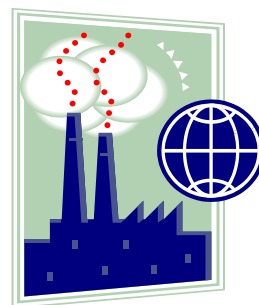
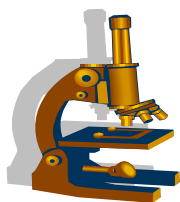
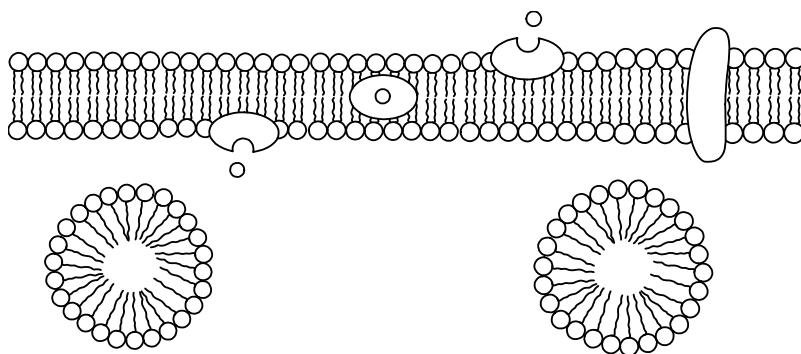


Н.С. Громаков

***ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
И ИХ СВОЙСТВА***

***Учебное пособие
по коллоидной химии***



***Казань
2015***

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Н.С. Громаков

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Учебное пособие по коллоидной химии

Казань
2015

УДК 541.18(075)

ББК 24.6

Г87

Громаков Н.С.

Г87 Дисперсные системы и их свойства: Учебное пособие по коллоидной химии: / Н.С. Громаков. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2015. – 91 с.

ISBN 978-5-7829-0515-6

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом и рабочей программой курса коллоидной химии по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность», профиль «Инженерная защита окружающей среды». Предназначено для самостоятельной работы студентов при изучении курса коллоидной химии. Основное содержание составляют методические указания по дисперсным системам, их свойствам и протекающим в них процессам. Может быть рекомендовано для самостоятельной работы и студентам других специальностей при изучении курса общей химии и смежных дисциплин.

Илт. 36.

Рецензенты:

Доктор химических наук,
профессор кафедры аналитической химии КНИТУ

М.И. Евгеньев

Доктор химических наук, профессор кафедры ХИЭС КГАСУ

Л.И. Лаптева

УДК 541.18(075)

ББК 24.6

© Казанский государственный
архитектурно-строительный

ISBN 978-5-7829-0515-6

© Громаков Н.С., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<i>Глава 1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ</i>	4
1.1. Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы	4
1.2. Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния	6
1.3. Классификация дисперсных систем по форме частиц	7
1.4. Классификация дисперсных систем по интенсивности межфазового взаимодействия	7
1.5. Классификация дисперсных систем по кинетическим свойствам дисперсной фазы и структурообразования	8
<i>Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</i>	9
2.1. Общие вопросы образования и устойчивости дисперсных систем	9
2.2. Образование коллоидных систем диспергированием	11
2.3. Образование коллоидных систем методом конденсации	13
<i>Глава 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ</i>	18
3.1. Электрокинетические явления	19
3.2. Двойной электрический слой (ДЭС)	21
3.3. Строение мицеллы коллоидных частиц суспензий	25
<i>Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ</i>	26
4.1. Рассеяние света (опалесценция)	27
4.2. Абсорбция (поглощение) света и окраска коллоидных систем	31
<i>Глава 5. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</i>	34
5.1. Броуновское движение	34
5.2. Диффузия	36
5.3. Осмотические свойства дисперсных систем	37
5.4. Седиментация	38
<i>Глава 6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</i>	41
6.1. Общие вопросы устойчивости и коагуляции дисперсных систем	41
6.2. Кинетика коагуляции	45
6.3. Теория ДЛФО агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем	49
6.4. Коагуляция гидрофобных дисперсных систем	52
6.5. Особые случаи коагуляции электролитами	55
<i>Глава 7. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</i>	57
7.1. Способы описания механических свойств. Основы реологии.	57
7.2. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем.	63
7.3. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам	65
<i>Глава 8. АССОЦИАТИВНЫЕ (МИЦЕЛЛЯРНЫЕ) КОЛЛОИДЫ. РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ</i>	70
<i>Глава 9. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ. РАСТВОРЫ ВМС</i>	78
9.1. Строение высокомолекулярных соединений (ВМС)	78
9.2. Общая характеристика растворов ВМС	79
9.3. Набухание и растворение ВМС	81
9.4. Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных соединений	83
9.5. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений	85
9.6. Растворы полимерных электролитов. Изоэлектрическая точка	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	89
Предметный указатель	90

Введение

Курс коллоидной химии состоит из двух частей, посвященных поверхностным явлениям и дисперсным системам. Учебное пособие содержит учебный и методический материал, необходимый при изучении раздела «Дисперсные системы и их свойства». Первая часть курса, посвященная поверхностным явлениям, изложена в пособии [1].

Глава I. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Все химические вещества существуют в земной природе преимущественно в составе различных дисперсных систем.

***Дисперсные системы** – это многокомпонентные гетерофазные смеси различного агрегатного состояния, состоящие из сплошной, непрерывной фазы (дисперсионной среды), и прерывистой дисперсной фазы в виде частиц различного размера, формы и агрегатного состояния.*

Дисперсные системы в природе чрезвычайно распространены и многообразны. Практически любая реальная система химических веществ является дисперсной. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и др. относятся к дисперсным системам. В этой связи любая классификация не может полностью охватить всё многообразие дисперсных систем, существующих в природе и используемых в технологической практике. Существуют различные способы классификации дисперсных систем. В качестве наиболее характерных признаков можно выделить:

- 1) размер частиц дисперсной фазы;
- 2) агрегатное состояние частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- 3) форма частиц дисперсной фазы;
- 4) интенсивность межфазового взаимодействия;
- 5) наличие структурообразования между частицами дисперсной фазы.

1.1. Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Дисперсность (от лат. dispersus – рассеянный, рассыпанный) – характеристика размеров частиц в дисперсных системах. Дисперсность D обрат-

но пропорциональна среднему диаметру частиц α ($D = \frac{l}{a}$, m^{-1}) и определяется удельной поверхностью $S_{уд}$, т.е. отношением общей поверхности частиц к единице объема (или иногда массы) дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V_1} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S_{12}}{m_1}, \quad (1)$$

где S_{12} – поверхность между фазами 1 и 2;
 V_1 – объем дисперсной фазы;
 m_1 – масса дисперсной фазы.

В зависимости от степени дисперсности и особенностей поведения все дисперсные системы обычно подразделяют на молекулярные, высокодисперсные и грубодисперсные. Зависимость удельной поверхности системы $S_{уд}$ от размера ее частиц α представлена на рис.1.

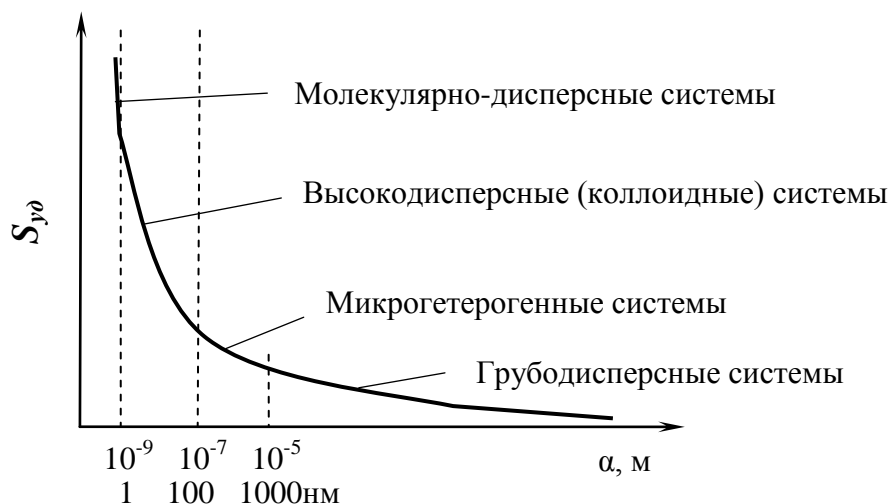


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности системы от размера ее частиц

Данная классификация представлена также в табл. 1.

Таблица 1

	Тип системы	Размер частиц	Название	Состояние системы
I	Молекулярно- и ионно-дисперсные	$< 10 \text{ \AA} (10^9 \text{ м})$	истинные растворы	гомогенные
II	Высокодисперсные и микрогетерогенные	$10^9 - 10^7 \text{ м}$ и $10^7 - 10^5 \text{ м}$	коллоидные растворы	ультра- и микрогетерогенные
III	Грубодисперсные	$> 10^5 \text{ м} (10 \text{ мкм})$	взвеси	гетерогенные

Видно, что переход от грубодисперсных систем к молекулярным непрерывен и границы между ними условны. Однако, каждый из типов этих систем качественно вполне специфичен.

Основным объектом изучения коллоидной химии являются высокодисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры $10^{-9} - 10^{-7}$ м (1–100 нм). Их особенностью и характерными признаками являются *гетерогенность и высокая дисперсность*. Эти системы обладают самой большой удельной межфазной поверхностью, величина которой составляет десятки и сотни квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. В этой связи они обладают избытком поверхностной энергии более высоким, чем грубодисперсные системы. По традиции их называют коллоидно-дисперсными или просто коллоидными системами. Кроме них к числу объектов коллоидной химии относят также тонкопористые тела, микрогетерогенные и грубодисперсные системы. Тонкопористые тела характеризуют пористостью – понятием, аналогичным дисперсности. Примером микрогетерогенных систем являются порошки, суспензии, эмульсии, пены и ряд других систем, имеющих огромное практическое значение. Молекулярно-дисперсные системы (истинные растворы, а также смеси газов) *гомогенны*, удельная поверхность в них отсутствует, поскольку отдельные молекулы фазовой поверхностью не обладают. К числу объектов коллоидной химии они не относятся.

1.2. Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния

В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы классификацию дисперсных систем нагляднее представить в виде таблицы (табл. 2).

Агрегатное состояние обозначим буквами: Т – твердое (кристаллическое), Ж – жидкость, Г – газ. Дисперсионная среда обозначается индексом 1, а дисперсная фаза – индексом 2.

Таблица 2

Фазовое состояние системы	Условное обозначение и примеры			Тип дисперсной системы
Газообразное	$\Gamma_1 - \Gamma_2$ *	$\Gamma_1 - \text{Ж}_2$ туман, облака	$\Gamma_1 - \text{T}_2$ дым, пыль	Аэрозоли
Жидкое	$\text{Ж}_1 - \Gamma_2$ жидкие пены	$\text{Ж}_1 - \text{Ж}_2$ эмульсии	$\text{Ж}_1 - \text{T}_2$ суспензии, взвеси	Лиозоли
Твёрдое	$\text{T}_1 - \Gamma_2$ твёрдые пены	$\text{T}_1 - \text{Ж}_2$ жемчуг, опал	$\text{T}_1 - \text{T}_2$ сплавы	Солиозоли

* В нормальных условиях гомогенны, гетерогенность возможна только при очень низких температурах или высоких давлениях.

По классификации Ребиндера используют обозначения типа **Т/Ж** (твердое в жидкости, т.е. твердая фаза диспергирована в жидкой фазе).

1.3. Классификация дисперсных систем по форме частиц

Форма частиц дисперсной фазы (или топология) может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на:

а) *линейные* частицы, вытянутые в одном измерении; это фибриллярные или волокнистые системы;

б) *плоские* или пластинчатые, имеющие два преобладающих измерения; это ламеллярные или пленочные системы;

в) *объемные*, когда частицы имеют все три пространственных измерения примерно в равной степени; это корпускулярные системы.

1.4. Классификация дисперсных систем по интенсивности межфазового взаимодействия

В зависимости от интенсивности межфазового взаимодействия выделяют два типа систем: *лиофильные* и *лиофобные*. Это связано с тем, насколько близки по своим свойствам дисперсная фаза и дисперсионная среда.

В *лиофильных* дисперсных системах межмолекулярные взаимодействия в фазах, расположенных по обе стороны поверхности, разделяющей эти фазы, различаются незначительно, поэтому удельная свободная поверхностная энергия (для жидкости – поверхностное натяжение) чрезвычайно мала (обычно сотые доли мДж/м²), межфазная граница (поверхностный слой) может быть размывта и по толщине нередко соизмерима с размером частиц дисперсной фазы. Лиофильные дисперсные системы термодинамически устойчивы, они всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно и при сохранении условий их возникновения могут существовать сколь угодно долго. Типичные лиофильные дисперсные системы – это растворы мыл, красителей, самопроизвольно образующиеся микроэмульсии, мицеллярные системы ПАВ, дисперсные системы с жидкокристаллическими дисперсными фазами. К лиофильным дисперсным системам часто относят также набухающие и самопроизвольно диспергирующиеся в водной среде минералы группы монтмориллонита, например, бентонитовые глины. Следует отметить, что в прошлом «лиофильными коллоидами» называли растворы полимеров, т.е. принципиально гомогенные системы. В современной терминологии понятие «коллоид» относится только к микрогетерогенным системам; по отношению к гомогенным (однофазным) системам его не употребляют. Однако в плохих растворителях растворы ВМС содержат ассоциаты макромолекул, представляющие по существу отдель-

ную дисперсную фазу. Такие растворы принято относить к коллоидным системам.

В *лиофобных* дисперсных системах межмолекулярное взаимодействие в дисперсионной среде и в дисперсной фазе существенно различно; удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) велика – от нескольких единиц до нескольких сотен (и тысяч) мДж/м²; граница фаз выражена достаточно четко. Лиофобные дисперсные системы термодинамически неравновесны; большой избыток свободной поверхностной энергии обуславливает протекание в них процессов перехода в энергетически более выгодное состояние. Это сопровождается укрупнением частиц, которое может осуществляться двумя путями: в результате изотермической перегонки и коагуляции.

1. *Изотермическая перегонка* заключается в молекулярном переносе вещества от мелких частиц к крупным, поскольку химический потенциал последних меньше (эффект Томсона-Кельвина). В результате мелкие частицы постепенно испаряются, а крупные растут. В случае дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой этот процесс называют *переконденсацией* или *собирающей рекристаллизацией* (для кристаллической дисперсной фазы).

2. *Коагуляция* (от лат. *coagulatio* – сгущение) заключается в слипании и слиянии частиц дисперсной фазы. В общем случае под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системой. В более узком смысле – это слипание твердых частиц, при слиянии капель жидкости или газовых пузырьков – это *коалесценция*. Коагуляция в разбавленных системах приводит к потере *седиментационной устойчивости* и, в конечном итоге, к расслаиванию или разделению фаз. В концентрированных системах коагуляция может проявляться в образовании объемной (пространственной) структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда.

Однако стабилизированные лиофобные дисперсные системы могут сохранять дисперсность в течение длительного времени.

1.5. Классификация дисперсных систем по кинетическим свойствам дисперсной фазы и структурообразованию

Все дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы подразделяются на два класса: *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*. Зависит это от характера взаимодействия между отдельными частицами дисперсной фазы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы подвижны в дисперсионной среде и не образуют друг с другом прочных связей. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, обладающие

текучестью, называют *коллоидными растворами* или *золями*. Исторически первыми название «**золь**» получили ультрамикрорегетерогенные системы с частицами размером 1–100 нм, диспергированными в жидкой среде.

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом с образованием различных пространственных структур (структурообразование). Состояние коллоидных растворов, утративших текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называют «**гель**» (от латинского *gelate*-замерзать) или студень. Процесс структурообразования называют гелеобразованием (желатинированием, желатинизацией или студнеобразованием). В зависимости от прочности связи различают коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры (подробнее об этом в главе 7).

Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.1. Общие вопросы образования и устойчивости дисперсных систем

Коллоидные системы по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между молекулярно-дисперсными и грубодисперсными системами, поэтому их получение в виде свободных дисперсий возможно двумя противоположными способами: диспергированием и конденсацией.

Под *диспергированием* понимают измельчение, дробление вещества, под *конденсацией* – образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты.

При этом одной из важнейших в коллоидной химии является проблема устойчивости дисперсной системы. Под устойчивостью понимается *постоянство* состава и свойств дисперсной системы во времени: дисперсности, распределения по объему и взаимодействия частиц дисперсной фазы. Согласно Н.П. Пескову (1920 г.) устойчивость дисперсных систем бывает седиментационной (кинетической) и агрегативной.

Седиментационная устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды.

Агрегативная устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять дисперсность, т.е. устойчивость систем к укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы.

Из всего многообразия дисперсных систем эта проблема относится в первую очередь к лиофобным свободнодисперсным системам. Причиной их неустойчивости является гетерогенность и наличие связанной с ней поверхностной энергии. Любая межфазная граница раздела характеризуется наличием свободной поверхностной энергии. Обусловлено это тем, что

атомы или молекулы, находящиеся на граничной поверхности твердой или жидкой фазы, изначально обладают бóльшей энергией, чем внутри собственной фазы. Такие системы *термодинамически неустойчивы*. Условие термодинамической агрегативной устойчивости дисперсной системы можно записать в виде неравенств:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial s}\right)_{\sigma} \leq 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{\sigma} \geq 0. \quad (2)$$

Это означает, что при постоянном межфазном натяжении σ энергия Гиббса G дисперсной системы не должна увеличиваться с ростом межфазной поверхности s или с уменьшением размеров частиц r . Поскольку образование высокодисперсных систем всегда связано с увеличением межфазной поверхности, то условие устойчивости может соблюдаться только в том случае, если рост поверхностной энергии будет компенсироваться увеличением энтропии S . Процесс образования таких систем можно представить термодинамическим неравенством:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (3)$$

Откуда следует, что: $\Delta H < T\Delta S$, где изменение энтальпии ΔH характеризует межфазное взаимодействие. Поскольку образующаяся система должна оставаться гетерогенной, то межфазное натяжение и, следовательно, ΔH не могут уменьшиться до нуля, иначе получится истинный раствор. Поэтому остаточная поверхностная энергия в такой системе должна компенсироваться энтропийной составляющей ΔS , что означает обязательное наличие теплового (броуновского) движения. Таким образом, из высокодисперсных систем термодинамически устойчивыми могут быть только коллоидные растворы или *золи*. При этом лиофильные золи способны возникать самопроизвольно. Такое явление получило название *самопроизвольного диспергирования*. Лиофобные золи самопроизвольно не образуются. Устойчивые лиофобные золи могут быть получены только в присутствии специальных добавок – стабилизаторов, снижающих поверхностную энергию за счет адсорбции на поверхности формирующихся дисперсных частиц. Поясним, поскольку поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения σ на площадь поверхности s , то при растущей поверхности раздела она может уменьшаться ($\sigma s \rightarrow \min$) только за счет снижения поверхностного натяжения. Это достигается действием *стабилизатора*, позволяющего снизить поверхностное натяжение σ и одновременно ΔH . В этом случае высокодисперсное состояние лиофобной системы способно стабилизироваться также, как и у лиофильных зольей, за счет превышения энтропии над энтальпией.

Таким образом, образование коллоидных систем возможно двумя противоположными способами: диспергированием и конденсацией; при этом должна быть учтена и решена проблема их устойчивости.

2.2. Образование коллоидных систем диспергированием

Получение коллоидных систем диспергированием применимо для твердых или жидких тел. Поскольку это не связано с изменением их агрегатного состояния, то энергия Гиббса образования частиц или свободная энергия диспергирования ΔG_d будет определяться лишь работой W по преодолению сил межмолекулярного притяжения (когезии), которую необходимо совершить для образования новой поверхности. В общем случае эта работа складывается из двух составляющих, одна из которых расходуется на объемное деформирование тела, другая – на образование новой поверхности.

Работа упругого и пластического деформирования пропорциональна объему тела:

$$W_{\text{деф}} = kV, \quad (4)$$

где k – коэффициент пропорциональности, равный работе объемного деформирования единицы объема конденсированного тела; V – объем тела.

Работа образования новой поверхности при диспергировании пропорциональна приращению поверхности:

$$W_{\text{нов}} = \sigma \Delta s, \quad (5)$$

где σ – энергия образования единицы поверхности, или удельная свободная энергия поверхности, или поверхностное натяжение; Δs – площадь образовавшейся поверхности.

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{нов}} = kV + \sigma \Delta s \quad (6)$$

Учитывая, что объем тела пропорционален r^3 (r – линейный размер), а его поверхность – r^2 , то уравнение (6) можно записать в виде:

$$W = \Delta G_d = k_1 r^3 + k_2 \sigma r^2, \quad (7)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, учитывающие форму частиц.

Уравнение (7) позволяет обосновать два этапа в процессе диспергирования крупных тел. Из него следует, что при больших размерах частиц ($r^3 > r^2$) работой образования новой поверхности можно пренебречь, тогда полная работа диспергирования будет определяться в основном работой упругого и пластического деформирования:

$$W \approx k_1 r^3. \quad (8)$$

При малых значениях r можно пренебречь работой объемного деформирования, тогда уравнение (7) приходит к виду:

$$W \approx k_2 \sigma r^2 . \quad (9)$$

Наличие двух этапов в процессе диспергирования сопряжено с тем, что по мере измельчения крупных тел их прочность возрастает. На первом этапе требуются сравнительно меньшие затраты энергии, на втором – большие. В работах академика А.Ф. Иоффе и его школы было показано, что разрушение крупных тел происходит в первую очередь по местам дефектов их структуры, требующих значительно меньших усилий на разрушение, чем в случае бездефектной решетки. «Слабыми местами» могут являться границы между отдельными кристаллами, неоднородности и нарушения в кристаллической решетке, микротрещины. Все твердые тела обременены дефектами структуры, поэтому их прочность всегда ниже теоретической. В среднем расстояние между соседними дефектами составляет величину порядка 10^{-6} см. Поэтому, когда размер раздробленных частиц приближается к этой величине, содержание дефектов в объеме резко сокращается. Это приводит к росту прочности, причем как было показано академиком П.А. Ребиндером (1928 г.), образующиеся при ударе микротрещины после прекращения ударного действия смыкаются и как бы «залечиваются». Диспергирование облегчается при адсорбции различных веществ из среды, в которой ведется диспергирование. Это явление получило название *адсорбционного понижения прочности* или *эффекта Ребиндера*, а вещества, повышающие эффективность диспергирования, – *понижители прочности*.

При механическом измельчении трудно получить частицы коллоидной дисперсности. Различают три вида измельчения: грубое ($r \gg 10^{-3}$ м), среднее ($r \gg 10^{-4}$ м) и тонкое ($r < 10^{-5}$ м). Для сверхтонкого диспергирования применяют специальное оборудование (коллоидные мельницы), которые позволяют получать частицы радиусом r до 10^{-6} м и даже менее. При диспергировании свободная энергия системы растет и получаемые дисперсные системы оказываются неустойчивыми, если не использовать специальные стабилизаторы, снижающие избыточную удельную свободную энергию. Для предотвращения слипания частиц после их образования диспергирование проводят в присутствии дезагрегирующих добавок – ПАВ или воды. Получение коллоидно-дисперсных частиц механическим способом диспергирования характеризуется низким коэффициентом полезного действия. Поэтому проводятся работы по созданию новых способов диспергирования, например, с помощью ультразвука, лазерных генераторов и т.д.

Несмотря на широкое применение методов диспергирования, они не позволяют получать дисперсные системы максимальной дисперсности (1–100 нм). Такие системы могут быть получены только с помощью конденсационных методов.

2.3. Образование коллоидных систем методом конденсации

Процессы конденсации, лежащие в основе получения коллоидных систем, можно разделить на физические и химические.

Химическая конденсация связана с различными химическими реакциями в гомогенной среде, в результате которых образуются продукты реакции практически нерастворимые в ней или имеющие иное агрегатное состояние.

К *физическим* относятся процессы конденсации пара в жидкость или в твердое вещество, конденсации (кристаллизации) из растворов или расплавов.

Конденсация связана с образованием новой фазы. Ее возникновение может происходить как в гомогенных, так и гетерогенных условиях. В первом случае имеет место самопроизвольное образование зародышей в результате флуктуации плотности или концентрации вещества в системе. В гетерогенных условиях конденсация происходит на уже имеющихся поверхностях (стенках сосуда, частицах посторонних веществ – ядрах конденсации). Необходимым условием для образования новой фазы является метастабильное состояние системы, связанное с пересыщением, перегревом или переохлаждением. Необходимость пересыщения обусловлена тем, что появление избыточной поверхностной энергии при конденсации должно быть предварительно скомпенсировано избытком энергии Гиббса системы, что и обеспечивается пересыщением.

Степень пересыщения γ пара и раствора выражается соотношениями:

$$\gamma = p/p_s \quad \text{и} \quad \gamma = c/c_s, \quad (10)$$

где p и p_s – давление пересыщенного пара и равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкой макрофазы; c и c_s – концентрация вещества в пересыщенном растворе и его растворимость относительно макрофазы.

Степень пересыщения отражена также в уравнениях Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V}{rRT} \quad (11)$$

и Оствальда-Фрейндлиха:
$$\ln \frac{c}{c_s} = \frac{2\sigma V}{rRT} . \quad (12)$$

Из них видно, что степень пересыщения тем выше, чем меньше r – размер капель или частиц.

Возникновение новой фазы из маточной начинается с образования капель или частиц, в которых количество молекул, находящихся на поверхности раздела фаз соизмеримо с их количеством в объеме частиц (капель). Их энергетическое состояние различно, что и определяет степень

метастабильности системы. Чем выше доля поверхностных молекул, тем выше степень метастабильности. Самопроизвольное (гомогенное) образование зародышей новой фазы (коллоидных частиц) возможно только при больших степенях пересыщения. Термодинамический анализ конденсационного образования новой фазы предполагает, что возникновению центров конденсации, соответствует определенная *критическая* степень пересыщения. Теория показывает, что работу образования критического зародыша новой фазы – коллоидных частиц – можно рассматривать как энергетический барьер $\Delta G_{\text{крит}}$, который необходимо преодолеть, чтобы процесс роста зародышей дальше шел самопроизвольно (рис. 2). Частицы радиуса $r < r_{\text{крит}}$ могут только исчезать, так как степень пересыщения будет меньше критической и работа образования их поверхности $\Delta G_{\text{нов}}$ при увеличении радиуса будет расти быстрее, чем будет уменьшаться свободная энергия при конденсации пара в жидкость $\Delta G_{\text{конд}}$. Если радиус зародышей достиг критического, то дальнейший их рост приводит к снижению свободной энергии системы $\Delta G_{\text{сист}}$ в результате того, что снижение свободной энергии при конденсации пара в жидкость $\Delta G_{\text{конд}}$ компенсирует свободную энергию поверхности $\Delta G_{\text{нов}}$. С учетом этого уравнение (11) можно записать

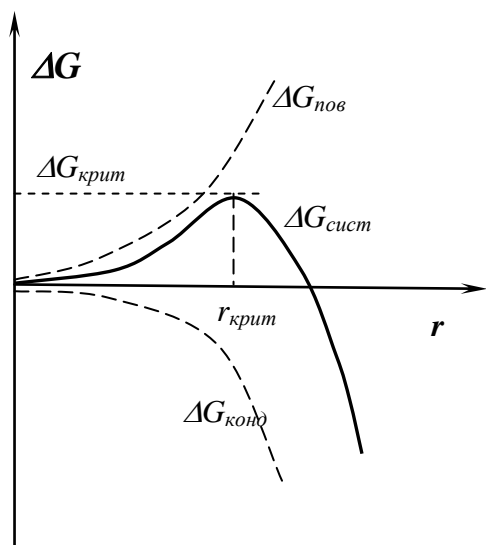


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса при образовании капель от их размера

также в форме:

$$RT \ln \frac{p_{\text{крит}}}{p_s} = \frac{2\sigma V_{\text{жс}}}{r_{\text{крит}}} \quad (13)$$

Таким образом, в системе может сформироваться набор частиц различного размера. Это препятствует образованию устойчивых коллоидных систем, поскольку в полидисперсных системах большие капли (частицы) будут расти за счет маленьких.

Пересыщение раствора может быть достигнуто также путем резкого охлаждения раствора или *снижения растворимости* путем замены части воды другим растворителем. При получении коллоидных систем конденсацией из расплава кристаллические зародыши новой фазы образуются при *пере-*

охлаждении расплава.

Соотношение скоростей зарождения центров конденсации и их роста определяет не только радиус частиц, но и их распределение по размерам. Обычно получаются дисперсные системы с широким распределением частиц по размерам. При этом возможны два крайних случая ограничения роста частиц: диффузный и кинетический. Диффузный механизм ограни-

чения связан с подводом вещества к поверхности частиц, а кинетический – с переходом молекул из раствора (пара, расплава) на поверхность и взаимодействием с ней. Если скорость образования зародышей новой фазы достаточно велика, а их рост медленный, то образуется система с большим количеством мелких частиц. При малой скорости образования зародышей и их быстром росте образуется коллоидная система с небольшим числом крупных частиц.

Для возникновения высокодисперсной системы необходимо, чтобы число зародышей новой фазы было достаточно большим, а скорость их роста не слишком велика. Кроме того, требуется наличие факторов, ограничивающих возможности чрезмерного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Переход первоначально стабильной гомогенной системы в метастабильное состояние может произойти в результате изменения термодинамических параметров состояния (давления, температуры, состава). Так образуются, например, природные и искусственные аэрозоли (туман – из переохлажденных водяных паров, дымы – из парогазовых смесей, выделяемых при неполном сгорании топлива), некоторые полимерные системы – из растворов при ухудшении «термодинамических качеств» растворителя, коллоидно-дисперсные поликристаллические тела (металлические сплавы, некоторые виды горных пород и искусственных неорганических материалов).

В ряде случаев первую стадию – самопроизвольное образование зародышей конденсации – исключают, вводя затравочное количество их в маточную фазу. Желательно вводить зародыши с подобной кристаллической решеткой. Этот способ позволяет регулировать не только размер частиц, но и форму образующихся кристаллов. При введении большого количества зародышей можно получить практически монодисперсные системы с мелкими частицами. Образованию и росту мелких и однородных частиц способствует энергичное перемешивание или воздействие ультразвука.

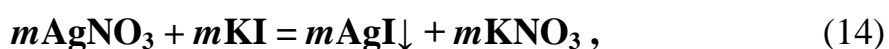
Конденсацией из газовой (паровой) фазы получают аэрозоли, туманы, дымы, смог. Эти коллоидные системы могут образовываться на любых территориях, где расположены тепловые электростанции, котлы которых работают на жидком или твердом топливе.

Образование коллоидных систем из растворов или расплавов путем конденсации играет важную роль в технологической практике многих производств. Особенно часто дисперсии (золи) кремнезема, гидроксидов алюминия, кальция или железа используют для очистки сточных вод.

Химическая конденсация. Большое значение для технологии получения дисперсных систем имеют процессы конденсации в жидкой среде, основанные на образовании дисперсной фазы при химическом взаимодействии растворимых веществ. В принципе может быть использована любая химическая реакция – двойного ионного обмена, гидролиза, окисления-

восстановления. Необходимым условием получения лиозолей является *малая растворимость* дисперсной фазы. Это приводит к высоким пересыщениям и выделению дисперсной фазы. Во время становления коллоидной химии было предложено множество химических реакций, способных привести к образованию коллоидных систем. Большинство из них были обобщены Зигмонди.

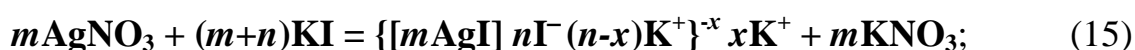
Классическим примером синтеза лиозолей является получение золя иодида серебра. Известно, что при взаимодействии стехиометрических количеств нитрата серебра AgNO_3 и иодида калия KI в виде разбавленных водных растворов выпадает осадок AgI . Уравнение этой реакции:



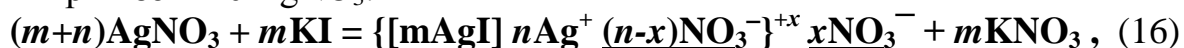
где m – число моль компонентов соответствующее их эквивалентному количеству (обычно при равенстве стехиометрических коэффициентов типа m их взаимно сокращают).

Если один из реагентов взять в избытке, то осадок не выпадает. Причина заключается в том, что в ходе начавшейся реакции один из компонентов, необходимых для построения кристаллической решетки AgI , быстро заканчивается и рост кристалликов прекращается. Частицы AgI не успевают достичь размеров, необходимых для осаждения, и удерживаются в растворе во взвешенном состоянии за счет теплового движения. Химическая реакция при этом протекает точно также как и при эквивалентном соотношении компонентов, но с учетом избытка одного из реагентов (обозначим как $m+n$, где n – избыток реагента), ее уравнение можно представить следующим образом:

при избытке KI :



при избытке AgNO_3 :



где

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 [ядро] ПОИ противоионы
 (ПОИ – потенциалопределяющие ионы)

{[ядро] адсорбционный слой} диффузный слой

{коллоидная частица} диффузный слой

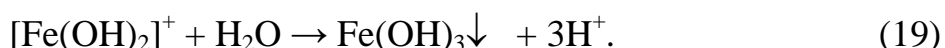
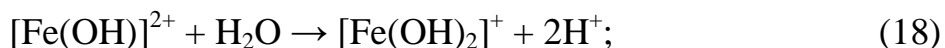
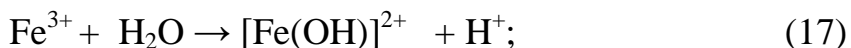
|-----мицелла-----|

При этом сформировавшиеся кристаллики AgI имеют размеры коллоидных частиц и образуют их нейтральное *ядро* (по Пескову – **агрегат**). Одновременно ионы, оказавшиеся в растворе в избытке, в стремлении продолжить рост кристаллической решетки закрепляются (адсорбируются)

на ее поверхности в соответствующих позициях (узлах кристаллической решётки), придавая частице соответствующий электрический заряд. Их называют потенциалопределяющими ионами. Поскольку все коллоидные частицы формируются в одинаковых условиях, то и заряжаются *одинаково*. Это не дает им возможности слипаться при столкновениях и, образуя более крупные агрегаты, выпадать в осадок. Заряженная поверхность частиц притягивает из раствора противоионы. Поскольку ионов, необходимых для построения кристаллической решетки, в растворе не осталось, то притягиваются любые имеющиеся противоионы. При этом в силу их неидентичности кристаллической решетке полной нейтрализации заряда поверхности не происходит. Только часть ($n - x$) из числа противоионов удерживается непосредственно около поверхности частицы и вместе с потенциалопределяющими ионами образуют неподвижный, так называемый адсорбционный слой. Остальная же часть (x) противоионов, не удерживаемая поверхностью, остается в растворе и в результате теплового движения и диффузии стремится равномерно распределиться в нем, образуя подвижный диффузный слой. Все вместе они образуют мицеллу. За пределами диффузного слоя заряд мицеллы нейтральный.

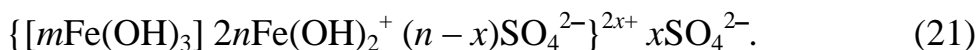
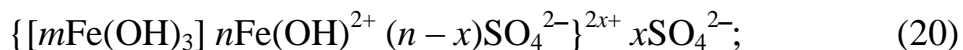
Другим примером получения коллоидных систем может служить гидролиз солей железа или алюминия, широко применяемый при химической очистке воды и в процессах водоподготовки.

Гидролиз солей железа (+3) протекает ступенчато:

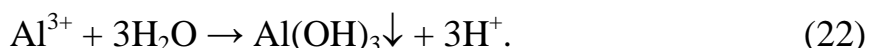


Полный гидролиз солей железа (+3) протекает очень медленно, поэтому в зольях гидроксида железа (+3) формируются частицы разного состава.

Мицелла гидроксида железа (+3) может быть изображена схемами:



При гидролизе солей алюминия конечным продуктом реакции является амфотерный гидроксид алюминия:

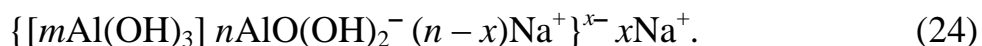


Противоионами, стабилизирующими золь, могут быть в кислой среде $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; $[\text{AlO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]^+$. В щелочной среде в зависимости от степени гидролиза возможны такие промежуточные продукты, как $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, $\text{AlO}_2(\text{OH})^{2-}$. Степень гидролиза зависит от концентрации солей и температуры.

Строение мицеллы гидроксида алюминия изображают схемами в кислой среде:



в щелочной среде:

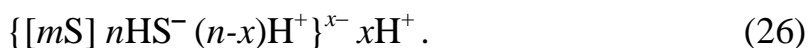


Таким образом, частицы гидроксида алюминия в зависимости от pH среды могут нести и отрицательный и положительный заряд. Точка электрической нейтральности (точка нулевого заряда) золя гидроксида алюминия соответствует $\text{pH} = 6,5-7,5$. Наибольшая скорость гидролиза солей алюминия наблюдается при $\text{pH} = 4,95-5,40$.

Золь серы может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе:

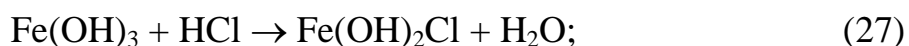


Строение золя серы можно представить схемой:



Пептизация. Если при получении лиозолей образуются коллоидные частицы, не имеющие на своей поверхности достаточного для агрегативной устойчивости количества стабилизатора, или в водной фазе находится избыток электролита, то коллоидные частицы при взаимодействии друг с другом сформируют осадок. Этот осадок может быть вновь переведен в устойчивое состояние с образованием лиозоля при восстановлении структуры стабилизирующего слоя на поверхности частиц или при его создании. Такой процесс называют *пептизацией*. Пептизация может происходить при промывке осадков от излишнего электролита, при введении химически активного компонента, при добавлении электролита, ионы которого способны достраивать частицу, или при добавлении ПАВ, которые на поверхности частиц формируют адсорбционно-сольватные оболочки. Рассмотрим в качестве примера так называемую *опосредованную пептизацию* при добавлении к свежевыпавшему осадку вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа (+3) может быть пептизирован добавлением в систему либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация). В последнем случае процесс пептизации можно отразить схемой:

- на поверхности частиц геля протекает реакция:



- основная соль диссоциирует:



Образовавшиеся при этом ионы $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ играют роль потенциалопределяющих и приводят к пептизации. Строение мицелл можно представить схемой:



Таким образом, пептизация – это процесс получения лиозолей из осадков частиц, уже имеющих коллоидный размер. Следовательно, этот способ образования лиозолей не относится ни к диспергационным, ни к конденсационным.

Глава 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

В курсе коллоидной химии вопросы, связанные с электрическими свойствами, встречаются во всех ее разделах. В разделе о поверхностных явлениях рассматривается общая теория двойного электрического слоя (ДЭС) и электрических межфазных явлений, включая явления ионообменной адсорбции. В разделе о дисперсных системах рассматриваются электрокинетические явления, стабилизация и коагуляция дисперсных систем и другие процессы.

3.1. Электрокинетические явления

В 1807–1809 гг. профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс при исследовании электролиза воды открыл два явления – *электрофорез* и *электроосмос*. Принцип опыта Рейсса заключался в следующем. В кусок влажной глины были воткнуты две полые стеклянные трубки. Чтобы вода при заливании в эти трубки не замутилась при размывании глины, на поверхность глины помещался кварцевый песок, после чего по стенке осторожно заливалась дистиллированная вода. Затем в воду помещали два угольных электрода, к которым подводился постоянный ток. По истечении некоторого времени было обнаружено, что частицы глины стали двигаться под действием электрического поля к положительно заряженному электроду (рис. 3а).

Значит, частицы глины оказались заряженными отрицательно. Это явление направленного движения частиц твердой фазы в электрическом поле было названо *электрофорезом*. Одновременно с этим во второй трубке уровень жидкости поднялся, но помутнения не было. Вода оказалась положительно заряженной, поэтому она стала перемещаться к отрицательно заряженному электроду. Это явление направленного движения заря-

женной жидкости в электрическом поле получило название *электроосмоса*. Более наглядно явление осмоса наблюдается в схожих опытах без глины при использовании только промытого кварцевого песка (рис. 3б). Таким образом, под действием электрического поля может происходить направленное движение как твердых тел, так и жидкой фазы. Эти явления называют *электрокинетическими*, так как они проявляются только при перемещении одной фазы относительно другой.

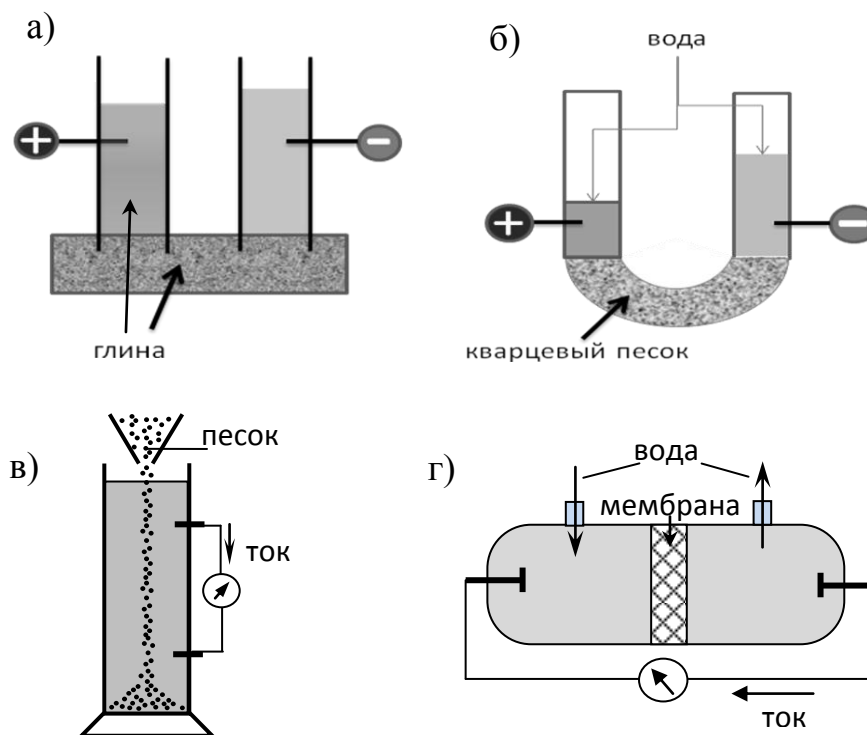


Рис. 3. Электрокинетические явления: а) электрофорез; б) электроосмос; в) потенциал седиментации; г) потенциал течения

Кроме электроосмоса и электрофореза в дальнейшем были обнаружены еще два электрокинетических явления, связанные возникновением электрического потенциала при движении заряженных дисперсных частиц или жидкости. Это *потенциал седиментации* (оседания) – возникновение электрического потенциала при осаждении частиц дисперсной фазы относительно неподвижной жидкости (рис. 3в). Открыт в 1880 г. Дорном. И *потенциал протекания* – возникновение электрического потенциала при механическом продавливании жидкости через капилляры или пористую мембрану (рис. 3г). Открыт Квинке в 1859 г.

Таким образом, к электрокинетическим явлениям относятся:

- 1) электрофорез – движение диспергированных частиц в дисперсионной среде под действием приложенного электрического потенциала;
- 2) потенциал седиментации (оседания) – возникновение потенциала при движении дисперсных частиц относительно неподвижной жидкости;

3) электроосмос – движение жидкости относительно неподвижных стенок капилляров или пористой мембраны под действием приложенного электрического потенциала;

4) потенциал течения – возникновение электрического потенциала при механическом продавливании жидкости через капилляры или пористую мембрану.

3.2. Двойной электрический слой (ДЭС)

Опыты Рейсса свидетельствовали о том, что твердые частицы глины при контакте с водой приобретают электрический заряд, противоположный заряду жидкости. Первые предположения об образовании на межфазовой поверхности двойного электрического слоя (ДЭС) были высказаны Квинке. Теоретическое рассмотрение такого слоя впервые описано в работах Гельмгольца (1879 г.). Последующее развитие этих представлений было проведено Перреном (1904 г.). Строение двойного электрического слоя впервые было предложено Гельмгольцем по аналогии со строением плоского конденсатора (рис. 4а), где заштрихованная часть представляет твердую фазу, а незаштрихованная – раствор. При этом предполагалось, что внутренняя обкладка ДЭС образована зарядами, фиксированными на поверхности твердого тела (потенциалопределяющие ионы ПОИ), а внешняя – зарядами, локализованными в жидкости (противоионы). Считалось, что количество потенциалопределяющих ионов и противоионов в двойном электрическом слое ионов эквивалентно. Ионы рассматривались как точечные заряды. Слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности и разделяющий обкладки, остается неподвижным в электрическом поле. Его толщина δ считалась незначительной и соответствовала примерно двум молекулярным слоям. В соответствии с такой моделью поверхностный потенциал φ_0 может быть рассчитан по известной в физике формуле для плоского конденсатора:

$$\varphi_0 = \frac{\rho}{C} = \frac{4\pi\delta\rho}{\varepsilon}, \quad (30)$$

где ρ – поверхностная плотность заряда; $C = \varepsilon/4\pi\delta$ – емкость единицы площади раздела фаз; δ – расстояние между обкладками конденсатора; ε – диэлектрическая постоянная.

Согласно уравнению (30) падение поверхностного потенциала φ_0 в ДЭС с удалением от границы раздела происходит *линейно*, причем полное падение потенциала в таком слое является одновременно и скачком потенциала между твердой поверхностью и раствором, т.е. носит чисто термодинамический характер. Поэтому его называют также *термодинамическим* потенциалом. Эта теория не учитывала теплового движения ионов, и предпосылка об эквивалентности потенциалопределяющих и противоионов в двойном ионном слое не раскрывала причины электрокинетических явле-

ний. На этот факт обратили внимание, независимо друг от друга Гуи (1910 г.) и Чепмен (1913 г.), которые отметили, что вследствие теплового движения в жидкой фазе противоионы не могут целиком удерживаться на межфазной границе, и обязательно будут распределяться в жидкой фазе в виде диффузионной оболочки.

Протяженность этой оболочки определяется конкуренцией противоположных процессов: электростатического притяжения противоионов и потенциалопределяющих ионов, с одной стороны, и теплового движения (рассеяния) противоионов, с другой. Это предполагает плавное (экспоненциальное) изменение потенциала внутри ДЭС от величины поверхностного потенциала φ_0 до величины, характерной в глубине раствора (рис. 4б). При этом в пределах ДЭС концентрация ко-ионов (одноименных с потенциалопределяющими)

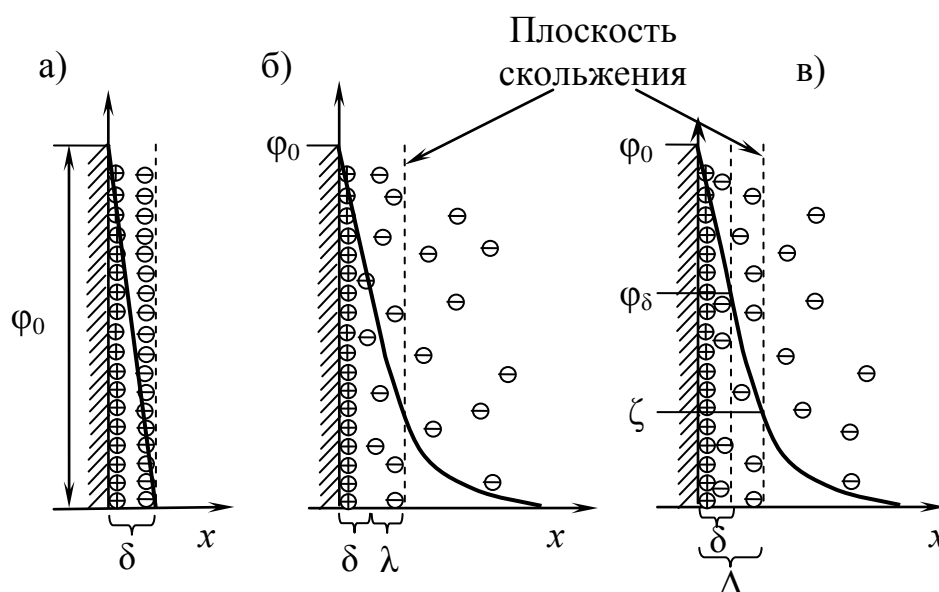


Рис.4. Развитие представлений о строении ДЭС:

а) по Гельмгольцу-Перрену; б) по Гуи-Чепмену; в) по Штерну;

φ_0 – электрический (термодинамический) потенциал ДЭС;

ζ – электрокинетический потенциал;

φ_δ – потенциал диффузного слоя (слой Гуи);

• – потенциалопределяющие ионы; \ominus – противоионы;

δ – слой Гельмгольца; Δ – слой Штерна

пределяющими), изменяется в обратном порядке от нуля до величины, соответствующей концентрации в растворе. Одновременно с этим концентрация противоионов максимальная вблизи поверхности фаз снижается до величины, равной или эквивалентной концентрации этих ионов в объеме раствора. Распределение противоионов в диффузионной части двойного электрического слоя зависит от их природы, концентрации электролитов в растворе и от температуры. Предполагается, что это распределение подчиняется закону распределения Больцмана:

$$C_{i(x)} = C_{i(0)} \cdot e^{-W_i/RT}, \quad (31)$$

где $W_i = z_i F \phi_x$ – работа перемещения 1 моль ионов из бесконечно большого расстояния в точку x двойного электрического слоя; ϕ_x – потенциал в точке x ; $C_{i(x)}$ и $C_{i(0)}$ – концентрация ионов i – го сорта на расстоянии x от поверхности и в растворе; z_i – заряд иона (с учетом знака).

При движении жидкости относительно твердого тела (или, наоборот, твердого тела относительно жидкости) на поверхности твердого тела сохраняется неподвижный слой жидкости. Таким образом, скольжение жидкой фазы относительно твердой происходит не непосредственно на границе твердая фаза – жидкость, а в самой жидкости в результате разрыва ДЭС по некоторой плоскости скольжения на расстоянии ($\Delta = \delta + \lambda$) от твердой поверхности. При этом часть противоионов остается в подвижной жидкой фазе. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Разность потенциалов между подвижной и неподвижной частями ДЭС называется *электрокинетическим* или *ζ(дзета)-потенциалом*. Таким образом, электрокинетический потенциал возникает только при относительном движении контактирующих фаз и отвечает за электрокинетические свойства дисперсных систем. За толщину диффузного слоя условно принято расстояние, на котором потенциал диффузного слоя снижается в e раз (т.е. в 2,718... раз). Знак и величина электрокинетического потенциала зависят от природы контактирующих фаз и концентрации ионов, скорости движения, вязкости среды, температуры. Однако теория Гуи-Чепмена многие из этих факторов не учитывала и не могла объяснить их влияние. Она не позволяла объяснить влияние на величину дзета-потенциала разных по природе противоионов с одинаковым зарядом; *перезарядку*, т.е. перемену знака дзета-потенциала при введении в систему электролита с многозарядными противоионами и ряд других.

Дальнейший вклад в развитие теории строения двойного электрического слоя был внесен в 1924 г. Штерном, который предложил теорию, позволившую объединить предшествующие и в значительной степени преодолеть их затруднения. Он исходил не из точечных зарядов, а из реального размера ионов и учел специфическое, не электрическое взаимодействие ионов с твердой поверхностью. Это взаимодействие связано с действием межмолекулярных (адсорбционных) сил и зависит от природы ионов, а не только их заряда. Современная теория строения двойного электрического слоя рассматривает ДЭС в виде двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образована плотно расположенными в один слой *потенциалопределяющими ионами* на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии (рис. 4в). Другая часть состоит из *противоионов*, образующих два слоя: адсорбционный и диффузный. Адсорбционный слой (слой Гельмгольца) образуют противоионы,

непосредственно примыкающие к потенциалопределяющим ионам. Толщина адсорбционного слоя λ равна радиусу составляющих его гидратированных ионов. Диффузный слой (слой Гуи) располагается вслед за адсорбционным слоем. Он более размытый, его протяженность и толщина определяются кинетической (тепловой) энергией ионов, которая может быть значительной и зависит от состава и свойств системы. Современная теория предполагает, что потенциал в адсорбционном слое противоионов с удалением от поверхности уменьшается *линейно* от φ_0 до потенциала диффузного слоя φ_δ , а в диффузном слое – *экспоненциально*.

Значение электрокинетического потенциала при электрофорезе или электроосмосе можно рассчитать по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\xi = \frac{\eta u_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \quad (32a)$$

$$\text{или} \quad \xi = \frac{\eta \Delta V}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \quad (32б)$$

где η – вязкость среды; u_0 – линейная скорость движения частиц; E – напряженность электрического поля; Δ – удельная электропроводимость среды; V – объемная скорость течения среды; I – сила тока.

Электрокинетический потенциал может быть рассчитан и через потенциал течения или потенциал седиментации. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для потенциала течения имеет следующий вид:

$$\xi = \frac{\eta \Delta U}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p} \quad (33)$$

где U – потенциал течения; Δp – перепад давления.

Для потенциала седиментации оно выглядит следующим образом:

$$\xi = \frac{3\eta \Delta E}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 x^3 (\rho - \rho_0) g v} \quad (34)$$

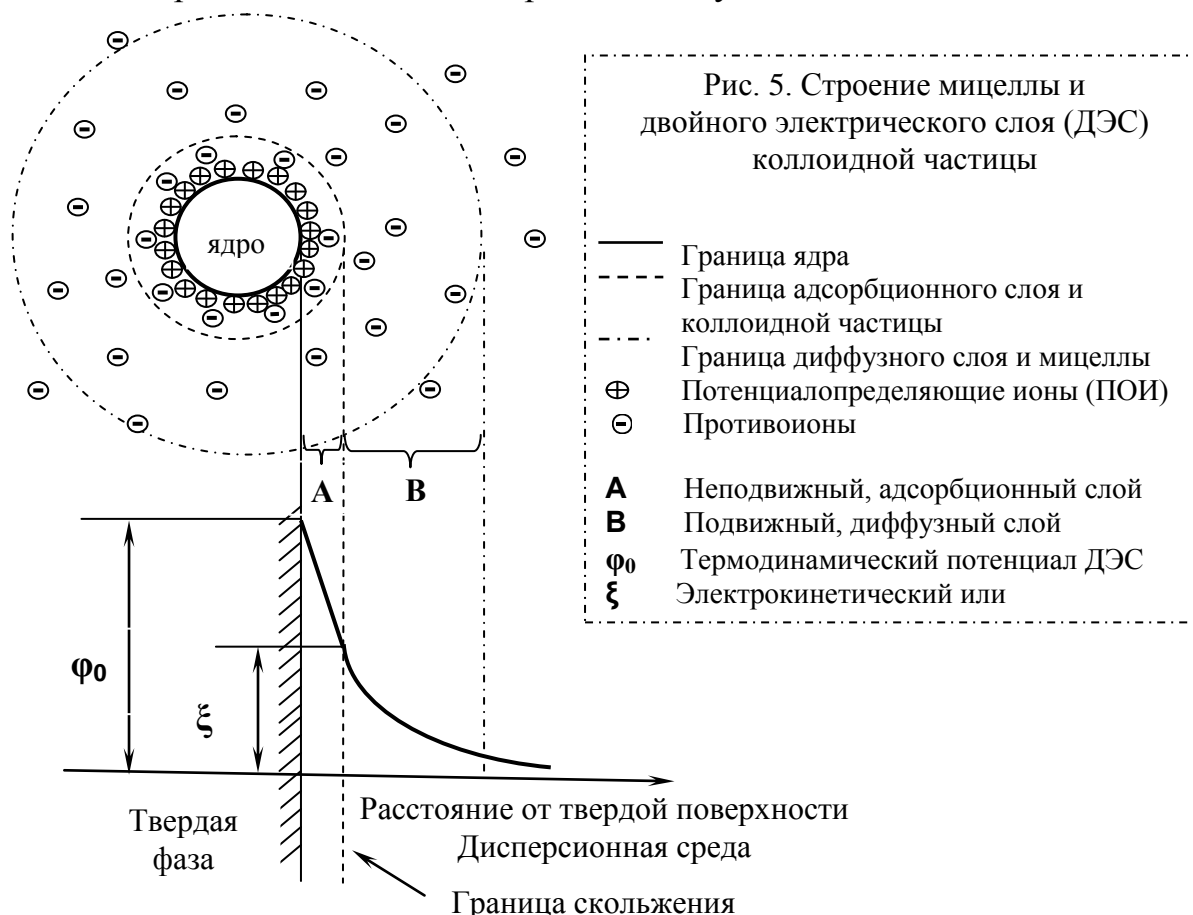
где x – радиус частиц; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – количество частиц в единице объема.

Механизмы образования ДЭС. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии может осуществляться различными путями, один из них связан с превращением поверхностной энергии в электрическую энергию. Это приводит к образованию на поверхности раздела фаз *двойного электрического слоя* (ДЭС). Различают три возможных механизма образования ДЭС. В одном из них двойной электрический слой образуется в результате поверхностной *ионизации*, т.е. перехода ионов или электронов из одной фазы в другую. Согласно другому механизму образование ДЭС происходит в результате *адсорбции ионов*. При наличии в сис-

теме разных ионов возможна избирательная адсорбция ионов одного типа или заряда. Если вещества, составляющие соприкасающиеся фазы, не имеют возможности обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться благодаря взаимному *ориентированию* полярных молекул. В этом состоит третий механизм образования ДЭС, его могут образовывать также и неполярные молекулы, способные поляризоваться в силовом поле поверхности раздела.

3.3. Строение мицеллы коллоидных частиц суспензидов

В дисперсных системах ДЭС возникает на поверхности частиц. Частицу дисперсной фазы в микрогетерогенной системе вместе с ДЭС называют мицеллой. Схематично строение мицеллы представлено на рис. 5. На границе раздела твердой и жидкой фаз за счет избирательной сорбции ионов возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из тонкой адсорбционной (неподвижной) части и протяженной диффузной (подвижной) части. Между твердой и жидкой фазами возникает разность электрических потенциалов. Это означает, что в коллоидных растворах заряжены не только коллоидные частицы, но и дисперсионная среда. Все это обуславливает проявление коллоидными растворами, присущей им специфики в виде электрических свойств и агрегативной устойчивости.



Роль потенциалопределяющих могут играть разные ионы, что отражает правило Фаянса:

На поверхности ядра лиофобной мицеллы адсорбируются преимущественно те ионы, которые имеют с ядром общие химические элементы или обладают изоморфизмом с кристаллической решеткой ядра.

Образование ДЭС сопряжено с явлением *ионообменной адсорбции*. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на ионы того же знака из числа ионов, находящихся в растворе. Практический интерес к ионообменной адсорбции обусловил широкие теоретические исследования этого явления и разработку методов синтеза специальных ионообменных сорбентов (ионообменников или *ионитов*).

Основные закономерности адсорбции ионов определяются их физическими свойствами: зарядом, размерами, сольватируемостью. Ионы с большим зарядом адсорбируются преимущественно. Адсорбция ионов одинакового заряда существенно зависит от их размеров. С увеличением радиуса иона увеличивается его поляризуемость и уменьшается гидратируемость. Оба эти фактора способствуют увеличению адсорбции ионов. Среди катионов щелочных металлов адсорбционная способность возрастает в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Для двухзарядных катионов имеет место аналогичный ряд: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Однозарядные анионы по адсорбционной способности располагаются в ряд: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$. Такие ряды называются *лиотропными рядами*.

Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Учение об оптических свойствах коллоидных и микрогетерогенных систем является одним из основных разделов коллоидной химии. Под *оптическими свойствами* подразумеваются процессы распространения света в различных средах и его взаимодействие с веществом. Свет, проходящий через различные среды, может поглощаться, отражаться, преломляться или рассеиваться.

Прямому прохождению лучей света через гетерогенные дисперсные системы, особенно грубодисперсные и микрогетерогенные, мешает их фазовая неоднородность и дисперсность. Попадая на поверхность дисперсных частиц, световые лучи отражаются и преломляются под разными углами. В результате многократного отражения и преломления от поверхности многих частиц интенсивность проходящего света ослабляется. Чем выше неоднородность и объем системы, а также дисперсность и концентрация частиц, тем больше ослабление интенсивности света на выходе из среды в любом направлении. Кроме этого ослабление луча света может происходить в результате дифракционного рассеяния света на неодно-

родностях среды, сравнимых с длиной световой волны, и поглощения (абсорбции) света с превращением его в другие виды энергии (тепловую, химическую, электрическую).

Для коллоидных систем благодаря соизмеримости частиц дисперсной фазы с длиной световых волн наиболее характерны такие специфические оптические свойства, как дифракционное рассеяние света (опалесценция) и поглощение (абсорбция) света, связанное с переходом световой энергии в тепловую.

4.1. Рассеяние света (опалесценция)

Светорассеяние принадлежит к дифракционным явлениям, обусловленным неоднородностями среды, размеры которых меньше длины волны проходящего света. При рассеянии света энергия лучей, падающих на частицы, не переходит в тепловую энергию, а снова испускается ими в разных направлениях. Рассеянный свет можно наблюдать визуально. На это обратили внимание еще М.В. Ломоносов, затем Фарадей (1857 г.) и Тиндаль (1869 г.). Если бесцветный золь наблюдать в проходящем свете, то он кажется прозрачным, а если в боковом свете, то мутным. При этом луч света, проходя через золь, оставляет в нем светлую полосу. Это явление называется *опалесценцией*. Дж. Тиндаль установил, что если стакан с золем установить на темном фоне и сбоку направить на него пучок света, то внутри золя можно увидеть расширяющийся и светящийся голубоватым светом конус (конус Тиндаля). Схема опыта Тиндаля приведена на рис. 6. В лабораторной практике его широко используют в качестве теста для установления коллоидной природы растворов.

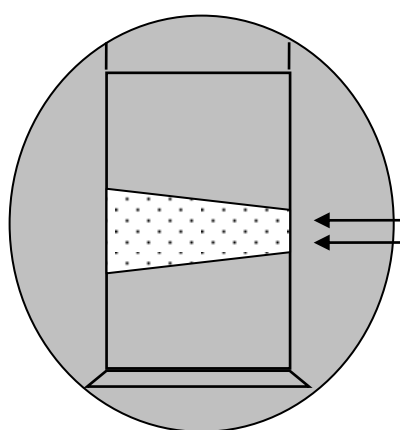


Рис. 6. Эффект Тиндаля

Рассеяние света наблюдается только тогда, когда длина световой волны λ больше размера частицы дисперсной фазы r , а расстояние между частицами больше длины световой волны. Если длина световой волны меньше диаметра частицы, то наблюдается отражение света, проявляющееся в виде мутности и отличающееся по своей природе от дифракции. Дифракционное рассеяние света связано с влиянием электромагнитного поля световой волны на электроны в рассеивающей частице, которые сначала возбуждаются, а затем, возвращаясь в нормальное состояние, излучают полученную энергию в виде света той же частоты, причем произвольно в любых направлениях. Явление дифракционного рассеяния света имеет сложный характер и зависит от многих факторов. Его интен-

сивность зависит от поляризуемости частиц, их объема, способности проводить электрический ток, кроме того рассеяние света сопровождается изменением его поляризации. Существенные отличия имеет также дифракция света частицами, непроводящими и проводящими электрический ток.

Количественно рассеяние света описывается на основе двух теорий. Одна связана с именами Релея (Рэля) и Ми, другая – Смолуховского, Эйнштейна и Дебая. Первую теорию рассеяния света разработал *Релей* (1871–1899 гг.). Это теория рассеяния света дисперсными системами, в которых частицы не поглощают свет, не окрашены и имеют сферическую форму, не проводят электрический ток, малы по сравнению с длиной волны падающего света (не более $0,1 \lambda$) и отстоят друг от друга на достаточно большом расстоянии (разбавленная система). Свет рассеивается во всех направлениях. Для случая, когда оценивается интенсивность света I_p , рассеянного под прямым углом 90° , ее можно выразить *уравнением Релея*:

$$I_p = \left[24 \pi^3 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 \frac{v v^2}{\lambda^4} \right] I_0, \quad (35)$$

где I_0 – интенсивность падающего света;

λ – длина волны падающего света;

v – концентрация частиц в единице объема системы;

v – объем частицы;

n_1, n_2 – показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы, соответственно.

Из анализа уравнения Релея следует, что интенсивность рассеянного света I_p прямо пропорциональна интенсивности падающего света I_0 , концентрации и квадрату объема частиц, при этом её величина резко возрастает с увеличением разности в показателях преломления ($n_2 - n_1$) и обратно пропорциональна длине волны света λ^4 . Последнее свидетельствует о том, что на интенсивность светорассеяния огромное влияние оказывает длина световой волны (λ^4) и преимущественно должно рассеиваться коротковолновое (синее) излучение. Напомним, что видимый человеческим глазом «белый» солнечный свет состоит из лучей различной длины волны (от 400 до 760 нм) и различной окраски. Поэтому при освещении естественным белым светом рассеянный свет будет богаче коротковолновым (голубым) излучением, а прошедший – длинноволновым (красным). Этим, например, объясняется голубоватый оттенок конуса Тиндаля при рассеянии света бесцветными («белыми») золями и красноватый оттенок проходящего через них света. Интенсивность рассеянного света находится в прямой зависимости от разности показателей преломления дисперсной фазы и среды. Это является прямым следствием гетерогенности системы. При равенстве показателей преломления такие системы практически не рассеивают свет.

Рассеяние света тем значительнее, чем крупнее частицы, при этом следует иметь в виду, что размер частиц имеет ограничения. Уравнение Релея применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны. Это соответствует частицам не больше 40–70 нм (такие частицы часто называют релеевскими).

Отмеченные зависимости служат основой *нефелометрии* – оптического метода исследования дисперсных систем, позволяющего определять размер частиц и их концентрацию.

С увеличением размера частиц величина n (степень зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны), входящей в уравнение Релея, снижается: $I_p = f(\lambda^{-n})$, где $n < 4$. Это сначала способствует увеличению светорассеяния, но когда размер частиц становится несколько больше длины волны, тогда $n \sim 2$ и рассеянный свет имеет уже не голубоватый оттенок, а белый. Когда же размер частиц значительно превышает λ , то $n=0$ и светорассеяние переходит в отражение света, не зависящее от длины световой волны. Характер изменения показателя дисперсности от размера частиц представлен на рис. 7. Эта зависимость была установлена Геллером (1946г.) и положена в основу метода, позволяющего определять размеры частиц.

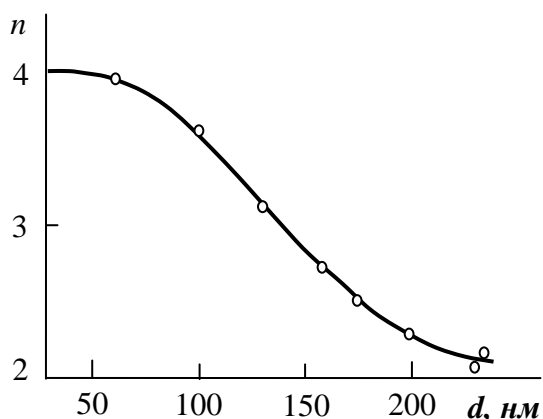


Рис. 7. Зависимость показателя степени n при λ от размера частиц

Следует отличать дифракцию света частицами, непроводящими и проводящими электрический ток. В электропроводящей частице электромагнитное поле световой волны индуцирует электродвижущую силу, которая в итоге преобразуется в тепло. Это приводит к тому, что электромагнитные волны, особенно короткие (100–1000 нм), практически полностью *поглощаются*. Это свойство проводников, к которым относятся и металлы, является

причиной непрозрачности для света их даже очень тонких пленок. Другим важным свойством проводников является их исключительная способность *отражать* свет, причем отражаются, прежде всего, волны той же длины, которые наиболее сильно поглощаются. В результате всего этого уравнение Релея становится неприменимым для описания рассеяния света металлическими золями с проводящими электрический ток частицами.

Более общая теория рассеяния света и соответствующие ей расчетные формулы, справедливые для дисперсных систем всех степеней дисперсности, включая металлические, были предложены Г. Ми (1908 г.). На

рис. 8 показано как изменяется интенсивность рассеянного света в зависимости от угла наблюдения. Векторные диаграммы такого типа называются *индикатрисами рассеяния*. Диаграмма рассеяния для релеевских частиц имеет симметричный вид, а для более крупных частиц их форма сложнее. Рассеянный в результате дифракции свет распространяется во всех направлениях, включая и направление, образующее с падающим лучом угол в 180° . Интенсивность рассеянного света в разных направлениях различна. Если частицы весьма малы по сравнению с длиной волны, то больше всего света рассеивается под углом в 0 и 180° к лучу, падающему на частицу. Если частицы сравнительно велики (но все же меньше длины световой волны), то максимальное количество света рассеивается в направлении падающего луча (вперед).

Особенностью рассеянного света является его *поляризация*, причем степень поляризации зависит от направления рассеяния, размера частиц и их формы. Для малых частиц свет, рассеиваемый под углом в 0 и 180° , не поляризован вовсе, а свет, рассеиваемый под углом 90° (перпендикулярно падающему лучу), поляризован полностью. Об этом можно судить по длине вектора в заштрихованной части от центра координат до внешнего круга (рис. 8). Для крупных частиц максимальная поляризация наблюдается при угле, отличном от 90° .

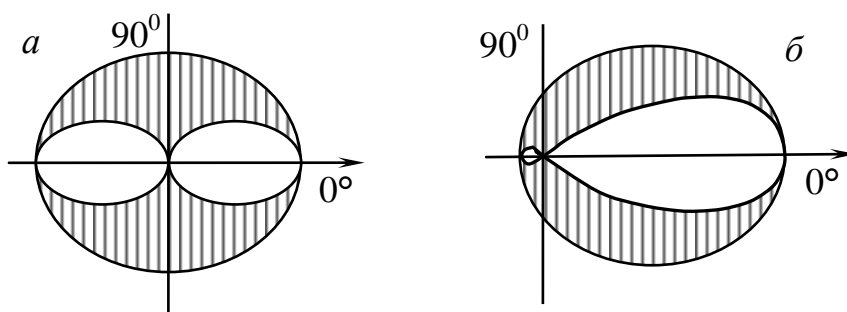


Рис. 8. Индикатрисы рассеяния света: *a* – малыми (релеевскими) частицами; *b* – крупными частицами

Рассеяние света наиболее заметно в дисперсных системах, однако, и гомогенные системы также рассеивают свет. Наглядным примером может служить красный цвет неба на восходе или закате солнца (в проходящих лучах) и голубой (рассеянный) цвет остальной – околоризентной – части неба. Рассеяние света наблюдается также в газах, жидкостях и кристаллах, даже тщательно очищенных от различных включений, и объясняется тепловым движением атомов и молекул, нарушающих их оптическую плотность. В результате такого движения концентрация атомов и молекул в отдельных частях системы может случайно превысить среднее значение, в других окажется ниже среднего. Такое отклонение от среднего в результа-

те теплового движения называется флуктуацией. Теорию флуктуаций разработал М. Смолуховский. Основываясь на его представлениях, Эйнштейн разработал теорию рассеяния света гомогенными системами (1910 г.). Дебай (1944 г.) показал, что рассеяние света растворами высокомолекулярных соединений (ВМС) может быть использовано для определения их молекулярных весов. Для разбавленных растворов ВМС, содержащих сферические частицы с размером, меньше $1/20$ длины волны падающего света, справедливо соотношение:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{I}{M} + 2Bc, \quad (36)$$

где $\tau = I_p/I_0$ (мутность);

I_p и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света;

$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_A}$ – оптическая постоянная;

n_0 – коэффициент преломления света в растворителе;

dn/dc – инкремент изменения коэффициента преломления света в растворе;

N_A – число Авогадро.

Молекулярная масса M находится из уравнения:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} = \frac{I}{M}. \quad (37)$$

4.2. Абсорбция (поглощение) света и окраска коллоидных систем

При обсуждении рассеяния света принималось, что частицы дисперсных систем не поглощают свет. Однако золи могут быть как бесцветными, так и окрашенными. Например, гидрозоль кремнезема, глинозема, оксида олова бесцветны. Золи сульфида мышьяка имеют желтую окраску различного оттенка, сульфида сурьмы – оранжево-красную, берлинской лазури – синюю. Наличие окраски у таких золь указывает на поглощение ими света в соответствующей области спектра. Поскольку в проходящем свете золи кажутся гомогенными и очень похожими на истинные растворы, то считается, что поглощение света в них аналогично поглощению в окрашенных истинных растворах, и должно подчиняться закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c \ell}, \quad (38)$$

где I_n – интенсивность прошедшего через золь света;

I_0 – интенсивность падающего света;

ε – константа экстинкции или поглощения света;

c – концентрация золя в слое;

ℓ – толщина поглощающего слоя.

Для удобства расчетов это уравнение часто приводят в логарифмическом виде:

$$\ln(I_0/I_n) = \varepsilon c l. \quad (39)$$

Отношение I_0/I_n называют *светопропусканием* раствора или относительной прозрачностью, тогда как обратная величина I_n/I_0 характеризует светопоглощение системы. Выражение $\lg(I_0/I_n)$ обозначают буквой D и называют *оптической плотностью* системы, в этом случае уравнение (39) можно записать в виде:

$$2,3D = \varepsilon c l. \quad (40)$$

Оптическая плотность золь характеризует ослабление света данной системой в целом, обусловленной как светопоглощением, так и светорассеянием (*мутностью*) системы. Это должен учитывать коэффициент ε . Для неокрашенных золь (светопоглощение отсутствует) его величина будет характеризовать фиктивную адсорбцию, так как снижение интенсивности проходящего света будет обусловлено не поглощением, а рассеянием света или мутностью $\tau = I_p/I_0$ системы. С учетом этого уравнение (40) обычно представляют в виде:

$$2,3D = \tau l \quad \text{или} \quad \tau = 2,3D/l. \quad (41)$$

Это означает, что оптическая плотность дисперсной системы будет зависеть от длины волны света. Стоит напомнить, что истинные окрашенные растворы поглощают строго определенную длину волны света и уравнение (38) справедливо для монохроматического светового потока, поэтому длина волны в него не входит. Для белых золь с релеевскими частицами величина оптической плотности D должна подчиняться закону Релея и потому можно показать, что поглощающая способность среды зависит не только от концентрации дисперсной фазы c , но и длины волны падающего света λ и размера сферических частиц r , т.е.:

$$D = K (r^6 c) / (\lambda^4 \rho). \quad (42)$$

Отмеченные зависимости служат основой *турбидиметрии* – оптического метода исследования различных систем, основанного на измерении интенсивности прошедшего света. Это делает возможным определение размеров частиц.

В случае «белых» золь, частицы которых превышают релеевские размеры, используются уравнения Геллера:

$$D = K \lambda^{-n} \quad \text{и} \quad \tau = K' \lambda^{-n}, \quad (43)$$

где τ – мутность – величина, характеризующая способность системы рассеивать свет; n – показатель дисперсности, изменяется в пределах от 2 до 4 (при $n = 4$ дисперсная система обладает релеевским светорассеянием; при $n = 2$ светорассеяние не подчиняется закону Релея).

Поглощение света имеет четко выраженный избирательный характер. При этом золь окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному. Например, поглощая синюю часть (435–480 нм) видимого спектра (400–760 нм), золь оказывается желтым, при поглощении синевато-зеленой части (490–500 нм) он принимает красную окраску. При совместном действии всего видимого спектра на глаз человека возникает восприятие белого цвета, поэтому если лучи всего видимого спектра проходят через прозрачное бесцветное тело или отражаются от непрозрачного, то прозрачное тело кажется бесцветным, а непрозрачное – белым. Если же тело поглощает излучение всего видимого спектра, оно кажется черным.

Металлические золи в отношении абсорбции света, так же как и в отношении светорассеяния, обнаруживают аномальное поведение по сравнению с остальными коллоидными растворами. Золи с металлическими частицами очень сильно поглощают свет, что обусловлено генерацией в их частицах электрического тока, большая часть энергии которого превращается в теплоту. То обстоятельство, что с увеличением дисперсности абсорбция света резко повышается, объясняется огромной способностью металлов поглощать и рассеивать свет, связанной с их электропроводностью. В результате этого уже тончайшие металлические слои, толщина которых меньше длины световой волны, не пропускают свет и являются непрозрачными. В таких условиях при одной и той же концентрации дисперсной фазы более высокодисперсные металлические золи будут лучше экранировать свет.

Как и опалесценция, абсорбция металлическими золями достигает максимума при определенной длине волны и при определенном размере частиц. Установлено, что для золь металлов характерна селективность поглощения, зависящая от дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в область коротких волн. Эффект влияния дисперсности связан с изменением как спектра поглощения, так и спектра рассеяния (фиктивного поглощения). Например, золи золота с частицами радиуса ~20 нм поглощают зеленую часть спектра (~530 нм), поэтому они имеют ярко-красную окраску, при радиусе частиц 40–50 нм максимум поглощения приходится на желтую часть спектра (~590–600 нм) и такой золь золота кажется синим. Очень высокодисперсный золь золота, поглощая синюю часть спектра (440–450 нм), имеет желтую окраску, как и истинный раствор соли, например, хлорида золота AuCl_3 . Это подтверждает непрерывность некоторых свойств при переходе от дисперсных систем к истинным растворам.

Как уже отмечалось, с изменением дисперсности золь меняется интенсивность их окраски. Она максимальна при средних размерах частиц ультрамикрорегетерогенных систем и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности. Например, наибольшая интенсивность

окраски гидрозоль золота соответствует размерам частиц от 20 до 37 нм. Интересно, что золи с металлическими частицами обладают чрезвычайно высокой интенсивностью окраски, превышающей иногда в сотни раз интенсивность окраски некоторых красителей.

Окраска многих минералов и драгоценных камней обусловлена наличием в них высокодисперсных частиц металлов и их оксидов. Например, прозрачным рубиновым стеклам окраску придают коллоидные частицы оксидов золота, железа. Следует отметить, что практически всем краскам и эмалям цвета сообщаются дисперсными пигментами из оксидов и солей металлов (титана, железа, олова, меди и др.).

Глава 5. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы бывают *свободными* и *связными*. В свободнодисперсных системах в отличие от связнодисперсных систем частицы дисперсной фазы могут относительно свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. Это определяет их общие кинетические свойства, такие как *броуновское движение*, *диффузия*, *осмос* и *седиментация*. Все они обусловлены молекулярно-кинетическим или тепловым движением.

5.1. Броуновское движение

Наличие самопроизвольного движения частиц впервые было обнаружено экспериментально в 1827–1828 гг. английским ботаником Р. Броуном, наблюдавшим его с помощью микроскопа на примере очень мелких взвешенных частичек цветочной пыльцы в капельках воды (рис. 9). Теоретическое обоснование броуновского движения было дано значительно позже Эйнштейном (1905 г.) и Смолуховским (1906 г.). В соответствии с разработанной ими молекулярно-кинетической теорией молекулы жидкой или газообразной среды находятся в непрерывном хаотическом движении и постоянно меняют направление движения в результате столкновения друг с другом и дисперсными частицами. Средняя кинетическая энергия \bar{E} каждой частицы или молекулы равна:

$$\bar{E} = \frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (44)$$

где m – масса частицы; \bar{u} – средняя скорость частицы; k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Само движение отдельных молекул из-за их чрезвычайно малого размера невидимо даже в очень сильный микроскоп, но частицы дисперсной фазы (значительно более крупные, чем молекулы), испытывая одновременно огромное число ударов со всех сторон, в случае неравномерного

распределения их импульсов приобретают *видимое* колебательное, вращательное и поступательное движение. Таким образом, броуновское движение является прямым следствием *теплового* движения молекул и отражением законов статистики. В начале 20 века эти представления не были столь очевидными, поэтому экспериментальное доказательство основных количественных выводов молекулярно-кинетической теории сыграло огромную роль в науке вообще, а в коллоидной химии она оказалась фактически первой количественной теорией в учении о дисперсных системах.

Если при наблюдении движения частицы золя под микроскопом через определенные промежутки времени отмечать ее местонахождение, то можно получить траекторию движения, подобную представленной на рис. 9. Следует учитывать, что движение происходит в трехмерном пространстве, а под микроскопом наблюдают проекцию смещения частицы на плоскость. Если траекторию движения частицы в плоскости горизонтальной проекции характеризовать величиной *среднего сдвига* частицы Δ за время τ ,

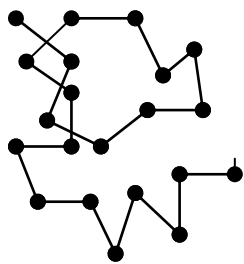


Рис. 9. Схема броуновского движения частицы золя

то в силу хаотичности теплового движения каждый сдвиг частицы равновероятен в любом из направлений. В этом случае усреднённая величина квадратичного сдвига $\bar{\Delta}^2$ может быть точно вычислена на основании статистических законов.

Эйнштейн и Смолуховский установили количественную связь между средним сдвигом частицы Δ и коэффициентом диффузии D :

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \quad \text{или} \quad \bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} . \quad (45)$$

Коэффициент диффузии согласно Эйнштейну имеет следующий общий вид:

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B} , \quad (46)$$

где k_B – константа Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; B – коэффициент трения или гидродинамического (вязкостного) сопротивления; N_A – число Авогадро.

Подставив коэффициент диффузии D в выражение (45) получим:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau = \frac{2k_B T}{B} \cdot \tau = \frac{2RT}{BN_A} \cdot \tau . \quad (47)$$

Эта зависимость носит название *уравнение Эйнштейна-Смолуховского*. Для сферических частиц с учетом закона Стокса, где $B = 6\pi\eta r$ (r – размер частицы, η – коэффициент вязкости), уравнение (47) примет вид:

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} \cdot \tau = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} \cdot \tau . \quad (48)$$

Из уравнения (48) следует, что частицы перемещаются тем быстрее, чем выше температура T , меньше размер частицы r и вязкость среды η .

Справедливость этого закона была подтверждена многими учеными не только для молекулярных систем (газов и жидкостей), но для ультрамикрорегетерогенных систем, таких как аэрозоли и лиозоли. Эти исследования позволили также экспериментально определить значение числа Авогадро (Перрен, 1910 г.) и величину заряда электрона (Малликен, 1910 г.). Приложимость законов молекулярно-кинетической теории к коллоидным системам позволяет использовать их для определения размеров частиц и молекулярной массы макромолекул.

5.2. Диффузия

Если броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды, то можно говорить и о тепловом движении частиц дисперсной фазы. Это означает, что дисперсная фаза, представляющая собой совокупность числа частиц, должна подчиняться тем же статистическим законам молекулярно-кинетической теории, что приложимы к газам и растворам. Из этих законов Эйнштейном и Смолуховским при разработке данной теории был выбран закон диффузии, согласно которому хаотичность броуновского движения должна приводить к выравниванию концентрации дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Диффузия – это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех частях системы. Его движущей силой является энтропийный фактор: энтропия системы самопроизвольно может только возрастать. Поэтому процесс диффузии всегда необратим, он выражается в переносе вещества от места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией и идет до ее полного выравнивания. Степень невыравненности (изменение концентрации на единицу расстояния), называемая *градиентом концентрации*, обуславливает течение этого процесса. Диффузия заканчивается наступлением равновесия, характеризуемого равномерным распределением частиц или молекул по всему объему системы.

Скорость диффузии выражается первым законом Фика (1855 г.):

$$\frac{1}{s} \cdot \frac{dm}{d\tau} = - \frac{dc}{dx} D , \quad (49)$$

где dm – количество диффундирующего вещества, моль; $d\tau$ – время, с; s – площадь поперечного сечения, через которую диффундирует веще-

ство, см^2 ; dc/dx – градиент концентрации, моль/см; D – коэффициент диффузии; $\text{см}^2/\text{с}$.

Величина коэффициента диффузии D согласно Эйнштейну определяется уравнением (46), а для сферических частиц при соблюдении закона Стокса она принимает вид:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} . \quad (50)$$

Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу частиц, а размер коллоидных частиц намного превосходит размер обычных молекул, то диффузия в коллоидных растворах протекает крайне медленно.

5.3. Осмотические свойства дисперсных систем

Возможность применения к золям молекулярно-кинетических законов, законов статистики и энтропии позволяет рассматривать их как системы, обладающие одновременно свойствами гетерогенно-дисперсных систем и истинных растворов. При этом лиозоли должны подчиняться также и закономерностям осмотического давления.

Осмоз – это односторонняя диффузия веществ через полупроницаемые мембраны. Применительно к лиозолям уравнение Вант-Гоффа обычно записывается через число частиц ν в единице объема:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT . \quad (51)$$

Из уравнения (51) видно, что осмотическое давление π увеличивается с ростом числа частиц в единице объема даже при постоянной массе дисперсной фазы (с ростом дисперсности). Для двух одинаковых лиозолей, но с разной частичной концентрацией ν , изменение осмотического давления будет прямо пропорционально их частичным концентрациям. При постоянной массовой концентрации двух золей, но разным размере r частиц, осмотическое давление будет обратно пропорционально их радиусам в кубе:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} . \quad (52)$$

Такая сильная зависимость осмотического давления от радиуса частиц используется для определения размеров частиц и исследования процесса агрегирования в дисперсных системах. Из соотношений (51) и (52) видно, что осмотическое давление в дисперсных системах должно быть очень мало по сравнению с давлением в истинных растворах. Установлено, что осмотические свойства заметнее проявляются у лиофилизированных золей, в которых обнаруживается сольватация частиц.

5.4. Седиментация

Характерным свойством суспензий, эмульсий, порошков и аэрозолей является склонность к оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы. Оседание частиц дисперсной фазы называется *седиментацией*, а всплывание частиц – *обратной седиментацией*.

На каждую частицу в системе действует сила тяжести (гравитационная сила) F_g и подъемная сила Архимеда F_A :

$$F_g = mg = \nu \rho g \quad \text{и} \quad F_A = \nu \rho_0 g, \quad (53)$$

где m – масса и ν – объем частицы; g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно.

Эти силы постоянны и направлены в противоположные стороны. Равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, равна:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = m_{\text{отн}} \cdot g = \nu(\rho - \rho_0)g, \quad (54)$$

где $m_{\text{отн}}$ – относительная масса частицы (с учетом плотности среды, $m_{\text{отн}} = m - \nu\rho_0$).

Если $\rho > \rho_0$, то $F_{\text{сед}} > 0$, и частица оседает, если $\rho < \rho_0$, то $F_{\text{сед}} < 0$, и частица всплывает, т.е. происходит обратная седиментация, характерная для газовых и большинства жидких эмульсий.

Так как седиментация протекает в определенной среде, то при ламинарном движении частицы возникает сопротивление среды – сила трения, пропорциональная скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = B u, \quad (55)$$

где B – коэффициент трения; u – скорость движения частиц.

Таким образом, во время движения на частицу действует общая сила:

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = \nu g(\rho - \rho_0) - B u. \quad (56)$$

Под действием этой силы, вызывающей седиментацию, частица начинает ускоренное движение. В первый момент скорость оседания очень мала, но по мере ее ускоренного увеличения сила сопротивления возрастает. С момента, когда сила трения достигнет силы, вызывающей седиментацию, скорость движения частицы становится постоянной, ее можно определить из уравнения (56) при условии $F=0$:

$$u = \frac{m_{\text{отн}} \cdot g}{B} = \frac{\nu g(\rho - \rho_0)}{B}. \quad (57)$$

Для сферических частиц в соответствии с законом Стокса $B = 6\pi\eta r$, поэтому выразив объем ν частицы через ее радиус r , в итоге получим:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}. \quad (58)$$

Уравнение (58) показывает, что постоянная скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей среды и частицы, и обратно пропорциональна вязкости среды. По этому закону происходит осаждение частиц в суспензиях, аэрозолях, эмульсиях. Это же уравнение показывает, что процессом осаждения можно управлять, меняя плотность и вязкость среды, влияние гравитационной постоянной также можно сделать переменным, используя вместо гравитации центробежное поле (при условии, что $F_{ц} \gg F_g$). Впервые это предложил А.В. Думанский в 1912 г., а реализовал швед Сведберг (современные ультрацентрифуги работают при ускорениях свыше 400 000 g).

Если частицы в суспензиях очень малы и их размер приближается к размерам зольей, то седиментация под действием гравитационных сил протекает очень медленно. Данные, рассчитанные по уравнению (58), и приведенные в табл. 3, иллюстрируют зависимость скорости оседания в воде ($\eta=10^{-3}$ Па·с) частиц кварца ($\rho=2,7$ г/см³) от их размера.

Таблица 3

Скорость седиментации сферических частиц SiO₂ в воде

Радиус частицы, мкм	Скорость седиментации, см/с	Время оседания частицы на 1 см
10	$3,6 \cdot 10^{-2}$	28 с
1	$3,6 \cdot 10^{-4}$	46,5 мин.
0,1	$3,6 \cdot 10^{-6}$	77,5 ч
0,01	$3,6 \cdot 10^{-8}$	323 дня
0,001	$3,6 \cdot 10^{-10}$	89 лет

Из данных таблицы видно, что с уменьшением размера частиц скорость и время их оседания существенно увеличивается. Осаждению мелких частиц мешают даже незначительные сотрясения, перепады температуры, приводящие к возникновению конвекционных потоков. Кроме этого, наиболее мелкие частицы вовлекаются в тепловое движение среды, а при их *множестве* возникающий градиент концентрации при осаждении вызывает диффузию частиц золя в противоположном направлении, что также тормозит (а может и остановить) осаждение дисперсной фазы.

В золях через определенное время наступает *диффузионно-седиментационное равновесие*. Оба потока (диффузионный и седиментационный) выравниваются. Так как такое равновесие наступает при определенном градиенте концентраций, то в системе должно установиться соответствующее распределение дисперсной фазы по высоте. Закон этого распределения для газов известен в физике как *гипсометрический закон* (от лат. *hypsos* – высота). Закон выведен Лапласом и подтвержден экспериментально Перреном (1910 г.):

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mgh}{RT}, \quad (59)$$

где p_0 – давление газа на начальном уровне, Па; p – давление газа на высоте h над этим уровнем, Па; M – молярная масса газа, кг/моль; g – ускорение свободного падения, м/с².

Для коллоидов при замене давления p на частичную концентрацию v и с учетом поправки на потерю массы в дисперсионной среде по закону Архимеда его можно представить в виде уравнения Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mgh}{k_B T} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (60)$$

где ρ и ρ_0 – число частиц на исходном уровне и на высоте h , соответственно.

Таким образом, гипсометрический закон соблюдается не только для молекул газа, но и в аэрозолях и в суспензиях. В суспензиях диффузионно-седиментационное равновесие реализуется для частиц с размером не более 0,1 мкм, в аэрозолях (в воздухе) – для частиц с небольшой плотностью и размером не более 0,05 мкм.

Наблюдение за скоростью осаждения частиц в вязкой среде составляет основу *седиментационного анализа*. Анализ позволяет измерять размер частиц и их распределение по размерам в различных дисперсных системах (суспензиях, эмульсиях, порошках в интервале размеров частиц от 10^{-5} до 10^{-2} см).

При скорости осаждения u в течение времени τ вещество осядет из столба высотой $u\tau$ и масса вещества m составит:

$$m = \frac{Q}{H} u \tau, \quad (61)$$

где Q – общая масса дисперсной фазы; H – первоначальная высота столба суспензии; Q/H – масса дисперсной фазы в объеме, приходящаяся на единицу высоты столба суспензии.

В реальных полидисперсных системах кривые оседания (седиментации) имеют плавный ход (рис. 10). Результаты седиментационного анализа представляют в виде функций, отражающих распределение частиц по размерам в системе. Обычно строят интегральную и дифференциальную кривые распределения. Интегральная кривая – это зависимость от радиуса

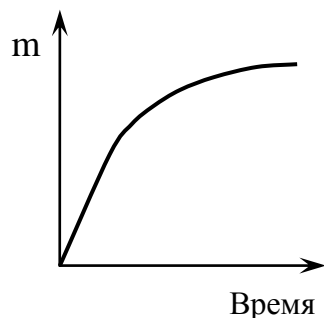


Рис. 10. Кривая седиментации полидисперсной системы

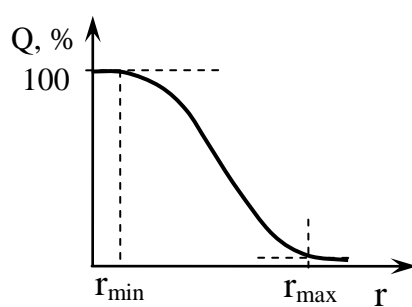


Рис. 11. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

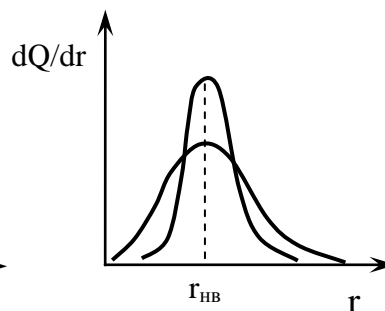


Рис. 12. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

суммарного количества частиц в % с размерами от r_{\min} до r_{\max} . Общий вид таких кривых представлен на рис. 11. Важным свойством интегральной кривой распределения является возможность быстрого определения в данной суспензии любой фракции частиц. Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная кривая распределения (рис. 12). Дифференциальная кривая – это зависимость функции распределения dQ/dr от радиуса частиц. Дифференциальная кривая обычно имеет один максимум, соответствующий наиболее вероятному размеру частиц $r_{\text{нв}}$ в данной системе. Она характеризует вероятность распределения по массе частиц различных радиусов, и чем выше ее максимум, тем ближе суспензия к монодисперсной.

Седиментационный анализ высокодисперсных систем с размером частиц менее 10^{-6} м (которые в обычных условиях седиментационно устойчивы) проводят в поле центробежных сил.

Разработаны и используются различные методы седиментационного анализа, следует учитывать, что в зависимости от принятых в них принципов измерения, получаемые данные могут различаться.

Глава 6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

6.1. Общие вопросы устойчивости и коагуляции дисперсных систем

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Связано это с тем, что и сама устойчивость дисперсий и ее нарушение (коагуляция) играют большое значение во многих технологических процессах. Очевидно, что знание закономерностей создания устойчивых систем и их коагуляции имеет не только теоретический, но и практический интерес. Особенно важно знание этих проблем для будущих специалистов в области инженерной защиты окружающей среды, так как широкий ряд способов очистки сточных вод и газовых выбросов от вредных веществ основан именно на коагуляции дисперсных загрязнений. В первую очередь проблема методами очистки устойчивости относится к лиофобным свободнодисперсным системам. Такие системы являются *термодинамически неустойчивыми*. Потеря ими агрегативной устойчивости приводит к коагуляции. Коагуляция в разбавленных системах сопровождается потерей *седиментационной устойчивости*, приводящей в итоге к расслаиванию или разделению фаз. В концентрированных системах коагуляция может проявляться в образовании объемной (пространственной) структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. К процессу коагуляции относят также и адгезионные взаимодействия частиц дисперсной фазы с макроповерхностями (адагуляция).

Чтобы нагляднее представить основные процессы, которые могут проходить в дисперсных системах, на рис. 13 показана схема переходов дисперсных систем в разные состояния [3]. Устойчивая свободнодисперсная система, в которой дисперсная фаза равномерно распределена по всему объему, может образоваться в результате конденсации из истинного раствора. Потеря ею агрегативной устойчивости приводит к *коагуляции*, первый этап которой состоит в сближении частиц дисперсной фазы и их взаимной фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами имеются прослойки среды. В итоге образуются либо флокулы (*флокуляция* – образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды), либо коагуляционные структуры, отличающиеся подвижностью (места контактов разделены прослойками среды). Обратный процесс образования устойчивой дисперсной системы из осадка или геля (структурированной дисперсной системы) называется *пептизацией*.

Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц. В итоге образуются или жесткие агрегаты из твердых частиц, или происходит их полное слияние в случае жидкой и газообразной дисперсной фазы (коалесценция). В концентрированных системах происходит образование жестких объемных конденсационных структур твердых тел, превратить которые снова в свободнодисперсную систему возможно только с помощью принудительного диспергирования.



Рис.13. Схема процессов, протекающих в дисперсных системах

Таким образом, понятие *коагуляции* включает в себя совокупность процессов, сопровождающихся уменьшением удельной поверхности системы.

В термодинамически неустойчивых дисперсных системах, какими являются *лиофобные* системы, понятие агрегативной устойчивости носит кинетический характер и судить о ней можно по *скорости* процессов, вызываемых избытком поверхностной энергии. В случае изотермической перегонки дисперсионная среда должна быть насыщена растворимой составляющей вещества дисперсной фазы, и скорость массопереноса зависит, главным образом, от соотношения между размерами частиц.

Агрегативная устойчивость лиофобных систем по отношению к коагуляции определяется *скоростью коагуляции*, которая кроме интенсивности броуновского движения и числа столкновений зависит от свойств поверхностных слоев, окружающих частицы. По природе этих слоев и механизму их действия классифицируют факторы устойчивости. В общем случае различают *термодинамические* и *кинетические* факторы устойчивости дисперсных систем.

Термодинамическими являются факторы, которые обеспечивают устойчивость дисперсных систем (при сохранении величины поверхности) благодаря снижению поверхностного натяжения и уменьшению вероятности эффективных соударений между частицами (создание потенциальных барьеров, замедляющих или даже исключаящих процесс коагуляции). Кинетические факторы, снижающие скорость коагуляции, связаны, в основном, с гидродинамическими свойствами среды: с замедлением сближения частиц, вытекания и разрушения прослоек среды между ними.

К термодинамическим факторам относятся следующие.

1. *Электростатический фактор* заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения на поверхности частиц двойного электрического слоя ДЭС и электрокинетического потенциала. Это может быть связано как с поверхностной электролитической диссоциацией, так и адсорбцией электролитов. Понятно, что наличие одноименного заряда у коллоидных частиц должно препятствовать их тесному сближению и слипанию.

2. *Адсорбционно-молекулярный фактор* состоит в уменьшении межфазного натяжения из-за наличия сольватных (гидратных) слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Эти слои препятствуют сближению коллоидных частиц и их слипанию. Механизм отталкивания можно представить и как необходимость затраты работы на разрушение сольватных слоев и на частичную десорбцию молекул из них при сближении частиц. Системы с молекулярно-адсорбционным фактором могут быть агрегативно устойчивы даже при практическом отсутствии электрического потенциала на поверхности частиц, поэтому они значительно менее чувствительны к добав-

лению электролитов. Особенно большую роль молекулярно-адсорбционный фактор приобретает в системах с неполярными средами, где возможности диссоциации и, соответственно, образования ДЭС проявляются слабо. Примером термодинамически устойчивых систем с молекулярно-адсорбционным фактором являются *мицеллярные растворы неионогенных ПАВ и ВМС*. Ориентирование лиофильных частей молекул в сторону растворителя обеспечивает резкое падение поверхностного натяжения до величин меньших критического значения (критерий Ребиндера). В водную среду обращены полярные части молекул, а в углеводородную – неполярные радикалы. Из твердых веществ большой гидрофильностью обладают оксиды многих элементов, например, кремния, алюминия, железа и др.

3. *Энтропийный фактор* характерен только для зольей, которым присуще броуновское движение частиц дисперсной фазы. При сближении частиц возрастает упорядоченность и уменьшается хаотичность, а это в соответствии с законом самопроизвольного роста энтропии приводит к расталкиванию частиц. *Энтропийное расталкивание* частиц дисперсной фазы сопровождается постоянной диффузией частиц от мест с большой концентрацией в места с меньшей концентрацией, то есть в системе существует постоянное стремление к выравниванию концентраций дисперсной фазы. Без энтропийного фактора не может быть равномерного распределения частиц по объему среды. Если его нет, то в системе обязательно происходит седиментация, независимо от степени действия других факторов. Необходимо иметь в виду, что частицы, стабилизированные ВМС и ПАВ, как и сами макромолекулы, обладают *множеством conformаций*, благодаря наличию на поверхности длинных и гибких радикалов. Сближение частиц приводит к уменьшению conformаций, но, так как рост энтропии связан с их увеличением, то частицы опять расталкиваются.

К кинетическим факторам относятся следующие.

1. *Структурно-механический фактор* связан с образованием на поверхности частиц пленок из веществ-стабилизаторов, обладающих повышенной упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует определенной энергии и времени. Особенно сильным стабилизирующим действием обладают длинноцепочечные ПАВ (мыла различных металлов) и высокомолекулярные соединения ВМС, особенно полиэлектролиты (полимеры винилового ряда: желатин, казеин, водорастворимые эфиры целлюлозы, смолы и др.). Прочностные характеристики у поверхностных слоев приобретаются благодаря переплетению радикалов ВМС и длинно-цепочечных ПАВ.

2. *Гидродинамический фактор* определяется скоростью сближения частиц и вытекания прослоек между ними и снижает скорость коагуляции, благодаря увеличению вязкости среды, изменению плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Для реальных систем наиболее характерны *смешанные факторы*. На практике агрегативная устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совокупности термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Необходимо иметь в виду, что каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Например, электростатический фактор очень чувствителен к введению электролитов, которые снимают двойной электрический слой. Сольватация при адсорбционно-молекулярном факторе может быть нейтрализована лиофобизацией частиц дисперсной фазы с помощью адсорбции соответствующих веществ. Структурно-механический фактор можно убрать с помощью веществ, разжижающих и растворяющих упругие структурированные слои на поверхности частиц.

До настоящего времени общей количественной теории агрегативной устойчивости и коагуляции не существует. Однако имеются достаточно разработанная теория кинетики коагуляции и получившая широкое распространение электростатическая теория устойчивости и коагуляции.

6.2. Кинетика коагуляции

Коагуляция является характерным свойством термодинамически неустойчивых лиофобных дисперсных систем. Об агрегативной устойчивости таких систем судят по скорости коагуляции. Скорость же коагуляции в дисперсных системах может быть самой различной. Некоторые системы коагулируют в течение секунд после их получения, а другие – устойчивы в течение суток, месяцев, а иногда и лет.

Количественная теория кинетики коагуляции была разработана в трудах М. Смолуховского, Г. Мюллера, Н.А. Фукса и других ученых. Смолуховским рассмотрен наиболее простой случай: кинетика коагуляции монодисперсного золя со сферическими частицами, которые сталкиваются между собой под действием броуновского движения. Критическое расстояние, на котором происходит взаимодействие между частицами, было принято приблизительно равным диаметру частиц, что соответствует непосредственному их соприкосновению. При этом любое столкновение частиц обязательно приведет к их агрегированию. Согласно Смолуховскому при коагуляции происходят только *парные* взаимодействия, так как вероятность одновременного столкновения уже трех частиц очень мала. Таким образом, сталкиваются по две одиночные частицы, образуя двойные, одиночные с двойными, двойные друг с другом, тройные с одиночными и т.д.

Такое представление о процессе коагуляции позволило формально свести его к теории бимолекулярных химических реакций, в соответствии

с которой скорость процесса может быть отражена уравнением второго порядка:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = Kv_{\Sigma}^2, \quad (62)$$

где v_{Σ} – частичная концентрация или общее число частиц в единице объема; K – константа скорости коагуляции.

В связи с тем, что константу скорости коагуляции теоретически определить трудно, Смолуховский ввел понятие *времени половинной коагуляции* θ (время, за которое количество частиц уменьшится в 2 раза, при $\tau = \theta$ $v_0/v_{\Sigma}=2$). Интегрирование уравнения (62) позволило получить выражение для расчета общего числа частиц и их изменения (уменьшения) в процессе коагуляции:

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + Kv_0\tau}, \quad (63)$$

где v_0 – первоначальное число (первичных) частиц.

Соответственно, из уравнения (63) следует:

$$1 + Kv_0\theta = 2, \quad Kv_0 = 1/\theta \quad (64)$$

$$\text{и} \quad v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (65)$$

Это позволило рассчитать изменение числа частиц в процессе коагуляции.

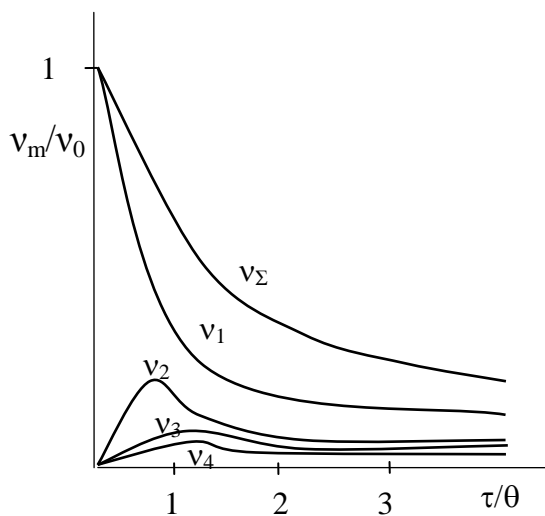


Рис.14. Изменение числа частиц во времени при коагуляции по Смолуховскому

На рис. 14 показана зависимость числа различных частиц v_m от времени (m – порядок, т.е. число соединившихся в агрегат частиц). Видно, что общее число частиц v_{Σ} и число первичных частиц v_1 постоянно уменьшается. В то же время число вторичных, третичных и т.д. частиц сначала растет, достигает максимального значения, а затем уменьшается.

Используя для расчета общего числа столкновений и, соответственно, скорости исчезновения частиц первый закон диффузии Фика, Смолуховским было получено следующее выражение:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 8\pi DRv_{\Sigma}^2, \quad (66)$$

где D – коэффициент диффузии; R – размер дисперсной частицы.

Сравнивая уравнения (62) и (66), видно, что $K = 8\pi DR$. Для того чтобы рассчитать число столкновений частиц, было удобно допустить, что все они приводят к агрегации. В теории коагуляции этот случай получил название *быстрой* коагуляции. В общем случае теория кинетики коагуляции различает *быструю* и *медленную* коагуляции. По аналогии с теорией активных столкновений вводится понятие потенциального барьера ΔE , для успешного преодоления которого сталкивающиеся частицы должны обладать достаточным запасом энергии. Быстрая коагуляция наблюдается только тогда, когда энергия соударений всех частиц превышает эту необходимую для их слипания энергию взаимодействия ΔE . Эффективность соударений будет пропорциональна фактору Больцмана $e^{-\Delta E/kT}$. Проводя дальнейшую аналогию с теорией активных столкновений вводится стерический множитель P , учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении, их форму, размеры. Тогда уравнение скорости коагуляции примет более полный вид:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 8\pi DR \cdot P \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cdot v_{\Sigma}^2 \quad (67)$$

Сравнивая его с уравнением для скорости бимолекулярной реакции (62), получим выражение для константы скорости коагуляции K :

$$K = 8\pi DR \cdot P \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (68)$$

Уравнение константы скорости коагуляции (68) удобно для классификации процессов коагуляции (быстрая и медленная). В случае быстрой коагуляции все столкновения частиц эффективны, т.е. приводят к слипанию частиц. Это отвечает условию, когда величина потенциального барьера при столкновении частиц равна нулю ($\Delta E=0$), а величина стерического множителя равна единице ($P=1$). Константа скорости быстрой коагуляции:

$$K_0 = 8\pi DR \quad (69)$$

Если учесть, что для сферических частиц $R=2r$ и $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$, то выражение для константы быстрой коагуляции примет вид:

$$K_0 = \frac{8kT}{3\eta} \quad (70)$$

а время половинной коагуляции, учитывая (62), будет равно:

$$\theta_0 = \frac{4\eta}{8kTv_0} \quad (71)$$

Из полученных соотношений следует, что при быстрой коагуляции константа скорости зависит только от температуры T и вязкости среды η .

Вязкость жидкостей с возрастанием температуры, как правило, падает, что обуславливает тем самым резкую зависимость константы скорости коагуляции от температуры. У газов же вязкость с ростом температуры увеличивается и поэтому зависимость константы скорости коагуляции от температуры менее заметна. Кроме этого время половинной коагуляции уменьшается с ростом концентрации дисперсной системы v_0 . Таким образом, агрегативная устойчивость дисперсных систем увеличивается с ростом вязкости, понижением температуры и концентрации дисперсной фазы.

В случае медленной коагуляции не все столкновения частиц оказываются эффективными, т.е. приводят к их слипанию. Это может быть связано как с неспособностью частиц преодолеть потенциальный барьер, так и необходимостью их определенного пространственного расположения при столкновении, тогда $\Delta E > 0$ и $P < 1$. Константа скорости медленной коагуляции выражается уравнением 68, которое можно представить так:

$$K_m = K_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (72)$$

или

$$K_m = \frac{8kT}{3\eta} \cdot P \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (73)$$

Связь эффективности соударений с потенциальным барьером при коагуляции была показана советским ученым Н.А. Фуксом. Если $\Delta E \gg kT$ (энергия теплового движения), то скорость коагуляции может приблизиться к нулю и система окажется агрегативно устойчивой. В теории, развитой Фуксом, вводится представление о коэффициенте замедления W , который показывает, во сколько раз уменьшается константа скорости быстрой коагуляции:

$$K_m = \frac{K_0}{W}.$$

Учитывая соотношение (72) можно записать, что

$$W = \frac{1}{P} \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (74)$$

Этот коэффициент иногда называют фактором устойчивости или коэффициентом стабильности.

Мюллером, в продолжение теории Смолуховского, была разработана теория быстрой коагуляции полидисперсных золь. Ее основным выводом, подтвержденный экспериментально, заключается в том, что полидисперсные системы коагулируют быстрее, чем монодисперсные. Крупные частицы выступают в роли «зародышей»; в их присутствии маленькие частицы исчезают быстрее, чем в их отсутствие. Теория Мюллера объяснила также некоторое увеличение скорости коагуляции в монодисперсных золях вследствие увеличения полидисперсности во времени.

6.3. Теория ДЛФО агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем

Предлагалось несколько теорий, объясняющих те или иные экспериментальные факты с различных позиций (Дюкло, Фрейндлих, Мюллер, Рабинович, Оствальд и др.). Однако все эти теории страдали односторонностью, не учитывали и не объясняли многих факторов. Создание общей количественной теории устойчивости оказалось крайне трудной задачей.

В настоящее время широкое признание и распространение получила теория, учитывающая электростатическую составляющую расклинивающего давления и межмолекулярные силы притяжения частиц. Эта теория удовлетворительно описывает закономерности поведения типично лиофобных дисперсных систем, в которых можно пренебречь молекулярно-адсорбционным фактором устойчивости. В наиболее общем и строгом виде эта теория была разработана советскими учеными Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937–1941 гг.) и несколько позднее независимо от них голландцами Э. Фервеем и Дж.Т. Овербеком (1948 г.). По первым буквам этих фамилий она носит название – теория **ДЛФО**. Теория ДЛФО рассматривает совместное действие сил притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) и электростатических сил отталкивания (взаимодействие двойных электрических слоев).

По представлениям Дерягина при сближении частиц, разделенных жидкой прослойкой, возникает *«расклинивающее давление»*, которое в зависимости от соотношения сил притяжения и отталкивания препятствует возникновению контакта между частицами (положительное давление) или, наоборот, способствует их контакту и коагуляции (отрицательное давление). Эксперимент подтвердил существование расклинивающего давления. Его можно рассматривать как разность гидростатических давлений в пленке и в окружающей ее жидкости, обусловленных разным энергетическим состоянием молекул жидкости непосредственно вблизи поверхности частиц и вдали от нее в свободном объеме.

Общая энергия взаимодействия между двумя частицами равна:

$$U = U_3 + U_m, \quad (75)$$

где U_3 – энергия отталкивания, а U_m – энергия притяжения.

Итоговое уравнение для энергии взаимодействия U между двумя заряженными пластинами на малом расстоянии h друг от друга, отнесенной к единице площади частиц, имеет вид:

$$U(h) = \frac{64c_0RT}{\chi} \gamma^2 \cdot e^{-\chi h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (76)$$

где

$$\gamma = \frac{\exp(zF\varphi_\delta/2RT) - 1}{\exp(zF\varphi_\delta/2RT) + 1}, \quad (77)$$

χ – величина, обратная эффективной толщине двойного электрического слоя; c_0 – концентрация противоионов в растворе; z – заряд противоионов; F – число Фарадея; A^* – константа Гамакера, учитывающая природу взаимодействующих тел; φ_δ – электрический потенциал диффузного слоя.

В этом уравнении первое слагаемое соответствует энергии отталкивания, имеющей электростатическую природу, а второе – энергии притяжения, обусловленной силами Лондона-Ван-дер-Ваальса.

В соответствии с теорией ДЛФО эти итоговые соотношения определяют поведение дисперсных систем. Их устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и величины общей потенциальной энергии взаимодействия частиц. Положительная энергия отталкивания $U_o(h)$ с увеличением расстояния уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения $U_m(h)$ обратно пропорциональна квадрату расстояния (рис. 15). В результате при их суммировании согласно уравнению (76) получается немонотонная зависимость, представленная на рис. 15 сплошной линией $U(h)$. Данная кривая имеет три характерных участка, имеющие следующее объяснение.

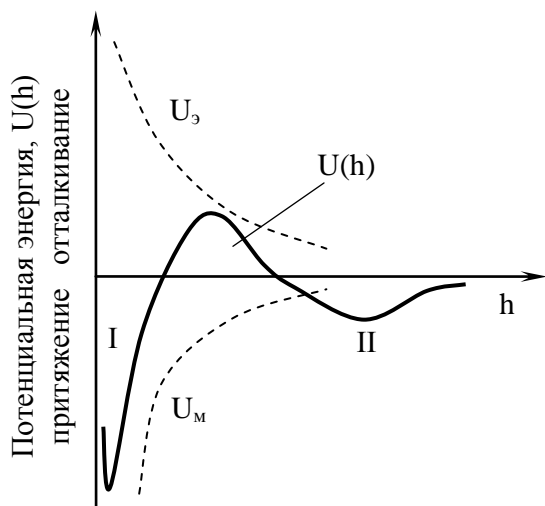


Рис. 15. Потенциальные кривые взаимодействия частиц

Первичный минимум I на малых расстояниях между частицами отвечает их непосредственному *слиянию* или *слипанию* (рис. 15, I); вторичный минимум II – их притяжению через *прослойку* среды (рис. 15, II). Наличие этого минимума связывают с явлением *тиксотропии*, т.е. способностью многих зелей обратно превращаться в гели. Максимум на промежуточных расстояниях характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц. Силы взаимодействия могут распространяться на расстояния до *сотен нанометров*, а максимальные величины энергий достигать $\sim 10^{-2}$ и более Дж/м² поверхности частиц. Увеличению потенциального барьера способствует рост величины потенциала φ_δ на поверхности частиц в области его малых значений. Практика показывает, что уже при $\varphi_\delta \approx 20$ мВ возникает барьер, способный обеспечить агрегативную устойчивость дисперсной системы. Потенциальный барьер растет и с уменьшением постоянной Гамакера A^* .

Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям устойчивости дисперсных систем (рис. 16). Кривая 1 на рис. 16 отвечает такому состоянию дисперсной системы, когда на любом расстоянии между частицами преобладает энергия притяжения над энергией отталкивания. Не влияет на это и тепловое движение. Для такого состояния дисперсных систем характерна *быстрая коагуляция* с образованием агрегатов из твердых частиц, а в системах с жидкой и газообразной дисперсными фазами происходит *коалесценция*.

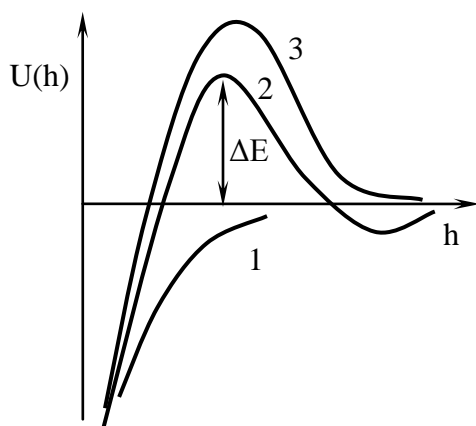


Рис. 16. Потенциальные кривые для дисперсных систем с разной степенью и характером устойчивости

Кривая 2 имеет достаточно высокий потенциальный барьер и вторичный минимум. В такой системе на расстояниях, соответствующих вторичному минимуму, происходит *быстрая флокуляция*. Частицы во флоккулах, благодаря наличию потенциального барьера, не имеют непосредственного контакта и разделены прослойками среды. Такое состояние отвечает обратимости коагуляции. При устранении вторичного минимума возможен обратный процесс — *пептизация*.

Кривая 3 имеет высокий потенциальный барьер, но не имеет вторичного минимума или его глубина меньше тепловой энергии (kT). Вероятность образования агрегатов в таких условиях очень мала и такие дисперсные системы обладают большой агрегативной устойчивостью.

Рассмотренный упрощенный вариант теории ДЛФО не учитывает размеров частиц и их форму. Соотношения, полученные для сферических частиц, показывают, что высота ионно-электростатического барьера и, соответственно, устойчивость к коагуляции повышаются с увеличением их размера. Высота барьера в первом приближении пропорциональна радиусу кривизны. В этом же направлении увеличивается и вторичный энергетический минимум. Последнее подтверждается тем, что процессы дальней агрегации особенно распространены в грубодисперсных системах, например, в пастах, в цементных растворах и др.

Электростатическая теория применима к системам, в которых устойчивость обеспечивается только электростатическим фактором. В реальных же системах наблюдается, в лучшем случае, преобладание того или иного фактора устойчивости. В то же время электростатический фактор очень широко распространен, особенно в водных средах, создающих условия для диссоциации. Механизмы его образования те же, что и для двойного электрического слоя: поверхностная диссоциация вещества частиц, адсорбция

электролитов, в том числе ионогенных ПАВ и ВМС и ориентирование диполей молекул растворителя или растворенных веществ. Устойчивость тем выше, чем прочнее закреплен стабилизатор на поверхности, чем больше степень заполнения поверхности стабилизатором и чем сильнее противоионы сольватированы растворителем (молекулами среды). В случае поверхностной диссоциации вопрос закрепления стабилизатора решается сам собой, так как диссоциирует само вещество частицы. При введении стабилизатора один из его ионов должен иметь достаточное сродство к веществу частицы, другой – к растворителю. Как правило, устойчивость дисперсий в водной среде увеличивается по мере роста гидратации противоионов в лиотропных рядах ионов: $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ и $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Органические ионогенные ПАВ и ВМС в водных средах обычно ориентируются органическими радикалами к частице, а неорганическим ионом – к воде. В органических средах с гидрофильными частицами органические радикалы обращены в сторону среды.

6.4. Коагуляция гидрофобных дисперсных систем

Коагуляция коллоидных систем может происходить под влиянием ряда факторов – старения системы, изменения концентрации дисперсной фазы, изменения температуры, механических воздействий, света и т.д. Наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция при добавлении электролитов. Способность коллоидных растворов коагулировать под действием электролитов была отмечена еще первыми исследователями – Сельми, Грэмом, И.Г. Борщовым. В работах Шульце (1892 г.) и Гарди (1900 г.) были сформулированы правила электролитной коагуляции – нарушения агрегативной устойчивости коллоидных систем при добавлении к ним определенного количества электролитов. Гарди установил, что коагулирующим действием в добавляемом электролите обладают не все его ионы, а только те, которые несут заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Было установлено, что при повышении заряда ионов, противоположных по знаку заряду частиц, концентрация электролитов, необходимая для коагуляции коллоидных систем, резко снижается.

Принято, что типичные лиофобные системы имеют электростатический фактор стабилизации и коагулируют при добавлении сравнительно небольших количеств (концентраций) любых электролитов.

Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция (медленная), называется *порогом коагуляции*.

Быстрая коагуляция требует некоторой предельной концентрации электролита (когда, фактор устойчивости $W=1$ или потенциальный барьер $\Delta E=0$). Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита показана на рис. 17, из которого следует, что добавление электролита снижает потенциальный барьер, который при быстрой коагуляции (макси-

мальной скорости) становится равным нулю. Порог коагуляции существенно зависит от момента его фиксирования, от методов наблюдения за коагуляцией (изменение рассеяния света, реологических свойств и др.), от концентрации золь, поэтому необходимо всегда подробно оговаривать условия проведения эксперимента.

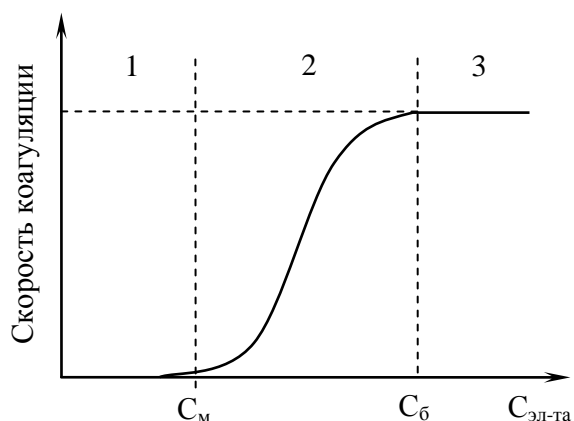


Рис.17. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита:
 1 – область устойчивого золь;
 2 – область медленной коагуляции;
 3 – область быстрой коагуляции

Различают периоды *скрытой* и *явной* коагуляции. Вначале происходит укрупнение частиц, невидимое даже вооруженным глазом (скрытая коагуляция), затем размер частиц достигает предела видимости, после чего скрытая коагуляция переходит в явную. Коагулирующая сила электролита существенно зависит от величины заряда ионов, несущих заряд одноименный с противоионами. Экспериментально установлено, что чем больше их заряд, тем при меньшей их концентрации начинается коагуляция.

Эта закономерность получила название *правила Шульце-Гарди*.

Теория ДЛФО позволяет предсказать величину критической концентрации электролита, при которой происходит необратимый процесс коагуляции. Такую концентрацию называют *порогом коагуляции*.

Теоретические расчеты позволили Дерягину и Ландау установить, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает, когда достигнут *порог коагуляции* γ , для которого теория дает формулу:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{const}{z^6}, \quad (78)$$

где C – константа, слабо зависящая от асимметрии электролита, т.е. от отношения зарядов катиона и аниона; e – заряд электрона; z – заряд противоиона; A^* – константа Гамакера.

Таким образом, порог быстрой коагуляции **при высоких** потенциалах обратно пропорционален заряду противоиона в шестой степени, что хорошо обосновывает правило Шульце-Гарди. Для электролитов с зарядами противоионов 1, 2 и 3 уравнение (78) дает соотношение:

$$1:(1/2)^6:(1/3)^6 = 1:1/64:1/729 \quad \text{или} \quad (1:0,016:0,0013). \quad (79)$$

Правило Шульце-Гарди для тех же противоионов постулирует:

$$1 : 1/20 : 1/500 \text{ или } (1:0,015:0,002). \quad (80)$$

При **малых** потенциалах на поверхности частиц порог коагуляции обратно пропорционален *квадрату* заряда противоиона и в то же время зависит от величины потенциала, (т.е. при сохранении небольшого потенциального барьера в системе протекает медленная коагуляция). Зависимость порога коагуляции от заряда противоиона в случае малых потенциалов выражается в виде:

$$C_0 = \frac{eRT \cdot \varphi_\delta^4}{B^2 8\pi F^2 z^2} = K \frac{\varphi_\delta^4}{z^2}. \quad (81)$$

Несколько меньшая экспериментальная зависимость от заряда иона, чем z^6 , объясняется увеличением роли *специфической* адсорбции с ростом заряда ионов. Таким образом, даже упрощенные варианты теории ДЛФО позволяют приближенно, но качественно правильно, описать основные экспериментальные закономерности коагуляции электролитами.

В соответствии с теорией ДЛФО при коагуляции возможны два предельных случая:

1) *нейтрализационная* коагуляция, когда потеря устойчивости происходит в результате разряжения (нейтрализации заряда) коллоидных частиц и уменьшения их φ_0 -потенциала;

2) *концентрационная* коагуляция, при которой потеря устойчивости связана не с падением φ_0 -потенциала, а вызвана сжатием диффузного слоя ДЭС.

В соответствии с теорией ДЛФО добавление электролита в дисперсную систему сжимает ДЭС у частиц, вследствие чего они могут подойти друг к другу на более близкие расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Уменьшение толщины ДЭС сопровождается обменом противоионов на коагулирующие ионы электролита. Сжатие ДЭС происходит как за счет уменьшения потенциала в результате специфической адсорбции ионов добавленного электролита, так и благодаря уменьшению теплового отталкивания противоионов в связи с увеличением ионной силы раствора. Преобладание того или иного механизма в каждом отдельном случае и позволяет разделить коагуляцию на нейтрализационную и концентрационную. Области преимущественного их действия можно оценить с помощью теории ДЛФО.

Нейтрализационная коагуляция более заметна для систем с частицами, обладающими малыми электрическими потенциалами. При этом особенно сказывается специфическая адсорбция ионов добавляемого электролита, имеющих заряд, одноименный с зарядом противоионов. Эти ионы лучше адсорбируются и ближе подходят к поверхности. Находясь в диффузном слое, они резко снижают φ_δ -потенциал, а нейтрализация φ_0 -потенциала происходит уже в адсорбционном слое. При этом возможна *перезарядка* поверхности частиц, если заряд этих ионов превысит φ_0 . В си-

лу этого для нейтрализационной коагуляции характерна область агрегативной неустойчивости между минимальной и максимальной концентрацией электролита. Добавление электролита в количествах, превышающих некоторую максимальную величину, может перевести дисперсную систему во вторую область устойчивости, в которой частицы будут иметь заряд, противоположный первой области устойчивости (рис. 18). Специфичность адсорбции повышается с увеличением заряда иона, поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многозарядными ионами. Действие специфической адсорбции на устойчивость и коагуляцию можно представить как образование на поверхности менее растворимого или менее диссоциированного соединения. В обоих случаях уменьшается взаимодействие со средой, и, как следствие, растет поверхностное натяжение, что приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Концентрационная коагуляция обусловлена сжатием ДЭС в результате увеличения ионной силы раствора. Она наблюдается при добавлении индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции на поверхности частиц. Однако и в этом случае увеличивается количество противоионов в адсорбционном слое, но эффект падения потенциала не является решающим. Преобладающее влияние ионной силы раствора характерно для систем с высокозаряженными частицами. Коагулирующее действие электролитов сильно зависит от заряда противоионов, и тем сильнее, чем больше потенциал поверхности частиц. Этот вывод полностью совпадает с многочисленными экспериментальными данными. Несколько меньшая экспериментальная зависимость от заряда иона, чем z^6 , объясняется, по-видимому, увеличением роли *специфической* адсорбции с ростом заряда ионов.

Таким образом, даже упрощенные варианты теории ДЛФО позволяют приближенно, но качественно правильно, описать основные экспериментальные закономерности коагуляции электролитами. Приближенность теоретических соотношений заключается еще в том, что они не учитывают природы противоионов с одинаковым зарядом. Например, пороги коагуляции уменьшаются в рядах противоионов-катионов $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ и противоионов-анионов $\text{J} < \text{NO}_3^- < \text{Br} < \text{Cl}$.

6.5. Особые случаи коагуляции электролитами

К особым случаям или явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся чередование зон устойчивости, антагонизм и синергизм электролитов, коллоидная защита и др.

Чередование зон устойчивости и неустойчивости золей обусловлено специфической адсорбцией добавляемого электролита, приводящей при увеличении его концентрации к перезарядке частиц золя (рис. 18).

При коагуляции золя *смесью* двух электролитов возможны три случая:

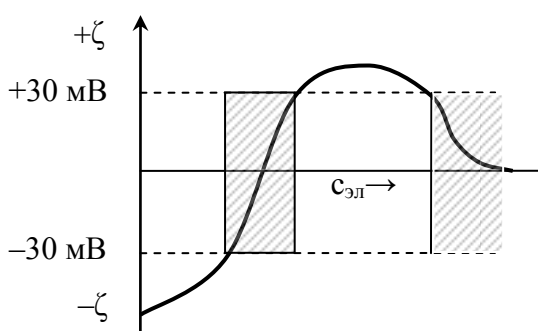


Рис. 18. Чередование зон устойчивости при добавлении в золь с отрицательно заряженными частицами многозарядных катионов (зоны неустойчивости заштрихованы)

1) *аддитивность* электролитов.

Электролиты действуют как бы независимо друг от друга, а их концентрации суммируются: $\frac{c_1}{\beta_1} + \frac{c_2}{\beta_2} = 1$;

2) *антагонизм* электролитов.

Электролиты как бы противодействуют друг другу, и для коагуляции золя их требуется больше, чем в случае аддитивности: $\frac{c_1}{\beta_1} + \frac{c_2}{\beta_2} \geq 1$;

3) *синергизм* электролитов.

Электролиты как бы усиливают друг друга, и для коагуляции их требуется

меньше, чем в случае аддитивности: $\frac{c_1}{\beta_1} + \frac{c_2}{\beta_2} \leq 1$.

Очень сильное влияние на устойчивость и коагуляцию дисперсных систем оказывают электролиты, вступающие в химическое взаимодействие с противоионами мицелл или стабилизирующим электролитом.

Еще в ранних работах по изучению устойчивости лиозолей было обнаружено интересное явление – если к золю прибавить некоторое количество раствора высокомолекулярного вещества, то золь не коагулирует в присутствии электролитов. Такие вещества получили название защитных. Первое сообщение о защитном действии раствора желатина на устойчивость окраски золя золота сделал М. Фарадей в 1757 г. Позже У. Геллер ввел термин «стерическая стабилизация». Стабилизацию лиофобных дисперсных систем с помощью лиофильных систем (в первую очередь, ВМС) до сих пор называют *защитным действием*. Зигмонди предложил количественно оценивать защитное действие стабилизатора в «золотых числах». «*Золотым числом*» называется максимальное количество стабилизатора в миллиграммах, которое предотвращает коагуляцию 10 мл золя золота (изменение окраски от красной до синей) при добавлении 1 мл 10%-го раствора хлорида натрия. Таким образом, чем больше «золотое число», тем меньше защитное действие стабилизатора. Например, желатина имеет очень малое «золотое число» (0,01), что говорит о ее сильном защитном действии; несколько больше «золотое число» у гуммиарабика (0,5), еще больше у картофельного крахмала (20). Иногда за стандарт вместо золя золота выбирают золи серебра («*серебряное число*»), конго рубинового («*рубиновое число*») и др.

Иногда введение в коллоидную систему очень малых количеств ВМС приводит не к защите, а наоборот, к *сенсibilизации*, т.е. к пониже-

нию порога коагуляции исходного золя. Считается, что одна макромолекула способна адсорбироваться одновременно на нескольких частицах золя, приводя к их агрегации. При изучении защитного действия полимерных веществ было также обнаружено явление снижения устойчивости золь при введении в них недостаточного количества высокомолекулярного вещества. Это явление, получившее тогда название «сенсбилизация», а в настоящее время называемое «флокуляцией», пытались объяснить с различных позиций. Последующие многочисленные исследования позволили связать как стабилизирующее, так и астабилизирующее действие полимерных веществ с адсорбцией их макромолекул и созданием адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности частиц дисперсной фазы. В последующих работах было установлено, что при введении в макромолекулы гидрофобных фрагментов, не способных взаимодействовать с растворителем (водой), но обладающих сродством к поверхности частиц, стабилизирующее действие макромолекул повышается. Такие участки макромолекул, способствующие закреплению стабилизатора на поверхности частиц, получили название «якорных». Наилучшие результаты по стабилизации получаются при *химическом* закреплении стабилизирующих молекул на поверхности частиц.

Глава 7. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

7.1. Способы описания механических свойств. Основы реологии

Любая конденсированная система (физическое тело с твердой или жидкой дисперсионной средой) обладает механическими свойствами: упругостью, пластичностью, прочностью, способностью к течению. Механические свойства системы зависят от ее внутренней структуры и поэтому называются *структурно-механическими* или *реологическими*. *Реология* – это раздел механики, изучающий деформацию и течение любой материальной системы.

Под *структурой* тела обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц и др.

В коллоидной химии понятия структуры и структурообразования принято связывать с коагуляцией. В процессе коагуляции происходит образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы, что резко увеличивает прочность системы. Изучению внутренней структуры и строения материалов посвящен самостоятельный раздел коллоидной химии, названный физико-химической механикой.

Физико-химическая механика дисперсных систем изучает их реологические свойства в связи с внутренним строением и решает вопросы

управления ими с целью получения новых материалов. Значение этого раздела коллоидной химии очень велико и с практической и теоретической точки зрения. Такие системы, как цементные растворы, растворы полимеров, глинистые суспензии, краски, пасты обладают определенной структурой и потому характеризуются особыми структурно-механическими свойствами.

В реологии вещества подразделяются на жидкие и твёрдые тела. Это связано с их реакцией на внешнюю силу, т.е. способностью деформироваться под действием внешних сил. *Деформация* – это относительное смещение точек системы, при котором сохраняется ее сплошность. Деформации бывают упругими (обратимыми) и остаточными (необратимыми).

Для жидкостей свойственна *текучесть* или способность к вязкому течению. При вязком течении деформация наступает при ничтожном усилии; она необратима (не исчезает при снятии нагрузки) и зависит от длительности воздействия. Тела, способные к деформации при ничтожно малой нагрузке, называются *вязкими*.

Для твердых тел свойственны *обратимые деформации*, полностью исчезающие при снятии внешнего напряжения (напряжение P – это отношение силы к площади, к которой она приложена). Различают два основных вида деформации: *растяжение (сжатие)* – результат напряжения, направленного нормально (перпендикулярно) к поверхности, и *сдвиг* – угловая деформация без изменения размеров и объема тела – результат напряжения, направленного тангенциально (касательно) к поверхности (рис. 19). Как следует из рис. 19 деформация γ растяжения (сжатия) под действием напряжения P выражается:

$$\gamma = \Delta\ell/\ell_0 = (\ell - \ell_0)/\ell_0, \quad (82)$$

соответственно, деформация γ сдвига:

$$\gamma = y/x. \quad (83)$$

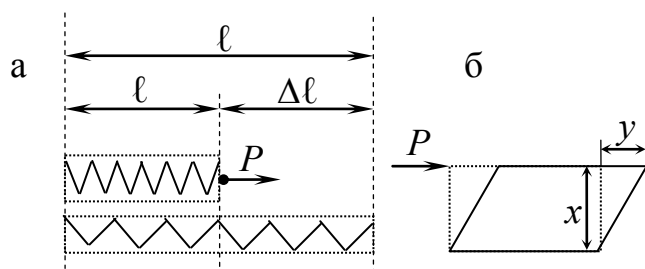


Рис. 19. Схема деформаций при растяжении (а) и сдвиге (б)

В реологии механические свойства материалов представляют в виде реологических моделей, в основе которых лежат *три основных идеальных закона*, связывающих напряжение с деформацией. Им соответствуют три элементарные модели идеализированных материалов, отвечающих основным

реологическим характеристикам (упругость, пластичность, вязкость): 1) идеально упругое тело Гука; 2) идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона; 3) идеально вязкое тело Ньютона (ньютоновская жидкость).

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины (рис. 20). В соответствии с законом Гука деформация γ в упругом теле прямо пропорциональна напряжению P :

$$P = E \cdot \gamma . \quad (84)$$

Коэффициент пропорциональности E (или модуль Юнга) является характеристикой материала (его структуры), количественно отражающей его

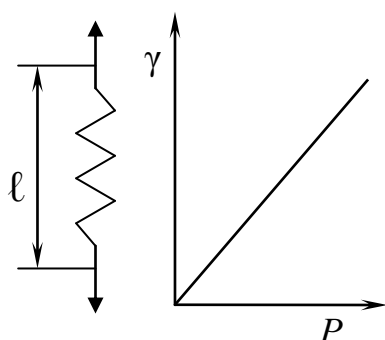


Рис. 20. Модель идеально упругого тела Гука

упругие свойства (жесткость). Из уравнения (84) следует, что единицами измерения модуля Юнга являются *паскаль* – Па (СИ) и *дин/см²* (СГС), те же, что и для напряжения, поскольку деформация безразмерна. Модуль Юнга определяют (рис. 20) по тангенсу угла наклона прямой к оси γ . После снятия нагрузки идеально упругое тело Гука мгновенно переходит в первоначальное состояние (форму). Скорости деформации в упругих телах соответствуют скорости звука в них.

Идеально вязкая жидкость Ньютона обозначается в виде перфорированного поршня, помещенного в жидкость (рис. 21). Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона (1729 г.): напряжение сдвига P при ламинарном течении жидкости с вязкостью η прямо пропорционально градиенту скорости du/dx :

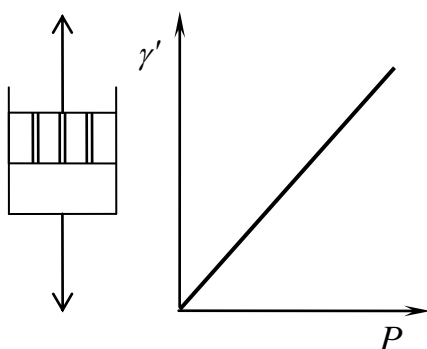


Рис. 21. Модель идеально вязкой жидкости Ньютона

$$P = \eta \frac{du}{dx} . \quad (85)$$

Закон вязкого течения Ньютона можно сформулировать и так: напряжение пропорционально скорости деформации γ' :

$$P = \eta \cdot \gamma' . \quad (86)$$

Реологические свойства идеальных жидкостей характеризуются коэффициентом пропорциональности – *вязкостью*. Ее определение следует из уравнений (85) и (86). В соответствии с ними тангенс угла наклона линейной зависимости к оси γ' определяет *вязкость* жидкости, а к оси P – величину, обратную вязкости – *текучесть*. Если вязкость характеризует сопротивление жидкости движению, то текучесть – ее подвижность. Размер-

ность вязкости в международной системе выражается в паскаль-секундах (Па·с). В системе СГС за единицу вязкости принят пуаз (П): $1\text{Па}\cdot\text{с} = 10\text{ П}$. Например, вязкость воды при $20,5^\circ\text{C}$ равна $0,01\text{ П}$, то есть 1 сантипуазу (сП). Размерность текучести обратна размерности вязкости.

Величина деформации жидкости зависит от времени. Так как

$$\gamma' = \frac{P}{\eta} \quad \text{или} \quad \frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{P}{\eta}, \quad \text{то} \quad \gamma = \frac{P}{\eta} \cdot \tau, \quad (87)$$

т.е. деформация при постоянном напряжении P пропорциональна времени действия этого напряжения. Идеальные жидкости способны течь (деформироваться) под действием самых малых внешних нагрузок до тех пор, пока действует напряжение сдвига.

Моделью идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона является лежащее на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от нормальной (перпендикулярной поверхности) силы (рис. 22). В основе этой модели лежит закон внешнего трения (закон *сухого трения*), в соответствии с которым деформация отсутствует, если величина напряжения сдвига P меньше некоторой величины P_T , называемой *пределом текучести*:

$$\text{при } P < P_T \quad \gamma = 0, \quad \text{и} \quad \gamma' = 0. \quad (88)$$

Если напряжение P достигнет предела текучести, то начнется деформация, которая для идеально пластического тела не имеет предела. Течение происходит с любой скоростью

$$\text{при } P = P_T, \quad \gamma > 0, \quad \text{и} \quad \gamma' > 0. \quad (89).$$

Эта зависимость показана на рис. 22. Из нее следует, что к элементу сухого трения не может быть приложено напряжение, превышающее P_T . Величина P_T отражает прочность структуры тела. Структура идеально пластического тела при $P = P_T$ разрушается.

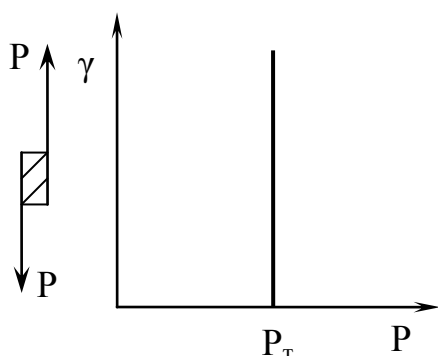


Рис. 22. Модель идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона

Сравнение идеальных элементов показывает, что в случае упругого тела Гука, энергия, затраченная на деформацию, возвращается при разгрузке, а при деформации вязкого и пластического тел энергия превращается в теплоту. В соответствии с этим тело Гука принадлежит к консервативным системам, а другие два – к диссипативным (теряющим энергию). Реологические свойства реальных тел моделируют сочетанием идеальных моделей в различных комбинациях.

Согласно закону Гука деформация

тела, отнесенная к его длине или площади сечения пропорциональна напряжению: $\gamma = P/E$ и $\Theta = P/G$. Коэффициенты пропорциональности относительной деформации растяжения (сжатия) E и сдвига Θ приложенному напряжению P называют, соответственно, *модулем упругости E (модуль Юнга)* и *модулем сдвига G* .

В природе нет идеально упругих тел. У каждого тела существует предельное напряжение $P_{кр}$, превышение которого приводит к отклонению от линейной зависимости. Если тело хрупкое (рис. 23, кривая 1), то при достижении $P'_{кр}$ происходит внутреннее разрушение структуры (разрушение внутренних связей). В других случаях при напряжениях выше $P_{кр}$ (рис. 23, кривая 2, область II) внутренние силы сцепления под влиянием внешнего напряжения ослабевают, и деформация становится необратимой. После снятия внешнего напряжения в таких телах остается постоянная остаточная деформация. Тела, проявляющие остаточную деформацию, называются *пластичными*. Для пластичных тел при напряжениях, превышающих предел прочности или предел текучести P_T , характерна способность к течению (рис. 23, кривая 2, область III).

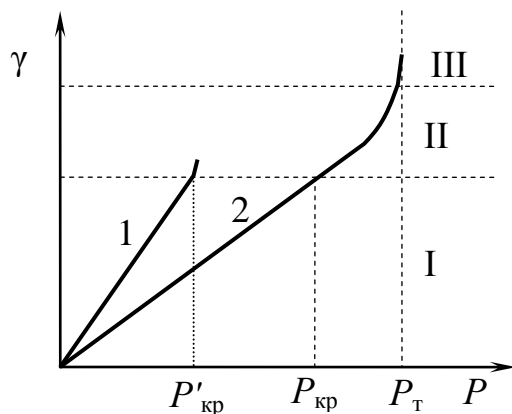


Рис. 23. Зависимость деформации γ и приложенного напряжения P для хрупкого (1) и пластичного (2) тел.

Области деформаций: I – упругие обратимые; II – остаточные; III – течение

Для пластичных тел при напряжениях, превышающих предел прочности или предел текучести P_T , характерна способность к течению (рис. 23, кривая 2, область III).

Давно известно, что принципиальной разницы в реологических свойствах реальных жидкостей и твердых тел нет. Объясняется это тем, что все они представляют собой конденсированное состояние вещества, характеризующееся высокой плотностью упаковки атомов и молекул и малой сжимаемостью. Жидкости и твердые тела имеют практически

одинаковую природу сил сцепления, зависящих только от расстояния между частицами. Еще Максвеллом (более 100 лет тому назад) было выдвинуто представление о механических свойствах тел в виде непрерывного ряда переходов между идеальной жидкостью и твердым телом.

Различие между жидкостями и твердыми телами носит кинетический (релаксационный) характер. Явление релаксации, как и процессы диффузии, связаны с тепловым движением молекул и других частиц тела. Поэтому напряжение, которое создается в теле благодаря его деформации, может уменьшаться, «рассасываться» в результате ослабления внутренних сил. Такой процесс называется *релаксацией*, и способность тела к релаксации является структурно-механической характеристикой. Мерой ее является

период релаксации τ – время, в течение которого начальное напряжение уменьшается в e раз. Из этого следует, что поведение тела определяется временем действия напряжения по сравнению со временем релаксации. Одно и то же тело может быть упругим (эластичным) и пластичным в зависимости от температуры, давления, величины и времени действия приложенного напряжения. Если, например, время релаксации значительно больше выбранного времени наблюдения, то тело называют *твердым*. Если же время релаксации мало по сравнению с обычным временем наблюдения, то тело ведет себя как *жидкость* – напряжения спадают благодаря ее течению. Период релаксации жидкостей очень мал (для воды $3 \cdot 10^{-6}$ сек.) и возрастает с увеличением вязкости. Для твердых тел период релаксации велик. Если, например, время воздействия на типичную жидкость меньше ее периода релаксации, то течение произойти не успевает, и она ведет себя как упругое тело. Струя воды ($\eta=0,01$ пуаз, $E=10^{22}$, $\lambda=10^{-13}$ сек.) раскалывается пулей как хрупкое тело. Известно, что лед при быстрых воздействиях ведет себя как хрупкое тело (τ для кристаллов льда 13000 сек.), а при длительных – способен течь. Так движение ледников подчиняется закономерностям, характерным для вязких жидкостей.

Снятие нагрузки приводит к возвращению тела в первоначальное состояние. В отличие от упругости, характеризующейся мгновенными деформациями (равновесное состояние достигается со скоростью, близкой к скорости звука в данном теле), эластичность или упругое последствие, проявляются во времени. Чем больше время релаксации деформации, тем выше эластичность тела. Как правило, гуксовские деформации твердых тел не превышают 0,1%, эластичные деформации могут достигать нескольких сотен процентов. Такими свойствами обладают, например, полимеры. Эластичные деформации имеют энтропийный характер. Растяжение полимеров приводит к статистически наименее вероятному распределению конформаций макромолекул, то есть к уменьшению энтропии. После снятия напряжения образец полимера будет самопроизвольно сокращаться, возвращаясь к наиболее вероятному распределению конформаций – энтропия возрастает.

Реологические свойства дисперсных систем в значительной степени зависят от агрегатного состояния и свойств дисперсионной среды. Однако наличие дисперсной фазы может существенно изменять эти свойства под влиянием сил сцепления между частицами дисперсной фазы и их взаимодействия с дисперсионной средой. По интенсивности указанных взаимодействий дисперсные системы подразделяются на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные* системы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде. Такие бесструктурные системы проявляют способность к вязкому

течению и качественно ведут себя как чистая дисперсионная среда (жидкость или газ). К ним относятся разбавленные эмульсии и суспензии, коллоидные растворы (золи).

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы образуют непрерывные пространственные сетки (структуры); они теряют способность к поступательному движению, сохраняя лишь колебательные движения. К ним относятся гели, студни, концентрированные суспензии (пасты) и эмульсии, а также пены и порошки. Такие системы проявляют некоторые свойства твердых тел – способны сохранять форму при небольших нагрузках, обладают прочностью, часто упруги. Однако вследствие малой прочности связей между отдельными элементами сетки, такие системы легко разрушаются – обратимо (приобретая способность течь) и необратимо (проявляя хрупкость). Существует также ряд переходных систем, получивших название «структурированные жидкости». В структурированных жидкостях частицы дисперсной фазы склонны к сильному взаимодействию, но концентрация их недостаточна для создания единой пространственной сетки. Эти системы способны течь, имеют малый модуль упругости, но их течение не подчиняется законам течения идеальных жидкостей, а период релаксации велик и приближается к значениям, характерным для твердых тел.

7.2. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем

Основным видом деформации, характеризующим жидкое состояние, является *течение*. При малых напряжениях и малых скоростях потока жидкость движется параллельными несмешивающимися слоями. Такое движение называется *ламинарным*. Между слоями возникает сила трения, направленная противоположно движению и зависящая от сил сцепления (межмолекулярного взаимодействия) молекул жидкости. Течение идеально вязких тел (жидкостей) описывается законом Ньютона.

Ламинарное течение жидкости описывается законом Пуазейля: скорость истечения жидкости V/τ через капилляр пропорциональна приложенному давлению и обратно пропорциональна вязкости η :

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (90)$$

где ΔP – перепад давления; V – объем вытекающей жидкости; τ – время течения; r и l – радиус и длина капилляра.

Вязкость большинства низкомолекулярных жидкостей и их смесей, а также вязкость очень разбавленных дисперсных систем – истинных растворов, зелей и суспензий – подчиняется законам Ньютона и Пуазейля. Это значит, что коэффициент вязкости η не зависит от скорости течения. Такие жидкости принято называть *ньютоновскими*.

Вязкость дисперсных систем η выше вязкости растворителя η_0 и зависит от концентрации дисперсной фазы. Для бесструктурных жидкостей, подчиняющихся законам Ньютона и Пуазейля, η зависит от вязкости растворителя и концентрации. Основы теории вязкости разбавленных лиозолов (суспензий) были заложены Эйнштейном. В соответствии с ней величина η выражается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi), \quad (91)$$

где ϕ – объемная доля дисперсной фазы; k – константа, учитывающая форму частиц и равная 2,5 для сферических частиц.

Из теории Эйнштейна следует, что разбавленные и устойчивые свободнодисперсные системы являются ньютоновскими жидкостями, а их вязкость прямо пропорциональна (линейна) объемной концентрации дисперсной фазы и не зависит от величины ее дисперсности. Отклонение формы частиц от сферической приводит к росту коэффициента k . Объясняется это тем, что объем вращения частиц несферической формы больше объема самой частицы, поэтому больше и сопротивление ее движению. Все это приводит к отклонениям от уравнения Эйнштейна. Значительные отклонения от сферичности частиц могут превратить систему в *неньютоновскую* жидкость, вязкость которой будет зависеть от напряжения сдвига (или от скорости течения). Например, частицы в виде вытянутых палочек (анизодиаметрические) ориентируются в потоке, и поэтому вязкость системы уменьшается с увеличением скорости течения.

Уравнение Эйнштейна (91) получено в предположении отсутствия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Поэтому оно справедливо только для малых концентраций. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к росту взаимодействия частиц между собой и необходимости его учета. Вязкость структурированных жидкостей обычно высока и быстро возрастает даже при небольшом увеличении концентрации. Коэффициент вязкости структурированных свободнодисперсных систем не является постоянной величиной и зависит от приложенного напряжения. Зависимость η от P имеет характерный вид, представленный на рис. 24. Видно, что при малых напряжениях эффективная вязкость имеет наибольшее значение $\eta_{\text{макс}}$, величина которой с увеличением напряжения при тчении снижается до некоторой минимальной величины $\eta_{\text{мин}}$. В работах П.А. Ребиндера и его школы было показано, что наибольшая вязкость соответствует практически неразрушенной структуре или хаотическому расположению асимметричных частиц, а наименьшая вязкость соответствует полностью разрушенной структуре или полностью ориентированным в направлении потока анизодиаметрическим частицам. Структурированные жидкости не подчиняются также и закону Пуазейля (рис. 25).

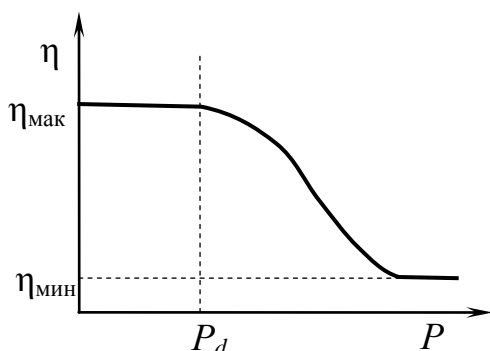


Рис. 24. Зависимость вязкости η структурированной жидкости от напряжения сдвига P :
 P_d – предельное напряжение сдвига

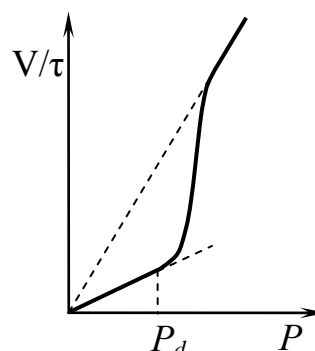


Рис. 25. Зависимость скорости течения V/τ структурированной жидкости от напряжения сдвига P :
 P_d – предельное напряжение сдвига

Количественной характеристикой структуры является величина P_d , называемая *предельным напряжением сдвига*. При достижении данного напряжения начинается разрушение структуры.

7.3. Классификация реальных дисперсных систем по структурно-механическим свойствам

Исключительно широкий спектр структурно-механических свойств представляет многообразие природных и синтетических тел, большинство из которых является дисперсными системами. Благодаря смешению фаз с разными природой и агрегатным состоянием, размером частиц и взаимодействиями между ними, процессам, протекающим в дисперсных системах и т.д., структурно-механические свойства тел представляются непрерывным и бесконечным рядом не только промежуточных, аддитивно складываемых свойств, но и качественно новых, не присущих отдельным компонентам. Умение управлять процессами, протекающими в дисперсных системах, открывает неограниченные возможности для получения материалов с заданными свойствами. Этими вопросами занимается физико-химическая механика, развившаяся из учения о структурообразовании в теоретические основы синтеза материалов – самостоятельный раздел коллоидной химии, названный.

Анализ огромного количества структур позволил П.А. Ребиндеру разделить все их многообразие на два основных класса, отличающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы.

В соответствии с коагуляцией, в так называемых первичном и вторичном минимумах потенциальной кривой взаимодействия частиц, он предложил различать конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные структуры.

Конденсационно-кристаллизационное структурообразование, отвечающее коагуляции в *первичной* потенциальной яме, происходит путем непосредственного химического взаимодействия между частицами, их срастания и образования жесткой объемной структуры. Если частицы аморфны, то структуры принято называть конденсационными. Если кристаллические, то структуры кристаллизационные. Поскольку происходит непосредственное срастание частиц, механические свойства таких структур соответствуют свойствам самих частиц. Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем – систем с твердой дисперсионной средой. Они придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Под *коагуляционными* структурами (хотя и конденсационно-кристаллизационные структуры тоже образуются в результате коагуляции) понимают структуры, соответствующие коагуляции во *вторичном* минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. Взаимодействие частиц, происходящее через прослойки дисперсионной среды, является, как правило, Ван-дер-Ваальсовым и поэтому пространственный каркас не отличается высокой прочностью. Механические свойства таких структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структуру, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Коагуляционные структуры имеют обычно жидкую дисперсионную среду. Для них характерна способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Это явление получило название тиксотропии. Такие структуры часто называют также коагуляционно-тиксотропными.

Самопроизвольное восстановление коагуляционной структуры говорит о том, что при относительном минимуме свободной энергии она обладает наибольшей механической прочностью. Такое соответствие отсутствует у конденсационно-кристаллизационных структур. Последние образуются в условиях высоких перенасыщений и поэтому термодинамически неустойчивы. Их высокая прочность падает одновременно с падением перенасыщения и внутренних напряжений. *В практической деятельности используются реальные тела с огромным разнообразием структур.* Однако чаще всего материалы и изделия из них представляют собой в конечном виде твердые тела, имеющие конденсационно-кристаллизационные структуры (металлы, сплавы, керамика, бетон и др.), тогда как сырье и промежуточные продукты обычно выступают в виде жидкообразных или твердообразных с коагуляционной структурой. Последние очень удобны в технологии материалов для регулирования составов, однородности, в технологии изделий – для их формирования и т.д. В процессе изготовления материалов, изделий, как правило, осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным.

Разнообразие реальных структур в то же время не позволяет все их четко разделить на два указанных вида. Безусловно, существует множество промежуточных состояний. И все же упомянутая классификация структур дисперсных систем исключительно помогает связать механические свойства тел с их строением.

Одновременно существуют классификации, основанные на реологических свойствах тел, в соответствии с которыми все реальные тела принято делить на *жидкообразные* (предел текучести равен нулю $P_T=0$) и *твердообразные* ($P_T>0$). В свою очередь, жидкообразные тела классифицируют на ньютоновские и неньютоновские жидкости.

Ньютоновскими жидкостями называют системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной в законе Ньютона.

Неньютоновские жидкости не следуют закону Ньютона. Их вязкость зависит от напряжения сдвига. Они подразделяются на стационарные, реологические характеристики которых не зависят от времени, и нестационарные, у которых эти характеристики зависят от времени. Среди неньютоновских стационарных жидкостей различают псевдопластические и дилатантные.

Типичные реологические зависимости для этих жидкообразных систем представлены на рис. 26. Экспериментальные исследования показали, что зависимость между напряжением сдвига и скоростью деформации в логарифмических координатах для стационарных жидкообразных систем часто оказывается линейной и отличается только тангенсом угла наклона.

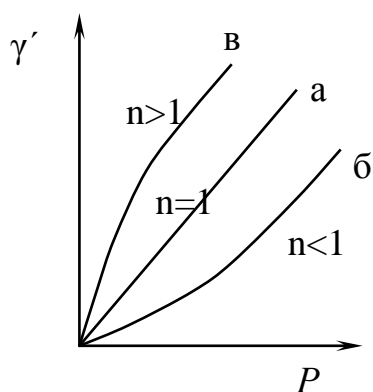


Рис. 26. Типичные кривые течения жидкообразных тел:
a — ньютоновская жидкость;
б — псевдопластическая жидкость;
в — дилатантная жидкость

Это послужило основанием для выражения общей зависимости с помощью степенной функции:

$$P = K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (92)$$

где K и n — постоянные, характеризующие жидкообразную систему.

Двухпараметрическое уравнение (92) известно под названием математической модели Оствальда-Вейля. Ньютоновская вязкость неньютоновской стационарной жидкости может быть представлена в виде:

$$\eta = \frac{P}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (93)$$

Если $n=1$, жидкость является ньютоновской и константа K совпадает с величиной ньютоновской вязкости (рис. 26, кривая a). Таким образом, отклонение n от единицы характеризует степень отклонения свойств жидкости от ньютоновских. У дилатантных жидкостей $n>1$ и ньютоновская

вязкость растет с увеличением скорости сдвига (рис. 26, кривая *в*). Для псевдопластических жидкостей ($n < 1$) характерно падение ньютоновской вязкости с ростом скорости сдвига (рис. 26, кривая *б*). Разбавленные дисперсные системы с *равноосными* частицами обычно представляют собой ньютоновские жидкости. К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии, содержащие *асимметричные* частицы, и растворы полимеров, подобные производным целлюлозы. С возрастанием напряжения сдвига частички суспензии постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Хаотическое движение частиц меняется неупорядоченно, что ведет к уменьшению вязкости. Дилатантные жидкости в химической технологии встречаются редко. Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При малых нагрузках дисперсионная среда играет роль смазки, уменьшая силу трения и, соответственно, вязкость. С возрастанием нагрузки твердые частицы начинают соприкасаться непосредственно, вызывая тем самым увеличение силы трения – вязкость растет.

Твердообразные дисперсные системы подразделяют на бингамовские и небингамовские. Они объединяются общим уравнением:

$$P - P_T = \eta^* \gamma'^n, \quad (94)$$

при $n=1$ имеем бингамовское тело, $n > 1$ – пластическое дилатантное тело и $n < 1$ – псевдопластическое твердообразное тело (рис. 27).

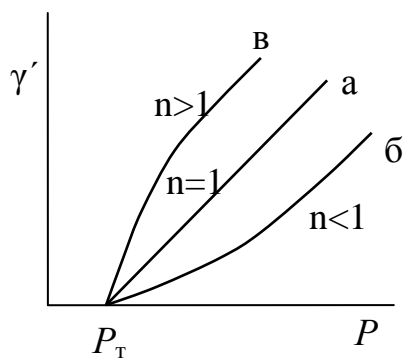


Рис.27. Типичные кривые течения твердообразных тел:
 а – бингамовское тело;
 б – псевдопластическое твердообразное тело;
 в – пластическое дилатантное тело

Необходимо отметить, что твердообразные и жидкообразные тела отличаются не только наличием или отсутствием предела текучести, но и определенным поведением при развитии деформации. Если для структурированных жидкостей с ростом нагрузки характерен переход к ньютоновскому течению, отвечающему предельно разрушенной структуре, то в случае твердообразных тел увеличение нагрузки приводит к разрыву сплошности тела его разрушению.

Однако имеется множество систем, обладающих промежуточными свойствами. По реологическим свойствам к бингамовским твердообразным системам очень близки пульпы, шламы, буровые растворы, масляные краски, зубные пасты, сточные грязи и т.д. Они отличаются небольшим пределом текучести, а при развитии деформации ведут себя как структурированные жидкости. Такие системы часто относят к неньютоновским жидкостям.

Для типичных твердообразных тел характерна значительная величина предела текучести. Хрупкое тело разрушается при нагрузке, меньшей *предела текучести (предела упругости)*. В большинстве реальных твердых тел пластические деформации наблюдаются при всех нагрузках, но часто ими можно пренебречь в зоне малых напряжений. В соответствии с этим предел текучести в той или иной степени является условным. В то же время, если даже хрупкое тело подвергнуть всестороннему сжатию при высоких давлениях и предотвратить возможность его разрушения, то оно при достаточно высоких напряжениях может проявить пластичность – необратимо деформироваться без потерь сплошности.

Таким образом, в общем плане деление твердых тел на упругие, пластичные и хрупкие также *до известной степени условно*, так как характер деформации зависит от условий, типа деформации, времени действия нагрузки и других факторов. Примером *хрупких* твердообразных тел являются неорганические материалы типа бетонов, керамики на основе различных оксидов и др. Металлы и сплавы обладают *пластическими* свойствами. Последние еще более характерны для органических пластиков.

У нестационарных систем, отличающихся зависимостью от времени реологических характеристик, наблюдаются явления тиксотропии и реопексии.

Тиксотропия – специфическое свойство коагуляционных структур восстанавливаться во времени после их механического разрушения. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной фазы, а ее восстановление – в возобновлении этих контактов, благодаря броуновскому движению частиц. Восстановление структуры обычно контролируется по приросту вязкости, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение

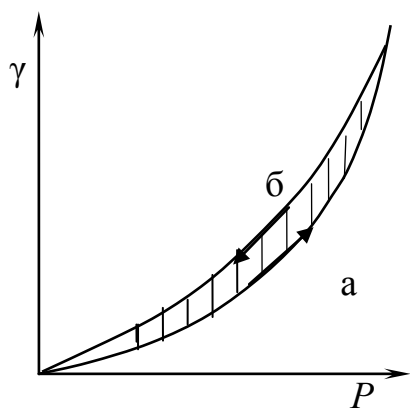


Рис. 28. Обнаружение тиксотропии по кривым течения:
а – равновесная кривая;
б – неравновесная кривая

вязкости системы во времени при наложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Явление тиксотропии соответствует поведению псевдопластических тел; у них вязкость уменьшается с ростом напряжения сдвига. Чем медленнее восстанавливается структура (вязкость) после снятия нагрузки, или чем медленнее она разрушается (уменьшается вязкость) при данном напряжении сдвига, тем сильнее выражено явление тиксотропии. На рис. 28 нижняя кривая отражает равновесие; получают ее при увеличении напряжения

сдвига. Верхнюю кривую получают при снижении нагрузки, когда еще не

успело установиться равновесие между прочностью структуры и напряжением сдвига. Расстояние между двумя кривыми по оси напряжений, или площадь петли характеризуют степень тиксотропности. Если обратимое восстановление структуры происходит очень быстро, то тело можно отнести к стационарным псевдопластичным, или иногда говорят, что оно обладает мгновенной тиксотропией. Ярко выраженной тиксотропией обладает суспензия бентонитовой глины с концентрацией более 10% дисперсной фазы. В спокойном состоянии эта суспензия представляет собой пластическое твердообразное тело, которое не течет, если не приложить к нему нагрузку. После же встряхивания суспензия настолько разжижается, что может легко вытекать из сосуда. Через определенное время спокойного стояния суспензия вновь превращается в структурированную систему. Явление тиксотропии проявляется в природе в виде пльвунов, оползней. Его необходимо учитывать при перекачке суспензий, которые могут затвердевать в случае остановки насосов. Тиксотропия позволяет проводить вибрационную обработку материалов, при которой происходит разрушение структуры, что облегчает процессы перемешивания, плотную укладку, снятие внутренних напряжений и т.д.

Противоположностью тиксотропии является реопексия. Реопектические тела характеризуются возрастанием прочности структуры (вязкости) со временем действия напряжения сдвига. Например, после тиксотропного разжижения гидрозоля восстановление структуры может происходить значительно быстрее, если медленно перемешивать систему. Это явление обычно наблюдается в гидрозолях с частицами палочкообразной формы и поэтому существует мнение, что небольшое увеличение течения способствует параллельной ориентации частиц и, соответственно, ускорению образования структуры.

Глава 8. АССОЦИАТИВНЫЕ (МИЦЕЛЛЯРНЫЕ) КОЛЛОИДЫ. РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

Среди множества дисперсных систем, чрезвычайно разнообразных по составу и свойствам, выделяют также три типа систем в зависимости от внутреннего строения частиц дисперсной фазы: суспензоиды, ассоциативные (мицеллярные) коллоиды и молекулярные коллоиды. Напомним, что суспензоиды являются лиофобными, термодинамически неустойчивы и требуют применения стабилизаторов, тогда как мицеллярные и молекулярные коллоиды лиофильны, термодинамически равновесны и способны возникать самопроизвольно. К мицеллярным коллоидам относятся растворы различных поверхностно-активных веществ ПАВ. Первоначально типичными коллоидами считались только лиофобные, тогда как растворы ПАВ называли полуколлоидами. В настоящее время все они в связи с раз-

витаем представлений о строении и свойствах дисперсных систем считаются равноправными объектами коллоидной химии и связывают в единое целое все дисперсные системы, отражая непрерывность перехода от истинных растворов к гетерогенным дисперсным системам.

В первой части курса «Поверхностные явления» [1] отмечалось, что при изучении поверхностного натяжения растворов было установлено явление поверхностной активности некоторых веществ. Это явление связано с их способностью *снижать* поверхностное натяжение раствора. Мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации $-d\sigma/dc$, она также называется *поверхностной активностью* и обозначается буквой G . Единица измерения поверхностной активности названа в честь Дж. Гиббса:

$$1G \text{ (гиббс)} = 1 \frac{\text{эрг/см}^2}{\text{моль/л}} = 10^{-6} \text{ Дж}\cdot\text{м/моль}.$$

Установлено, что разные вещества в зависимости от их природы могут менять поверхностное натяжение раствора по-разному. В связи с этим различают поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные (ПИАВ) вещества. Существуют также поверхностно-инертные вещества (ПИВ), не влияющие на поверхностное натяжение растворителя. Влияние различных веществ и их концентрации на изменение поверхностного натяжения растворов приводится на рис. 29. Напомним их общую характеристику.

Поверхностно-инактивные вещества. Вещества, добавление которых приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора, называются *поверхностно-инактивными* по отношению к данному растворителю (ПИАВ).

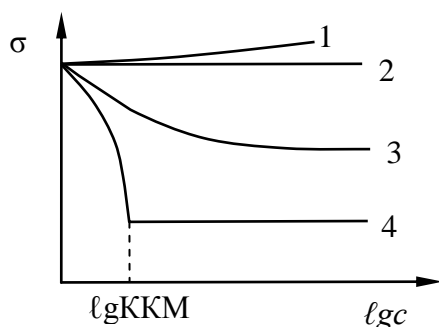


Рис. 29. Изотерма поверхностного натяжения σ растворов различных веществ в зависимости от концентрации c : 1 – ПИАВ; 2 – раствор вещества, не влияющего на σ ; 3 – истинно растворимый ПАВ; 4 – коллоидный ПАВ

Для них характерна кривая 30 (рис. 1). Видно, что поверхностное натяжение раствора медленно возрастает. Связано это с тем, что эти вещества не содержат гидрофобной части, распадаются в воде на хорошо гидратирующиеся ионы и благодаря собственному большому поверхностному натяжению и хорошей растворимости, стремятся уйти в объем раствора. В результате на поверхности остается лишь незначительная часть их ионов или ионизированных молекул, что и приводит к некоторому увеличению поверхностного натяжения раствора. Поверхностно-инактивными по отношению к воде являются все неорга-

нические электролиты – кислоты, щелочи, соли. Более гидратированные ионы вызывают большее повышение поверхностного натяжения: $Cl > Br > I$ и $Li > Na > K$. Двухзарядные катионы эффективнее однозарядных в эквивалентных растворах. Из органических веществ поверхностно-инактивными являются лишь немногие. К ним относятся ионизирующиеся вещества, у которых углеводородные цепи либо отсутствуют, либо очень короткие: типа муравьиной и аминокислоты.

Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, обладают поверхностным натяжением, близким к поверхностному натяжению растворителя, и равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом раствора. Примером таких веществ, малоактивных по отношению к воде, могут служить сахара. Эти вещества при изменении концентрации, естественно, приводят к горизонтальному ходу кривой 2.

Поверхностно-активные вещества. Вещества, способные при растворении понижать поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными* по отношению к данному растворителю.

Характерной отличительной особенностью ПАВ является наличие в составе их молекул и гидрофильной и олеофильной частей. Такие вещества обладают *дифильной* природой или *дифильны*. Дифильные молекулы принято изображать символом $\sim\sim\sim\sim\sim\sim\bigcirc$, где кружочек обозначает гидрофильную полярную или ионогенную группу («головку»), а $\sim\sim\sim\sim\sim\sim$ – гидрофобный или олеофильный углеводородный радикал («хвост»). Ориентируясь на границе раздела двух разных фаз по принципу подобия, они тем самым снижают интенсивность межфазового взаимодействия и, следовательно, поверхностное натяжение.

Вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами, весьма многочисленны и разнообразны. В зависимости от состава, строения и свойств, *классификацию* ПАВ проводят по следующим различным признакам.

1. По способности диссоциировать в водных растворах ПАВ делятся на *ионогенные* и *неионогенные*.

Ионогенные ПАВ бывают анионные, катионные и амфотерные (амфолиты).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. Это наиболее распространенные и широко используемые вещества. К ним относятся:

- а) карбоновые кислоты (например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$) и их соли (мыла);
- б) алкилсульфаты $ROSO_2OMe$;
- в) алкиларилсульфонаты $RArSO_2OMe$;
- г) фосфаты, тиосульфаты и др.

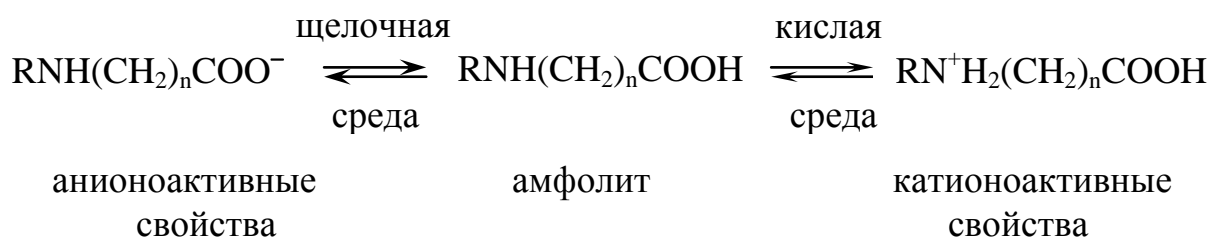
Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относятся:

а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

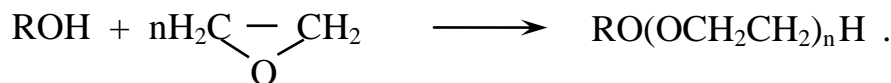
б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

Эти вещества являются наиболее токсичными и биологически стойкими, их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ и ингибиторов коррозии.

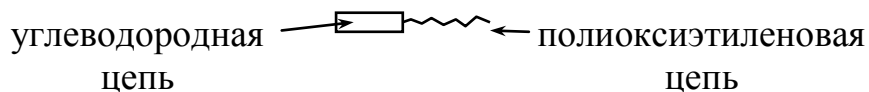
Амфолитные ПАВ содержат два типа различных функциональных групп, обладающих кислотным и основным характером. Преобладание тех или иных свойств зависит от pH среды:



Неионогенные ПАВ в растворах на ионы не диссоциируют. Их получают присоединением этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и др. по схеме:



Гидрофильные свойства неионогенных поверхностно-активных веществ НПАВ определяет полиоксиэтиленовая цепь, а гидрофобные – углеводородный радикал. В некоторых случаях для отличия молекул НПАВ от других поверхностно-активных веществ их схематическое изображение приводят следующим образом:



Как правило, неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи. Эти ПАВ используются в любых средах, в том числе и в растворах солей. К недостаткам НПАВ, содержащих ароматические радикалы, относится их медленное разложение и накопление в окружающей среде. Алкильные радикалы способны разлагаться достаточно полно и быстро.

Для различных ПАВ характерны два типа кривых 3 и 4 (рис. 29), что позволяет использовать еще один признак для их классификации (растворимость в воде и склонность к мицеллообразованию).

2. По растворимости в воде поверхностно-активные вещества подразделяют на: а) *истинно растворимые в воде*; б) *коллоидные (мицеллообразующие)*.

К первым относятся низшие спирты, карбоновые кислоты и их соли, амины, фенолы. На изотерме поверхностного натяжения для них характерны кривые типа 3 (рис. 29). Их особенностью является высокая (истинная) растворимость в воде вплоть до насыщенных растворов и отсутствие мицеллообразования. Такие низкомолекулярные ПАВ используют для улучшения смачивания, гидрофобизации твердой поверхности, для вспенивания, стабилизации и диспергирования различных систем.

Напомним, что углеводородные цепи неполярны, гидрофобны и выталкиваются полярными молекулами воды на поверхность. Поэтому органические вещества, не имеющие полярных групп, (например, парафины, нафтены) в воде практически нерастворимы. Полярные группы типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др. обладают высоким сродством к воде, хорошо гидратируются, и их наличие в молекуле обуславливает растворимость ПАВ. В общем случае поверхностная активность различных веществ зависит от их природы и концентрации, природы растворителя и температуры.

При малых концентрациях ПАВ поверхностное натяжение растворов σ уменьшается прямо пропорционально концентрации c (закон Генри):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = k \cdot c, \quad (95)$$

где $\Delta\sigma$ – уменьшение поверхностного натяжения; σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя; k – константа.

Линейное снижение поверхностного натяжения на начальном участке кривой (рис. 29, кривая 3) связано с тем, что небольшое количество ПАВ почти целиком располагается на поверхности раздела фаз, большая часть которой еще остается свободной от молекул ПАВ. По мере увеличения концентрации спад кривой замедляется. Это объясняется значительным заполнением поверхности молекулами ПАВ, когда новые порции затрудняют дальнейшую адсорбцию на границе раздела. На этом участке зависимость поверхностного натяжения раствора σ от концентрации c для водных растворов ПАВ имеет криволинейный вид и подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского (1908):

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = \sigma_0 B \cdot \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right), \quad (96)$$

где B – константа для всего данного гомологического ряда; A – *удельная капиллярная постоянная* является характеристикой данного поверхностно-активного вещества.

Наконец при больших концентрациях наблюдается практически горизонтальный участок, свидетельствующий о том, что на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой ПАВ, вследствие чего дальнейшая адсорбция становится невозможной. При дальнейшем увеличении концентрации молекулярно-дисперсное состояние ПАВ в растворе сохраняется вплоть до образования насыщенного раствора и разделения на две сплошные фазы.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от длины углеводородного радикала ПАВ известна как *правило Дюкло-Траубе*: с увеличением длины углеводородного радикала на каждую CH_2 группу поверхностная активность возрастает в среднем в 3,2 раза. Это правило соблюдается в основном для истинно растворимых ПАВ, поскольку поверхностная активность определяется при бесконечном разбавлении системы. При повышении температуры (выше 20°C) множитель 3,2 уменьшается, стремясь в пределе к единице. Это связывают с увеличением десорбции молекул ПАВ с поверхности раздела в объем и сглаживанием активности гомологов. Для органических сред правило Дюкло-Траубе обращается: поверхностная активность снижается с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ.

Мицеллообразующие ПАВ обладают более высокой молекулярной массой (более 8–10 атомов углерода в цепи) и определенным гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), т.е. соотношением между свойствами полярной группы и липофильными (липос – жир) свойствами углеводородного радикала. Чем сильнее выражено различие между гидрофильной и гидрофобной (липофильной) частями молекул ПАВ, тем выше *число ГЛБ*. Числа ГЛБ определяются эмпирически и используются для оценки качества и области применения ПАВ. Для получения устойчивых прямых эмульсий (масло в воде) используют ПАВ с числами ГЛБ от 10 до 16, обратных эмульсий (вода в масле) – от 3 до 5, при ГЛБ $7\div 8$ наблюдается переход от прямых эмульсий к обратным, для моющих средств числа ГЛБ составляют 13–15, для солубилизаторов – $15\div 16$.

Характерным отличием коллоидных ПАВ от истинно растворимых является более заметное снижение поверхностного натяжения σ с увеличением концентрации и наличие резкого излома (рис. 29, кривая 4) на изотерме в области чрезвычайно малых концентраций ($\approx 10^{-2}\div 10^{-6}$ моль/л), отвечающих истинной растворимости. Концентрация в точке излома соответствует *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ). При концентрациях выше ККМ молекулы ПАВ самопроизвольно ассоциируют в мицеллы, и истинный раствор переходит в *золь* – мицеллярную (ассоциативную) коллоидную систему.

Под *мицеллой* ПАВ понимают ассоциат дифильных молекул, гидрофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а гидрофобные группы соединяются друг с другом, образуя *ядро* мицеллы. Число ассоциированных молекул в мицелле (число ассоциации) может меняться от 20 до 100. Сначала образуются сферические мицеллы – мицеллы Гартли (рис. 30а). При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой с образованием несферических (анизодиаметричных) агрегатов различной формы: пластинчатая, цилиндрическая, дискообразная, палочкообразная – мицеллы Мак-Бена (рис. 30б, в, г). При концентрациях примерно в 10–50 раз больше ККМ мицеллярная структура многих ПАВ резко изменяется. Молекулы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя способны образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем удалении воды из системы является образование гелеобразной структуры и твердого кристаллического ПАВ.

Мицеллы ионогенных ПАВ обычно заряжены, их электрический заряд зависит от кислотно-основных свойств функциональной группы ПАВ и от условий среды (рН, наличия электролитов, температуры и др.). Например, при введении индифферентного электролита в водные растворы ионогенных ПАВ их ККМ обычно заметно снижается вследствие уменьшения электрокинетического потенциала мицеллы. Тогда как для неионогенных ПАВ введение электролита слабо влияет на ККМ и величину мицелл.

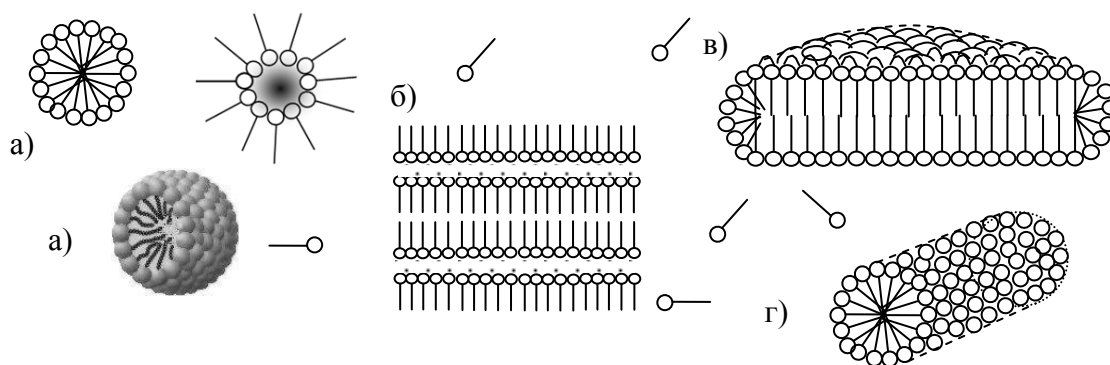


Рис. 30. Мицеллы сферические (а), пластинчатые (б), дискообразные (в), цилиндрические (г)

В неводных средах происходит образование *обратных* мицелл, в которых молекулы ПАВ ориентированы противоположным образом: полярные группы объединяются в гидрофильное ядро, а неполярные углеводородные радикалы обращены в неполярную среду. Число ассоциации (от 3 до 40) значительно меньше, чем для водных растворов ПАВ. Мицеллообразованию в неводных средах может способствовать наличие воды, которая идет на гидратацию и связывание полярных групп. Она (как третий

компонент системы) оказывается внутри мицеллы. Избыточное количество воды может привести к обращению структуры мицеллы.

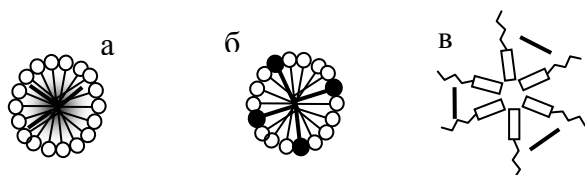
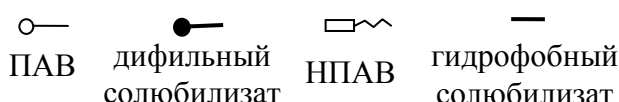


Рис. 31. Возможные случаи солюбилизации в водных растворах.

Условные обозначения:



Включение в состав мицелл третьего компонента или явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией*. В зависимости от природы солюбилизуемого вещества (солюбилизат) различают три способа включения его молекул в мицеллы ПАВ (солюбилизатор) в водных растворах (рис. 31). В

первом случае неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются в ядрах мицелл (рис. 31а). Во втором полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ (рис. 31б). В третьем случае наиболее характерном для неионогенных НПАВ молекулы солюбилизата, например фенола, не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности между полиоксиэтиленовыми цепями (рис. 31в).

Способность коллоидных ПАВ солюбилизировать углеводороды возрастает с ростом концентрации ПАВ. В высококонцентрированных растворах ПАВ солюбилизация может приводить к существенному увеличению размера мицелл. При этом возможно образование так называемых среднефазных микроэмульсий, представляющих собой отдельную фазу с большим содержанием масла и воды, но не смешивающихся с водной и органической средой (рис. 32). Солюбилизация в водных растворах ПАВ увеличивается с повышением гидрофобности ПАВ и гидрофильности солюбилизата.

Солюбилизация – процесс самопроизвольный и обратимый. При этом получают устойчивые дисперсные системы подобные ультрамикрорегенным эмульсиям.

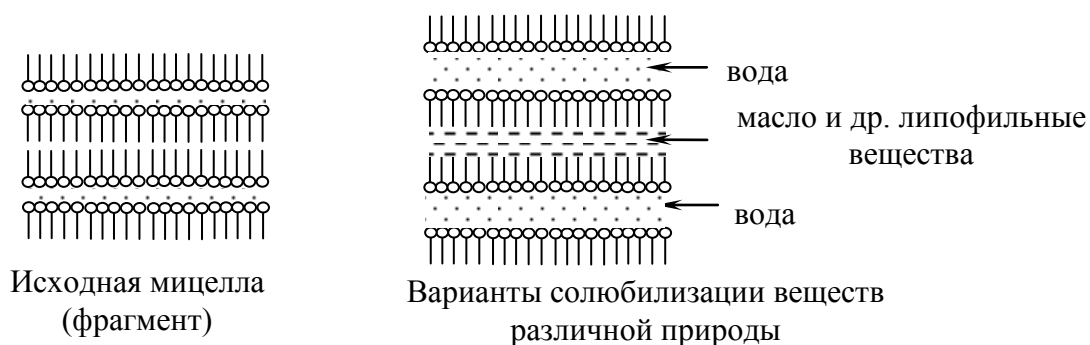


Рис. 32. Солюбилизация различных веществ в мицеллах ПАВ

Явление солубилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с применением ПАВ: эмульсионная полимеризация, в пищевой, фармацевтической и др. промышленности, при получении эмульсионных смазок. Солубилизация – важнейший фактор моющего действия ПАВ. Это явление играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ. Микроэмульсии применяются для увеличения нефтеотдачи пластов. Проходя через нефтеносную породу, микроэмульсии с высокой концентрацией ПАВ как бы «смывают» нефть с породы.

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в быту. Они позволяют влиять на процессы, происходящие на границе раздела различных фаз. Введение ПАВ снижает прочность материалов при их дроблении и резании, увеличивает пластичность керамических композиций и бетонных смесей, улучшает адгезию между наполнителем и связующим и т.д. ПАВ применяют при защите металлов от коррозии, при получении гальванических покрытий, для флотации при обогащении руд, для увеличения нефтеотдачи, для получения устойчивых пен различного назначения. ПАВ являются основой синтетических моющих средств СМС (детергентов), обладающих универсальным действием: снижение поверхностного натяжения, улучшение смачивания загрязненных предметов, проникновение в капилляры, адсорбция на поверхности загрязнений и обрабатываемого изделия, пенообразование, флотация, солубилизация масляных загрязнений и т.д.

Ассортимент ПАВ и их области применения постоянно расширяются. В связи с этим большую актуальность приобретают экологические проблемы, обусловленные влиянием ПАВ на окружающую среду и живые организмы.

Глава 9. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ. РАСТВОРЫ ВМС

9.1. Строение высокомолекулярных соединений (ВМС)

Изучение свойств растворов высокомолекулярных соединений ВМС сыграло огромную роль в развитии коллоидной химии. Первые исследования **диффузии, осмоса, оптических свойств** коллоидов были проведены с растворами желатина, агары, целлюлозы, т.е. с растворами ВМС. При этом выяснилось, что растворы ВМС более устойчивы по сравнению с золями. В течение длительного времени это объяснялось высоким сродством растворенных веществ к растворителю (дисперсионной среде) и связанной с этим высокой сольватацией. Это нашло отражение в исторически сложившемся названии таких растворов – лиофильные золи или обратимые коллоиды в отличие от лиофобных зольей – обычных (необратимых) коллоидных систем. Позднее была найдена истинная причина термодинамической

устойчивости «лиофильных зелей» – отсутствие поверхности раздела фаз и поверхностной энергии – их гомогенность. Было показано также, что, хотя свойства растворов высокомолекулярных соединений в значительной степени определяются их сродством к растворителю, доля растворителя, вошедшего в сольватные оболочки, не очень велика. Поэтому правильным следует считать термин «растворы ВМС» или «молекулярные коллоиды», а не «лиофильные золи».

К высокомолекулярным соединениям относят природные и синтетические вещества с относительной молярной массой не менее 10–15 тысяч. Молярная масса природных ВМС может достигать 500–700 тысяч, а в отдельных случаях нескольких миллионов. Подавляющее большинство высокомолекулярных органических соединений имеют линейное строение. Их макромолекулы представляют собой длинные цепи, в которых атомы связаны в форме нитей (или цепей). Длина таких макромолекул превышает их поперечный размер на несколько порядков. Если цепи имеют боковые ответвления, говорят о разветвленных цепях. Цепи макромолекул в полимерах могут быть соединены химическими связями в пространственные «сшитые» структуры.

Так как молярная масса ВМС велика, они могут находиться только в конденсированном состоянии. В зависимости от гибкости макромолекул различаются три аморфных состояния: вязкотекучее, высокоэластичное и стеклообразное (хрупкое). Атомы и группы атомов в макромолекулах находятся в состоянии вращательно-колебательного движения относительно каждой связи С–С. В зависимости от интенсивности этого движения макромолекула может вести себя либо как жесткая нить, либо как идеально гибкая. Одно и то же вещество может быть пластичным и хрупким в зависимости от температуры. Большую роль играет и химический состав. Самые гибкие макромолекулы неполярные, состоящие из углеводородных цепочек. Появление полярных групп (–COOH, –OH, –Cl, –NH₂) делает макромолекулы более жесткими, а полимеры более хрупкими. Вещества, имеющие пространственную структуру, неэластичны, хрупки и обычно нерастворимы.

9.2. Общая характеристика растворов ВМС

Физико-химические свойства растворов высокомолекулярных соединений определяются размерами и формой макромолекул в растворе, интенсивностью взаимодействия макромолекул между собой и их сродством к растворителю. По этому признаку растворители делятся на так называемые «хорошие» (высокое сродство) и «плохие» (низкое сродство). В хороших растворителях полимеры способны образовывать истинные растворы. В таких растворителях высокомолекулярные соединения находятся не в виде мицелл или пачек, а в виде отдельных макромолекул. Ис-

тинные растворы ВМС подчиняются правилу *фаз* Гиббса. В частности это означает, что при ограниченной растворимости концентрация насыщенного раствора зависит только от температуры и не зависит от пути образования раствора (при нагревании или при охлаждении).

Сходство растворов ВМС с коллоидными растворами обусловлено гигантскими размерами макромолекул, масса которых соизмерима с массой мицелл коллоидов. Те свойства растворов, которые определяются размерами частиц, у этих систем близки. Как и коллоидные растворы, растворы ВМС отличаются медленной диффузией, низким осмотическим давлением π , и соизмеримой с коллоидными растворами интенсивностью броуновского движения. Макромолекулы в растворе не способны проходить через полупроницаемые мембраны, задерживаются ультрафильтрами. По оптическим свойствам растворы высокомолекулярных соединений также близки к коллоидным. Они обладают повышенной мутностью, в них наблюдается, хотя и менее четко, эффект Тиндаля. Меньшая интенсивность дифракционного рассеивания света в растворах ВМС обусловлена близостью показателей преломления дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной фазы (растворенного полимера). Однако растворы ВМС имеют ряд специфических особенностей. В отличие от коллоидных систем растворы высокомолекулярных веществ образуются самопроизвольно при контакте полимера с растворителем путем набухания, переходящего в растворение. Самопроизвольный процесс растворения сопровождается уменьшением энергии Гельмгольца в системе ($\Delta F < 0$), тогда как диспергирование вещества до коллоидного состояния требует значительных затрат энергии ($\Delta F > 0$). Коллоидные растворы, обладающие избыточной поверхностной энергией, термически неустойчивы, не могут быть получены и не могут существовать без присутствия стабилизатора и даже при его наличии способны стареть. Растворы же высокомолекулярных соединений при неизменности внешних условий могут существовать неограниченно долго без стабилизирующих добавок и являются термодинамически устойчивыми. Вследствие этого процессы, происходящие в них с изменением температуры, давления и концентрации, обратимы. Обратимость свойств и подчинение растворов ВМС правилу фаз также подтверждают их термодинамическую устойчивость. Однако следует отметить, что равновесие в растворах ВМС устанавливается чрезвычайно медленно (иногда через недели и месяцы и более).

Высокомолекулярные соединения, как и низкомолекулярные вещества, в зависимости от условий могут образовывать не только истинные, но и коллоидные растворы (например, латексы – это коллоидные растворы каучуков в водной среде). Нередко растворы ВМС проявляют свойства коллоидов лишь частично. Гибкие макромолекулы способны при тепловом движении изменять форму в растворе. Такие различные формы макромо-

лекул, переходящие друг в друга, называют **конформациями**. В хороших растворителях макромолекулы обычно вытянуты и гибки, в плохих – более жестки, проявляют тенденцию к свертыванию. Растворы, в которых макромолекулы свернуты в клубок, в большей степени проявляют свойства коллоидных растворов, так как макромолекулы, свернутые в клубок, можно рассматривать как зародыши новой фазы, поскольку наружные и внутренние части клубка находятся в разных условиях. Как зародыши новой фазы можно рассматривать ассоциаты молекул, тенденция к образованию которых наблюдается в растворах средних концентраций. Такие растворы высокомолекулярных соединений сближаются по свойствам с коллоидными, и рассмотрение их в курсе коллоидной химии становится еще более уместным.

9.3. Набухание и растворение ВМС

Растворение высокомолекулярных соединений представляет собой весьма своеобразный процесс, отличающийся от растворения низкомолекулярных веществ. При растворении низкомолекулярных веществ происходит взаимное смешение растворителя и растворенного вещества, близких по размерам молекул и по скорости диффузии. При растворении высокомолекулярных соединений обычно вначале происходит **набухание**, т.е. проникновение небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Молекулы растворителя раздвигают макромолекулы, ослабляя связи между ними и облегчая им тем самым переход в раствор. При растворении полимера можно выделить четыре стадии существования системы (рис. 33). В исходном состоянии система состоит из двух индивидуальных веществ: растворителя и полимера (I). Далее происходит набухание полимера и образование студнеобразного раствора низкомолекулярного растворителя в полимере $Ж_1/Ж_2$, погруженного в чистый растворитель $Ж_1$ (II).

Таким образом, на начальном этапе происходит набухание, т.е. одностороннее растворение. В дальнейшем вследствие увеличения расстояния между макромолекулами и ослабления связей между ними происходит отрыв макромолекул от полимера и переход их в растворитель. Образуются два раствора: жидкий – полимера в растворителе – $Ж_1/Ж_2$ и студнеобраз-

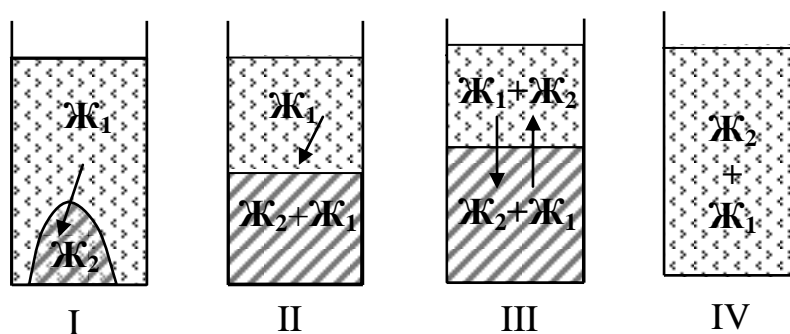


Рис. 33. Схема последовательных стадий растворения ВМС

ный – растворителя в полимере – J_2/J_1 (III). Процесс набухания может прекратиться на стадиях II и III. В этом случае говорят об **ограниченном набухании**. В пределе наблюдается равномерное распределение молекул высокомолекулярного вещества по всему объему низкомолекулярного растворителя с образованием истинного раствора (IV). В этом случае говорят о **неограниченном набухании**.

Способность полимеров к набуханию в различных растворителях измеряется степенью набухания α . Величина α – это отношение массы поглощенной низкомолекулярной жидкости к массе исходного полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где m_0 и m масса полимера до и после набухания.

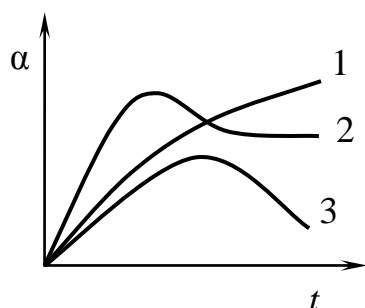


Рис. 34. Типичные кинетические кривые набухания

Часто о набухании судят не по приресту, а по увеличению объема образца. На рис. 34 изображены типичные кинетические кривые для процессов ограниченного (1 и 2) и неограниченного (3) набухания. Кривая 2 соответствует случаю частичного растворения полимера. Нередко такое ограниченное набухание при нагревании переходит в неограниченное (например, желатина в воде набухает ограниченно до

30°C и неограниченно при более высоких температурах). Степень и скорость набухания зависят от сродства полимера к данному растворителю и от формы и строения его макромолекул. неполярные полимеры, имеющие гибкие макромолекулы, неограниченно растворяются в неполярных жидкостях (например, каучук в углеводородах). При наличии поперечных связей полимеры набухают ограниченно (резина – вулканизированный каучук – в тех же углеводородах). Если поперечных связей много (эбонит, каучук с очень разветвленной пространственной сеткой), набухание вообще не происходит. Сильно полярные полимеры с жесткими цепями (целлюлоза) с неполярными жидкостями вообще не взаимодействуют, а в полярных только ограниченно набухают. Соединения, макромолекулы которых имеют глобулярное строение, растворяются без набухания. Если набухший полимер поместить в объем, ограниченный жесткими стенками, то этот полимер оказывает на стенки значительное давление, называемое давлением набухания. Величина давления набухания оказывается максимальной на начальных стадиях процесса и может достигать десятков мегапаскалей.

Термодинамически самопроизвольное растворение высокомолекулярных соединений сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$). Энтальпия смешения ΔH отражает энергетические

изменения при взаимодействии молекул полимера и растворителя, энтропия смешения ΔS – изменения во взаимном расположении макромолекул и их конформациях. При растворении полимеров с гибкими цепями выделение теплоты обычно невелико ($\Delta H \approx 0$), но при растворении существенно возрастает энтропия системы ($\Delta S > 0$). При растворении полимеров с жесткими, обычно полярными цепями, число возможных конформаций в растворе резко уменьшается и величины энтропии смешения очень невелики. Одновременно для этих полимеров возрастает выделение теплоты.

Набухание – осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Такой односторонний процесс объясняется тем, что макромолекулы ВМС очень большие и разветвленные, благодаря чему они переплетены между собой и слабо подвержены действию теплового движения. В противоположность молекулам ВМС небольшие молекулы растворителя очень подвижны, они легко проникают в высокомолекулярное соединение, увеличивая его объем.

9.4. Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных соединений

Свойства растворов высокомолекулярных соединений тесно связаны со строением, размерами и гибкостью макромолекул в растворе, а также с энергией их взаимодействия с растворителем. Последний фактор особенно важен, поскольку сродство полимера к растворителю определяет форму молекулярных клубков.

Как любые высокодисперсные системы, частицы которых подвержены тепловому движению, растворы ВМС проявляют **осмотическое давление**. Осмотическое давление разбавленных идеальных растворов низкомолекулярных веществ подчиняется уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = c_m RT = \frac{C}{M} RT \quad (97)$$

где c_m – молярная концентрация; C – массовая концентрация растворенного вещества.

Осмотическое давление является коллигативным свойством, т.е. определяется концентрацией частиц в растворе. Осмотическое давление растворов ВМС характеризуется ничтожно малыми абсолютными значениями, так как вследствие высокой относительной молярной массы при одинаковой массовой концентрации число частиц в единице объема раствора полимера на порядки меньше числа молекул в растворах низкомолекулярных соединений. Однако даже в сравнительно разбавленных растворах ВМС измеренное осмотическое давление (кривая 1 на рис. 35) оказывается большим, чем вычисленное по уравнению Вант-Гоффа (кривая 2 на том же рисунке). Отклонение это оказывается более заметным в хороших

растворителях, когда велика гибкость макромолекул в растворе. Объясняется это тем, что для длинных гибких макромолекул характерна так

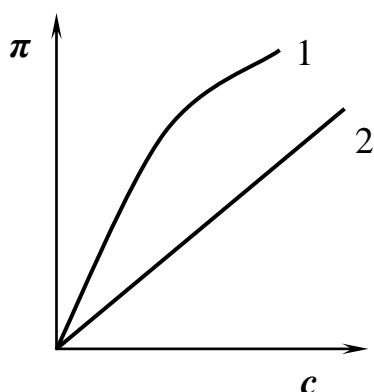


Рис. 35. Зависимость осмотического давления от концентрации:
1 – растворы ВМС;
2 – растворы НМС

называемая сегментарная форма молекулярно-кинетического движения. Отдельные части макромолекулы (сегменты), расположенные сравнительно далеко друг от друга, оказываются независимыми в своем тепловом движении. Поэтому макромолекула ведет себя в растворе как несколько молекул меньшего размера или несколько отдельных кинетических элементов. Чем более гибкой и асимметричной является макромолекула в растворе, тем более осмотическое давление отличается от вычисленного по уравнению (97) и тем сильнее оно возрастает с увеличением концентрации. Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров было предложено уравнение

$$\pi = \frac{C}{M} RT + \beta C^2, \quad (98)$$

где β – коэффициент, учитывающий форму (гибкость) макромолекул в растворе и энергию взаимодействия полимера с растворителем.

Чем больше число сегментов (т.е. чем больше гибкость макромолекулы), тем выше поправочный коэффициент β . Для веществ, молекулы которых имеют форму, близкую к сферической (гемоглобин в воде), $\beta=0$. В хорошем растворителе β всегда больше, так как макромолекулы в нем развернуты. Уравнение (98) в координатах π/C , C – есть уравнение прямой. Это дает возможность экспериментального определения относительной молярной массы полимера (рис. 36): отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен β , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен коэффициенту RT/M . Определение молярной массы полимеров по осмотическому давлению растворов – один из распространенных методов исследования их.

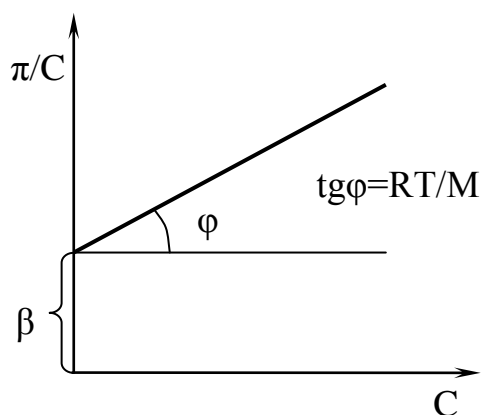


Рис. 36. Определение относительной молекулярной массы полимера

Растворы ВМС, как истинные растворы, подчиняющиеся правилу фаз, обнаруживают понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем, для них характерны отрицательные отклонения от закона Рауля. Таким образом, изучая термодинамические характеристики растворов полимеров, можно судить об их строении и свойствах.

9.5. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений

Большое количество исследований размеров и формы молекул ВМС было выполнено методом измерения **вязкости** растворов. Для характеристик связи между вязкостью системы η и вязкостью дисперсионной среды η_0 используются величины относительной вязкости $\eta_{отн} = \eta/\eta_0$, удельной вязкости $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_0 - 1$, приведенной вязкости $\eta_{пр} = \eta_{уд}/C$, т.е. удельной вязкости, отнесенной к единице концентрации C .

Приведенная вязкость, экстраполированная к бесконечному разведению, т.е. рассчитанная для условий, исключающих взаимодействие частиц дисперсной фазы между собой, носит название *характеристической* вязкости дисперсной системы:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} .$$

Только очень разбавленные растворы ВМС ведут себя как идеально вязкие жидкости – их вязкость подчиняется законам Ньютона и Пуазейля, т.е. не зависит от скорости течения. В более концентрированных растворах полимеров наблюдается ряд аномалий – непостоянство вязкости при изменении скорости течения, непропорциональное возрастание ее с повышением концентрации. Аномалии вязкости дисперсных систем связаны с несимметричной формой частиц дисперсной фазы. В растворах ВМС резко асимметричная форма макромолекул усугубляется их повышенной гибкостью и связанной с ней сегментарной формой теплового движения. Если форма макромолекул в растворе близка к сферической, аномалии вязкости значительно меньше. Таким образом, вязкость растворов полимеров в хорошем растворителе, как правило, гораздо больше, чем в плохом, и аномалии их вязкости проявляются при существенно меньших концентрациях. В хорошем растворителе, где высока сольватируемость полимера, значительная часть объема растворителя оказывается включенной в сольватные оболочки макромолекул. Поэтому макромолекулы растворителя теряют подвижность, что также приводит к повышению вязкости.

Изучение вязкости разбавленных растворов полимеров может дать косвенную информацию о молярной массе полимеров. В уравнении Эйн-

штейна ($\eta = \eta_0(1 + k\phi)$), описывающем зависимость вязкости от концентрации, оказалось, что для растворов ВМС коэффициент k этого уравнения зависит от степени полимеризации ВМС. Вязкость растворов ВМС одного полимергомологического ряда с различной относительной молярной массой в одном и том же растворителе различна, т.е. удельная вязкость $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ увеличивается с ростом M .

По Э. Штаудингеру эта зависимость имеет вид:

$$\eta_{уд} = kMc, \quad (99)$$

где c – молярно-массовая концентрация раствора, выраженная в молях мономера цепи на 1 л раствора; k – константа, характерная для данного гомологического ряда, зависящая от взаимодействия молекул ВМС с растворителем.

Более детальное изучение показало, что это уравнение справедливо лишь в узком интервале молярных масс и для сравнительно коротких или более длинных, но достаточно жестких макромолекул. При увеличении длины макромолекулы, ее гибкости и асимметрии эта зависимость $\eta_{уд}$ от M нарушается. Для учета всех этих факторов была предложена обобщенная форма уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = kM^\alpha, \quad (100)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора; α – величина, учитывающая свертывание макромолекул (гибкость цепи) и имеющая значение от 0,5 для растворов в плохом растворителе, когда форма макромолекул близка к сферической, до ~ 1 для жестких макромолекул, имеющих палочкообразную форму.

9.6. Растворы полимерных электролитов. Изоэлектрическая точка

Среди высокомолекулярных соединений важное место занимают белки. Они играют основную роль во всех жизненных процессах, а продукты их переработки – в технике и производстве. Белки являются полимерными электролитами, так как их молекулы содержат ионогенные группы. Поэтому растворы белков имеют целый ряд особенностей по сравнению с растворами других полимеров. В состав молекул белков входят разнообразные α -аминокислоты, в общем виде формула их строения может

быть записана в форме $\text{NH}_2\text{—R—COOH}$. В водном растворе макромолекула представляет амфотерный ион $^+\text{NH}_3\text{—R—COO}^-$. Если числа диссоциированных амино- и карбоксильных групп одинаковы, то молекула белка в целом электронейтральна. Такое состояние белка называют изоэлектрическим состоянием, а соответствующее ему значение pH раствора – изоэлектрической точкой (ИЭТ). Чаще всего белки – более сильные кислоты, чем основания, и для них ИЭТ лежит при $\text{pH} < 7$. При различных pH изменяется форма макромолекул в растворе. В ИЭТ макромолекулы свернуты в клубок вследствие взаимного притяжения разноименных зарядов. В кислой и щелочной средах в макромолекуле преобладают заряды только одного знака, и вследствие их взаимного отталкивания молекулы распрямляются и существуют в растворе в виде длинных гибких цепочек. Поэтому практически все свойства растворов белков проходят через экстремальные значения в изоэлектрическом состоянии: осмотическое давление и вязкость минимальны в ИЭТ и сильно возрастают в кислой и щелочной средах вследствие возрастания асимметрии молекул, минимальна также способность вещества к набуханию, оптическая плотность раствора в ИЭТ максимальна. Изучение всех этих свойств используется для определения изоэлектрической точки белков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии изложены основные разделы второй части курса коллоидной химии, посвященной дисперсным системам и их свойствам. Дисперсное состояние материи универсально и можно говорить о его всеобъемлющем проникновении во все сферы природной и человеческой деятельности. По этой причине в данном пособии рассмотрены далеко не все вопросы. Многие закономерности коллоидной химии выходят за ее пределы и являются предметом изучения других научных дисциплин. Развитие науки о коллоидах сыграло и продолжает играть большую роль в развитии смежных наук – биологии, агрохимии, почвоведения, метеорологии, материаловедения и др. Очень велико значение современной коллоидной химии в ряде наиболее актуальных отраслей техники, природопользования, медицины. В строительстве и смежных с ним отраслях достижения и знания коллоидной химии находят широкое применение в технологии строительных материалов (производство различных вяжущих веществ, цементов, традиционной керамики, огнеупоров, новой тонкой керамики), в технологии переработки полимерных материалов, лаков, красок и других декоративных и защитных покрытий; при образовании и разрушении твердых тел, в особенности их тонкого измельчения (процессы твердения вяжущих веществ, защита инженерных сооружений от разрушений, разработка новых конструкционных материалов и др.). Для решения экологических проблем также необходимо знание коллоидной химии (при очистке воздуха, природных и сточных вод). Многие проблемы охраны окружающей среды решаются на базе теоретических основ коллоидной химии. Так, например, методы очистки воздушной и водных сред от загрязнений в виде дисперсных частиц основаны на закономерностях коллоидной химии. В основе методов инженерной защиты окружающей среды широко применяются различные коллоидно-химические процессы, такие как адсорбция, коагуляция, флокуляция, флотация, микро- и ультрафильтрация, обратный осмос, диализ, электродиализ и др.

Знание теоретических основ коллоидной химии позволяет определить и организовать пути решения экологических проблем.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Громаков Н.С. Поверхностные явления в дисперсных системах: учебное пособие по коллоидной химии для специальности 330200 «Инженерная защита окружающей среды». – Казань: КГАСУ, 2008. – 94 с.
2. Громаков Н.С. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие по коллоидной химии (лабораторные работы и задачи). – Казань: КГАСУ, 2009. – 75 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
4. Хаскова Т.Н. Коллоидная химия: поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие / Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков. – Пенза, ПГАСА, 2003. – 152 с.
5. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М., Малов В.А. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / под ред. В.И. Барановой. – М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.; ил.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция (поглощение) света 27
Агрегативная устойчивость 9
Адсорбционное понижение прочности, эффект Ребиндера 12
Ассоциативные коллоиды 72
- Броуновское движение 35
- Время половинной коагуляции 47
Вязкость жидкости 58
Вязкость растворов ВМС 85
- Гель 9
Геллер, уравнение 30, 33
Генри, закон 76
Гидрофобность 8
Гидрофильность 8
Гидрофильно-липофильный баланс 77
- Двойной электрический слой ДЭС 21
Деформации 59
Дисперсность 4
Диспергирование 9
Дисперсные системы 4
 классификация 4
 определение 4
 образование 9
 устойчивость 9
Дифильность 74
Диффузия 37
Дюкло-Траубе, правило 73
- Закон
 Бугера – Ламберта – Бера 32
 Гоука 59
 Ньютона 59
 Пуазейля 62
 Стокса 38
- Золь 9
Золотое число стабилизатора 58
- Идеально вязкое тело Ньютона (ньютоновская жидкость) 59
Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона 60
Идеально упругое тело Гоука 59
- Изотермическая перегонка 8
Индикатрисы рассеяния света 31
Иониты 26
- Коагуляция 8
 быстрая 47
 концентрационная 55
 медленная 47
 нейтрализационная 54
 скрытая 53
 явная 53
- Коалесценция 8
Коллоидный раствор 9
Коллоидная частица, формула 16
Конденсация, определение 10
Критическая концентрация мицеллообразования ККМ 74
- Лиотропные ряды ионов 26
Лиофильность 8
Лиофобность 8
- Механизмы образования ДЭС 24
Мицелла 17, 26, 75
Мицелла лиофобного золя 17
Мицелла лиофильного золя 75
Мицелла ПАВ 75
Мицеллообразующие ПАВ 75
Мицеллярные коллоиды 70
Модель идеально вязкой жидкости Ньютона 59
Модель Оствальда-Вейля 67
Молекулярные коллоиды 78
Мутность 27
- Набухание полимеров 81
Ньютоновская жидкость 67
Неньютоновская жидкость 67
- Опалесценция света 27
Оптические свойства 27
Осмоз 37
Осмотическое давление 37
- Пептизация
 непосредственная 19

- опосредованная 19
- Плоскость скольжения 23
- Поверхностная активность 72
- Поверхностно-активные вещества ПАВ
 - амфолитные 75
 - анионные 74
 - катионные 74
 - мицеллообразующие 77
 - неионогенные 75
- Поверхностно-инактивные вещества 73
- Поверхностное натяжение 72
- Поверхность
 - гидрофильная
 - гидрофобная
 - олеофильная
 - работа создания 12
- Порог коагуляции 54, 55
- Потенциал течения 21
- Потенциал оседания 20
- Потенциал седиментации 20
- Правило
 - Дюкло-Траубе 75
 - Фаянса 26
 - Шульце-Гарди 52
- Предел текучести 62

- Работа диспергирования 12
- Равновесие
 - адсорбционное 27, 43
- Расклинивающее давление 12
- Рассеяние света 25
- Релея*, теория 28
- Релея*, уравнение 28
- Реология 56

- Седиментация 38
- Седиментационная устойчивость 10
- Седиментационный анализ 41
- Сенсибилизация золя 57
- Системы дисперсные 4
- Смачивание 10, 11
- Солубилизация 78

- Текучесть жидкости 62
- Теория
 - ДЛФО 49

- Релея 28
- Теплота
 - адсорбции 40
 - смачивания 12
- Термодинамический потенциал ДЭС 21
- Тиксотропия 50

- Уравнение
 - Геллера 33
 - Гельмгольца-Смолуховского 25
 - Освальда-Фрейндлиха 13
 - Томсона (Кельвина) 13
 - Шишковского 74
 - Эйнштейна 66
 - Эйнштейна – Смолуховского 36
- Устойчивость дисперсных систем
 - агрегативная 10
 - седиментационная 10

- Флокуляция 59
- Фика*, закон первый 37

- Чередование зон устойчивости 57
- Число
 - ГЛБ 75

- Электрический потенциал ДЭС 22
- Электрокинетические явления 20
- Электрокинетический потенциал 23
- Электролиты
 - аддитивность 57
 - антагонизм 57
 - синергизм 57
- Электроосмос 20
- Электрофорез 20
- Эмульсия 6
- Энергия
 - поверхности, свободная удельная 6
- Эйнштейна* уравнение для вязкости 64
- Эффект
 - Ребиндера 12
 - Тиндаля 28

Громаков Николай Семенович

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Учебное пособие по коллоидной химии

Редактор Л.З. Ханафиева

Издательство

Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать 03.12.15

Формат 60x84/16

Заказ № 403

Печать ризографическая

Усл.-печ. л. 5,75

Тираж 50 экз.

Бумага офсетная № 1

Уч.-изд. л. 5,75

Отпечатано в полиграфическом секторе

Издательства КГАСУ.

420043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1.