремятся принять энергетически более выгодную сферическую форму, сворачиваясь в клубки, называемые *глобулами*. Кроме глобулярных надмолекулярных структур полимеров широко распространены линейные. В зависимости от природы полимера, внешних условий (температура) и самих макромолекул первичные структурные агрегаты – глобулярные и линейные – могут образовывать более сложные надмолекулярные агрегаты: фибриллы, сферолиты, пластинчатые кристаллы и др. Степень упорядоченности и плотности упаковки таких агрегатов оказывает большое влияние на прочность полимерных материалов и другие свойства.

**Фазовые и физические состояния полимеров.** Как известно, вещества в *твёрдом агрегатном состоянии* характеризуются определёнными размерами и формой, проявлением как ближнего, так и дальнего порядка, в расположении молекул. Твёрдое состояние реализуется тогда, когда энергия межмолекулярного взаимодействия превышает энергию теплового движения молекул.

В *жидком агрегатном состоянии*, характеризующемся соизмеримостью энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения молекул, наблюдается значительная плотность упаковки молекул, близкая к плотности упаковки молекул в твёрдых веществах, высокое сопротивление объёмному сжатию и способность сохранять свою форму при определённых условиях, как, например, в условиях невесомости или при высокой дисперсности (капли тумана) и др. жидкости легко принимают форму сосуда, в который их помещают. В жидкостях наблюдается только ближний порядок расположения молекул.

*Газообразное состояние* у полимеров не наблюдается.

Понятие агрегатное состояние не включает полную характеристику состояния вещества. Поэтому принято пользоваться понятием – фаза. С точки зрения термодинамики фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по химическому составу и по всем химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью раздела. Состояние фазы или превращения в ней можно охарактеризовать термодинамическими свойствами, такими, как удельный объём, теплоёмкость, энтальпия и др. Принято различать три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное. *Кристаллическое фазовое состояние* – устойчивое состояние твёрдого тела, характеризующееся дальним трёхмерным порядком в расположении атомов, ионов, молекул. *Жидкое фазовое состояние*, наоборот, характеризуется отсутствием дальнего трёхмерного порядка и часто, поэтому его называют *аморфным фазовым состоянием*. Для полимеров наиболее характерно аморфное фазовое состояние.

Полимерам, находящимся в аморфном фазовом состоянии, могут соответствовать два агрегатных состояния – жидкое и твёрдое. Аморфное фазовое состояние полимеров характеризуется отсутствием дальнего порядка, флуктуационным ближним порядком в расположении молекул, устойчивостью

которого зависит от агрегатного состояния вещества, изотропией формы и физических свойств (т. е. их независимостью от направления), а также отсутствием чётко выраженной температуры точки плавления. Для низкомолекулярных тел аморфному фазовому состоянию отвечает только жидкое агрегатное состояние, поскольку в твёрдом агрегатном состоянии они характеризуются трёхмерным дальним порядком, т. е. образуют правильную кристаллическую решётку. Такой постепенный переход из одного агрегатного состояния в другое без изменений в структуре, специфичный для аморфного фазового состояния, называют *стеклованием*, а аморфные твёрдые тела *стеклообразными*.

Переходы из твёрдого состояния в жидкое и наоборот в аморфных полимерах не являются фазовыми переходами, так как в твёрдом состоянии сохраняется тот же порядок расположения молекул, что и в жидком. Можно сказать, что твёрдые стеклообразные полимеры – это переохлаждённые жидкости, с той лишь разницей, что они обладают намного более высокой вязкостью и меньшей подвижностью молекул. Температура, при которой вязкость аморфного вещества достигает вязкости твёрдого тела, называется *температурой стеклования* и обозначается  $T_c$ . Это средняя температура определённой области, охватывающей иногда весьма значительный (десятки градусов) интервал, в которой происходит переход из жидкого состояния вещества в твёрдое и наоборот со всеми вытекающими отсюда изменениями свойств.

Кроме агрегатных и фазовых состояний у полимеров принято различать *физические состояния*. Аморфные полимеры могут существовать в трёх физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*, которые отличаются друг от друга рядом свойств, по изменению которых можно определить температуру взаимных переходов из одного состояния в другое и их зависимость от структуры и свойств полимера.

Наиболее чётко все переходы в полимерах при их нагревании могут быть определены термомеханическим методом, который состоит в изучении зависимости деформации полимера от температуры. Кривые, полученные этим методом, называются термомеханическими кривыми (рис. 3.4).

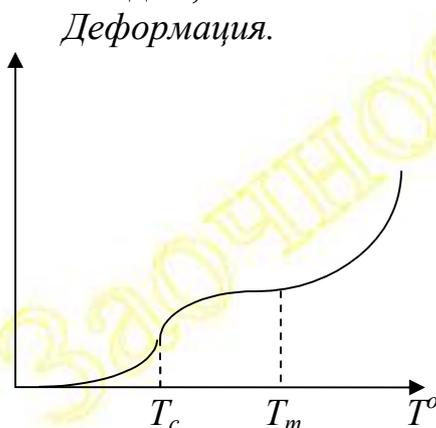


Рис. 3.4.1.1. Термомеханическая кривая для аморфного полимера.

Термомеханические исследования проводятся путём измерения деформации образца, находящегося под действием постоянного напряжения при медленном повышении температуры. Типичная термомеханическая кривая приведена на рис. 3.4.1.1 Она может быть разбита на три участка, соответствующие трём физическим состояниям полимера, каждому из которых отвечает определенный температурный интервал. При температуре стеклования  $T_c$  деформация резко увеличивается. Участок кривой от  $T_c$  до температуры

текучести  $T_m$  соответствует высокоэластическому состоянию, характеризующему большими обратимыми деформациями. Вблизи температуры стеклования энергия теплового движения возрастает настолько, что возникает возможность движения отдельных сегментов. При температуре, близкой к  $T_m$ , в полимере деформации увеличиваются и при  $T_m$  переходят из высокоэластических деформаций к вязкому течению.

Первый участок отвечает стеклообразному состоянию полимеров. Деформация в этой области носит упругий гукковский характер (описывается законом Гука) и практически не изменяется с увеличением температуры вплоть до температуры стеклования. Малые упругие деформации полимеров в стеклообразном состоянии объясняются значительным преобладанием сил межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул.

Выше температуры  $T_m$  полимер течёт, находясь в *вязкотекучем состоянии*, в котором молекулы путём последовательного перемещения сегментов передвигаются друг относительно друга. Эта область соответствует развитию необратимых деформаций.

**Релаксационные свойства полимеров.** Релаксацией называется процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное. Этот переход происходит вследствие теплового движения структурных элементов, из которых состоит данная система, и обусловлен, таким образом, термодинамическими причинами. Естественно, что все факторы, влияющие на подвижность элементов структуры полимеров, влияют и на характер проявления их релаксационных свойств. Температура определяет кинетическую энергию элементов структуры, а, следовательно, и скорость перехода их из неравновесного в равновесное состояние, т. е. с ростом температуры релаксационные процессы протекают быстрее.

Подвижность элементов структуры зависит также от их величины и энергии межмолекулярных взаимодействий между ними. Таким образом, повышение температуры, уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия и уменьшение размеров элементов структуры приводит к ускорению протекания релаксационных процессов.

В полимерах элементарные звенья цепей по размерам одинаковы с размерами молекул низкомолекулярных тел. Но сами макромолекулы значительно больше, поэтому и подвижность их существенно меньше подвижности малых молекул. Время, необходимое для перемещения звеньев макромолекул эластомера, например, составляет величины  $10^{-4} - 10^{-6}$  с, т. е. значительно больше, чем для малых молекул. Полимерные макромолекулы вследствие очень больших размеров по сравнению с размером элементарных звеньев, их составляющих обладают малой подвижностью. Поэтому для макромолекул время релаксации может быть порядка суток и месяцев. Отсюда понятно, что если для низкомолекулярных жидкостей можно пренебречь протеканием релаксационных процессов вследствие их высокой скорости по сравнению с обычными скоростями приложения внешних воздействий и наблюдения, то в полимерах надо всегда сопоставлять скорости внешних воз-

действий на образцы или изделия со скоростями внутренних изменений в них вследствие перестройки структуры, которая протекает в течение длительного времени.

Если, например, скорость деформирования образца или изделия из полимера меньше скорости протекания релаксационных процессов в нём, то последние успевают завершиться за время испытаний. В этом случае мы можем измерить величину равновесной деформации полимера, так как время наблюдения или действия силы больше времени релаксации. Если же скорость деформирования больше скорости релаксации, т.е. время действия силы меньше времени релаксации, то равновесная деформация не достигается, и необходимо учитывать протекание релаксационных явлений, которые будут влиять на изменение формы образца или изделия из полимера с течением времени. Неправильный учёт релаксационных процессов может привести к существенным нарушениям технологического процесса переработки полимеров. Следует также иметь в виду, что для реальных аморфных полимеров характерным является возможность одновременного протекания всех видов деформации: гуковская упругость, связанная с растяжением валентных связей и углов; высокоэластичность, обусловленная гибкостью цепей; вязкое течение, реализуемое в результате скольжения макромолекул и приводящее к необратимой деформации в отличие от гуковской и высокоэластической деформаций.

### 3.4.2. Растворы полимеров

Современное состояние науки позволяет утверждать, что разбавленные растворы полимеров содержат отдельные, друг с другом не связанные макромолекулы и являются истинными растворами, представляющими собой гомогенную дисперсию растворённого полимера на молекулярном уровне.

Коллоидные растворы качественно отличаются от истинных растворов гетерогенностью и наличием межфазной поверхности. Дисперсную фазу в таких системах образуют частицы вещества с размерами от 1 до 100 нм, каждое из которых состоит из значительного (порядка  $10^5 - 10^6$ ) числа молекул.

Специфика полимерного состояния вещества обуславливает особые свойства растворов полимеров как систем переходных между истинными гетерогенными системами и истинными растворами. В растворах полимеров частицы (макромолекулы) находятся в тепловом движении, образуя различные конформации, и поэтому понятие гомогенности или гетерогенности системы не может являться однозначным при всех условиях. В «хороших» растворителях молекула линейного полимера вытянута, в ней отсутствует однородное внутреннее ядро, характерное для микрофазы. В «плохих» растворителях макромолекула свёрнута в компактную глобулу и её можно рассматривать как частицу отдельной фазы. Такое свёртывание макромолекул аналогично возникновению новых фаз. Когда макромолекулы предельно вытянуты, число степеней свободы их минимально и растворы полимеров ближе к однофазным системам. Если макромолекула принимает глобулярную структуру, возможность проявления гибкости полимерных цепей увеличивается,

или резко возрастает число конформаций. В этом случае растворы полимеров проявляют практически все свойства коллоидных (гетерогенных) систем.

Приведенные рассуждения относились к отдельным молекулам, которые могут быть только в очень разбавленных растворах, и они тем более справедливы для частиц, имеющих надмолекулярный характер, т. е. представляющих собой ассоциаты нескольких макромолекул. Именно ассоциаты макромолекул (мицеллы) содержатся в растворах обычных концентраций и составляют структуру полимеров.

Следует ещё раз отметить, что коллоидные системы, для которых характерно молекулярно-кинетическое движение частиц дисперсной фазы, обладают свойствами как гетерогенных систем, так и истинных растворов. В зависимости от условий и дисперсности они могут проявлять эти свойства в той или иной степени.

Признаки растворов полимеров, свойственные истинным растворам:

1. *Гомогенность.* Однофазность растворов полимеров..
2. *Самопроизвольность образования.* Растворение полимеров, как и растворение низкомолекулярного вещества, идёт самопроизвольно, часто с выделением тепла. Достаточно, например, каучук внести в бензол, чтобы через некоторое время образовался без какого либо вмешательства извне раствор высокомолекулярного вещества в растворителе.

3. *Термодинамическая устойчивость.* Растворы полимеров находятся в термодинамическом равновесии и являются обратимыми системами: к ним приложимо правило фаз Гиббса. Растворы полимеров термодинамически устойчивы и при соответствующих условиях могут храниться сколь угодно долго. Растворение полимеров не требует присутствия в системе специального стабилизатора для получения агрегативно устойчивого раствора. В противоположность этому для приготовления стабильного истинного коллоидного раствора присутствие стабилизатора является необходимым условием.

Признаки растворов полимеров, свойственные типичным коллоидным растворам:

1. *Малая диффузионная способность.*
2. *Высокая вязкость растворов.*
3. *Светорассеяние.*
4. *Частицы не проходят через мембраны.* Для очистки полимеров можно применить диализ.

5. *Синерезис.* Явление обратное набуханию. Жидкая среда самопроизвольно выпрессовывается из набухшего полимера, геля, студня, осадка, что сопровождается уменьшением их объёмов.

6. *Добавление к раствору полимеров больших количеств электролитов вызывает помутнение или образование осадка.* Описанное явление называют *высаливанием*.

**Растворение полимеров.** Самопроизвольное растворение полимера, равно как и всякого другого вещества, при постоянном давлении должно сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

где  $G$  – изобарно-изотермический потенциал,  
 $H$  – энтальпия,  
 $T$  – абсолютная температура,  
 $S$  – энтропия.

Очевидно, для того, чтобы произошло самопроизвольное растворение полимера  $\Delta G$  системы должно иметь отрицательное значение. Это может быть в двух случаях:

1. При условии  $\Delta H < 0$ , которое соблюдается, если при растворении выделяется тепло, так как изменение энтальпии равно интегральной теплоте растворения с обратным знаком. Такое условие часто наблюдается на практике (при растворении полярных полимеров в полярных растворителях и при растворении неполярных полимеров в неполярных растворителях обычно наблюдается положительный тепловой эффект). Это объясняется тем, что количество энергии, выделившееся при сольватации макромолекул, больше количества энергии, необходимого для разрыва связей как между молекулами растворяемого вещества, так и между молекулами растворителя.

2. При условии  $\Delta S > 0$ , которое всегда осуществляется на практике при растворении, так как энтропия смешения всегда положительна. Поскольку в рассматриваемом случае энтропийный член не равен нулю, а может иметь сравнительно большие значения (особенно для линейных полимеров с гибкими цепными молекулами), некоторые полимеры способны растворяться с поглощением, а не с выделением тепла, т. е. при  $\Delta H > 0$ . Это обусловлено тем, что в таких случаях  $T\Delta S > \Delta H$ , и, следовательно,  $\Delta G$  меньше 0.

Указанные условия 1 и 2 часто выполняются на практике, и в этих случаях полимеры самопроизвольно растворяются в соответствующих растворителях.

**Набухание полимеров.** Растворение полимеров с линейными молекулами, в отличие от низкомолекулярных соединений, сопровождается *набуханием*. По существу, набухание является первой стадией растворения полимеров. При набухании полимер поглощает низкомолекулярный растворитель, при этом значительно увеличивается масса и объем образца. Объем высокомолекулярного вещества при набухании может увеличиваться до 1000 – 1500%. Только уже затем макромолекулы, связь между которыми сильно ослабилась, отрываются от основной массы вещества и диффундируют в среду, образуя однородный истинный раствор.

Степень набухания  $\alpha$  определяется массой жидкости, поглощенной единицей массы полимера на данной стадии набухания при данной температуре:

$$\alpha = (m_2 - m_1) / m_1$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса вещества до и после набухания соответственно.

Набухание – осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Такой односторонний процесс объясняется тем, что макромолекулы высокомолекулярных соединений очень большие и слабо подвержены тепловому движению. В противоположность макромолекулам полимеров небольшие молекулы рас-

творителей очень подвижны, они проникают внутрь высокомолекулярного вещества, увеличивая его объём. Последнее связано с тем, что макромолекулы в аморфных высокомолекулярных веществах упакованы сравнительно неплотно и что в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются свободные объёмы, в которые могут проникать молекулы растворителя. У многих полимеров около 30% объёма полимера составляют пустоты различного размера и формы.

Различают межструктурное и внутрискруктурное набухание. При межструктурном набухании молекулы растворителя, диффундируя внутрь аморфного полимера, занимают имеющееся в нём свободное пространство прежде всего между элементами надмолекулярных структур. Если полимер и растворитель близки по природе, молекулы растворителя проникают и внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и длинные полимерные цепи (внутрискруктурное набухание).

Первой стадией набухания является сольватация макромолекул в результате диффузии в высокомолекулярное вещество растворителя. При заполнении пустот жидкостью ослабляются силы притяжения, действующие между пачками (глобулами), и за счёт энергии теплового движения они удаляются друг от друга на большие равновесные расстояния. Происходит набухание полимера. Молекулы растворителя могут проникать и в пачки (глобулы), вызывая по отмеченным выше причинам увеличение равновесных расстояний между молекулами пачки. Эта стадия характеризуется выделением тепла и упорядочением расположения молекул растворителя около макромолекул, в результате чего энтропия системы в первой стадии растворения даже понижается.

Второй стадией является набухание или растворение, обусловленное чисто энтропийными причинами. В результате ослабления связи между макромолекулами и увеличения между ними расстояния, макромолекулы будут диффундировать в растворитель, т. е. набухание перейдёт в растворение. В этой стадии, поскольку сольватация уже завершилась, тепловой эффект равен нулю или даже приобретает отрицательное значение, а энтропия резко возрастает вследствие смещения громоздких и гибких макромолекул с маленькими молекулами растворителя.

На набухании и растворении полимеров сказывается их физическое состояние. Конечно, легче всего набухают и растворяются полимеры в вязкотекучем и высокоэластическом состоянии, молекулы в которых связаны друг с другом наименее прочно. Значительно труднее растворяются стеклообразные полимеры. Сначала при контакте полимера с растворителем молекулы растворителя проникают в поверхностный слой полимера, что вызывает поверхностное набухание его. Набухший полимер начинает уже растворяться таким же образом, как и высокоэластичный полимер. Граница раздела между твёрдым полимером, в который ещё не проник растворитель, и набухшим его слоем, постепенно продвигается внутрь со скоростью диффузии растворителя в стеклообразный полимер.

Наиболее трудно растворимы кристаллические полимеры. С растворителем в первую очередь будут взаимодействовать неупорядоченные области таких полимеров. Если растворитель способен экзотермически взаимодействовать с полимером, то он начнёт проникать и в кристаллические области. При отсутствии такого взаимодействия растворение кристаллической части полимера может быть достигнуто только в результате нагрева системы, поскольку разрушение кристаллических областей всегда сопровождается значительным поглощением тепла.

Длина молекулы весьма сильно сказывается на скорости растворения. Чем меньше молекулярная масса, тем больше растворение полимера похоже на растворение низкомолекулярного вещества. Известно, например, что деформированный каучук растворяется без набухания. Наоборот, с увеличением молекулярной массы растворение полимеров замедляется.

Набухание далеко не всегда кончается растворением. Очень часто после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Вследствие этого в конце процесса в системе образуются две фазы – насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень). Причина ограниченного набухания кроется в ограниченном растворении, что имеет много общего с ограниченным смешением жидкостей.

Ограниченное растворение полимера вследствие наличия в нём пространственной молекулярной сетки можно трактовать и с термодинамической точки зрения. Действительно, при набухании такого полимера гибкие участки макромолекул, лежащие между узлами сетки, растягиваются и распрямляются и, следовательно, «энтропийные пружины» переходят в менее вероятное состояние. В результате энтропия системы уменьшается, причём это уменьшение может стать равным увеличению энтропии в результате смешения. В этот момент набухание прекратится, и система перейдёт в равновесное состояние. Примером ограниченного набухания, обусловленного наличием прочной пространственной сетки, является набухание вулканизированного каучука в бензоле.

Следует заметить, что при большом количестве поперечных химических связей между макромолекулами полимерное вещество перестаёт не только растворяться, но и набухать. Примером может служить эбонит – вулканизированный каучук с 25-30%-ным содержанием серы. Вследствие частоты и жёсткости пространственной сетки молекулы растворителя уже не могут проникать в полимер и раздвигать его цепи. В результате этого набухание эбонита не происходит.

Набухание полимера, если что-нибудь препятствует увеличению объёма образца, приводит к возникновению значительного давления. В отдельных случаях давление набухания достигает десятков и даже сотен мегапаскалей. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы остановить увеличение объёма набухающего вещества.

Помимо увеличения объёма высокомолекулярного вещества и обусловленного этим возникновение давления набухания, в начале набухания

часто наблюдаются явления, весьма существенные для понимания механизма этого процесса. К таким явлениям надо отнести изменение объёма всей системы и тепловой эффект набухания.

В то время как при набухании объём полимера всегда увеличивается, объём всей системы (полимер + растворитель) обычно уменьшается. Особенно это проявляется при набухании полярных полимеров в полярных растворителях. Уменьшение  $V$  общего объёма системы при набухании называется *контракцией*.

Контракция системы при набухании полимера объясняется ориентацией молекул растворителя в результате их «адсорбции» макромолекулами. Ориентация молекул, как правило, способствует увеличению плотности вещества. Кроме того, частично контракция происходит за счёт чисто стерического фактора – при набухании малые молекулы растворителя проникают в пространства между громоздкими макромолекулами, вследствие чего возрастает компактность упаковки молекул.

*Тепловой эффект* при набухании полимеров обычно имеет положительное значение. Заметный положительный тепловой эффект, как и контракция, наблюдается при набухании полярных полимеров в полярных же растворителях, что свидетельствует о взаимодействии молекул полимера и растворителя.

Различают интегральную теплоту набухания  $q_{инт}$ , т. е. общее количество тепла, выделившееся в течение всего процесса набухания  $m$  грамм сухого полимера, и дифференциальную теплоту набухания  $q_{диф}$ , которую получают дифференцированием интегральной теплоты по степени набухания.

Существенно, что отношение величины контракции  $V$  к величине интегральной теплоты набухания  $q_{инт}$  является, как правило, величиной постоянной, т. е.  $V/q_{инт} = const$ . Это указывает, что контракция и выделение тепла при набухании обычно являются процессами, взаимно обусловленными и в основном происходят в результате связывания молекул полимера с диффундирующими в него молекулами растворителя, т. е. в результате сольватации.

**Вязкость растворов полимеров.** Вязкость растворов полимеров обычно значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Только очень разбавленные растворы высокомолекулярных соединений можно считать подчиняющимися закону течения Ньютона:

$$\tau = \eta \, du/dx$$

где  $\tau$  – касательное напряжение сдвига,

$\eta$  – вязкость,

$du/dx$  – градиент скорости течения.

Вязкость растворов высокомолекулярных веществ не подчиняется закону Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \text{ или в другом виде: } \eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \alpha\varphi,$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсной системы,  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды,  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость,  $\alpha$  – коэффициент формы,  $\varphi$  – объёмная доля дисперсной фазы.

Отклонения вязкости растворов полимеров от законов Ньютона и Эйнштейна, которым подчиняются растворы низкомолекулярных веществ, следует объяснить гидродинамикой систем, содержащих вытянутые и гибкие макромолекулы, и наличием в них ассоциатов и легко разрушаемых структур.

Многочисленные эксперименты показали, что большие молекулы оказывают относительно большее сопротивление потоку. Штаудингер пришёл к следующему выражению зависимости вязкости раствора от молекулярной массы полимера:

$$\eta_{y\partial} = KM^c$$

где  $K$  – постоянная для всего полимергомологического ряда, определяемая криоскопически в растворах низших его членов,

$M$  – молекулярная масса полимера,

$c$  – концентрация раствора полимера.

Уравнение Штаудингера описывает лишь предельный случай, выполняющийся лишь в отсутствие взаимодействия между макромолекулами и при их предельном выпрямлении. В отсутствие взаимодействия величина  $\eta_{y\partial}/c$ , называемая *приведенной вязкостью* возрастает (обычно почти линейно) с увеличением концентрации  $c$ . Рост этот обусловлен усилением взаимодействия между макромолекулами с увеличением концентрации полимера и можно исключить его влияние путём экстраполяции  $\eta_{y\partial}/c$  к значению  $c = 0$ . Полученная таким образом величина  $[\eta]$

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{y\partial}/c),$$

не включающая взаимодействия между молекулами, называется *характеристической вязкостью* и может быть введена в предыдущее уравнение вместо переменной  $\eta_{y\partial}/c$ :  $[\eta] = KM$ .

Полное выпрямление макромолекул никогда практически не реализуется. Макромолекулы всегда в той или иной степени свёрнуты в статистические клубки, обладающие меньшим гидродинамическим сопротивлением, чем растянутые молекулы.

На форму макромолекул в растворе существенным образом влияет природа растворителя. В одном растворителе макромолекулы могут быть более вытянуты, в другом более свёрнуты в клубок. Как правило, чем лучше полимер растворяется в данной жидкости («хороший» растворитель), чем более он сольватирован, тем меньше участки молекулярной цепи взаимодействуют друг с другом, тем более вытянуты макромолекулы и тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы плохо сольватированы и поэтому образуют более компактные клубки. Именно вследствие этого введение в раствор полимера нерастворителя обычно значительно снижает вязкость раствора.

В общем случае влияние природы растворителя учитывается формулой

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где  $\alpha$  – постоянная для полимергомологического ряда величина, значения которой лежат обычно в пределах 0.55 – 0.85.

Значения  $K$  и  $\alpha$  для различных систем приводятся в виде таблиц в справочниках и монографиях. Пример такой таблицы приведен ниже.

Таблица 3.4.2.1 Значения констант  $K$  и  $\alpha$ , полученные при 25<sup>0</sup>С

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	$\alpha$
Каучук натуральный	Толуол	5.02	0.67
Найлон	Муравьиная кислота	11	0.72
Полибутадиен	Толуол	2.6	0.64
Поливиниловый спирт	Вода	5.9	0.67
Полистирол	Бензол	3.7	0.62

При определении молекулярной массы полимера на основании измерений относительной вязкости  $\eta$  растворов полимера вычисляют  $\eta_{уд}$ ,  $\eta_{уд}/c$  и, далее  $[\eta]$  путём путём графической экстраполяции кривой  $\eta_{уд}/c$  к  $c = 0$  (см. рис. 3.4.2.1).

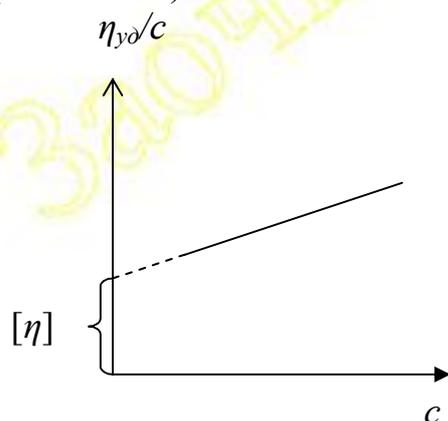


Рис. 3.4.2.1. Определение характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Величины относительной вязкости  $\eta$  определяют экспериментально как отношение времени истечения определённого объёма стандартной и исследуемой жидкостей, помещённых в капиллярный вискозиметр.

Пользуясь приведенной таблицей 3.4.2.1, по уравнению  $[\eta] = KM^\alpha$  рассчитывают молекулярную массу полимера.

**Осмотическое давление.** Осмотическое давление  $\pi$  достаточно разбавленных растворов низкомолекулярных веществ подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi = RT \cdot c/M$$

где  $c$  – массовая концентрация,  
 $M$  – молекулярная масса,  
 $R$  – газовая постоянная,  
 $T$  – абсолютная температура.

Осмотическое давление обуславливается тем, что растворитель переходит в раствор через мембрану до тех пор, пока этот переход не будет ком-

пенсирован направленным навстречу током растворителя из осмотической ячейки, возникшим вследствие повышения уровня жидкости в капилляре осмометра. Давлением со стороны раствора, т. е. гидростатическим давлением в момент равновесия системы, и измеряется осмотическое давление.

К растворам полимеров закон Вант-Гоффа в приведенном виде неприменим. Осмотическое давление растворов полимеров значительно выше, чем это требует закон Вант-Гоффа. Объясняется это тем, что макромолекула благодаря своей гибкости ведёт себя в растворе как несколько более коротких молекул, т. е. что роль кинетической единицы играет уже не молекула, а её сегмент. Чем более гибка молекула, тем при прочих равных условиях будет выше осмотическое давление и тем больше будет оно отклоняться от значения, вычисленного по уравнению Вант-Гоффа.

Наконец, осмотическое давление раствора полимера возрастает быстрее, чем концентрация. Это объясняется тем, что при повышении концентрации возрастает число сегментов, на которые условно можно разделить гибкую молекулу. Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров при малых концентрациях раствора используют уравнение:

$$\pi/c = RT/M + bc$$

где  $b$  – константа, зависящая от природы растворителя, но не зависящая от молекулярной массы растворённого вещества.

В таком виде это уравнение представляет собой уравнение прямой, по которой графически легко найти молекулярную массу полимера. Для этого определяют осмотическое давление при разных концентрациях, строят график  $\pi/c$  в зависимости от  $c$  и экстраполируют прямую до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсечённый прямой на оси ординат, равен  $RT/M$ , а  $b$  определяется как тангенс угла, образуемого прямой и осью абсцисс. Молекулярная масса, определённая этим методом даёт усреднённую по числу частиц *среднечисловую молекулярную массу*, поскольку величина осмотического давления пропорциональна числу молекул растворённого вещества.

**Оптические свойства.** Цепные молекулы полимеров обычно не могут быть обнаружены в растворах при ультрамикроскопических наблюдениях. Это объясняется тем, что линейные молекулы приближаются по размерам к коллоидным частицам только по своей длине, в двух других направлениях соответствуя размерам обычных молекул. Кроме того, невозможность обнаружения линейных макромолекул объясняется и тем, что коэффициент преломления полимеров, как правило, сравнительно близок к коэффициенту преломления среды.

Растворы полимеров способны *рассеивать свет*, хотя и в меньшей степени, чем типичные коллоидные системы. Измерение *мутности* разбавленных растворов полимеров (величины, представляющей собой коэффициент ослабления света в результате светорассеяния при прохождении светового луча через слой раствора определённой толщины) позволяет найти концентрацию растворённого вещества или, зная её определить молекулярную массу. Для решения этих задач применяют нефелометры или фотометры.

**Агрегативная устойчивость.** Растворы полимеров, если они находятся в равновесном состоянии, являются, как и истинные растворы, агрегативно устойчивыми. При введении больших количеств электролитов наблюдается выделение полимерных веществ из раствора. Это явление не следует отождествлять с коагуляцией типичных коллоидных систем. Коагуляция золей происходит при введении сравнительно небольших количеств электролита и представляет собой обычно необратимое явление. Коагуляция происходит обычно в результате сжатия двойного электрического слоя и уменьшения или полного исчезновения электрического заряда, являющегося в данном случае основным фактором устойчивости. Выделение же из раствора полимера при добавлении большого количества электролита объясняется простым уменьшением растворимости полимера в концентрированном растворе электролита.

**Свойства растворов полиэлектролитов.** Многие набухшие и растворённые полимеры диссоциированы на ионы и представляют собой, таким образом, *полиэлектролиты*, относящиеся к классу коллоидных электролитов. Наличие заряда и, следовательно, электрической компоненты свободной энергии, существенно изменяет термодинамические, кинетические и другие свойства и создаёт ряд особенностей поведения заряженных систем. Эти особенности очень важны не только для практики, но и для развития одного из важнейших научных направлений – коллоидно-химической биологии.

Заряженную коллоидную частицу можно представить состоящей из одного гигантского полииона и множества противоионов. Полиэлектролиты могут существовать:

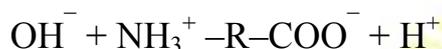
- в виде отдельных полиионов в растворе, образующихся при диссоциации ионогенных групп макромолекул; каждая макромолекула, несущая ряд ионных групп, например  $-\text{COO}^-$  или  $-\text{NH}_3^+$  в белках, представляет собой *полиион*;

- в виде студня – сплошной матрицы, несущей фиксированные ионы одного знака, уравновешенные подвижными противоионами, как это свойственно ионообменным смолам; в принципе можно считать всю матрицу одним гигантским полиионом.

Полиэлектролиты характеризуются обычно высокой плотностью расположения ионогенных групп. На одно звено цепи может приходиться по одной ионогенной группе. Вследствие этого молекулы полиэлектролитов могут испытывать в растворах значительные электростатические взаимодействия, что приводит к сильной деформации цепей гибких молекул. Такая деформация, естественно, зависит от степени ионизации групп, которая в свою очередь является функцией присутствия в системе низкомолекулярных электролитов и pH раствора. Например, цепи полиакриловой кислоты могут при изменении pH раствора самопроизвольно растягиваться и сокращаться в несколько раз.

В водном растворе, при определённой концентрации водородных ионов, отвечающей *изоэлектрической точке*, у всякого амфотерного электро-

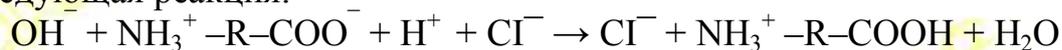
лита количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных. Например, молекулу белка в изоэлектрическом состоянии следует считать в целом не несущей заряда, хотя она обладает ионизированными группами. Условно её можно изобразить в этом состоянии следующим образом:



Поскольку белок обычно является более сильной кислотой, чем основанием, то изоэлектрическая точка его лежит при рН ниже 7. Иначе говоря, для достижения изоэлектрической точки в растворе белка должно содержаться некоторое количество кислоты, подавляющее избыточную ионизацию кислотных групп.

Так как в изоэлектрической точке по всей длине молекул расположено равное число основных и кислотных групп, гибкая макромолекула в этом состоянии свернётся в клубок. Плотность клубка вследствие сил притяжения между разноименно заряженными ионизированными группами будет больше той плотности, которая отвечает наиболее статистически вероятной форме макромолекулы или максимальной её энтропии.

В кислой среде, например в присутствии HCl, когда в результате избытка водородных ионов подавлена ионизация карбоксильных групп, происходит следующая реакция:



Молекула белка, ведущая себя в этом случае как основание, приобретает положительный заряд и при электрофорезе движется к катоду. Поскольку между одноименно заряженными группами, разбросанными по всей длине молекулы, будут действовать электрические силы отталкивания, свернутая в клубок цепная молекула белка в кислой среде будет стремиться распрямиться. Плотность молекулярного клубка в результате этого понизится и может стать даже ниже той плотности, которая соответствует наиболее статистически вероятной форме гибкой макромолекулы.

На форму макромолекул действует не только изменение рН среды, но и введение в раствор индифферентного электролита. Присутствие в растворе не слишком большого количества электролита подавляет ионизацию ионогенных групп и, очевидно, будет приводить к приближению формы макромолекул к наиболее статистически вероятной конформации. Однако при больших концентрациях электролитов начинает сказываться уже их высаливающее действие, что ухудшает растворимость полимеров и приводит к образованию более плотных молекулярных клубков.

Из сказанного видно, что рН и введение электролитов существенно влияют на заряд и форму молекул полиэлектролитов. Эти факторы также сильно влияют и на те свойства раствора, которые зависят от формы растворённых макромолекул. К таким свойствам относится вязкость, осмотическое давление и объём студня набухшего полимера, если последнее не способно растворяться в данной среде. Минимальная вязкость наблюдается в изоэлектрической точке.

Отметим при этом, что при поочередной ионизации или нейтрализации молекул студня можно производить механическую работу, превращая химическую энергию в механическую. Например, работа мускулов живого организма тесно связана с механо-химическими процессами.

Нерастворимые гели-полиэлектролиты с ограниченной способностью к набуханию часто обладают выраженной способностью к ионному обмену. Эти вещества известны как *ионообменные смолы или иониты* нашли широкое применение в различных областях химической технологии (очистка воды, получение редких и рассеянных элементов и многое другое). Иониты классифицируют по происхождению на природные синтетические; по знаку заряда обменивающихся ионов – на катиониты, аниониты и амфолиты.

Иониты имеют структуру в виде каркаса, «сшитого» обычно ковалентными связями. Каркас (матрица) обладает положительным или отрицательным зарядом, который скомпенсирован противоположным зарядом подвижных ионов – противоионов, находящихся в адсорбционной и диффузной частях электрического слоя. Противоионы могут заменяться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителе. Ионный обмен происходит строго стехиометрически и может быть охарактеризован константой равновесия ионного обмена.

**Студни.** Растворы полимеров, равно как и лиозоли, в известных условиях способны терять свою текучесть, т. е. переходить в студни. Застудневание может происходить самопроизвольно, при изменении температуры, при концентрировании раствора или при добавлении к нему некоторых количеств электролита. Как правило, под действием того или иного фактора структурная вязкость системы возрастает, что приводит к превращению жидкости в студень – систему, проявляющую ряд свойств твёрдого тела.

Студни и процесс застудневания имеют большое значение в медицине и биологии, так как из студней в основном состоит тело животных и растений. Большое значение имеет застудневание растворов полимеров и в технике.

Причина застудневания состоит в возникновении постоянных связей между молекулами высокомолекулярного вещества, которые в растворе вели себя как отдельные кинетические единицы. Постоянные связи в растворах полимеров могут образовываться за счёт сильно взаимодействующих друг с другом полярных групп макромолекул, за счёт взаимодействия ионизированных ионогенных групп, несущих электрические заряды разного знака. Если образовавшиеся межмолекулярные связи не слишком прочны, то механическое перемешивание может разрушить структуру и студень превращается в жидкость. Повышение температуры обычно препятствует застудневанию, если при этом не происходит образование химических связей. Наоборот, понижение температуры, как правило, способствует застудневанию. Следует заметить, что переход раствора в студень и, наоборот, с изменением температуры совершается непрерывно, т. е. не существует температур, подобных температурам кристаллизации или плавления.

Наиболее интересными особенностями студней являются их механические свойства, в частности эластичность. В отличие от растворов полимеров студень способен противостоять течению вплоть до какого-то определённого значения напряжения сдвига и ведёт себя при сдвиговых усилиях ниже этого значения, как эластическое твёрдое тело, способное к обратимой деформации.

Свежеприготовленные студни полимеров часто претерпевают *синерезис*: их объём уменьшается и жидкая среда спонтанно выпрессовывается из эластического студня. В результате образуются две микрофазы – жидкая и студнеобразная, причём последняя сохраняет форму сосуда, в котором находился первоначальный студень. Общей причиной синерезиса является то, что при образовании студня не достигается ещё равновесия системы и в ней продолжают идти процессы, связанные с его установлением. У высокомолекулярных студней эти процессы сводятся к установлению большого числа связей между макромолекулами, что способствует уменьшению объёма студня. Синерезис может явиться также следствием установления равновесия в студне при его охлаждении.

### 3.5 Контрольная работа №3

#### Вариант 1.

1. Какие вещества называются поверхностно-активными веществами? Основные признаки и особенности строения ПАВ.
2. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Сущность и принцип расчёта ГЛБ.
3. Молекулярная масса вещества. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров.
4. Свойства растворов полимеров как истинных растворов, так и коллоидных растворов. Сходство и отличия.

#### Вариант 2.

1. Классификация ПАВ.
2. Физико-химические основы самообразования наноструктур ПАВ. Понятие критического параметра упаковки.
3. Понятие о молекулярномасовом распределении (ММР). Влияние ММР на свойства полимерных материалов.
4. Особенности образования растворов полимеров. Набухание. Представление о физико-химических процессах, протекающих при набухании.

#### Вариант 3.

1. Классификация ПАВ по диссоциации в воде.
2. Образование мицелл в растворах ПАВ. Строение и форма мицелл.
3. Методы получения полимеров. Важнейшие особенности реакции полимеризации и поликонденсации.
4. Основы термодинамики растворения полимеров. Тепловые эффекты и контракция.

#### Вариант 4.

1. Классификация ПАВ по физико-химическому воздействию на поверхность раздела между фазами.
2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Зависимость ККМ от строения ПАВ и от различных факторов.
3. Строение макромолекул полимеров. Важнейшие особенности линейных, разветвлённых и сетчатых полимеров.
4. Течение растворов полимеров. Вязкость растворов и связь вязкости с молекулярной массой полимеров.

#### Вариант 5.

1. Главные области применения ПАВ.
2. Экспериментальные методы определения ККМ ПАВ. Физико-химические основы этих методов.
3. Внутреннее вращение молекул и гибкость полимерных цепей
4. Осмотическое давление растворов полимеров.

#### Вариант 6.

1. Проблема биodeградации промышленных ПАВ. Пути решения проблемы.
2. Физико-химические основы солюбилизации – коллоидного растворения веществ. Прикладное значение солюбилизации.
3. Структурообразование в полимерах. Понятие о сегменте. Надмолекулярные структуры.
4. Агрегативная устойчивость растворов полимеров и коллоидных растворов. Влияние электролитов.

#### Вариант 7.

1. Физико-химические основы моющего действия ПАВ.
2. Полиморфизм мицелл. Зависимость формы и размеров мицелл от различных факторов.
3. Фазовые и физические состояния полимеров.
4. Свойства растворов полиэлектролитов.

#### Вариант 8.

1. Какие вещества называются поверхностно-активными веществами? Основные признаки и особенности строения ПАВ.
2. Образование мицелл в растворах ПАВ. Строение и форма мицелл.
3. Полимерное состояние вещества. Основные признаки.
4. Иониты. Состав и структура ионитов. Применение в технике и в химической технологии.

#### Вариант 9.

1. Классификация ПАВ.
2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Зависимость ККМ от строения ПАВ и от различных факторов.
3. Объяснение зависимости физико-механических свойств полимера от температуры. Температура стеклования и температура вязкого течения полимеров.

4. Физико-химические процессы застудневания растворов полимеров. Свойства студней.

Вариант 10.

1. Классификация ПАВ по диссоциации в воде.
2. Экспериментальные методы определения ККМ ПАВ. Физико-химические основы этих методов.
3. Понятие о релаксации. Сравнение релаксационных явлений у низкомолекулярных тел и полимеров.
4. Иониты. Состав и структура ионитов. Применение в технике и в химической технологии.

Вариант 11.

1. Классификация ПАВ по физико-химическому воздействию на поверхность раздела между фазами.
2. Физико-химические основы солюбилизации – коллоидного растворения веществ. Прикладное значение солюбилизации.
3. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния полимеров. Особенности физико-механических свойств в зависимости от физического состояния полимера.
4. Свойства растворов полиэлектролитов.

Вариант 12

1. Главные области применения ПАВ.
2. Полиморфизм мицелл. Зависимость формы и размеров мицелл от различных факторов.
3. Молекулярная масса вещества. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров.
4. Течение растворов полимеров. Вязкость растворов и связь вязкости с молекулярной массой полимеров.

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Мольный объём идеального газа при 273,15 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па	$\varrho_m$	$2,2414 \cdot 10^{-2}$ м <sup>3</sup> /моль
Универсальная газовая постоянная	$R$	8,3144 Дж/(моль·К)
Число Авогадро	$N_a$	$6,02205 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0$	$8,8549 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Элементарный электрический заряд	$e$	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Больцмана	$k$	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Фарадея	$F$	96490 Кл/моль

### Физико-химические свойства воды

Длина связи О – Н	0,0957 нм
Валентный угол Н – О – Н	104,5°
Дипольный момент	$6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м
Поляризуемость	$1,45 \cdot 10^{-3}$ нм <sup>3</sup>
Плотность при 20°С	$0,998 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup>
Диэлектрическая проницаемость при 25°С	78,3
Показатель преломления при 20°С	1,3333
Вязкость при 20°С	$1,003 \cdot 10^{-3}$ Па·с
Поверхностное натяжение	

t, °С	10	15	20	25	30
Σ, Н/м	74,22	73,49	72,75	71,95	71,18

Температурный коэффициент поверхностного

натяжения  $\frac{d\sigma}{dT} = 1,52 \cdot 10^{-4}$  Н/(м·К).

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Начальные буквы фамилии студента	Номер вариантов заданий	Начальные буквы фамилии студента	Номер вариантов заданий
А ; Я	Контр. работа № 1: 1 Контр. работа № 2: 2 Контр. работа № 3: 3	Е ; Ё ; Ф	Контр. работа № 1: 12 Контр. работа № 2: 1 Контр. работа № 3: 2
Б ; Ю ; Э	Контр. работа № 1: 4 Контр. работа № 2: 5 Контр. работа № 3: 6	И ; Й ; У	Контр. работа № 1: 3 Контр. работа № 2: 4 Контр. работа № 3: 5
В ; Ш ; Щ	Контр. работа № 1: 7 Контр. работа № 2: 8 Контр. работа № 3: 9	К ; Т	Контр. работа № 1: 6 Контр. работа № 2: 7 Контр. работа № 3: 8
Г ; Ч	Контр. работа № 1: 10 Контр. работа № 2: 11 Контр. работа № 3: 12	Л ; О ; С	Контр. работа № 1: 9 Контр. работа № 2: 10 Контр. работа № 3: 11
Д ; Ц	Контр. работа № 1: 11 Контр. работа № 2: 10 Контр. работа № 3: 9	М ; Р	Контр. работа № 1: 12 Контр. работа № 2: 1 Контр. работа № 3: 2
Ж ; З ; Х	Контр. работа № 1: 8 Контр. работа № 2: 7 Контр. работа № 3: 6	Н ; П	Контр. работа № 1: 3 Контр. работа № 2: 4 Контр. работа № 3: 5

## ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификации дисперсных систем. Коллоидное состояние вещества.
2. Понятие о поверхностном слое. Геометрические параметры поверхности. Термодинамические функции поверхностного слоя.
3. Поверхностное и межфазное натяжение. Влияние природы фаз на натяжение. Методы определения поверхностного натяжения.
4. Адсорбция на границе раствор – газ. Поверхностное натяжение растворов. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса, его анализ.
5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поверхностная активность. Правило Траубе.
6. Капиллярное давление. Зависимость упругости пара от кривизны поверхности раздела. Изотермическая перегонка.
7. Адсорбция паров пористыми материалами. Капиллярная конденсация. Определение удельной поверхности адсорбента.
8. Растекание и смачивание. Краевой угол. Влияние ПАВ на смачивание. Адгезия и когезия. Основы флотации.
9. Адсорбция газов на поверхности твёрдых тел. Природа адсорбционных сил. Основные теории адсорбции.
10. Адсорбция газов на поверхности твёрдых тел. Основы мономолекулярной теории Лангмюра. Активные центры поверхности.
11. Адсорбция газов на поверхности твёрдых тел. Основы полимолекулярной теории Поляни. Адсорбционный потенциал.
12. Адсорбция газов на поверхности твёрдых тел. Основы теории БЭТ. Определение удельной поверхности материалов.
13. Влияние температуры на адсорбцию. Теплоты адсорбции. Теплоты смачивания.
14. Молекулярная адсорбция из растворов на поверхности твёрдых тел. Влияние природы фаз и растворённого вещества.
15. Мономолекулярные слои, их образование и строение. Уравнение состояния.
16. Ионообменная адсорбция из растворов. Характеристики ионитов. Равновесие ионного обмена. Применение ионитов.
17. Образование и строение двойного электрического слоя (ДЭС). Специфическая адсорбция ионов.
18. Распределение ионов и электрического потенциала в двойном электрическом слое (ДЭС). Параметры, характеризующие ДЭС.
19. Влияние электролитов на параметры двойного электрического слоя. Индифферентные и неиндифферентные электролиты.
20. Поверхностное натяжение заряженной границы раздела, уравнение электрокапиллярности.
21. Понятие об электрокинетическом потенциале, влияние на него электролитов.
22. Электрокинетические явления. Электроосмос. Основы теории. Применение.

23. Электрокинетические явления. Электрофорез. Основы теории. Применение.
24. Электрокинетические явления. Потенциал протекания и потенциал седиментации. Основы теории. Применение.
25. Поверхностная проводимость. Её роль в электрокинетических явлениях.
26. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем. Методы регулирования устойчивости дисперсных систем.
27. Толстые и тонкие плёнки. Толщина, натяжение и расклинивающее давление плёнок.
28. Двойной электрический слой в тонкой плёнке. Электростатическое взаимодействие частиц.
29. Основы теории ДЛФО. Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Параметры кривых и устойчивость дисперсных систем.
30. Основы теории ДЛФО. Влияние концентрации электролита на устойчивость дисперсной системы. Порог коагуляции.
31. Эмпирические правила электролитной коагуляции, их объяснение с позиций теории ДЛФО.
32. Пептизация. Способы пептизации. Правило осадков.
33. Агрегативная устойчивость дисперсных систем. Расклинивающее давление, его составляющие.
34. Влияние внешних полей на устойчивость дисперсных систем.
35. Стабилизация дисперсных систем полимерами.
36. Кинетика коагуляции. Быстрая и медленная коагуляция. Обратимая и необратимая коагуляция.
37. Получение дисперсных систем дроблением. Эффект адсорбционного понижения прочности. Его объяснение.
38. Получение дисперсных систем путём конденсации. Гомогенная и гетерогенная конденсация.
39. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
40. Броуновское движение и седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие в дисперсных системах.
41. Оптические свойства дисперсных систем. Явление рассеяния света.
42. Классификации поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение в технике.
43. Мицеллообразующие поверхностно-активные вещества. Критическая концентрация мицеллообразования. Строение мицелл.
44. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), значение в природе и технике. Моющее действие ПАВ.
45. Эмульсия. Классификации эмульсий. Применение эмульсий.
46. Стабилизация и разрушение эмульсий. Обращение фаз эмульсий. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).
47. Пены. Методы получения и стабилизации пен. Применение пен.
48. Аэрозоли. Классификация аэрозолей. Свойства, устойчивость, разрушение аэрозолей.

49. Параметры напряженного состояния дисперсных систем: напряжение, деформация, скорость деформации. Закон Гука. Закон внутреннего трения Ньютона. Основные реологические величины, характеризующие поведение материала под нагрузкой.
50. Течение в цилиндрическом канале (капилляре) ньютоновских и неньютоновских коллоидных растворов.
51. Вязкость разбавленных, агрегативно устойчивых дисперсных систем. Условия применимости уравнения Эйнштейна.
52. Структурирование дисперсных систем. Факторы, определяющие их структуру. Гели и студни. Синерезис.
53. Реологические кривые течения пластичных дисперсных материалов. Уравнение Шведова-Бингама.
54. Структура и особенности течения обратимо коагулирующих дисперсных систем. Тиксотропия. Реологические кривые.
55. Структура и особенности течения высококонцентрированных суспензий. Дилатансия. Реологические кривые.
56. Внутреннее вращение и гибкость полимерных молекул. Особенности их теплового движения. Конформационная энтропия.
57. Особые физико-механические свойства полимеров. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния полимеров.
58. Природа растворов полимеров, сходство и различия с коллоидными растворами.
59. Особенности растворения полимеров. Набухание полимеров. Термодинамические основы растворения полимеров.
60. Полиэлектролиты, факторы, влияющие на свойства растворов полиэлектролитов. Применение полиэлектролитов.
61. Размеры коллоидных частиц и размерные эффекты. Понятие о технологии низкоразмерных систем (нанотехнологии).
62. Понятие о фрактальных структурах. Уравнение состояния и реологические уравнения фрактальных структур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -СПб.:Химия, 1995.-400 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд.-Л.: Химия. 1989. -464 с.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М.:изд. центр «Академия», 2006.-240с.
4. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия.3-изд.-М.:Высшая школа, 2004.-445с.
5. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М., Лавров И.С., Малов В.А. (Под редакцией Лаврова И.С.) Практикум по коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1983. -215с.
6. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М., Малов В.А. (Под редакцией Барановой В.И.) Расчеты и задачи по коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1989.- 288 с.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд.- М.: Химия, 1987. – 312 с.
8. Наумов В.Н., Малов В.А. Краткий коллоидно-химический словарь СПбГТИ, СПб.,1999. - 40 с
9. Бибик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии. СПбГТИ, СПб., 2004. -32 с.
- 10.Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. - М.: Мир, 1986. - 488 с.
11. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем.- Киев: Наукова думка, 1975.-248с.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. - М.: Химия, 1978. –541 с .
13. Адамсон А, Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
14. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей.-М.: Химия, 1975. -232 с.
15. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярощук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. - Л.: Химия, 1991. -192 с.
16. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: -Мир, 1984. -272 с.

Кафедра коллоидной химии

Учебное пособие

Владимир Николаевич Наумов

Владимир Александрович Малов

Ольга Николаевна Еронько

Ефим Ефимович Бибик

---

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90. <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Печ.л. 9,125. Тираж 100 экз. Заказ №130 от 14 июня 2007г.

---

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет), ИК «Синтез»

---

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26