

В. А. Волков

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

В. А. ВОЛКОВ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Издание второе, исправленное

ДОПУЩЕНО

*УМО по образованию в области технологии,
конструирования изделий легкой промышленности
в качестве учебника для бакалавров и магистров
по направлениям*

*«Технология и проектирование текстильных изделий»
и «Технология изделий легкой промышленности»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2015

ББК 24.6я73

В 67

Волков В. А.

В 67 Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 672 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1819-0

Изложены физико-химические основы поверхностных явлений и дисперсных систем. Приведены примеры проявления поверхностных явлений и применения дисперсных систем в производстве текстильных материалов и их облагораживания.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям «Технология и проектирование текстильных изделий», «Технология изделий легкой промышленности», «Химия», «Химическая технология».

ББК 24.6я73

Рецензенты:

В. И. НЕДЕЛЬКИН — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической химии Московского государственного университета технологий и управления им. К. Г. Разумовского;
Н. П. НОВОСЕЛОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2015

© В. А. Волков, 2015

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2015



ПРЕДИСЛОВИЕ К 2-МУ ИЗДАНИЮ

Со времени первого издания учебника по коллоидной химии прошло уже более 10 лет. За это время многие студенты воспользовались этим учебником. Кроме того, учебник по коллоидной химии пользовался спросом у аспирантов и научных работников. В научной литературе приведено более 50 ссылок на использование его в процессе обоснования научных исследований не только отечественных ученых, но и белорусских и украинских исследователей.

Во втором издании исправлены опечатки, которые неизбежно возникают при наборе текста, и особенно многочисленных формул, поскольку без математического аппарата невозможно ни изложение, ни изучение курса коллоидной химии, тем более что в настоящее время возникла и успешно развивается новая наука — нанотехнология, а коллоидная химия как раз почти целиком и посвящена изучению наноразмерных (коллоидных) систем и наноразмерных поверхностных слоев.

За прошедший период с момента первого издания автор написал еще один учебник, посвященный теоретическим основам охраны окружающей среды, который посвящен коллоидно-химическим основам инженерных технологий очистки сточных вод и газовых выбросов от вредных веществ. Этот учебник, практически учебник по прикладной коллоидной химии, готов к изданию, и автор надеется, что он также скоро выйдет в свет и принесет пользу не только студентам, занимающимся проблемами инженерной защиты окружающей среды, но и будет полезным при углубленном изучении курса коллоидной химии, ибо в нем приведены обширные сведения о применении коллоидно-химических законов в практическом приложении.

Автор выражает благодарность за прочтение рукописи и ряд ценных замечаний, позволивших улучшить изложение материала во втором издании учебника:

Я. В. Зачиняеву — доктору химических наук, доктору биологических наук, профессору кафедры социального и естественнонаучного образования Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, академику Петровской академии наук и искусств;

С. Р. Деркач — доктору химических наук, профессору кафедры химии Мурманского государственного технического университета, проректору по научной работе;

О. И. Одинцовой — доктору технических наук, и. о. зав. кафедрой ХТВМ Ивановского государственного химико-технологического университета;

Д. Г. СарIBEКОВОЙ — доктору технических наук, профессору, и. о. зав. кафедрой химических технологий и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Автор

ПРЕДИСЛОВИЕ К 1-МУ ИЗДАНИЮ

Современная коллоидная химия представляет собой одну из важнейших и самостоятельных частей физической химии и включает в себя два основных раздела: физическую химию поверхностных явлений и физическую химию дисперсных систем. Оба эти раздела занимаются изучением свойств систем, в которых большую роль играют поверхностные явления или частицы, по своим размерам значительно превосходящие молекулы.

Хотя в значительной мере коллоидная химия остается наукой экспериментальной и практическая часть в изучении ее является столь же необходимой, как и теоретическая, она уже давно перестала быть описательной. Большинство ее разделов имеет строгие физические модели и математический аппарат. В связи с этим для понимания коллоидной науки необходимо знание студентами курсов физической химии, физики и математики.

Учебник написан на основании многолетнего опыта преподавания автором курса коллоидной химии в Московском государственном текстильном университете. Для формирования у студентов представлений о преемственности наук естественно-химического цикла с дисциплинами технологической направленности теоретический материал учебника по мере возможности иллюстрирован примерами, как имеющими непосредственное значение для технологии текстильного производства, так и способными дать объяснение некоторым из процессов и явлений в системах, имеющих большое значение при производстве волокон, тканей, их отделке и колорировании.

Большое внимание в учебнике уделено процессам адсорбции из растворов, имеющим огромное значение в производстве тканей и эксплуатации изделий из них.

Традиционно для изложения курса коллоидной химии много внимания уделено образованию и теории строения двойного электрического слоя, поскольку ткани в контакте с водой и водными растворами всегда несут на своей поверхности двойной электрический слой, определяющий многие технологические процессы отделки и крашения тканей. Для удобства читателей в учебнике приведен словарь коллоидно-химических терминов и определений.

В связи со все более возрастающей важностью проблем охраны окружающей среды от загрязнений водного и воздушного бассейнов в учебник включен раздел, посвященный связи коллоидной химии с проблемами экологии.

Смею надеяться, что в таком виде учебник будет полезен не только студентам химико-технологических факультетов институтов текстильного профиля и легкой промышленности, но и аспирантам и преподавателям дисциплин технологического цикла текстильного производства.

Автор выражает благодарность рецензентам проф. И. А. ТUTORскому и проф. Л. М. Полухиной за ряд ценных и важных замечаний, высказанных при рецензировании рукописи данного учебника.

Автор



ВВЕДЕНИЕ

РОЛЬ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Современная коллоидная химия представляет собой одну из важнейших и самостоятельных частей физической химии и включает в себя два основных раздела: физическую химию поверхностных явлений и физическую химию дисперсных систем. Оба эти раздела занимаются изучением свойств систем, в которых большую роль играют поверхностные явления.

Физическая химия дисперсных систем рассматривает свойства двух- или многофазных систем, в которых хотя бы одна находится в раздробленном (диспергированном) состоянии. По мере увеличения раздробленности (степени дисперсности) вещества поверхность раздела фаз увеличивается. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, образуют поверхностные слои, обладающие особыми свойствами по сравнению со свойствами вещества в объеме фаз. Физическая граница раздела фаз в силу высокой дисперсности систем становится огромной. Поэтому поверхностные явления, протекающие на межфазовой границе раздела, оказывают существенное влияние на поведение и свойства дисперсных систем.

Имея чрезвычайно развитые межфазовые поверхности раздела, дисперсные системы обладают большим избытком свободной поверхностной энергии, что определяет принципиальную термодинамическую неустойчивость этих систем, так как в соответствии со вторым законом термодинамики все неизолированные системы стремятся само-

произвольно прийти к состоянию с минимальным запасом свободной энергии. Таким образом, основным свойством дисперсных систем, отличающим их от истинных молекулярных растворов, является гетерогенность и принципиальная термодинамическая неустойчивость.

Характерной чертой дисперсных систем является их исключительное многообразие, которое можно объяснить изменениями:

- степени раздробленности дисперсной фазы;
- агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы;
- химического состава фаз.

Если система образована частичками, диспергированными в той или иной среде, то можно говорить об определенной степени дисперсности.

Характеристикой дисперсности являются линейные размеры частиц, которые могут меняться в весьма широких пределах.

Существуют грубодисперсные системы, в которых отдельные частицы различимы невооруженным глазом. При более высокой степени дисперсности частички видны лишь в микроскоп. Дальнейшее раздробление приводит к системам, для изучения которых требуются специальные коллоидно-химические методы исследования. Размеры частиц в таких системах составляют около 10^{-9} м. Последующее раздробление приводит к истинным растворам, где размер частиц-молекул составляет 10^{-10} м.

Раздел «Поверхностные явления» в курсе коллоидной химии занимает центральное место. Связано это с тем, что все коллоидные системы характеризуются высокими значениями удельной межфазовой поверхности, обладающей избытком свободной поверхностной энергии. Этот избыток приводит к тому, что в самопроизвольных процессах коллоидные системы либо уменьшают величину межфазовой поверхности (коагуляция, коалесценция, агломерация, флокуляция), либо локально изменяют концентрацию одного из компонентов системы (адсорбция), в результате чего снижается избыток свободной энергии системы. Оба эти факта имеют колоссальное значение в практике многих

технологических процессов, в том числе при производстве химических волокон и изготовлении тканей, их колорировании и заключительной отделке. Сам по себе процесс формирования химических волокон из расплава или раствора полимера представляет классический пример образования новой дисперсной системы в результате физической или химической конденсации, а создание волокон с высокой сорбционной способностью для удаления вредных примесей, например ионов тяжелых металлов, из водной или другой жидкой среды — это типичный пример адсорбции. В процессе ткачества, при подготовке текстильных материалов к колорированию, при крашении или печатании, в процессах заключительной отделки поверхностные явления на границах «волокно — воздух», «волокно — технологический раствор», «волокно — волокно», «волокно — масло» играют решающую роль для получения высококачественных текстильных материалов.

В связи с этим правильное понимание сущности поверхностных явлений и умение использовать их в своей будущей практической деятельности имеют большое значение для студента.

В основе практически любого технологического процесса в текстильном производстве лежит какое-либо из коллоидно-химических явлений. Наиболее часто они происходят на границе «твердое тело — жидкость», когда в качестве твердой фазы выступает волокнообразующий полимерный материал.

Таковы, например:

- смачивание и растекание растворов и дисперсий на поверхности ткани в процессах крашения и заключительных отделок;
- капиллярные явления при пропитке и импрегнировании тканей;
- капиллярная конденсация при адсорбции из паровой фазы на волокнах;
- адгезия, гетерокоагуляция и гетероадагуляция при модификации волокнообразующих полимеров латексами или при крашении тканей дисперсными и кубовыми красителями;

- снижение свободной поверхностной энергии волокон путем замасливания;
- адсорбция молекул красителей или поверхностно-активных веществ (ПАВ) на волокнах в процессах крашения, беления, химической модификации волокон;
- регулирование адгезионных и электроповерхностных свойств волокон;
- стабилизация адсорбционно-сольватными слоями ПАВ дисперсий кубовых и дисперсных красителей, частиц полимеров в латексах и пр.

В текстильном производстве применяются лиозоли (дисперсии красителей, латексы), эмульсии, пены, пасты, лиофильные коллоидные системы (мицеллярные растворы ПАВ, ассоциированные растворы активных красителей) и т. д.

В связи с этим текстильную промышленность можно считать хорошим «полигоном» для проверки и практического применения теоретических разработок коллоидной химии.

В то же время текстильная промышленность должна давать мощный импульс развитию теоретических и прикладных коллоидно-химических исследований как теоретической основы технологических процессов, особенно в таких областях коллоидной науки, как адсорбция из растворов, устойчивость дисперсий и гетерокоагуляция, самоэмульгирование и пенообразование, мицеллообразование в растворах ПАВ и агрегация молекул красителей и т. д.

Раздел «Свойства дисперсных систем» включает рассмотрение процессов диффузии, броуновского движения, осмоса, седиментации, рассеяния света и его поглощения. В этом разделе излагаются также общие принципы методики определения одной из наиболее важных характеристик дисперсных систем — среднего размера частиц. Поскольку частицы в дисперсных системах обычно имеют распределение по размерам, то развитие навыков у студентов по определению параметров этих распределений позволит им правильно понимать, что свойства коллоидных систем являются функцией не только степени раз-

дробленности (дисперсности) измельченной (дисперсной) фазы, но и ее распределения по размерам частиц.

Этот факт проявляется в тех производственных дисперсных системах, которые применяются в производстве и облагораживании текстильных материалов, например при использовании дисперсных и сернистых красителей или дисперсий пигментов при печатании тканей и окрашивании волокон в массе. В процессе хранения дисперсных систем (например, красок на основе дисперсий пигментов или в колорированной массе волокнообразующего полимера) происходит выделение грубодисперсных фракций или неравномерное распределение частиц в массе полимера, что может изменить оттенок или даже цвет колорированных волокон, так как интенсивность отражения света и его рассеяние зависят от размера частиц. Определение размера частиц или капель эмульсии важно также и для создания эффективного процесса эмульсирования натуральных волокон в процессе их переработки в нити или при авиважной обработке синтетических волокон. Поскольку взаимодействие волокон с частицами (например, полимера в латексах, применяемых для склеивания волокон в нетканых материалах или при аппретировании тканей) зависит от размера частиц, то при рассмотрении теоретических аспектов прилипания частиц к волокнам, коагуляции (агрегирования частиц) и гетерокоагуляции (осаждения частиц на волокнах) умение определять размеры частиц, несомненно, должно представлять один из важнейших навыков, который выработают студенты, изучившие этот раздел учебника.

Электроповерхностные свойства в ряде случаев играют решающую роль в создании устойчивых дисперсных систем и выработке принципов управления процессами коагуляции и гетерокоагуляции, адсорбции заряженных молекул ПАВ и макромолекул на границе раздела фаз в водной среде.

Поэтому рассмотрению электроповерхностных свойств в учебнике уделено большое внимание.

В учебнике рассмотрены также возможности коллоидной химии в решении некоторых экологических проблем.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ КАК НАУКИ

Коллоидная химия, как самостоятельная наука, оформилась с выходом собственного печатного издания «Коллойдцйтшриффт», основанного немецким ученым В. Ф. Оствальдом в 1906 г. в г. Лейпциге, где он работал профессором Лейпцигского университета и одновременно директором основанного им Физико-химического института. К моменту выхода первого номера коллоидного журнала термин «коллоид» уже прочно вошел в обиход химиков. Этот термин ввел английский ученый Томас Грэм в 1861 г. В качестве критерия деления всех веществ на кристаллоиды и коллоиды Т. Грэм предложил использовать скорость их диффузии через пергаментную перепонку. Он считал, что если вещества быстро диффундируют и способны кристаллизоваться — это кристаллоиды, если они не диффундируют и не кристаллизуются — коллоиды.

При изучении коллоидов Т. Грэм обнаружил явления диализа и осмоса и ввел в науку эти термины.

Естественно, что к моменту введения в науку специального термина «коллоид» в результате трудов многих ученых было накоплено достаточно много сведений о том, что ряд веществ в определенных условиях создает системы, отличающиеся по свойствам от растворов. Так, при изучении растворимости тройных комплексных солей и амальгамы платины русский химик А. А. Мусин-Пушкин в 1797 г. впервые открыл и описал золь ртути — классический пример коллоидной дисперсной системы. Гидрозоль золота описал еще знаменитый Глаубер, рекомендовавший его в медицинской практике под названием «истинного питьевого золота». В 1785 г. Т. Е. Ловиц, работавший в главной аптеке Петербурга, открыл явление адсорбции из раствора на угле и предложил использовать это явление для практических целей — применять уголь для очистки фармацевтических препаратов, воды, спирта и водки. Кроме того, Т. Е. Ловиц выполнил ряд широких исследований растворов и обнаружил явления пересыщения и пере-

охлаждения растворов, установил условия формирования новой фазы из растворов — выращивания кристаллов. Незадолго до исследований Ловица в 1777 г. К. В. Шееле одновременно с Ф. Фонтаной открыли явление адсорбции газов на угле. В 1809 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейс опубликовал статью, в которой описал открытые в 1807 г. явления электрофореза и электроосмоса. В 1830-х гг. шведский химик И. Я. Берцелиус обратил внимание на особые свойства коллоидных «растворов» — неустойчивость и опалесценцию. В 1840-е гг. М. Фарадей получил ряд зольей металлов и показал, что частицы в них остаются металлическими. В 1840–1850-х гг. появился ряд статей, в которых не только констатировались особые свойства некоторых систем, отличающихся от растворов низкомолекулярных веществ, но и была сделана попытка объяснить эти свойства. Можно отметить работы профессора фармацевтической химии университета г. Болоньи (Италия) Ф. Сельми, который в 1851 г. описал свойства зольей берлинской лазури, коллоидной серы и хлорида серебра.

В 1858 г. К. Нэгели ввел в науку термины «мицелла» и «мицеллярный раствор». Эти термины были использованы им для обозначения систем, образованных нестехиометрическими соединениями в водной среде.

Основная заслуга в становлении коллоидной химии как науки принадлежит Т. Грэму. Как уже отмечалось выше, именно этому ученому принадлежит идея введения термина «коллоид», производного от греческого слова «колла», обозначающего «клей». Занимаясь изучением осмотического давления, Грэм изобрел прибор, который назвал диализатором. С помощью этого прибора он изучал осмотические свойства различных веществ в растворах, в том числе и растворов желатины. В 1861 г. он писал: «Так как желатина представляет собой особый тип веществ, было предложено обозначать вещества этого типа названием “коллоиды” и трактовать о такой форме агрегации, как о коллоидном состоянии материи. Противоположным коллоидному является кристаллическое состояние материи. Вещества, принадлежащие к данной форме

состояния материи, следует обозначать названием «кристаллоиды». Коллоиды представляют собой динамическое состояние материи, кристаллоиды — статическое». Жидкие коллоидные системы Грэм назвал золями и противопоставил золям полутвердые коллоидные образования — гели. В соответствии с представлениями Грэма кристаллоиды и коллоиды противопоставлялись как различные «миры» материи. Грэму принадлежит еще один термин — «синерезис», который используется и сейчас для обозначения процесса самопроизвольного сжатия геля с уменьшением его объема и выделением жидкой свободной фазы.

В различных лабораториях начались исследования получения и изучения свойств разнообразных коллоидных систем. Среди исследователей того времени следует отметить русского химика, профессора Киевского университета И. Г. Борщева, выступившего в 1869 г. с обстоятельным разбором природы коллоидных систем. Борщев не признавал резкого разграничения веществ на коллоиды и кристаллоиды, а полагал, что в зависимости от условий кристаллизации коллоидные системы могут быть образованы и кристаллическими веществами. Взгляды Борщева нашли подтверждение в позднейших экспериментальных исследованиях, особенно при развитии электронографического и рентгенографического методов структурного анализа.

На рубеже XIX-го и XX-го столетий существенный вклад в развитие коллоидной науки внесли исследования Г. О. Шульце, который в 1882 г. сформулировал правило электролитной коагуляции лиозолей. В 1990 г. это правило было подтверждено У. Гарди, предпринявшим систематические исследования коагуляции. Поэтому правило валентности электролитной коагуляции обычно называют правилом Шульце — Гарди. В 1892 г. С. Линдер и Г. Пиктон вернулись к опытам Ф. Рейса и подробно исследовали явление электрофореза. Они установили, что частички твердой фазы в лиозолях несут электрический заряд, чем и объясняется их направленное движение.

В истории коллоидной науки XIX в. считается периодом накопления экспериментальных результатов и каче-

ственного их обобщения. Наиболее крупные исследования были осуществлены в начале XX столетия. В 1903 г. русский химик-ботаник М. С. Цвет открыл явление хроматографии, в 1906 г. провел большую серию работ по хроматографическому анализу. Полностью открытие Цвета было оценено только через 30 лет.

В 1903 г. был изобретен прибор — щелевой ультрамикроскоп, который позволил непосредственно наблюдать за поведением частиц в лиозолях и установить, что частицы имеют размер, зависящий от метода получения системы. Этот прибор создал профессор Геттингенского университета Р. А. Зигмонди. Начиная с 1898 г. Р. Зигмонди разрабатывал методики получения золей и их ультрафильтрации.

Созданный Р. Зигмонди в 1903 г. щелевой ультрамикроскоп был основан на явлении светорассеяния (конус Тиндалля). Этот прибор не позволял увидеть непосредственно сами частицы, но можно было наблюдать за их перемещением. Усовершенствуя ультрамикроскоп, в 1913 г. Зигмонди создал конструкцию иммерсионного ультрамикроскопа и предложил классификацию коллоидных частиц по их видимости в ультрамикроскопе и по взаимодействию со средой. Зигмонди установил микрогетерогенную природу коллоидных систем, исследовал свойства коллоидных систем и их коагуляцию. В 1911 г. он выдвинул теорию капиллярной конденсации в порах адсорбентов, изучал строение гелей, изобрел мембранный (1918) и сверхтонкий (1922) фильтры. В 1912 г. Зигмонди написал первую монографию «Коллоидная химия». За совокупность работ в 1925 г. он был удостоен Нобелевской премии.

Создание ультрамикроскопа положило начало разработке специальных коллоидно-химических методов исследования, позволивших совершить научную революцию не только в коллоидной науке, но и в смежных областях познания природы.

Шведский физик-химик Теодор Сведберг, профессор Упсальского университета, используя ультрамикроскоп и разработанный оригинальный метод электроконденсационного получения золей, провел широкое исследование кол-

лоидных систем с целью определения размеров и формы частиц и макромолекул, изучал электрофорез в золях. В 1907 г. экспериментально подтвердил разработанную А. Эйнштейном и М. Смолуховским теорию броуновского движения. В том же году доказал реальность существования молекул. В 1919 г. создал метод ультрацентрифугирования для выделения коллоидных частиц из лиозолей, тем самым реализовал идею по использованию центрифуги для исследования коллоидных систем, высказанную А. В. Думанским в 1907 г. В 1923 г. Сведберг построил первую скоростную ультрацентрифугу, с помощью которой определил молекулярную массу ряда естественных полимеров и разработал теорию ультрацентрифугирования. За комплекс работ по изучению дисперсных систем и растворов полимеров Т. Сведберг в 1926 г. был удостоен Нобелевской премии.

В период с 1903 по 1913 г. профессор Парижского университета Жан Батист Перрен проводил исследования коллоидных систем, в результате которых создал прибор для изучения электроосмоса, открыл диффузионно-седиментационное равновесие и на основании результатов изучения этого равновесия и исследований броуновского движения с помощью ультрамикроскопа провел расчет размеров атома и определил значение числа Авогадро. Установил бимолекулярную структуру тонких мыльных пленок. Перрен в 1926 г. был удостоен Нобелевской премии.

В 1917 г. профессор Московского университета, ставший впоследствии заведующим кафедрой коллоидной химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, Н. П. Песков развил представления об устойчивости дисперсных систем и нарушении стабильности в присутствии электролитов и об агрегативной и кинетической устойчивости лиозолей, открыл явление барофореза (1923) и вынужденного синерезиса в студнях (1924). Издал учебник «Физико-химические основы коллоидной науки» (1934), во внутривузовском издании «Коллоидная химия» (М. : Изд-во МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1932) впервые провел философский анализ развития коллоидной науки, в котором подверг жесточайшей критике

формалистский подход к изучению коллоидных систем, развивавшийся в работах В. Оствальда, в основе которого лежал принцип описания зелей на основании единственного признака — размера частиц. Н. П. Песков показал, что следует учитывать не только размер частиц, но и взаимодействие поверхности частиц со средой, указывал на тот факт, что молекулы поверхностного слоя принадлежат одновременно обоим соприкасающимся фазам, тем самым определял особую важность поверхностных явлений в существовании коллоидных систем. Идеи Н. П. Пескова по устойчивости коллоидных систем получили всеобщее признание и сейчас именно проблема устойчивости является центральной в коллоидной науке при изучении дисперсных систем.

Большой вклад в развитие коллоидной химии внесли русские ученые — академики П. А. Ребиндер и Б. В. Дерягин. П. А. Ребиндер является основоположником новой науки — физико-химической механики дисперсных систем, выделившейся в 1960-е гг. из коллоидной науки. Кроме того, П. А. Ребиндер создал теорию образования лиофильных систем и внес неоценимый вклад в развитие учения о стабильности коллоидных систем, ввел в научный обиход представления о структурном факторе стабилизации, открыл явление адсорбционного понижения прочности твердых тел, названное его именем (эффект Ребиндера).

Академик Б. В. Дерягин является одним из авторов общепризнанной теории устойчивости лиофобных коллоидных систем, разработанной независимо от него голландскими учеными Э. Фервеем и Я. Овербеком.

Один из основоположников коллоидной химии в нашей стране — Антон Владимирович Думанский, создавший в г. Воронеже первый Государственный научно-исследовательский институт коллоидной химии. Еще в 1904 г. в г. Киеве он создал первую в тогдашней России лабораторию коллоидной химии. А. В. Думанский широко использовал физические методы для изучения коллоидных систем. С помощью калориметра он изучал взаимодействие дисперсной фазы с растворителем. Разработал новые методы определения связанной воды и общие принципы лио-

филизации дисперсных систем. В 1935 г. основал в нашей стране «Коллоидный журнал».

Огромный вклад в развитие науки о поверхностных явлениях внес американский физико-химик Ирвинг Ленгмюр. Он создал теорию мономолекулярной адсорбции газов на твердых поверхностях и установил существование предела адсорбции. В 1916 г. развил теорию строения адсорбционных слоев на поверхности жидкостей и показал, что разреженные слои обладают свойствами двумерных газов, а в насыщенных слоях ориентированность молекул позволяет проводить расчет их размеров. Впервые начал разработку теории агрегативной устойчивости коллоидных систем, предложив осмотический механизм стабилизации частиц дисперсной фазы. Идея Ленгмюра положена в основу ряда современных теорий устойчивости дисперсных систем. За комплекс работ в области изучения поверхностных явлений в 1932 г. Ленгмюр удостоен Нобелевской премии.

В развитие учения об адсорбции газов на твердых поверхностях большой вклад внесли русские ученые. Профессор Московского текстильного института и Московского университета А. В. Киселев проводил исследования в области химии поверхности. В 1936 г. он обнаружил на поверхности кремнезема гидроксильные группы. Разработал молекулярно-статистический метод термодинамических характеристик адсорбции. Создал метод хромоскопии для расчета характеристик сложных молекул по данным адсорбционной хроматографии.

Академик М. М. Дубинин создал теорию адсорбции газов, паров и растворенных веществ на пористых сорбентах. Предложил классификацию адсорбентов по виду и размеру пор. Разработал методы получения адсорбентов с заданными порами.

Академик А. Н. Фрумкин создал методы изучения двойного электрического слоя, доказал применимость уравнения Гиббса к реальным адсорбционным слоям и предложил уравнение состояния адсорбционного слоя на заряженной поверхности (уравнение Фрумкина — Шлыгина).

Теория адсорбции с образованием полимолекулярных слоев создана в работах американских ученых Брунауэра, Эммета и Теллера и развита в исследованиях Андерсона. В настоящее время эта теория продолжает развиваться.

Большой вклад в изучение растворов полимеров внесли академики С. М. Липатов и В. А. Каргин.

Коллоидная химия — наука динамичная, ее развитие интенсивно продолжается, особенно в части практического приложения ее достижений для разрешения многих технологических и экологических проблем.

КЛАССИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По степени раздробленности (дисперсности) системы делятся на следующие классы:

- *грубодисперсные* с размером частиц более 10^{-5} м;
- *тонкодисперсные* (микрорегетерогенные) с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-7} м;
- *коллоидно-дисперсные* (ультрамикрорегетерогенные) с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-9} м.

Если фиксировать внимание на двух основных компонентах дисперсных систем, то одному из них следует приписать роль дисперсионной среды, а другому — дисперсной фазы. В этом случае все дисперсные системы можно классифицировать по агрегатным состояниям фаз.

Эта классификация была предложена Оствальдом и широко используется до настоящего времени. Недостатком классификации следует считать невозможность отнесения дисперсных систем, приготовленных с твердой или жидкой дисперсной фазой, к какому-либо классу, если размер частиц составляет несколько нанометров. Пример такой классификации приведен в таблице 1.

Академик П. А. Ребиндер предложил более совершенную классификацию дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз. Он разделил все дисперсные системы на два класса: *свободнодисперсные системы* и *сплошные* (или *связнодисперсные*) системы (табл. 2 и 3). В свободнодисперсных системах дисперсная фаза не образует сплошных

Таблица 1

**Классификация дисперсных систем
по агрегатным состояниям фаз**

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры дисперсных систем
Твердая	Твердая	Рубиновое стекло; пигментированные волокна; сплавы; рисунок на ткани, нанесенный методом пигментной печати
Твердая	Жидкая	Жемчуг, вода в граните, вода в бетоне, остаточный мономер в полимерно-мономерных частицах
Твердая	Газообразная	Газовые включения в различных твердых телах: пенобетоны, замороженные пены, пемза, вулканическая лава, полимерные пены, пенополиуретан
Жидкая	Твердая	Суспензии, краски, пасты, золи, латексы
Жидкая	Жидкая	Эмульсии: молоко, нефть, сливочное масло, маргарин, замасливатели волокон
Жидкая	Газообразная	Пены, в том числе для пожаротушения и пенных технологий замасливания волокон, беления и колорирования текстильных материалов
Газообразная	Твердая	Дымы, космическая пыль, аэрозоли
Газообразная	Жидкая	Туманы, газы в момент сжижения
Газообразная	Газообразная	Коллоидная система не образуется

Таблица 2

Примеры свобододисперсных систем

1. Дисперсные системы в газах	2. Дисперсные системы в жидкостях
<i>Коллоидная дисперсность</i>	<i>Коллоидная дисперсность</i>
T_1/T_2 — пыль в верхних слоях атмосферы, аэрозоли	T_1/J_2 — лиозоли, дисперсные красители в воде, латексы синтетических полимеров

Продолжение табл. 2

1. Дисперсные системы в газах	2. Дисперсные системы в жидкостях
<i>Грубая дисперсность</i>	<i>Грубая дисперсность</i>
Т ₁ /Г ₂ — дымы Ж ₁ /Г ₂ — туманы	Т ₁ /Ж ₂ — суспензии Ж ₁ /Ж ₂ — жидкие эмульсии Г ₁ /Ж ₂ — газовые эмульсии
3. Дисперсные системы в твердых телах	
Т ₁ /Т ₂ — твердые золи, например золь золота в стекле, пигментированные волокна, наполненные полимеры	

Таблица 3

Связнодисперсные системы

1. Системы с жидкой поверхностью раздела фаз	2. Системы с твердой поверхностью раздела фаз
Г ₁ /Ж ₂ — пены Ж ₁ /Ж ₂ — пенообразные эмульсии	Г ₁ /Т ₂ — пористые тела, натуральные волокна, пемза, губка, древесные угли Ж ₁ /Т ₂ — влага в граните Т ₁ /Т ₂ — взаимопроникающие сетки полимеров

жестких структур (сеток, ферм или каркасов). Эти системы называют *золями*. В сплошных (связнодисперсных) системах частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры (сетки, каркасы, фермы). Такие системы оказывают сопротивление деформации сдвига. Их называют *гелями*.

Дисперсная система по классификации Ребиндера обозначается дробью, в которой дисперсная фаза ставится в числителе, а дисперсионная среда — в знаменателе. Например: Т₁/Ж₂. Индекс 1 обозначает дисперсную фазу, а индекс 2 — дисперсионную среду.

Коллоидная химия изучает свойства как тонко-, так и грубодисперсных систем; как свободно-, так и связнодисперсных систем.

Включение в одну науку столь большого количества разнообразных систем, различных как по природе фаз, так

и по размерам частиц и агрегатному состоянию фаз, основано на том, что все они обладают общими свойствами — гетерогенностью и принципиальной термодинамической неустойчивостью.

Центральное место в коллоидной химии занимают ультрамикрогетерогенные системы со свободными частицами. Это так называемые *коллоидные системы*.

Коллоидные системы необычайно лабильны, т. е. неустойчивы. Для многих из них достаточно прибавления ничтожного количества электролита, чтобы вызвать выпадение осадка. Причина столь легкого изменения состояния коллоидных систем связана с непостоянством степени их дисперсности.

Различают два вида устойчивости любой раздробленной системы — *кинетическую* и *агрегативную*.

В основу этой классификации положено агрегатное состояние фаз дисперсной системы.

Понятие агрегативной устойчивости, которое впервые ввел Н. П. Песков, подразумевает отсутствие агрегирования, т. е. снижения степени дисперсности коллоидной системы при хранении. Для определения кинетической устойчивости необходимо изучать условия выделения диспергированных частиц в гравитационном или центробежном поле. Скорость подобного выделения зависит от интенсивности броуновского движения частиц, т. е. от степени дисперсности системы и разности плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также от вязкости среды.

Если хотят определить агрегативную устойчивость системы, то исследуют условия постоянства (или, напротив, непостоянства) степени дисперсности системы. Одно из самых резких и характерных отличий коллоидной системы как от истинного раствора, так и от грубодисперсных систем состоит в том, что их степень дисперсности является чрезвычайно непостоянной величиной и может изменяться в зависимости от самых разнообразных причин.

В основе этой классификации лежит агрегатное состояние поверхности раздела фаз.

На основании изложенного выше дадим определение коллоидным системам.

Коллоидными системами называют двух- или многофазные системы, в которых одна фаза находится в виде отдельных мелких частиц, распределенных в другой фазе. Такие ультрамикрорегерогенные системы с определенной (коллоидной) дисперсностью проявляют способность к интенсивному броуновскому движению и обладают высокой кинетической устойчивостью.

Имея высокоразвитую поверхность раздела фаз и, следовательно, громадный избыток свободной поверхностной энергии, эти системы являются принципиально термодинамически неустойчивыми, что выражается в агрегации частиц, т. е. в отсутствии агрегативной устойчивости. Однако этими свойствами не исчерпываются все особенности, которыми коллоидные системы отличаются от других систем. Так, например, на первый взгляд кажется непонятным, почему коллоидные частицы, совершая энергичные движения и сталкиваясь между собой, не всегда слипаются в более крупные агрегаты и не выпадают в осадок, как этого следовало бы ожидать на основании второго закона термодинамики, так как при этом уменьшалась бы общая поверхность, а с ней и свободная энергия.

Оказывается, во многих случаях устойчивость таких систем связана с наличием слоя стабилизатора на поверхности коллоидных частиц. Таким образом, необходимым условием создания устойчивых коллоидных систем является присутствие третьего компонента — стабилизатора. Стабилизаторами коллоидных систем могут быть электролиты или некоторые другие вещества, не имеющие электролитной природы, например высокомолекулярные соединения (ВМС) или поверхностно-активные вещества (ПАВ). Механизм стабилизации электролитами и неэлектролитами существенно различен.

Влияние электролитов на устойчивость коллоидных систем носит сложный характер. В одних случаях ничтожные добавки электролита способны привести к нарушению устойчивости системы. В других — введение электролита способствует увеличению стабильности.

Образование адсорбционных слоев таких стабилизаторов, как ПАВ, приобретает особенно большое значение при

наличии двухмерных структур, обладающих повышенными структурно-механическими свойствами. Во многих случаях стабилизация достигается при покрытии монослоем всего 40–60% поверхности коллоидных частиц, когда защитный слой имеет прерывистый характер (в форме островков). Максимальная устойчивость достигается, естественно, при образовании полностью насыщенного мономолекулярного слоя. Структурно-механические свойства адсорбционных слоев в значительной мере определяют поведение коллоидных систем. Эти слои могут быть образованы или изменены небольшими количествами каких-либо растворенных веществ, поэтому создается возможность регулирования ряда свойств коллоидных систем, что широко используется в различных практических приложениях.

Коллоидные системы, состоящие из частиц диспергированного вещества, способных свободно перемещаться в жидкой дисперсионной среде совместно с адсорбированными на их поверхности молекулами или ионами третьего компонента (стабилизатора), называют *лиозолями*, а сами частицы, обладающие сложным строением, — *мицеллами*.

По характеру взаимодействия коллоидных частиц с дисперсионной средой лиозоли могут быть разделены на лиофильные и лиофобные. Впервые эта классификация была предложена немецким ученым-коллоидником Г. Фрейндлихом. Он разделил все системы на два класса — лиофильные и лиофобные. В соответствии с представлениями, развитыми Фрейндлихом, *лиофобными* называют системы, частицы дисперсной фазы которых не взаимодействуют с дисперсионной средой, не сольватируются и не растворяются в ней. *Лиофильные* — это системы, частицы дисперсной фазы которых интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой.

К лиофобным системам относятся золи драгоценных металлов, золи металлоидов (серы, селена, теллура), дисперсии полимеров в воде (например, полистирола, фторолон), золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, ртути, золи гидроксидов железа, алюминия и т. д. Эти системы

характеризуются так называемой кинетической устойчивостью и агрегативной неустойчивостью и требуют стабилизации. К лиофильным коллоидным системам Фрейндлих отнес растворы, образующиеся при растворении природных или синтетических ВМС. Таковы растворы белков, крахмала, пектинов, камедей, эфиров целлюлозы и разнообразных смол, как природных, так и синтетических.

Таким образом, растворы ВМС рассматривались ранее как лиофильные коллоидные системы. Они считались двухфазными дисперсными системами и таким образом сущность классификации Фрейндлиха сводилась к молекулярным взаимодействиям между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Именно на этом основании проводилось разделение на лиофильные и лиофобные системы. Леофильные системы считались двух- или многофазными, термодинамически неустойчивыми, неподчиняющимися правилу фаз Гиббса. Но такое представление оказалось неправильным. На самом деле в настоящее время достоверно установлено, что растворы ВМС — это истинные растворы, т. е. однофазные системы, гомогенные, термодинамически устойчивые и подчиняющиеся правилу фаз Гиббса. Считалось, что обратимость — это характерное свойство лиофильных коллоидных систем, но это не так, потому что в данном случае растворы ВМС не являются дисперсными системами.

В связи с этим академик В. А. Каргин еще в 1948 г. обратил внимание на то, что классификация Фрейндлиха совершенно неверна и даже более того — вредна.

Чтобы не менять смысла этих терминов, П. А. Ребиндер предложил оформить понятия лиофильных и лиофобных коллоидных систем. Дисперсные много- или двухфазные системы он разделил на два класса, исходя из величины удельной межфазовой энергии (поверхностного натяжения).

К лиофобным системам были отнесены дисперсные системы с достаточно высоким межфазовым натяжением (σ_{12}), большим некоторого граничного значения σ_m :

$$\sigma_{12} > \sigma_m. \quad (1)$$

Эти системы характеризуются большой межфазовой свободной энергией, поэтому граница раздела фаз выражена резко: система является агрегативно неустойчивой и требует введения стабилизатора. Дисперсность таких систем является произвольной.

Лиофильные системы — это двухфазные коллоидные системы с низкой, хотя и положительной межфазовой свободной энергией, меньшей или равной граничному значению,

$$\sigma_{12} \leq \sigma_m. \quad (2)$$

Это системы с очень малой межфазовой энергией, они термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно. Дисперсность их вполне определена и находится в коллоидной области.

Тот факт, что дисперсные системы классифицируются по величине свободной поверхностной энергии, показывает, что коллоидные явления тесно связаны со свойствами поверхности раздела фаз.

К лиофильным системам относят:

1) так называемые критические эмульсии, образующиеся в результате снижения поверхностного натяжения при нагревании до температуры, близкой к температуре неограниченного смешения, или в результате прибавления очень больших количеств ПАВ;

2) ассоциативные коллоидные системы, образуемые в водной среде веществами типа мыл, некоторых красителей и дубителей, а в неводной среде некоторыми ПАВ. Такие вещества в разбавленных растворах находятся в молекулярном состоянии, при увеличении концентрации происходит агрегация молекул с образованием частиц коллоидного размера, т. е. образуются мицеллы. Концентрацию вещества в растворе, при которой происходит переход от истинного раствора к коллоидному, принято называть критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Классификацию дисперсных систем можно проводить *по удельной поверхности и пористости дисперсной фазы.*

В тех процессах, в которых участвуют две соприкасающиеся фазы, большое значение имеют свойства поверх-

ности раздела, или пограничного слоя, отделяющего одну фазу от другой. Молекулы, составляющие такие слои, обладают особыми свойствами. Если рассматривать монолитную фазу, то числом молекул, образующих поверхностный слой, можно пренебречь по сравнению с огромным количеством молекул в объеме тела. Можно считать, что запас энергии системы пропорционален массе, содержащейся в объеме тела.

При измельчении сплошного тела число молекул в поверхностном слое возрастает и достигает максимального значения в коллоидно-дисперсных системах. Поэтому процессы, протекающие в дисперсных системах, обусловлены свойствами поверхностных слоев на границе раздела. Образование пен, эмульсий, туманов, процессы флотации, смачивания и диспергирования, сорбционная техника и многие другие основаны на свойствах межфазовых поверхностей в дисперсных системах.

Удельной поверхностью называют отношение поверхности тела к его объему или массе:

$$A_{уд} = A/V \text{ или } A_{уд} = A/V\rho, \quad (3)$$

где $A_{уд}$, A — удельная и суммарная поверхность соответственно; ρ — плотность вещества; V — объем тела.

Для кубических частиц

$$A_{уд} = 6a^2/a^3 = 6a^{-1}$$

или

$$A_{уд} = 6a^2/a^3\rho = 6/a\rho \text{ (м}^2\text{/кг)}. \quad (4)$$

Для сферических частиц

$$A_{уд} = 4r^2/(4/3r^3) \text{ (м}^{-1}\text{)},$$

т. е.

$$A_{уд} = 3/r \text{ (м}^{-1}\text{)}$$

или

$$A_{уд} = 3/r\rho \text{ (м}^2\text{/кг)}. \quad (5)$$

Если взять кубик вещества, три его стороны разделить на 10 частей и провести плоскости в трех направлениях, то получим более мелкие кубики. Такой процесс можно

Таблица 4

Зависимость удельной поверхности от дисперсности

Длина стороны куба a , см	Число кубов	Суммарная поверхность, м ²	Удельная поверхность, см ⁻¹
1	1	$6 \cdot 10^{-4}$	6
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^1$
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^2$
10^{-3}	10^9	6	$6 \cdot 10^3$
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^4$
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^5$
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^7$

рассматривать как моделирование процесса диспергирования. Изменение удельной поверхности в процессе диспергирования показано в таблице 4.

В текстильных коллоидных системах большую роль играют волокна, нити и пленки. Удельную поверхность таких систем можно рассчитать по формулам:

1) для пленки

$$A_{\text{уд}} = 2l^2/l^2a = 2/a, \quad (6)$$

где a — толщина пленки; l — ее ширина и длина;

2) для цилиндра (волокна, нити)

$$A_{\text{уд}} = 2lr/r^2l = 2/r, \quad (7)$$


где r — радиус цилиндра; l — его длина.

Связнодисперсные системы — пористые тела — наряду с внешней удельной поверхностью можно характеризовать размером (радиусом) пор, их объемом и внутренней удельной поверхностью. Удобную классификацию пор по размерам предложил М. М. Дубинин. В соответствии с этой классификацией все пористые тела можно разделить на три класса (в зависимости от адсорбционных свойств): *микропористые* тела с радиусом пор $2 \cdot 10^{-9}$ м, *мезопористые* (переходно-пористые) — $(2/50) \cdot 10^{-9}$ м, *макропористые* — $50 \cdot 10^{-9}$ м.

Микропористые тела в последнее время разделяют на ультра- и супермикропористые. Такая классификация весьма приближенно отражает весь спектр возможных размеров пор (от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между макрокристаллами в полимерах или точечных дефектов в кристаллах). В связи с этим следует отметить, что любая классификация не может полностью охватить все многообразие дисперсных систем, существующих в природе и технологической практике.

• ЧАСТЬ I •

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ



В курсе «Коллоидная химия» раздел «Поверхностные явления» занимает центральное место. Это связано с тем, что все коллоидные системы характеризуются влиянием большой удельной межфазовой поверхности, обладающей избытком свободной поверхностной энергии. Это приводит к тому, что в самопроизвольных процессах в коллоидных системах либо уменьшается межфазовая поверхность (коагуляция, агломерация), либо происходит локальное изменение концентрации одного из компонентов системы (адсорбция). Оба эти процесса имеют колоссальное значение в практике как производства химических волокон, так и изготовления тканей, их облагораживания, колорирования и заключительной отделки.

В связи с этим правильное понимание сущности поверхностных явлений и умение использовать их в своей будущей практической деятельности имеют большое значение для студентов.

Существует ряд учебников и монографий, которые позволяют углубить знания по проблемам поверхностных явлений, особенно для тех студентов, которые предполагают проведение исследований в области поверхностной модификации полимерных материалов, поверхностному разделению веществ, адсорбционному выделению растворенных веществ, применению поверхностно-активных веществ в производстве текстильных материалов и химических волокон, в технологии ухода за текстильными изделиями и др. Перечень таких книг приведен в списке дополнительной литературы. Практическое применение знаний по приложению закономерностей поверхностных явлений и дисперсных систем описано в ряде обзорных работ и книг, перечень которых также приведен в списках дополнительной литературы в каждой главе учебника. В заключительной части учебника приведен словарь коллоидно-химических терминов и определений, который будет полезен при изучении курса.



ГЛАВА 1

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДсорбция

1.1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Если система гетерогенна, т. е. состоит по меньшей мере из двух фаз, то между фазами обязательно существует граница раздела. В наиболее общем случае мы имеем дело с поверхностью раздела двух фаз; на состав и свойства этой поверхности влияют любые изменения в любой из двух контактирующих фаз. Хотя мы и говорим «поверхность раздела», в действительности это всегда некоторый переходный слой конечной толщины. С течением времени после соприкосновения фаз будет происходить диффузия молекул каждой из фаз в другую, в результате чего постепенно будет достигнуто равновесное распределение компонентов в объемах контактирующих фаз и на межфазной границе. Однако состояние вещества на межфазной границе отличается от его состояния в объеме фазы. Можно выделить следующие типы межфазной границы: «жидкость — газ» (ж/г), «жидкость — жидкость» (ж/ж), «твердое тело — твердое тело» (т/т), «твердое тело — газ» (т/г) и «твердое тело — жидкость» (т/ж). Чаще всего термин «поверхность» используется в случаях, когда одна из фаз газ или пар. Свойства пограничного слоя, естественно, зависят от свойств соприкасающихся фаз и в первую очередь от сил межмолекулярного притяжения.

Взаимодействия между молекулами в объеме фазы характеризуются разностью энергий притяжения и отталки-

вания, которые обычно пропорциональны расстоянию H между молекулами в степенях m и n соответственно:

$$U = -A/H^m + B/H^n, \quad (1.1.1)$$

где A и B — постоянные притяжения и отталкивания молекул.

Наиболее известна форма этого уравнения в виде так называемого потенциала Ленард — Джонса для парного взаимодействия молекул, не имеющих дипольного момента:

$$U = -A/H^6 + B/H^{12}. \quad (1.1.2)$$

Это уравнение чаще всего используют для оценки энергии взаимодействия молекул, так как недостаточно ясно, как природа этого взаимодействия отражается на величине числа B , характеризующего отталкивание. В ряде случаев используют уравнения, где показатель степени n изменяется от 9 до 12. Природа молекул сказывается и на показателе степени m , характеризующем изменение энергии притяжения. Если происходит взаимодействие двух ионов, то $m = 1$, что соответствует закону Кулона. Показатель $m = 2$ выражает взаимодействие иона с молекулой, имеющей постоянный диполь, взаимодействие иона и индуцированного диполя. Если взаимодействуют мгновенные диполи (в случае дисперсионных сил Лондона), диполь — индуцированный диполь, свободно вращающиеся диполи, то $m = 6$.

Уравнение (1.1.2) относится к взаимодействию двух изолированных частиц (атомов, молекул, ионов). Взаимодействие ансамблей молекул — макроскопических тел — результат суммирования всех видов взаимодействий. Сумма энергии парных взаимодействий является только первым приближением к истинному значению энергии взаимодействия молекул в ансамблях. Энергии коллективного взаимодействия мы рассмотрим несколько позднее, когда перейдем к изучению устойчивости дисперсных систем.

Изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в направлении, перпендикулярном к поверхности раз-

дела фаз, происходит на расстоянии в несколько молекулярных слоев. Вне этой пограничной области проявляются свойства объемных фаз.

Схема межфазовой области приведена на рисунке 1.1, где 1 — фаза 1; 2 — фаза 2; 3 — межфазовая область. Посколь-

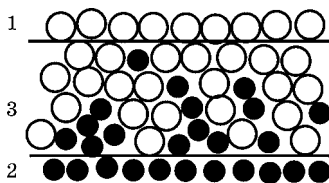


Рис. 1.1
Схема реальной межфазовой поверхности

ку энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется в зависимости от расстояния между молекулами в большой степени, то можно полагать, что состояние молекул, характерное для фаз, устанавливается на малых расстояниях от межфазной поверхности. Следовательно, каждая фаза содержит две части: одна из них характеризуется объемными свойствами, другая — поверхностными. Так как свойства пограничного слоя непостоянны по толщине и сильно различаются в зависимости от расстояния до граничной поверхности, то возникает необходимость условного выделения такой плоскости внутри пограничного слоя, которая позволила бы разделить свойства системы на «объемные» и «поверхностные». Такое разделение было проведено Гиббсом. Представим, что наряду с реальной системой, в которой в результате диффузии поверхностный слой содержит два типа молекул (концентрация которых изменяется по толщине этого пограничного слоя) и свойства системы изменяются постепенно при переходе от одной фазы к другой, существует такая идеализированная система, в которой свойства каждой из фаз неизменны во всем объеме, вплоть до некоторой плоскости (математическая или условная геометрическая поверхность), где они скачком переходят в свойства другой фазы. Однако фактические параметры системы в целом отличаются от суммы параметров обеих сосуществующих объемных фаз. Эта разность — положительная или отрицательная — объясняется наличием поверхностного слоя, обладающего свойствами, отличающимися от свойств соприкасающихся фаз. При этих допущениях справедливы следующие соотношения для свойств:

1) объем

$$V = V^\alpha + V^\beta; \quad (1.1.3)$$

2) внутренняя энергия

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma; \quad (1.1.4)$$

3) энтропия

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma; \quad (1.1.5)$$

4) число молей

$$n = n^\alpha + n^\beta + n^\sigma. \quad (1.1.6)$$

Индексы α , β и σ указывают на принадлежность параметра к фазам α , β и к поверхности раздела (σ).

Как следует из химической термодинамики, для идеализированной двухфазной системы без учета поверхности раздела изменение энергии Гиббса описывают уравнением

$$dG = -SdT + \sum \mu_i dn_i + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta, \quad (1.1.7)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента; P^α , P^β — внутреннее давление в фазах α и β ; T — температура.

Для системы с плоской поверхностью раздела

$$dG = -SdT + \sum \mu_i dn_i + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \sigma dA, \quad (1.1.8)$$

где A — площадь поверхностного натяжения (разделяющая поверхность).

$$dG^\sigma = \sigma dA; \quad \sigma = dG^\sigma/dA. \quad (1.1.9)$$

Уравнение (1.1.8) отличается от уравнения (1.1.7) величиной $dG^\sigma = \sigma dA$, показывающей изменение энергии Гиббса при образовании поверхности раздела фаз.

Из уравнения (1.1.9) очевидно, что σ — избыточная свободная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности. Изложенный выше подход к рассмотрению влияния межфазной границы на свойства системы, предложенный Гиббсом, носит название «метода избыточных величин».

Механическая работа dW , необходимая для увеличения площади поверхности, затрачивается на преодоление

сил межмолекулярного взаимодействия в объеме фазы. Эта работа внутренних сил пропорциональна площади новой поверхности раздела фаз, т. е.

$$dW = -\sigma dA. \quad (1.1.10)$$

Коэффициент пропорциональности σ представляет собой работу внешних сил, необходимую для увеличения межфазной поверхности на единицу площади. Величина σ количественно характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия, являясь прямой мерой межмолекулярных сил. Если рассматривать границу раздела жидкость — газ, то в этом случае поверхностное натяжение характеризует межмолекулярные силы в одной жидкости. Фоукс (1965) предложил разделить поверхностное натяжение на составляющие, отражающие вклад дисперсионных сил (d), вклад полярных сил, водородной связи, взаимодействия диполей (p) и вклад иных сил (m) в межмолекулярных взаимодействиях. Так, например, для воды

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p; \quad (1.1.11)$$

для ртути

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^m. \quad (1.1.12)$$

До сих пор мы рассматривали системы с идеализированными сферически симметричными молекулами. Обратимся теперь к рассмотрению ориентации на поверхности асимметричных молекул. Хотя представления об ориентированном расположении асимметричных молекул на поверхности раздела фаз, одна из которых вода, в настоящее время считается общепринятым, рассмотрим вкратце историю развития этого представления. Впервые идею об ориентированном расположении асимметричных молекул на поверхности воды высказали Гарди (1913) и Гаркинс (1918). По мнению этих ученых, на поверхности раздела фаз молекулы должны ориентироваться так, чтобы обеспечивался по возможности наиболее постепенный переход свойств от одной фазы к другой. Первая количественная теория адсорбции органических веществ на поверхности жидкости была развита Ленгмюром (1925), предложившим

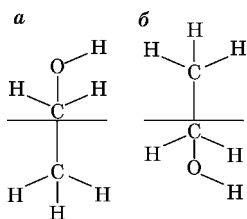


Рис. 1.2
Схема ориентации
дифильных молекул
на поверхности
жидкости

принцип «независимого поверхностного действия», аналогично принципу паракхора Сагдена. В соответствии с этим принципом свободная поверхностная энергия молекулы аддитивно складывается из локальной свободной энергии ее частей. В качестве примера рассмотрим возможную ориентацию молекулы этанола на поверхности воды (рис. 1.2).

Расчет показывает, что в случае ориентации полярных гидроксильных групп в воздух (рис. 1.2а) свободная поверхностная энергия будет составлять примерно 190 мДж/м^2 . Ясно, что в соответствии с принципом минимизации свободной энергии предпочтение следует отдать ориентации этанола углеводородными радикалами в воздух (рис. 1.2б). Действительно, измеренное поверхностное натяжение этанола составляет $22,75 \text{ мДж/м}^2$ и не очень отличается от поверхностного натяжения углеводов. Принцип Ленгмюра получил дальнейшее развитие и в настоящее время применяется довольно широко. В частности, для оценки адсорбируемости веществ используется правило Ребиндера, в соответствии с которым на поверхности раздела фаз дифильные молекулы ориентируются так, чтобы компенсировался скачок полярности. Подобное уравнивание полярностей в межфазовой поверхности разрыва возможно, когда полярность третьего компонента оказывается промежуточной между полярностями компонентов, образующих контактирующие фазы.

1.2. ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Как известно, с увеличением температуры интенсивность межмолекулярного взаимодействия уменьшается, поэтому снижается и поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом или с собственным паром. Вдали

от критической температуры поверхностное натяжение уменьшается прямо пропорционально росту температуры. Эту зависимость обычно описывают эмпирическим уравнением:

$$\sigma = \sigma_{25} + \frac{d\sigma}{dt}t, \quad (1.1.13)$$

где σ_{25} — поверхностное натяжение при температуре 25°C.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения, имеющий отрицательное значение, остается постоянным вдали от критической температуры. При температуре, близкой к критической, поверхностное натяжение резко снижается вплоть до нуля. Следует отметить, что такая зависимость справедлива только для чистых жидкостей, тогда как для растворов наряду с изменением поверхностного натяжения возможно изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое, что приведет к вторичным эффектам, способным вызвать повышение поверхностного натяжения. Полная внутренняя энергия при изменении температуры вдали от критической остается практически неизменной (изменяется лишь при температуре, близкой к температуре исчезновения поверхности раздела фаз).

Эмпирическое уравнение, устанавливающее зависимость поверхностного натяжения от температуры, предложил Этвеш. Интегральная форма этого уравнения имеет вид

$$\sigma V_m^{2/3} = K(T_c - T), \quad (1.1.14)$$

где V_m — молярный объем жидкости; K — постоянная; T_c — критическая температура.

Учитывая предложенное Ван-дер-Ваальсом уравнение

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \quad (1.1.15)$$

где $n = 11/9$ для многих органических жидкостей, $n = 1$ для металлов; σ_0 — гипотетическое поверхностное натяжение при температуре 0 К.

Для постоянной K уравнения (1.1.14) получаем выражение

$$K = \frac{\sigma_0 V_m^{2/3}}{T_c}. \quad (1.1.16)$$

Уравнения (1.1.15) и (1.1.16) достаточно корректны для неполярных жидкостей, а для воды дают большую погрешность. Из уравнения (1.1.16) следует размерность постоянной K [Дж/град·моль^{2/3}], что не имеет физического смысла. Если относить эту постоянную к одной молекуле, то для большинства жидкостей получается величина, соответствующая постоянной Больцмана $K_1 = K/N^{2/3} = 1,37 \cdot 10^{-19}$ [Дж/град]. Из этого следует, что уравнение Этвеша достаточно строго можно вывести из статистико-механической теории жидкостей.

Строгое уравнение зависимости поверхностного натяжения от температуры можно получить из уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$H^\sigma = G^\sigma + TS^\sigma, \quad (1.1.17)$$

где индекс σ указывает на отнесение энтальпии энергии Гиббса и энтропии к единице площади поверхности.

Часто энтальпия и полная внутренняя энергия поверхности неразличимы и могут хорошо аппроксимировать друг друга.

Поэтому уравнение (1.1.17) можно записать

$$U^\sigma = G^\sigma + TS^\sigma \quad (1.1.18)$$

или, учитывая, что для единицы площади поверхности $G^\sigma = \sigma$, запишем

$$U^\sigma = \sigma + q, \quad (1.1.19)$$

где

$$q = TdS^\sigma/dA.$$

Учитывая, что

$$dG = -SdT, \quad (1.1.20)$$

можем записать для единицы площади поверхности

$$(\partial G^\sigma / \partial T)_P = -S^\sigma = -\frac{q}{T} = (\partial \sigma / \partial T)_P T. \quad (1.1.21)$$

Поэтому

$$U^\sigma = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p \quad (1.1.22)$$

или

$$\sigma = U^\sigma + T(\partial\sigma/\partial T)_p. \quad (1.1.23)$$

Уравнение (1.1.23) описывает зависимость поверхностного натяжения от температуры.

Уравнение (1.1.22) может быть также записано в виде

$$U^\sigma = U - \Gamma' U_L, \quad (1.1.24)$$

где U — внутренняя энергия молекул на единице площади поверхности; U_L — внутренняя энергия молекулы в объеме жидкости; Γ' — общее число молекул на единице площади поверхности.

Уравнение (1.1.24) известно как уравнение Гугенгейма — Гудриха.

Зная температурный коэффициент поверхностного натяжения, можно рассчитать внутреннюю энергию поверхности. Для многих неполярных жидкостей энергия U^σ остается постоянной и в широкой области температуры вплоть до критической, вблизи которой как σ , так и U^σ резко уменьшаются вплоть до нуля.

Действительно, независимость U^σ от температуры становится очевидной, если продифференцировать по температуре уравнение Гиббса — Гельмгольца для поверхностного слоя:

$$\frac{\partial U^\sigma}{\partial T} = \frac{\partial\sigma}{\partial T} - \frac{\partial\sigma}{\partial T} - T \frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}. \quad (1.1.25)$$

Поскольку для многих жидкостей первая производная поверхностного натяжения по температуре имеет постоянную величину в широкой области температуры и лишь вблизи критической температуры теряет это свойство, то

$$\partial^2\sigma/\partial T^2 = 0. \quad (1.1.26)$$

Поэтому

$$\partial U^\sigma/\partial T = 0, \quad (1.1.27)$$

т. е.

$$U^\sigma = \text{const.}$$

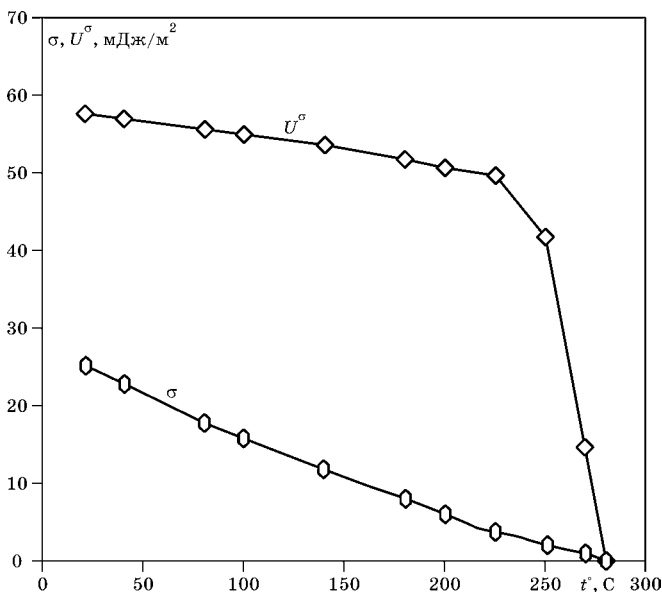


Рис. 1.3
Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры

На рисунке 1.3 приведена зависимость внутренней энергии поверхности и поверхностного натяжения от температуры. При критической температуре, когда свойства пара и жидкости становятся одинаковыми и исчезает поверхность раздела фаз, все энергетические поверхностные характеристики системы стремятся к нулю, как это показано на рисунке 1.3.

1.3. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ НА РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. КАПИЛЛЯРНОСТЬ

Приведенные выше уравнения справедливы для плоской поверхности раздела фаз или искривленной поверхности с большим радиусом кривизны. Если же искривленная поверхность характеризуется малым радиусом кри-

визны, то отличие энергии межмолекулярных взаимодействий от энергии плоской поверхности раздела фаз заставляет учитывать эту искривленность при рассмотрении термодинамических характеристик системы.

1.3.1. УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА

Рассмотрим сферический пузырек воздуха радиуса r в среде жидкости. Если увеличить размер пузырька, например при введении некоторого количества газа, как это показано на рисунке 1.4, то увеличится поверхность пузырька, а затраченная на это увеличение работа может быть выражена как работа на преодоление сил поверхностного натяжения или как работа увеличения объема пузырька на преодоление внутреннего давления в жидкости P_k .

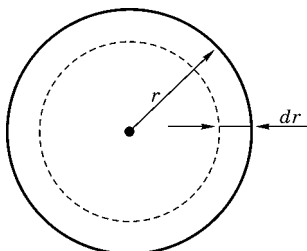


Рис. 1.4
Схема изменения объема пузырька газа в жидкости

Учитывая, что давление в пузырьке должно быть больше давления в жидкости, можем записать

$$\sigma dA = (P_r - P_{ж})dV = \Delta P dV, \quad (1.1.28)$$

где P_r — давление газа в пузырьке.

$$dA = 2dV/r. \quad (1.1.29)$$

Поэтому

$$\Delta P = 2\sigma/r, \quad (1.1.30)$$

т. е. разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью, определяется радиусом кривизны поверхности.

Рассмотрим расширение некоторой фигуры произвольной кривизны, схема небольшого участка поверхности (мениска) которой приведена на рисунке 1.5. Кривизна этой поверхности выражается двумя радиусами R_1 и R_2 . Один из этих радиусов (R_1) лежит в плоскости рисунка, а другой (R_2) — в перпендикулярной плоскости. Если выб-

ранний участок поверхности достаточно мал, то R_1 и R_2 можно считать постоянными. Если поверхность сместить на некоторую бесконечно малую величину dz , то площадь изменится на величину

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx, \quad (1.1.31)$$

а объем на величину

$$\begin{aligned} dV &= xyz; \\ dV &= xydz. \end{aligned} \quad (1.1.32)$$

Из подобия треугольников, приведенных на рисунке 1.5, следует, что

$$\frac{x + dx}{R_1} + dz = \frac{x}{R_1} \quad \text{или} \quad dx = \frac{xdz}{R_1}; \quad (1.1.33)$$

$$\frac{y + dy}{R_2} + dz = \frac{y}{R_2} \quad \text{или} \quad dy = \frac{ydz}{R_2}. \quad (1.1.34)$$

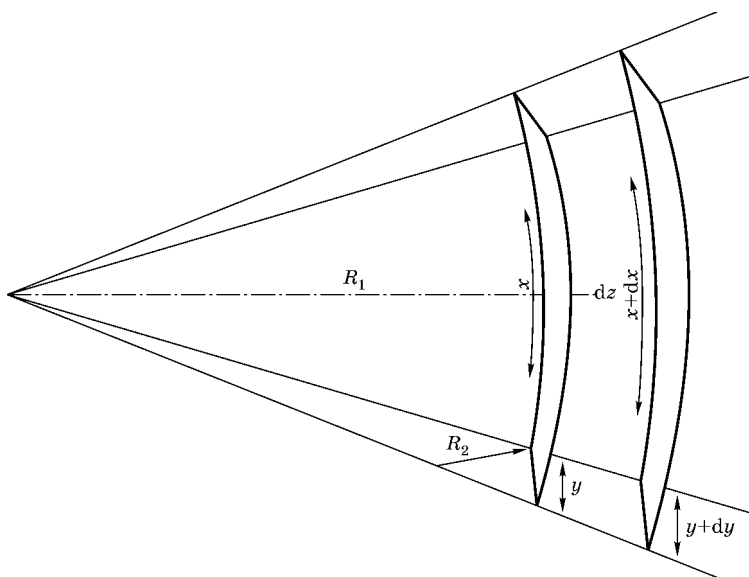


Рис. 1.5
Схема изменения мениска произвольной формы

Так как при равновесии системы работа увеличения поверхности будет равна работе увеличения объема, то

$$\sigma dA = \Delta P dV \quad (1.1.35)$$

или

$$\sigma(xdy + ydx) = \Delta P + xydz. \quad (1.1.36)$$

Поэтому с учетом уравнений (1.1.33) и (1.1.34)

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} \right). \quad (1.1.37)$$

Уравнение (1.1.37) представляет собой основное уравнение теории капиллярных явлений и так же, как уравнение (1.1.30), носит название «уравнение Лапласа».

1.3.2. СФЕРИЧЕСКИЕ МЕНИСКИ

Наиболее простой случай проявления капиллярности возможен при образовании мениска в капилляре круглого сечения с небольшим радиусом в приборе для определения поверхностного натяжения, схема которого приведена на рисунке 1.6а. В этом случае оба радиуса кривизны равны радиусу капилляра и уравнение Лапласа (1.1.37) записывают в виде

$$\Delta P = 2\sigma/r = 2\sigma\cos\Theta/r_0, \quad (1.1.38)$$

где r_0 — радиус капилляра; r — радиус кривизны мениска, $r = r_0\cos\Theta$; Θ — угол смачивания стенки капилляра жидкостью.

В случае полного смачивания стенки жидкостью, когда $\Theta = 1$, а $\cos\Theta = 1$, используют уравнение

$$\Delta P = 2\sigma/r_0. \quad (1.1.39)$$

Обозначим высоту мениска в капилляре над плоской поверхностью h . Нулевым считается уровень, для которого $\Delta P = 0$. Объемом жидкости в мениске (т. е. выше h) пренебрегают. Очевидно, что в равновесном состоянии капиллярное давление уравновешивается гидростатическим:

$$\Delta P = 2\sigma/r = h\Delta\rho g, \quad (1.1.40)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и газа.

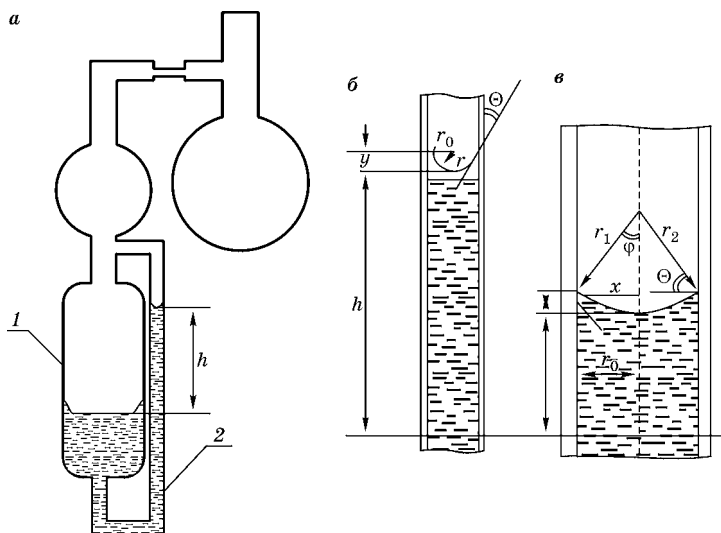


Рис. 1.6

Схема прибора для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия (а), мениск жидкости в узком (б) и в широком (в) капиллярах:

1 — сосуд с изучаемым раствором; 2 — капилляр.

Из этого уравнения

$$2\sigma/\Delta\rho g = rh = a^2, \quad (1.1.41)$$

где a — капиллярная постоянная.

Уравнение (1.1.40) лежит в основе определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия. Это уравнение не учитывает объема жидкости в мениске, поэтому оно считается достаточно корректным только для тонких капилляров (диаметром менее 1 мм), в которых $r/h = 2 \cdot 10^{-2}$.

Для более точного расчета поверхностного натяжения необходимо учитывать массу жидкости в мениске. Существуют различные поправки, учитывающие также и отклонение формы мениска от сферической. Все эти поправки справедливы только при полном смачивании, т. е. при $\Theta = 0$.

Одной из первых была предложена поправка для учета количества жидкости в сферическом мениске путем введения дополнительного слагаемого в уравнение (1.1.41):

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} \right) = rh \left(1 + \frac{r}{3h} \right). \quad (1.1.42)$$

Отклонение формы мениска от сферической можно учитывать с помощью уравнения Рэлея, справедливого при $r \ll h$. Это уравнение получено при разложении функции отклонения от сферичности r/h в ряд и имеет вид

$$a^2 = rh \left(1 + \frac{r}{3h} - 0,1288 \frac{r^2}{h^2} + 0,1312 \frac{r^3}{h^3} \right). \quad (1.1.43)$$

Первый член разложения соответствует простому уравнению (1.1.41), второй учитывает массу жидкости в мениске, форма которого предполагается сферической, а третий — отклонение формы мениска от сферической.

Хаган и Дизайненс при решении задачи для эллиптического мениска пришли к аналогичному уравнению:

$$a^2 = rh \left(1 + \frac{r}{3h} - 0,1111 \frac{r^2}{h^2} + 0,0741 \frac{r^3}{h^3} \right). \quad (1.1.44)$$

Для узких трубок поправки, рассчитанные по уравнениям (1.1.42), (1.1.43) и (1.1.44), соответственно составляют 1,005; 1,006617 и 1,006623, что коррелирует с погрешностью определения h порядка 10^{-6} м.

Решение задачи введения поправок на отклонение от сферичности для широких капилляров привело Рэлея к выводу, что для воды необходима трубка с диаметром 5 см, чтобы исключить капиллярное поднятие. Для капилляров промежуточного размера используют поправки Бешфорта и Адамса. Если рассматривать фигуру вращения, приведенную на рисунке 1.6*в*, в точке пересечения мениска с его осью, т. е. при капиллярном поднятии на его дне, то оба радиуса кривизны должны быть равны ($r_1 = r_2$). Обозначим в точке z $r_1 = r_2 = b$.

Тогда

$$\Delta P = \Delta \rho g z + 2 \frac{\sigma}{b} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.1.45)$$

При $z = 0$ $\Delta P = 2\sigma/b$, а при любом другом значении z изменение давления $\Delta P = \Delta g z$.

Бешфорт и Адамс для расчета поправок предложили использовать уравнения в безразмерной форме:

$$\frac{1}{r_1/b} + \frac{\sin \varphi}{x/b} = \beta \frac{z}{b} + 2, \quad (1.1.46)$$

где

$$\beta = \Delta \rho g \frac{b^2}{a^2} = 2 \frac{b^2}{a^2}, \quad (1.1.47)$$

φ — угол, дополняющий угол смачивания до 90° .

Числовые решения уравнения (1.1.46) были проведены Бешфортом и Адамсом и приведены в виде таблиц для различных β и φ . Эти таблицы позволяют внести поправки при расчете поверхностного натяжения по экспериментально измеренным радиусам капилляров, плотности жидкостей и воздуха, высоте подъема жидкостей по капиллярам и уточнить значения радиуса кривизны мениска и поверхности натяжения.

1.3.3. ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ МЕНИСКИ

Если твердая пластинка погружена в жидкость так, как показано на рисунке 1.7б, то жидкость образует около пластинки мениск, форма которого может быть описана уравнением Лапласа (1.1.37).

При равновесии сила F уравнивает не только вес пластинки, но и капиллярные силы, втягивающие пластинку внутрь жидкости (рис. 1.7б). В точке y , взятой произвольно на прилегающем к пластинке мениске на высоте z от уровня окружающей жидкости, в гравитационном поле

$$\Delta P = z \Delta \rho g. \quad (1.1.48)$$

В любой точке внутри мениска на высоте z это давление будет одинаковым, а по высоте мениска оно возрастает от P_0 до P_z . При совместном решении уравнений (1.1.37) и (1.1.48) получаем

$$z \Delta \rho g = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.1.49)$$

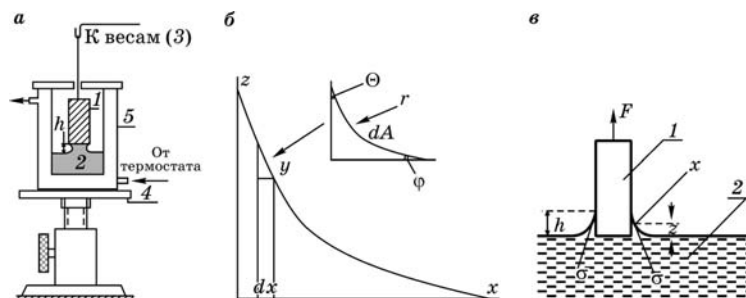


Рис. 1.7

Схема прибора для определения поверхностного натяжения методом Вильгельми (а), схема цилиндрического мениска у вертикальной пластинки (б), пластинка, подвешенная в жидкости (в):

а: 1 — пластинка; 2 — изучаемый раствор; 3 — коромысло весов; 4 — подъемный столик; 5 — измерительный термостатированный сосуд; в: 1 — пластинка; 2 — изучаемый раствор.

Уравнение (1.1.49) показывает взаимосвязь формы мениска и высоты z , однако этого оказывается недостаточно для определения формы мениска, так как оно не позволяет определить $z_{\max} = h$, т. е. максимальную высоту, на которой жидкость еще может контактировать с пластинкой.

Рэлей при рассмотрении случая контакта жидкости и прямой стенки получил двумерное решение для координаты точки y , для решения которого необходимо измерить краевой угол смачивания. Для определения координат необходимо решить два уравнения:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2a \cos \frac{\varphi}{2} - a \ln \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{4} \right) \quad (1.1.50)$$

и

$$z = \sqrt{2} a \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (1.1.51)$$

где x и z — горизонтальная и вертикальная координаты выбранной точки соответственно; a — капиллярная постоянная.

По уравнению Рэля нельзя правильно найти начало координаты x , которое в соответствии с уравнением (1.1.50)

должно быть при $\varphi = \pi$ и $z = \sqrt{2}a$, что лишено практического смысла.

Объем жидкости, удерживаемый единицей длины цилиндрического мениска, может быть найден на основании элементарного объема dV , который удерживается капиллярными силами на элементе поверхности dA радиусом кривизны r_1 [второй радиус кривизны $r_2 \rightarrow \infty$, поэтому вторым слагаемым в скобках уравнения (1.1.37) можно пренебречь]:

$$dV = z dx. \quad (1.1.52)$$

Из уравнения Лапласа (1.1.37) следует

$$\sigma/r = \Delta \rho g z \quad (1.1.53)$$

и

$$dx = r d\cos\varphi = r \sin\varphi d\varphi. \quad (1.1.54)$$

Выражая z из уравнения (1.1.53), а dx — из уравнения (1.1.54) и подставляя в уравнение (1.1.52), получаем

$$dV = \sigma \frac{\cos\varphi d\varphi}{\Delta \rho g}. \quad (1.1.55)$$

Интегрирование уравнения (1.1.55) при граничном условии, что при $\varphi = 0$, $\sin\varphi = 0$ и $V = 0$ приводит к выражению

$$V = (1/2)a^2 \sin\varphi. \quad (1.1.56)$$

Уравнение (1.1.56) используется для расчета поверхностного натяжения при методе уравновешивания пластинки (метод Вильгельми).

1.3.4.

АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНЫЕ МЕНИСКИ

При формировании лежащей или висящей капли жидкости в газовой среде или соответствующих пузырьков газа в среде жидкости образуются мениски, форма которых отклоняется от сферической, однако и капли, и пузырьки остаются симметричными относительно вертикальной оси. Теория менисков такой формы была рассмотрена в работах Бешфорта и Адамса, она используется во многих методах определения поверхностного натяжения

по форме, объему, массе каплей или газовых пузырьков или давлению в газовых пузырьках и каплях. В лежащей капле жидкости (или сидящем газовом пузырьке) капиллярное давление меняется по высоте. У вершины мениска капли (пузырька) оба радиуса кривизны равны. Рассматривая капиллярное равновесие, как мы делали ранее для мениска в капилляре, можем получить для лежащей капли и сидящего пузырька уравнение (1.1.45) и использовать для таких менисков безразмерную форму уравнения Бешфорта — Адамса (1.1.46).

Для лежащей капли можно использовать и другую форму уравнения Бешфорта — Адамса, в которой вместо радиуса кривизны мениска использован объем жидкости в капле:

$$2 + \beta \frac{z}{b} = \beta \frac{V}{\pi x^2 b} + 2 \frac{\sin \varphi}{x/b}. \quad (1.1.57)$$

Висящая капля (или висящий пузырек) также могут быть описаны с помощью уравнения (1.1.45), но для таких менисков трудно измерить β , поэтому в практических расчетах используют другие уравнения, которые будут рассмотрены при обсуждении соответствующих методов определения поверхностного натяжения.

1.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Существуют два типа методов определения поверхностного натяжения: статические и динамические.

Динамические методы, например метод колебания струи, вытекающей из отверстия неправильной формы, позволяют измерить поверхностное натяжение вновь образованной поверхности сразу после ее образования. Статическими методами измеряют поверхностное натяжение на границе раздела фаз, пришедших в равновесие. Если равновесие между фазами устанавливается достаточно быстро, то статическое поверхностное натяжение можно измерить достаточно просто. Если же равновесие устанавливается за очень длительный промежуток времени, осо-

бенно при переходе одного из компонентов системы через границу раздела фаз, то ни один из методов не дает истинного значения равновесного поверхностного натяжения. В этом случае говорят о полустатических значениях поверхностного натяжения и в обязательном порядке следует оговаривать продолжительность образования новой поверхности раздела фаз.

Наибольшее распространение получили следующие методы определения поверхностного натяжения жидких межфазовых границ:

- метод измерения массы или глубины погружения предмета в исследуемую жидкость (метод Вильгельми);
- метод измерения геометрических размеров свободных поверхностей раздела фаз (лежащая, висящая или вращающаяся капля, сидящий или висящий пузырек);
- сталагмометрический метод (метод счета капель);
- метод измерения усилия отрыва предмета от поверхности раздела фаз (отрыва цилиндра — метод Падди, отрыва кольца — метод дю Нуи);
- метод измерения капиллярного поднятия жидкости;
- метод измерения максимального давления в пузырьке газа или капле жидкости (метод Шредингера).

1.4.1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОГО ПОДНЯТИЯ ЖИДКОСТИ

Этот метод считают наиболее точным, потому что для него разработана довольно точная теория, а экспериментальные данные легко контролируются.

Метод измерения капиллярного поднятия основан на определении разности уровней жидкости в капилляре радиуса r и в широком сосуде. Расчет проводится по формуле Жюрена:

$$\sigma = \frac{h_m r \Delta \rho g}{2 \cos \Theta}, \quad (1.1.58)$$

где h_m — предельная высота поднятия жидкости в капилляре; Θ — краевой угол смачивания жидкостью материала капилляра; $\Delta \rho$ — разность плотностей жидкости и пара.

Жидкость поднимается или опускается по капилляру до тех пор, пока высота мениска не достигнет высоты, при которой масса столба жидкости не уравнивает давление внутри и снаружи капилляра. Процесс установления предельной высоты поднятия мениска жидкости в капилляре происходит достаточно долго. Так, например, для чистой воды $h = 0,995 h_m$ достигается за 1,5 мин.

Метод измерения капиллярного поднятия жидкости является одним из наиболее точных и простых по аппаратурному оформлению и применяется там, где продолжительность формирования поверхности раздела фаз не ограничивается.

Устройства, принцип действия которых основан на методе измерения капиллярного поднятия жидкости, состоят из основного элемента — широкой трубки 1 (см. рис. 1.6), верхний и нижний конец которой сообщаются с калиброванным капилляром 2. Для точного определения поверхностного натяжения необходимо с максимальной точностью измерить разность уровней жидкости в узком и широком капиллярах, что составляет известную трудность. Поэтому как один из возможных вариантов может быть использован метод уравнивания высоты столбов жидкости в капиллярах при помощи избыточного давления на мениск в узком капилляре. В данном случае измеряется то давление, которое необходимо, чтобы уровень жидкости в капилляре не превышал уровня жидкости в сосуде, с которым капилляр сообщается.

Расчет проводится по формуле

$$\sigma = P\rho/2\cos\Theta, \quad (1.1.59)$$

где P — измеренное уравнивающее давление.

К недостаткам всех вариантов метода капиллярного поднятия жидкости следует отнести зависимость измеренного поверхностного натяжения от краевого угла смачивания жидкостью материала капилляра, что позволяет определить поверхностное натяжение при существовании поверхности в течение не менее 10 с; отсутствие возможности обновления поверхности в капилляре; высокую погрешность измерения динамического поверхностного натя-

жения. Кроме того, формула Жюрена, основанная на уравнении Лапласа для цилиндрического капилляра, не учитывает количества жидкости, находящейся в мениске (высотой x). Краевой угол смачивания капилляра жидкостью должен быть равен нулю и в каждом опыте необходимы довольно большие объемы растворов. Радиус большого капилляра l должен быть не менее 5 см. Щелочность раствора не должна приводить к растворению вещества капилляра.

Для повышения точности измерений поверхностного натяжения следует вводить поправки, используя таблицы Сагдена.

1.4.2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССЫ ПРЕДМЕТА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ

Метод Вильгельми — уравновешивание тонкой пластинки, погруженной в жидкость, — один из наиболее точных методов определения поверхностного натяжения, не требующий введения каких-либо поправок, очень прост в использовании.

Наиболее распространенная схема установки для определения поверхностного натяжения этим методом приведена на рисунке 1.7. Установка включает пластинку 1, частично погруженную в жидкость 2. Глубина погружения зависит от поверхностного натяжения жидкости. Сначала пластинку фиксируют на нулевом уровне отсчета измерительного устройства 3, в качестве которого используют электрические или торсионные весы. Затем с помощью подъемного устройства 4 поднимают уровень жидкости в термостатируемом сосуде 5 до тех пор, пока она не коснется пластинки.

При контакте с жидкостью по периметру пластинки образуется мениск и пластинка втягивается в жидкость. Суммарная масса поднятой на высоту h жидкости, приходящаяся на единицу периметра пластинки, не зависит от формы мениска и при полном смачивании (краевой угол смачивания $\Theta = 0$) равна σ . Если пластинку вернуть в исходное положение таким образом, что ее нижняя

поверхность будет располагаться строго на уровне поверхности, то поверхностное натяжение можно рассчитать по уравнению

$$\sigma = F/2(l + b), \quad (1.1.60)$$

где l и b — ширина и толщина пластинки.

С помощью весов фиксируется увеличение массы или определяется сила F , необходимая для уравновешивания пластинки при ее возвращении в начальное положение. Если нижняя часть пластинки находится ниже уровня жидкости на глубине H , то необходимо учитывать выталкивающую силу $f = AH\rho g = lbH\rho g$, где ρ — плотность жидкости; A — площадь поперечного сечения пластинки.

Для точного определения поверхностного натяжения следует с помощью катетометра измерить глубину погружения пластинки и расчет поверхностного натяжения провести по уравнению

$$\sigma = \frac{\Delta P - SH\rho g}{2(l + b)}, \quad (1.1.61)$$

где ΔP — изменение массы пластинки вследствие втягивания ее в жидкость; H — глубина погружения пластинки; g — ускорение свободного падения.

В качестве погружаемого предмета используют тела различной формы, изготовленные из различных материалов: пластинки из тонкого стекла, платины, полимера; стержни круглого и треугольного сечения; проволочные рамки и каркасы разнообразной формы. В процессе измерения предметы погружают либо строго вертикально, либо (с целью повышения точности определения поверхностного натяжения) под определенным углом α . В последнем случае выталкивающая сила f , действующая на частично погруженный предмет периметром L , определяется по формуле

$$f = \sigma L / \cos \alpha. \quad (1.1.62)$$

Измерение массы частично погруженного тела в установках, работающих на основании принципа Вильгельми, проводится с помощью различных устройств: торзионных

весов, весов Кулона, кварцевых нитей или спиралей и др. Глубину погружения предмета в исследуемую жидкость чаще всего устанавливают с помощью микровинтов или измеряют катетометром.

Продолжительность существования поверхности раздела фаз при измерении поверхностного натяжения может быть установлена от нескольких секунд до нескольких минут. Точность измерения поверхностного натяжения по этому методу определяется погрешностью применяемых устройств, используемых для измерения массы или глубины погружения. Она зависит от того, насколько строго соблюдается при измерении состояние покоя исследуемой жидкости и заданное расположение предмета по отношению к поверхности раздела фаз. Современные приборы могут работать по принципу измерения массы тела при поддержании постоянства глубины погружения или измерения глубины погружения при постоянстве массы тела. Погрешность измерения составляет 0,5%. При использовании вторичных приборов, откалиброванных непосредственно в единицах поверхностного натяжения, измерение можно автоматизировать.

1.4.3. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОРМЫ НЕПОДВИЖНЫХ КАПЕЛЬ И ПУЗЫРЬКОВ

Под действием поверхностного натяжения маленькие капли и пузырьки стремятся принять сферическую форму. Если каплю жидкости поместить в среду той же плотности, то эта капля обязательно примет сферическую форму. Если же плотность капли (или пузырька газа) будет отличаться от плотности среды, то действие поверхностного натяжения будет соизмеримо с действием гравитационных сил и капля (или пузырек) будет иметь форму не сферы, а некоторой фигуры вращения, например, показанной на рисунке 1.8. По форме этих капель (или пузырьков газа) с применением уравнения Лапласа можно рассчитать поверхностное натяжение жидкости. Для этого определяют такие параметры капель или пузырьков, которые

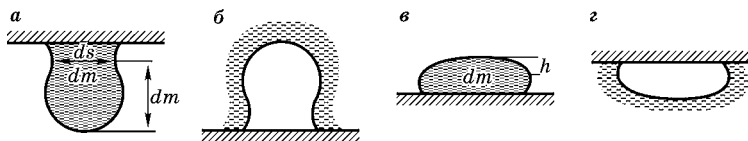


Рис. 1.8

Формы сидящих и висящих капель и пузырьков:

a — висящая капля; *б* — висящий пузырек; *в* — сидящая капля; *г* — сидящий пузырек.

характеризуют отклонение формы капель (или пузырьков) от сферической.

Метод висящей капли. Висящая капля (или пузырек) вытягивается по мере роста до тех пор, пока гидростатическое давление не уравновесится давлением, обусловленным кривизной поверхности.

Для определения поверхностного натяжения по форме таких пузырьков и капель измеряют $S = d_s/d_m$, где d_m — максимальный диаметр капли (пузырька); d_s — диаметр, измеренный на расстоянии d_m от нижней точки капли (или верхней точки пузырька).

Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле

$$\sigma = \frac{d_m^2 \Delta \rho g}{H}, \quad (1.1.63)$$

где $\Delta \rho$ — разность плотностей исследуемой жидкости (капли) и окружающей ее среды (газ) или пузырька и жидкости, в которой он формируется; H — безразмерный параметр, который приводится в таблицах Бешфорта, Адамса и Штауфера в зависимости от параметра S .

По изменению формы висящей капли во времени можно определить зависимость поверхностного натяжения от времени и охарактеризовать кинетику формирования адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ.

Метод лежащей капли или сидящего пузырька. Как видно из рисунка 1.8, лежащая капля и сидящий пузырек симметричны.

Поэтому рассмотрим определение поверхностного натяжения на примере капли.

Для крупных капель расчет ведут по уравнению

$$\sigma = (1/2)\Delta\rho gh^2, \quad (1.1.64)$$

где h — расстояние от вершины капли до ее максимального сечения.

Для мелких капель необходимо определять их параметры: h — расстояние от максимального сечения до вершины капли; d_m — ее максимальный диаметр. Затем по таблицам Бешфорта — Адамса находят $f(\beta)$ при измеренном значении d_m и рассчитывают поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_m^2}{4[f(\beta)]^2}. \quad (1.1.65)$$

Экспериментальные приборы измерения поверхностного натяжения по этому методу включают аппаратуру для получения симметричной капли, обеспечения чистоты поверхности раздела фаз, предотвращения испарения с поверхности, поддержания и контроля параметров состояния и непосредственного измерения размеров капли или для ее фотографирования и определения размеров на фотоснимке. Вследствие того, что поверхностное натяжение зависит от природы контактирующих фаз, а для установления равновесия требуется определенное, подчас значительное время, более точные результаты получаются при фотографировании капель. Для обеспечения погрешности не более 1–2% при измерении поверхностного натяжения на границе «жидкость — пар» и 2–4% на границе «жидкость — жидкость» необходимо обеспечить измерение капель или пузырьков с погрешностью, не превышающей 0,1%.

Основными достоинствами методов, основанных на измерении размеров пузырьков или капель, являются независимость найденного поверхностного натяжения от краевых углов смачивания, возможность изучения границ раздела «жидкость — газ» и «жидкость — жидкость» независимо от их вязкости при высоких давлениях и температуре, при значительном изменении времени существования поверхности (от 10 с до нескольких часов).

К недостаткам указанных методов можно отнести длительность единичного измерения поверхностного натяжения и сложность устройств, предотвращающих испарение с поверхности «жидкость — газ», и необходимость предварительного изучения распределения компонентов в системе двух жидкостей для изучения явлений переноса массы через межфазную границу. Как разновидность метода неподвижной капли можно рассматривать метод вращающейся капли одной жидкости в среде другой жидкости. Этот метод очень удобен для измерения предельно низкого межфазного натяжения на границе «жидкость — жидкость» и позволяет измерить необычно низкое межфазное натяжение (до 10^{-3} мДж/м²) с высокой точностью.

Экспериментальная установка включает блок, обеспечивающий вращение с постоянной скоростью капилляра, в который помещают жидкость *B* (воду или исследуемый раствор) и каплю другой жидкости *A* (углеводород) (рис. 1.9). Если плотность жидкости *A* меньше плотности жидкости *B*, то капля при вращении располагается в центре капилляра. По мере увеличения частоты вращения происходит вытягивание капли, так как центробежная сила противодействует поверхностному натяжению. При достаточно большой частоте вращения капля принимает форму вытянутого цилиндра. Рассмотрение общей энергии цилиндра длиной *l* и радиуса *r*₀, включающей в себя

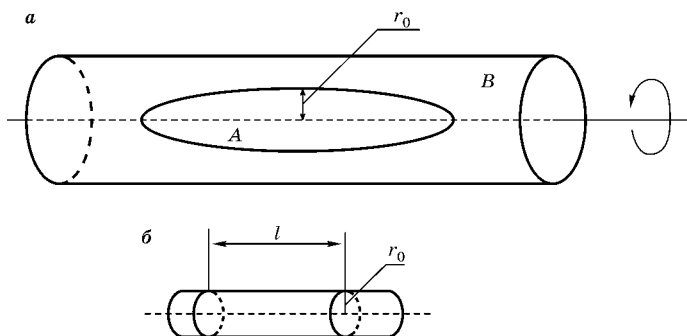


Рис. 1.9

Схема вращающегося капилляра с каплей жидкости (а)
и капля жидкости (б)

потенциальную энергию и свободную поверхностную энергию, приводит к уравнению

$$\sigma = (1/4)\omega^2 \Delta\rho r^3, \quad (1.1.66)$$

где ω — частота вращения; $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкостей.

Уравнение (1.1.66), известное как уравнение Воннегута, справедливо для цилиндрических вращающихся капель.

Расчет поверхностного натяжения эллиптических капель проводится по более сложному уравнению. Поэтому стремятся подобрать частоту вращения таким образом, чтобы капля приобрела цилиндрическую форму. Хотя этот метод позволяет точно измерять небольшое межфазовое натяжение, его применение сдерживается сложностью экспериментальных установок.

1.4.4. МЕТОД СЧЕТА ИЛИ ВЗВЕШИВАНИЯ КАПЕЛЬ (СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИЙ)

Сталагмометрический метод основан на измерении массы капель P , образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки с радиусом выходного отверстия r . Расчет проводят по формуле

$$\sigma = \frac{P}{2\pi r} f\left(\frac{r}{a}\right), \quad (1.1.67)$$

где $f(r/a)$ — некоторая функция, определяемая из таблиц Гаркинса и Брауна; a — капиллярная постоянная.

Если жидкости хорошо смачивают материал капилляра, то, пренебрегая различием между углами смачивания, можно проводить относительное измерение поверхностного натяжения, используя стандартную жидкость. В этом случае обычно принимают, что масса капли P в момент отрыва пропорциональна поверхностному натяжению на границе раздела «жидкость — пар», т. е.

$$P = k\sigma, \quad (1.1.68)$$

где k — постоянная данного прибора.

Массу одной капли определяют, подсчитывая число капель (n), вытекающих из сталагмометра объемом V :

$$P = \rho V/n. \quad (1.1.69)$$

При калибровке сталагмометра стандартной жидкостью $\sigma/\sigma_0 = P/P_0$, поэтому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0}. \quad (1.1.70)$$

Таким образом, зная плотность жидкости и число вытекающих капель, можно найти поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

В общем случае сталагмометр, предназначенный для измерения поверхностного натяжения жидкости на границе с газом (паром) состоит (рис. 1.10) из толстостенной трубки 5 с калиброванным выходным отверстием; шарообразного сосуда с метками, ограничивающими объем жидкости, дозирующего устройства 1, позволяющего изменять и стабилизировать скорость истечения жидкости из капилляра; специального устройства, фиксирующего моменты начала и конца истечения жидкости 2; устройства 3, устанавливающего или регистрирующего промежутки времени между двумя последовательно образующимися каплями. Устройство 4 может обрабатывать данные от блоков 2 и 3 и после обработки выдавать результат измерения в виде значений поверхностного натяжения с учетом поправочных коэффициентов.

На рисунке 1.11 показана схема простейшего сталагмометра, который представляет собой сферический пузырек B известного объема V_k , ограниченный метками b и d и соеди-

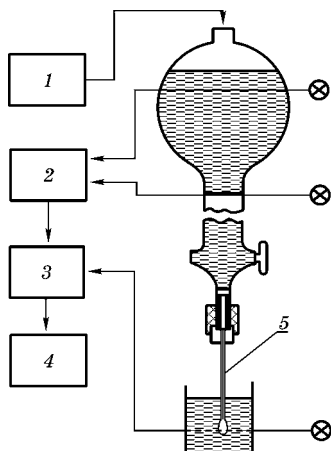


Рис. 1.10
Схема автоматизированного сталагмометра

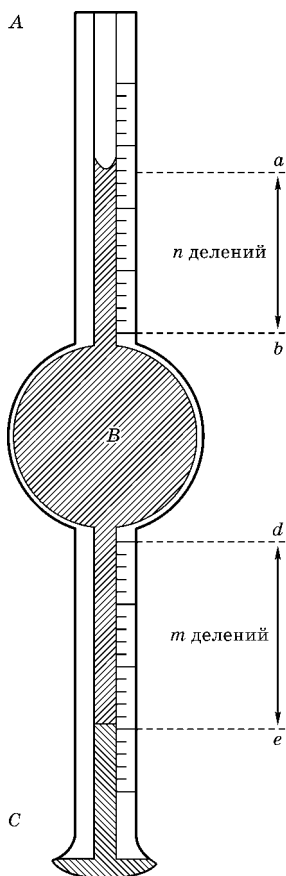


Рис. 1.11
Схема простейшего
стагмометра

ров ПАВ с использованием в качестве стандартной жидкости воды, то его расчет можно проводить по формуле

ненный с двумя калиброванными капиллярами, имеющими объем каждого деления v_e . Стагмометр заполняют жидкостью, затем позволяют мениску очень медленно перемещаться по капилляру, перекрывая частично доступ воздуха в капилляр А с помощью резиновой трубки и зажима таким образом, чтобы каждая капля образовывалась за время не менее 4 с. После падения первой капли проводится отсчет деления, соответствующего верхнему мениску a в капилляре А (n делений от метки a). Скорость последующего образования капель также контролируют и устанавливают время образования капли не менее 4–5 с. После достижения мениском метки, например e в нижнем капилляре С (m делений от метки d), определяют объем одной капли при числе подсчитанных вытекших из стагмометра капель N :

$$V = \frac{V_k + (m+n)v_e}{N}. \quad (1.1.71)$$

Если использовать относительный метод определения поверхностного натяжения водных растворов

$$\sigma = \sigma_0 \frac{V_p}{V_0 \rho_0}. \quad (1.1.72)$$

К недостаткам стагмометрического метода можно отнести возможность испарения жидкости с поверхности капель при их длительном образовании и необходимость

введения поправочных коэффициентов для точного определения поверхностного натяжения.

При учете всех поправок погрешность сталагмометрического метода не превышает 1%. Метод используется для измерения полустатического поверхностного натяжения при продолжительности образования капли 2–10 с. На практике допускается быстрое увеличение объема капли до $V = 0,95V_{\text{пр}}$, где $V_{\text{пр}}$ — предельный объем капли. Дальнейший рост объема необходимо проводить медленно — в течение нескольких минут. Кроме того, в процессе отрыва капли через определенный промежуток времени формируются две капли, меньшая из которых, известная как «сфера Плато», образуется из шейки первичной капли. Нередко эта часть капли остается на конце капилляра. Поэтому на конце капилляра может оставаться до 40% массы первоначально сформировавшейся капли, а отрывается только часть капли, достигшая зоны неустойчивости. Именно это учитывается поправкой $f(r/a)$.

Метод взвешивания или счета капель можно использовать и для определения межфазного натяжения на границе двух жидкостей при выдавливании по каплям одной жидкости в другую. В этом случае для расчета используются те же уравнения с поправкой на массу жидкости, вытесненной при формировании капли.

1.4.5. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕРЕНИИ МАКСИМАЛЬНОГО УСИЛИЯ ОТРЫВА

Поверхностное натяжение можно определить по максимальному усилию отрыва какого-либо предмета от жидкой поверхности.

Метод отрыва цилиндра или конуса (метод Пэдди) основан на определении усилия при отрыве. Принципиальная схема установки аналогична той, которая используется в методе Вильгельми. В этом случае определяется сила, превышающая массу цилиндра, точно равная массе жидкости, которая поднимается вместе с цилиндром или с конусом выше общего уровня жидкости, как показано на рисунке 1.12.

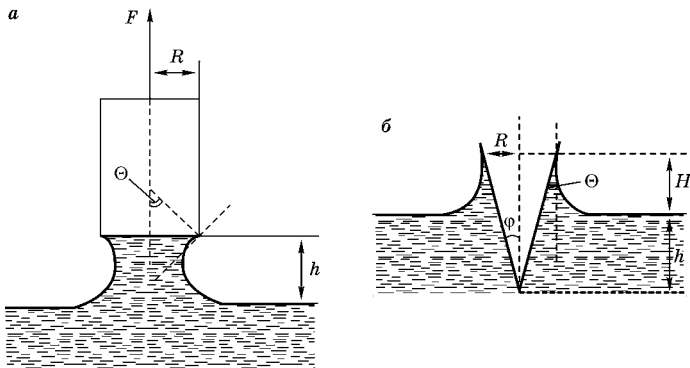


Рис. 1.12
Геометрические соотношения мениска при отрыве цилиндра (а)
и конуса (б)

Эта сила для цилиндра может быть рассчитана по уравнению

$$F = \pi R h g \rho + 2\pi R \sigma \sin \varphi, \quad (1.1.73)$$

где R — радиус цилиндра; h — высота поднятия цилиндра в момент отрыва; ρ — плотность жидкости; φ — угол смачивания, который соответствует краевому углу смачивания Θ .

Для расчета поверхностного натяжения необходимо измерить не только силу отрыва, но и высоту подъема цилиндра в момент отрыва, а также (предварительно) угол смачивания материала цилиндра исследуемой жидкостью. Чтобы не делать этих измерений, при расчете можно использовать уравнение

$$\frac{R}{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ A + B \frac{R^3}{V} + C \left(\frac{R^3}{V} \right)^2 + D \left(\frac{R^3}{V} \right)^3 \right\}, \quad (1.1.74)$$

где $V = F/\rho g$.

При отрыве конуса требуется определять как высоту мениска H , так и глубину погружения конуса h относительно поверхности жидкости. Для расчета используют уравнение

$$F = \pi R^2 H \rho g + 2\pi R \sigma \cos(\Theta - \varphi) - \pi R^2 \rho g \frac{H+h}{3}. \quad (1.1.75)$$

Третий член этого уравнения учитывает выталкивающую силу, возникающую при вытеснении жидкости.

Метод отрыва цилиндра или конуса позволяет определить поверхностное натяжение жидкостей с высокой точностью, что компенсирует сложность расчета и экспериментальные затруднения.

Метод отрыва кольца от свободной поверхности основан на измерении усилия F , прикладываемого для отрыва. Кроме колец, могут применяться и другие, разнообразные по форме и размерам тела, например рамки. Наибольшее распространение получили платиновые кольца (метод дю Нуи). Расчет поверхностного натяжения в этом случае проводится по формуле, предполагающей полное смачивание кольца жидкостью:

$$\sigma = \frac{F}{4\pi R_k}, \quad (1.1.76)$$

где R_k — радиус кольца, измеренный от его центра до осевой линии проволоочки.

Сила отрыва зависит не только от формы предмета, поверхностного натяжения жидкости, но и от объема жидкости, оставшейся на нем после отрыва, плотности жидкости и окружающего газа (пара). Поэтому при точных измерениях необходимо вводить поправочные коэффициенты $P = f(R^3/V_{ж}, R/r)$. Такие поправочные коэффициенты приведены в таблицах Гаркинса.

Устройство, реализующее метод отрыва кольца, состоит из упругой металлической нити 1 (рис. 1.13), натянутой

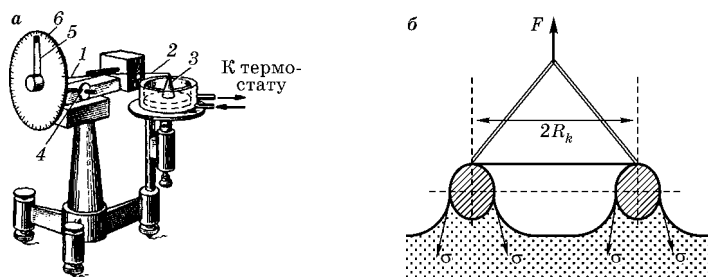


Рис. 1.13

Схема прибора для измерения поверхностного натяжения методом отрыва кольца (а) и соотношение сил при отрыве кольца (б)

горизонтально, к которой прикреплено коромысло 2 с крючком. На него навешивается платиновое кольцо 3.

Отрывающее усилие создается закручиванием упругой нити с помощью винта 4. При вращении винта указатель 5, соединенный с концом закручиваемой нити, перемещается по лимбу 6, шкала которого может быть проградуирована непосредственно в единицах поверхностного натяжения.

Для измерения силы, необходимой для отрыва кольца, кроме тензометра дю Нуи, могут использоваться другие чувствительные приборы, например крутильные весы, электрические весы и др.

Для предупреждения повышенной погрешности определения поверхностного натяжения необходимо, чтобы:

- проволока кольца лежала строго горизонтально на поверхности жидкости;
- сосуд, в котором проводятся измерения, должен быть достаточно широким;
- кривизна свободной поверхности жидкости не влияла на форму поднимаемой кольцом жидкости;
- прибор был защищен от вибрации, создающей на поверхности жидкости волны;
- кольцо в процессе отрыва не перемещалось в горизонтальном направлении.

Для получения погрешности, не превышающей 0,1%, необходимо, чтобы угол наклона кольца был не более 0,47°.

С помощью приборов, основанных на принципе отрыва кольца, удается достигнуть погрешности не более 0,25%. В связи с этим данный метод принят в качестве стандартного для определения поверхностного натяжения жидкостей на границе с газом (паром).

Для растворов, где равновесие состава «объем — поверхность» устанавливается длительно, этот метод дает высокую погрешность.

Для снижения погрешности определения поверхностного натяжения необходимо тщательно следить за чистотой кольца, так как обновления поверхности в этом методе не проводят. Обычно перед измерением кольцо промывают хромовой смесью или обжигают на спиртовке. Если не проводить такие подготовительные операции, то адсорб-

ция поверхностно-активных веществ может приводить к изменению краевого угла смачивания, а следовательно, к занижению измеренных значений поверхностного натяжения.

1.4.6. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В ГАЗОВОМ ПУЗЫРЬКЕ

Измерение максимального давления P_m в газовом пузырьке, образуемом из калиброванного отверстия в исследуемую жидкость, смачивающую материал капилляра ($0 < \Theta < 90^\circ$) позволяет рассчитать поверхностное натяжение жидкости по результатам определения давления в момент отрыва пузырька от капилляра или, в других вариантах метода, максимального давления, которое может быть создано в газовом пузырьке. Расчет поверхностного натяжения проводится по формуле

$$\sigma = (1/2)[P_m - \Delta\rho(h + Z)]r, \quad (1.1.77)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотности газа в пузырьке и жидкости; h — глубина погружения капилляра в жидкость; r и Z — соответственно радиус кривизны мениска в вершине газового пузырька и расстояние от нее до плоскости среза нижнего конца строго вертикально установленного калиброванного капилляра в момент наибольшего давления. Считается, что радиус кривизны мениска равен радиусу капилляра.

Поскольку r и Z трудно определить, был предложен ряд уравнений для расчета поверхностного натяжения, среди которых наибольшее распространение нашла зависимость, предложенная Шредингером:

$$\sigma = \frac{P_m r_0}{2} \left(1 - \frac{2\Delta\rho r_0}{3P_m} + \frac{\Delta\rho^2 r_0}{BP_m} \right), \quad (1.1.78)$$

где r_0 — радиус капилляра.

При $\Delta\rho r/P_m < 0,35$ расчет по этому уравнению обеспечивает систематическую погрешность не более 1%.

Метод измерения максимального давления в газовом пузырьке отличается простотой аппаратного оформления

и достаточно высокой точностью, найденное поверхностное натяжение не зависит от краевого угла смачивания жидкостью материала капилляра и от плотности жидкости, измерения проводятся каждый раз на вновь образованной поверхности, а испарение с нее исключается. Все это делает данный метод одним из наиболее распространенных. К недостаткам метода следует отнести необходимость учета при определении поверхностного натяжения гидростатического давления столба жидкости в капилляре. Поэтому необходимо либо помещать капилляр строго на поверхности, либо измерять глубину его погружения.

Впервые простой прибор для определения поверхностного натяжения по методу измерения максимального давления газовых пузырьков предложил академик П. А. Ребиндер. Схема такого прибора приведена на рисунке 1.14.

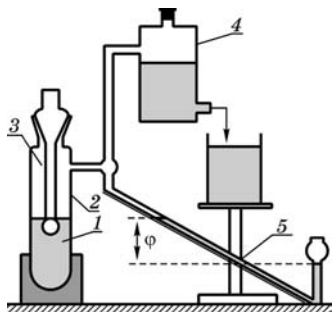


Рис. 1.14

Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления газа в пузырьке

Разряжение в измерительной ячейке 2, в которую помещены калиброванный капилляр 3 и исследуемая жидкость 1, создается за счет истечения воды из сосуда 4. Давление, при котором отрывается пузырек, измеряется с помощью наклонного манометра 5. Изменяя угол наклона φ манометра можно повышать точность измерения максимального давления при отрыве пузырька. При использовании стандартной жидкости можно исключить необходимость

измерения радиуса капилляра прибора. Тогда $\sigma = \sigma_0 P / P_0$.

Метод можно использовать как для чистых жидкостей, так и для растворов с высокой концентрацией растворенного вещества и вязкостью. Для исключения погрешности, связанной с измерением глубины погружения капилляра в исследуемую жидкость, используются измерительные ячейки с двумя капиллярами, впервые предложенные Сагденом. Один из капилляров должен иметь радиус не

менее 2 мм, а второй около 0,1 мм. Расчет поверхностного натяжения проводится по формуле Сагдена:

$$\sigma = A(P_1 - P_2) \left(1 + 0,69 R_2 \frac{g\rho}{P_1 - P_2} \right), \quad (1.1.79)$$

где A — постоянная прибора; R_2 — радиус большого капилляра; P_1 и P_2 — давление газа при отрыве газового пузырька соответственно из малого и большого капилляров.

Погрешность метода в такой модификации достигает 0,3%. Плотность жидкости не надо измерять с большой точностью, так как ошибка в измерении, равная 1%, приводит к погрешности в рассчитанном значении поверхностного натяжения всего 0,1%.

Метод максимального давления в газовом пузырьке дает возможность проводить измерения поверхностного натяжения в широком интервале времени образования поверхности — от нескольких десятых долей секунды до нескольких часов. Для больших временных интервалов образования газовых пузырьков требуется стабилизация давления и температуры, при которых ведутся измерения.

1.4.7. ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Описанные выше методы капиллярного поднятия, уравновешивания пластинки, висящей или лежащей капли (или сидящего пузырька) являются по существу равновесными методами и дают возможность измерить равновесное поверхностное натяжение или изменения его в медленных процессах. Метод сталагмометра, максимального давления в газовом пузырьке или методы, основанные на отрыве какого-либо предмета от поверхности жидкости, позволяют контролировать поверхностные процессы, продолжительность которых лежит в пределах от нескольких секунд до нескольких минут или даже часов. Для определения динамического поверхностного натяжения в быстротекущих процессах используется метод колеблющейся струи. Этот метод основан на образовании стоячих волн на струе жидкости, вытекающей из малого эллиптического

отверстия под действием постоянного перепада давления. Форма и размер стоячих волн зависят от поверхностного натяжения исследуемой жидкости и размеров эллиптического отверстия. Для расчета поверхностного натяжения необходимо определить длину волны и далее вести расчет по формуле

$$\sigma = \frac{4\rho Q \left[1 + \frac{37}{34} \left(\frac{a}{b} \right)^2 \right]}{\left(6r\lambda^2 + \frac{5}{3} \pi^2 r^3 \right)}, \quad (1.1.80)$$

где ρ — плотность исследуемой жидкости; Q — расход жидкости; $\frac{a}{b} = \frac{r_x - r_i}{r_x + r_i}$; $r = \frac{r_x + 2r_i}{2}$; r_x , r_i — соответственно максимальный и минимальный радиусы струи; λ — длина волны.

Время существования поверхности при вытекании струи ограничено промежутком $(3-16) \cdot 10^{-3}$ с, что обусловлено неустойчивостью струи при большем времени существования поверхности. Точность измерения поверхностного натяжения в этом методе зависит от размеров эллиптического отверстия; чем меньше отверстие и больше скорость истечения жидкости, тем скорее наступает адсорбционное равновесие на образующейся поверхности раздела фаз. Зачастую, однако, результаты измерения поверхностного натяжения этим методом с помощью приборов с различными отверстиями не совпадают, поэтому они обычно приводятся вместе с размерами использованных отверстий.

1.5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ И АДСОРБЦИЯ

Свободная поверхностная энергия самопроизвольно может только уменьшаться, что проявляется в уменьшении либо поверхности раздела фаз, либо межфазного (поверхностного) натяжения. Поверхностное натяжение

может уменьшаться в результате самопроизвольного перераспределения компонентов системы между объемами фаз α и β и поверхностью их раздела. В поверхности раздела фаз будут преимущественно концентрироваться те компоненты, которые способны уменьшать избыточную свободную поверхностную энергию. Это явление получило название «адсорбция». Количественно мерой адсорбции служит избыток вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же слое в объеме фазы. Этот избыток обычно относят к единице площади поверхности (или к единице массы адсорбента). Такая адсорбция называется гиббсовской и обозначается буквой Γ_i . Поверхностный избыток является алгебраической величиной. Если он положителен, то вблизи поверхности данный компонент присутствует в избытке, если отрицателен, то концентрация компонента на поверхности фазы ниже, чем в ее объеме.

Рассмотрим распределение в системе i -го компонента, предполагая, что это вещество способно понижать поверхностное натяжение. В соответствии с уравнением (1.1.6) число молей n вещества i -го компонента в системе определяется как $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$.

Количество вещества в обеих фазах составляет

$$C_i^\alpha V_i^\alpha + C_i^\beta V_i^\beta, \quad (1.1.81)$$

где C^α, C^β — концентрация вещества в фазах α, β .

Количество вещества на поверхности раздела фаз n_i^σ , избыточное по отношению к объемам фаз V^α и V^β , оказывается зависимым от положения разделяющей плоскости, так как концентрации вещества в различных фазах не равны, $C_i^\alpha \neq C_i^\beta$.

Учитывая уравнение (1.1.81),

$$n_i^\alpha = n_i - C_i^\alpha V_i^\alpha - C_i^\beta V_i^\beta. \quad (1.1.82)$$

Разделив выражение (1.1.82) на площадь поверхности раздела фаз A , можем определить гиббсовскую адсорбцию:

$$\Gamma_i = \frac{n_i - C_i^\alpha V_i^\alpha - C_i^\beta V_i^\beta}{A}. \quad (1.1.83)$$

Фундаментальным уравнением физической химии поверхностей является взаимосвязь между адсорбцией и межфазным натяжением, которую можно определить экспериментально при одновременном изменении многих факторов. Остановимся на системах, в которых адсорбция протекает при постоянной температуре. Связь между адсорбцией и межфазным натяжением при постоянной температуре T называется изотермой адсорбции, фундаментальное уравнение которой известно как уравнение Гиббса. Рассмотрим его вывод.

При небольшом обратимом изменении энергии системы dU с учетом формулы (1.1.4) можем написать

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma = TdS^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sigma dA, \quad (1.1.84)$$

где U — полная внутренняя энергия системы; $U^\alpha, U^\beta, U^\sigma$ — внутренняя энергия фаз α и β и поверхности их раздела; P^α, P^β — давление в фазах α и β ; μ — химический потенциал i -го компонента; $S^\alpha, S^\beta, S^\sigma$ — энтропия фаз α и β и поверхности их раздела; σ — поверхностное натяжение.

Поскольку из курса химической термодинамики известно, что

$$dU^\alpha = TdS^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha \quad (1.1.85)$$

и

$$dU^\beta = TdS^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta, \quad (1.1.86)$$

то

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sigma dA. \quad (1.1.87)$$

Если энергию, энтропию и количество компонентов увеличивать от нуля до некоторого определенного значения при постоянстве температуры T , площади поверхности раздела фаз A и количестве вещества на этой поверхности n_i^σ , то уравнение (1.1.87) переходит в общее уравнение:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sum_i \mu_i n_i + \sigma A, \quad (1.1.88)$$

дифференцирование которого приводит к выражению

$$\begin{aligned} dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \\ + \sum_i n_i^\sigma d\mu_{ii} + \sigma dA + Ad\sigma. \end{aligned} \quad (1.1.89)$$

Сравнивая его с уравнением (1.1.88), получаем

$$S^\sigma dT + \sum_i n_i^\sigma d\mu_{ii} + Ad\sigma = 0. \quad (1.1.90)$$

В расчете на единицу поверхности

$$d\sigma = -gdT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.1.91)$$

где $\Gamma_i = n_i^\sigma / A$ — гиббсовская адсорбция; $g = S^\sigma / A$ — удельная энтропия поверхностного слоя.

При постоянной температуре

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (1.1.92)$$

Для двухкомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (1.1.93)$$

где индекс 1 относится к растворителю; индекс 2 — к растворенному веществу.

Разделяющая поверхность Гиббса может быть проведена так, чтобы обратилась в нуль адсорбция любого наперед заданного компонента, но только одного, как это показано на рисунке 1.15.

Расстояние между двумя плоскостями (разделяющими поверхностями), одна из кото-

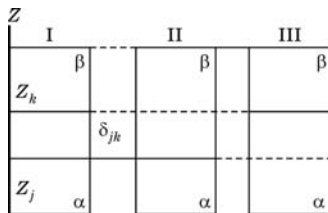


Рис. 1.15
Схема реальной (I) межфазовой области и идеальной (II) и разделяющей (III) межфазовой поверхности (поверхности Гиббса)

рых соответствует условию $\Gamma_j = 0$, а другая — $\Gamma_k = 0$, обозначим δ_{kj} :

$$\delta_{kj} = z_k - z_j = \frac{\Gamma_k}{C_k^\alpha - C_k^\beta} - \frac{\Gamma_j}{C_j^\alpha - C_j^\beta}, \quad (1.1.94)$$

где Γ_k, Γ_j — избытки рассматриваемых компонентов в поверхностном слое; $C_k^\alpha, C_k^\beta, C_j^\alpha, C_j^\beta$ — концентрация компонентов k и j в фазах α и β ; z_k, z_j — координаты разделяющей поверхности.

Поскольку значения Γ_1 в уравнении (1.1.93) определены относительно произвольно выбранного положения разделяющей плоскости, то ее можно расположить так, чтобы избыток растворителя в поверхностном слое был равен нулю ($\Gamma_1 = 0$).

Тогда

$$\Gamma_2^1 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}, \quad (1.1.95)$$

где верхний индекс 1 означает, что для выбранной поверхности раздела $\Gamma_1 = 0$.

Учитывая зависимость химического потенциала от активности растворенного вещества

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad (1.1.96)$$

получаем после дифференцирования уравнения (1.1.96):

$$d\mu_2 = \frac{RT}{a_2} da_2, \quad (1.1.97)$$

где a_2 — активность растворенного вещества.

Поэтому, подставляя уравнение (1.1.97) в уравнение (1.1.95), получаем

$$\Gamma_2^1 = -\frac{d\sigma}{da_2} \frac{a_2}{RT}. \quad (1.1.98)$$

Из уравнения (1.1.98) следует, что если $-d\sigma/dc > 0$, то адсорбция положительна, а при $-d\sigma/dc < 0$ возникает дефицит растворенного вещества на разделяющей поверхности.

Поскольку $a = \gamma c$, где γ — коэффициент активности, который для разбавленных растворов стремится к единице, то $a_2 \approx c_2$ и

$$\Gamma_2^1 = - \frac{d\sigma}{dc_2} \frac{c_2}{RT}. \quad (1.1.99)$$

Уравнение (1.1.99) представляет собой наиболее употребляемую форму изотермы адсорбции Гиббса, причем, так как рассматривается адсорбция именно растворенного вещества, индексы при адсорбции и концентрации опускают, т. е.

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}. \quad (1.1.100)$$

Исследования показывают, что существуют такие вещества, растворение которых приводит к резкому снижению поверхностного натяжения раствора. Эти вещества называют поверхностно-активными. В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция их всегда положительна, т. е. концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. По предложению Ребиндера мера поверхностной активности обозначается первой буквой фамилии Гиббса.

Обычно используют значения поверхностной активности в бесконечно разбавленных растворах:

$$G_0 = \lim_{c \rightarrow 0} (d\sigma/dc). \quad (1.1.101)$$

К классу поверхностно-активных веществ (ПАВ) относятся жирные кислоты и их соли (мыла), сульфокислоты, их соли, спирты, алкилсульфоэфиры и др. Если $-(d\sigma/da) < 0$, то $\Gamma < 0$ (адсорбция отрицательна). Поверхностное натяжение растворов этих веществ на границе с воздухом выше, чем на границе с чистым растворителем (водой). Такие вещества называют поверхностно-инактивными. К ним относятся минеральные соли, основания, кислоты и низшие органические кислоты.

Очевидно, что если $-(d\sigma/da) = 0$, то $\Gamma = 0$ (адсорбция не происходит). Такое вещество называют поверхностно-инертным. Вещество, поверхностно-активное на одной

границе раздела фаз, может быть неактивным на другой, и наоборот. Приведенное выше деление веществ с соответствующими параметрами справедливо для границы «водный раствор — воздух». На других границах данные вещества могут вести себя иначе.

В 1978 г. Дюкло и Траубе сформулировали эмпирическое правило: в гомологическом ряду поверхностно-активных веществ поверхностная активность и адсорбция возрастают при переходе к каждому последующему члену гомологического ряда примерно в 3,2 раза. Однако это правило справедливо только для весьма разбавленных растворов и исключает три первых члена гомологического ряда. Математически это правило может быть записано

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = a \quad \text{или} \quad \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} = a, \quad (1.1.102)$$

где n — число атомов углерода в углеводородной цепочке;

$$a = \exp\left(\frac{\Delta_1 W}{RT}\right) \approx 3,2. \quad (1.1.103)$$

Зависимость поверхностной активности от числа метиленовых групп в углеводородной цепочке ПАВ выражается уравнением

$$G = b e^{an_{\text{CH}_2}} \quad \text{или} \quad \ln G = \ln b + an_{\text{CH}_2}, \quad (1.1.104)$$

где $b = \Delta_1 S/R$; $\Delta_1 S$, $\Delta_1 W$ — изменение энтропии и работа переноса одного моля метиленовых групп из раствора на поверхность.

Свободно от недостатков правила Дюкло — Траубе эмпирическое уравнение Шишковского (1909), устанавливающее зависимость поверхностного натяжения раствора от его концентрации:

$$\sigma_0 - \sigma = A \ln(1 + Kc), \quad (1.1.105)$$

где A — постоянная для всего гомологического ряда, не зависящая от природы ПАВ; при температуре 20°C $A \approx 0,2$; K — постоянная, характеризующая увеличение поверхностной активности при переходе к каждому последующему члену гомологического ряда; $K_{n+1}/K_n = 3 \div 3,5$.

Замечательно, что это уравнение, полученное на основании обобщения экспериментальных данных, оказалось очень точным и применимым практически для всех ПАВ в широкой области концентраций растворов. Если концентрация ПАВ достаточно велика и, следовательно, $Kc \gg 1$, то единицей в уравнении Шишковского (1.1.105) можно пренебречь.

Тогда

$$\sigma_0 - \sigma = Alnc + AlnK$$

или

$$\sigma = \sigma_0 - Alnc - AlnK. \quad (1.1.106)$$

Обозначим постоянной B постоянные при изотермических условиях величины $B = \sigma_0 - AlnK$.

Тогда

$$\sigma = B - Alnc. \quad (1.1.107)$$

Следовательно, при относительно высокой концентрации растворов ПАВ их поверхностное натяжение должно уменьшаться экспоненциально с увеличением концентрации.

Уравнение (1.1.107) может быть получено непосредственно из уравнения изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}.$$

При достаточно высокой концентрации растворенного вещества адсорбция достигает предела, т. е. $\Gamma = \Gamma_{\max}$, поэтому

$$-\frac{d\sigma}{dc} c = RT\Gamma_{\max}, \quad (1.1.108)$$

где при постоянной температуре правая часть представляет собой постоянную величину и может быть обозначена $RT\Gamma_{\max} = A$.

Следовательно,

$$d\sigma = -Alnc,$$

откуда после интегрирования получаем

$$\sigma = B - Alnc. \quad (1.1.109)$$

Таким образом, уравнение Шишковского может быть выведено из уравнения Гиббса, так как уравнения (1.1.107) и (1.1.109) идентичны. Точность уравнения Шишковского связана с тем, что в нем уже заложено условие насыщения адсорбционного слоя.

Если уравнение Шишковского в форме

$$\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln(1 + Kc) \quad (1.1.110)$$

продифференцировать

$$-d\sigma = \Gamma_{\max} RT \frac{K}{1 + Kc} dc \quad (1.1.111)$$

и подставить в уравнение Гиббса величину

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_{\max} RT \frac{K}{1 + Kc}, \quad (1.1.112)$$

то уравнение изотермы адсорбции примет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (1.1.113)$$

В такой форме уравнение изотермы адсорбции носит название изотермы Ленгмюра. В 1917 г. американский ученый И. Ленгмюр развил представление о мономолекулярной адсорбции и на основании молекулярно-кинетической теории получил уравнение (1.1.113).

Уравнение Шишковского позволяет определить предел адсорбции (при $Kc \gg 1$), так как в таком случае это уравнение принимает вид

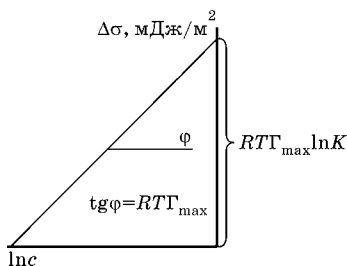


Рис. 1.16

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ в координатах уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_{\max} \ln K + RT\Gamma_{\max} \ln c. \quad (1.1.114)$$

Построив график $\Delta\sigma = f(\ln c)$, как это показано на рисунке 1.16, по углу наклона можно определить предел адсорбции, а по отрезку, отсекаемому наклонной линией на оси ординат при $\ln c = 0$, рассчитать постоянную равновесия процесса адсорбции K .

Понимание адсорбционных процессов имеет чрезвычайно важное значение, так как они лежат в основе многих процессов, протекающих на границе раздела фаз, например крашения, отмывания загрязнений, отделки текстильных материалов и т. д., т. е. в основе всех коллоидно-химических процессов на границе «жидкость — газ».

1.6. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОДНЫЙ РАСТВОР — ВОЗДУХ»

В 1916–1917 гг. американские ученые Ленгмюр и Гаркинс выдвинули предположение, что молекулы ПАВ имеют дифильное строение, т. е. состоят из двух частей — полярной и неполярной. В дальнейшем это предположение полностью подтвердилось. Эти ученые предложили обозначить молекулу ПАВ, например $R-COON$, как приведено на рисунке 1.17. На рисунке 1.17а изображена полярная часть молекулы, обеспечивающая ее склонность к гидратации, ассоциации и т. д., например группы $-OH$, $-NH_2$, $-COON$, кислородсодержащие эфирные группы $-OC_2H_4-$, группы, содержащие гетероатом (кислород, серу, фосфор, азот и т. д.). На рисунке 1.17б изображена неполярная часть молекулы, обладающая слабым силовым полем, например углеводородная цепь, содержащая алифатические или ароматические группы, или фторуглеродная цепь.

На рисунке 1.18 приведена компьютерная модель молекулы ПАВ, представляющая собой наиболее вероятную конформацию $C_{12}H_{25}COOH$, рассчитанную с учетом длин

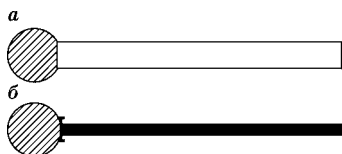


Рис. 1.17
Схема молекулы ПАВ

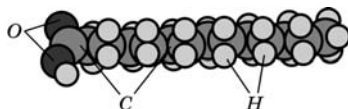


Рис. 1.18
Компьютерная модель молекулы
 $C_{12}H_{25}COOH$

валентных связей, величин валентных углов и внутримолекулярных взаимодействий. Сравнивая рисунки 1.17 и 1.18, можно сделать вывод о полной правомочности использования модели молекул ПАВ Ленгмюра — Гаркинса.

Полярные части молекул ПАВ обладают мощным силовым полем и способны взаимодействовать с молекулами воды, часто с образованием водородных связей, поэтому их называют гидрофильными. Углеводородная цепь (неполярная часть) выталкивается из воды, так как она обладает сродством к неполярной фазе и поэтому называется гидрофобной или олеофильной.

В процессе адсорбции происходит не только накопление вещества в поверхностном слое, но и ориентация молекул — полярная часть направлена в полярную среду, а неполярная — в неполярную.

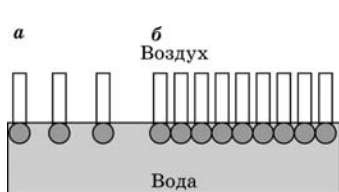


Рис. 1.19

Схема строения адсорбционного слоя молекул ПАВ на поверхности воды:

а — ненасыщенный; *б* — насыщенный адсорбционный слой.

Схема строения адсорбционного слоя приведена на рисунке 1.19.

Ленгмюр выдвинул и математически обосновал идею об особом строении адсорбционных слоев. Он рассматривал ненасыщенный слой как двухмерный газ. По мере того как концентрация ПАВ увеличивается, происходит процесс, аналогичный конденсации двух-

мерного газа — молекулы образуют двухмерную пленку, которую Ленгмюр рассматривал как двухмерную жидкость. Если концентрация ПАВ в растворе неограниченно возрастает, то наступает момент предельного насыщения адсорбционного слоя, который приобретает вид частоткола, так как предполагается, что слой имеет толщину, соответствующую длине адсорбированной молекулы. При этом адсорбция достигает предела. Эта теория была названа теорией мономолекулярного слоя, или монослоя.

Ленгмюр предполагал, что если при малой концентрации растворенного вещества имеются молекулы, удаленные на большое расстояние друг от друга, то они должны

оказывать давление, как и обычные молекулы газа. Они будут стремиться рассеяться по поверхности, удаляясь на еще большие расстояния. В результате теплового движения они обусловят поверхностное давление P_s , действующее противоположно поверхностному натяжению:

$$P_s = -d\sigma. \quad (1.1.115)$$

При помощи специально сконструированных поверхностных весов Ленгмюр доказал, что молекулы адсорбционного слоя действительно ведут себя как двухмерный газ.

При очень малой равновесной концентрации ПАВ в растворе, т. е. при $c \rightarrow 0$ (dc/c) $\rightarrow 1$, изотерма адсорбции Гиббса принимает вид

$$-d\sigma = RT\Gamma. \quad (1.1.116)$$

Учитывая, что $P_s = -d\sigma$, т. е. является величиной, обратной поверхностному давлению, можем записать

$$P_s = RT\Gamma. \quad (1.1.117)$$

Выражая площадь, занимаемую одним молекул адсорбированного вещества (двухмерный газ), через $A_m = 1/\Gamma$, получаем

$$P_s A_m = RT\Gamma. \quad (1.1.118)$$

Легко увидеть, что это уравнение подобно уравнению состояния идеальных газов, т. е. уравнению Клапейрона — Менделеева.

Полученное Ленгмюром уравнение (1.1.118) представляет собой уравнение состояния двухмерного газа. Он доказал, что это уравнение справедливо в качестве предельного идеального уравнения состояния поверхностного слоя с адсорбированными молекулами.

Использование рентгеноструктурного и электронографических методов анализа показало, что тонкий слой адсорбционного вещества дает характерную структурную картину жидкого кристалла. Особенно удобен электронографический метод, позволяющий определить площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в адсорбционном слое при насыщении. В то же время эту площадь можно опре-

делить на основании данных об адсорбции, так как если насыщение адсорбционного слоя полное, то площадь, занимаемая одной молекулой, становится строго определенной и характерной для данного вида молекул:

$$A_0 = 1/\Gamma_{\max} N_A, \quad (1.1.119)$$

где N_A — число Авогадро.

Измерив адсорбцию, можно определить не только площадь поперечного сечения молекул (площадь, занимаемую в насыщенном адсорбционном слое), но и их осевую длину.

Моделируя молекулу ПАВ в виде цилиндра и обозначая осевую длину молекулы h , а площадь поперечного сечения A_0 , получаем для объема одной молекулы ПАВ $V_1 = A_0 h$.

Если взять один моль ПАВ

$$A_0 h N_A \rho = M, \quad (1.1.120)$$

где M — молекулярная масса.

Следовательно,

$$h = \frac{M}{A_0 N_A \rho} = \frac{M \Gamma_{\max}}{\rho}, \quad (1.1.121)$$

где ρ — плотность адсорбированного вещества, обычно принимаемая равной плотности ПАВ в конденсированном состоянии.

Установлено, что в гомологическом ряду ПАВ с увеличением длины углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$ происходит рост осевой длины молекулы на $(1,3 \div 1,5) \cdot 10^{-10}$ м. Следовательно, по измеренной адсорбции можно рассчитать даже длину валентной связи между атомами или размеры каких-либо групп атомов. Наименьшую площадь в насыщенном адсорбционном слое занимает молекула спирта, эта площадь составляет $20,2 \cdot 10^{-20}$ м².

Многочисленные исследования подтвердили первоначально сделанное Ленгмюром предположение о мономолекулярности адсорбционного слоя на поверхности водного раствора ПАВ.

1.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Для расчета параметров молекул в адсорбционном слое прежде всего необходимо провести определение адсорбции ПАВ на поверхности водного раствора. Для этого обычно используют один из двух методов, основанных на обработке изотермы поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определяют одним из описанных выше методов. Полученные данные используют для построения изотермы поверхностного натяжения, пример которой показан на рисунке 1.20.

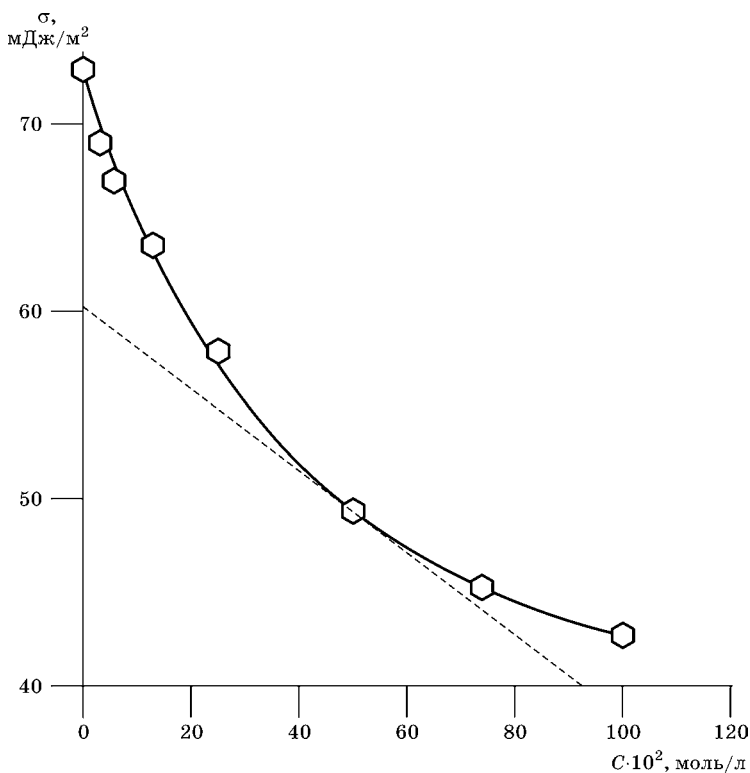


Рис. 1.20

Изотерма поверхностного натяжения водного раствора изопропанола

Для расчета адсорбции используют уравнение (1.1.100) изотермы адсорбции Гиббса. Для этого находят поверхностную активность $G = -d\sigma/dc$ в нескольких точках изотермы поверхностного натяжения.

Для нахождения G к заданным точкам кривой $\sigma = f(c)$ проводят касательные, как это показано на рисунке 1.20, определяют тангенс угла наклона касательных, который равен $d\sigma/dc$. По найденной поверхностной активности для разных концентраций рассчитывают по уравнению Гиббса адсорбцию (моль/м²). Затем строят изотерму адсорбции в области возможно наименьших концентраций, так как уравнение изотермы Гиббса в форме уравнения (1.1.100) справедливо в области малых концентраций растворов. Для расчета максимальной адсорбции Γ_{\max} можно воспользоваться одним из двух вариантов линейной формы уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра.

Если единицу поделить на левую и правую часть уравнения (1.1.113), то получаем уравнение

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} K c}. \quad (1.1.122)$$

После построения изотермы адсорбции в координатах этого уравнения находят предел адсорбции Γ_{\max} как величину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат. Этот метод обычно связан с высокой погрешностью определения Γ_{\max} , так как величина отрезка бывает небольшой. В связи с этим часто прибегают к обработке экспериментальных данных по линейной форме изотермы адсорбции Ленгмюра, получающейся при делении равновесной концентрации раствора на левую и правую части уравнения (1.1.113). В этом случае получается уравнение

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}. \quad (1.1.123)$$

Линейная зависимость $c/\Gamma = f(c)$ отсекает на ординате отрезок, позволяющий найти $1/\Gamma_{\max} K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/\Gamma_{\max}$.

После нахождения предела адсорбции рассчитывают параметры молекул ПАВ в адсорбционном слое.

Определить предел адсорбции и постоянной равновесия адсорбции можно также с помощью уравнения Шипковского (как описано выше, при обсуждении этого уравнения).

В таблице 1.1 приведены поверхностное натяжение некоторых жидкостей, их межфазовые натяжения на границе с водой при температуре 293,2 К, температурные коэффициенты поверхностного и межфазового натяжений, а также работа адгезии жидкости к воде.

Таблица 1.1

Поверхностное и межфазовое натяжение (σ), работа адгезии органической жидкости в воде (W_{123}), температурный коэффициент поверхностного и межфазового натяжения $-d\sigma/dT$

Жидкость	σ , мДж/м ²		W_{123} , мДж/м ²	$d\sigma/dT$, мДж/м ² К	
	жидкость — пар	вода — жидкость	вода — жидкость	жидкость — пар	вода — жидкость
Вода	72,75			0,16	—
Октан	21,69	51,63	42,76	0,95	0,09
Додекан	25,44	52,90	45,29	0,088	0,09
Гексадекан	27,46	53,77	46,44	0,085	—
Бензол	28,88	35,00	66,60	0,188	—
Тетрахлорметан	26,77	45,00	54,50	0,103	—
Октанол	27,53	8,50	91,80	—	—
Бутанол	24,60	1,60	95,80	0,082	—
Аминобензол	42,90	5,90	109,80	—	—
Диэтиловый эфир	17,00	10,70	79,10	—	—
Этилацетат	23,9	3,00	94,00	—	—
Ртуть	484,00	426,00	131,00	0,233	—



ГЛАВА 2

ПОВЕРХНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ. МЕЖФАЗОВОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДГЕЗИЯ

Явления смачивания, адгезия и капиллярные свойства тканей играют большую роль на всех стадиях производства для получения качественных тканей при очистке в процессах расшлихтовки и отварки, облагораживании, колорировании и отделке текстильных материалов. Адгезионные свойства волокон оказывают существенное влияние на процесс формирования полимерной пленки на поверхности нитей при шлихтовании.

Невозможно удалить загрязняющие вещества и шлихтующие препараты с поверхности волокон без изменения их адгезионного взаимодействия. Эти изменения возможны только при использовании поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на сопряженных поверхностях загрязнений (капель масел, жиров, восков, частиц пыли и других твердых загрязнений) и волокон тканей. Закономерности изменения адгезионных характеристик различных поверхностей в присутствии ПАВ также обсуждаются в этой главе. Рассматривается, кроме того, влияние ПАВ на капиллярные свойства капиллярно-пористых тел (впитывание воды и водных растворов). Приведены теоретические основы методов поверхностной модификации твердых поверхностей с целью придания им заданных поверхностных свойств.

2.1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ. ПРИРОДА АДГЕЗИОННЫХ СИЛ

2.1.1. ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Энергия взаимодействия двух изолированных молекул вида 1 и 2, находящихся на расстоянии H , может быть рассчитана по уравнению Лондона:

$$U_{12} = -\beta_{12}/H^6, \quad (1.2.1)$$

где

$$\beta_{12} = \beta_{12}^o + \beta_{12}^i + \beta_{12}^d, \quad (1.2.2)$$

β , β^o , β^i , β^d — соответственно обобщенная постоянная взаимодействия и постоянные ориентационного, индукционного и дисперсного взаимодействий. Знак «-» обозначает энергию притяжения.

Установлено, что превалирующее значение имеет дисперсионный эффект, поэтому индукционный и ориентационный эффекты обычно не учитывают. Для газообразных систем дисперсионный эффект обладает свойством аддитивности. Для жидкостей и твердых тел такая аддитивность теоретически не доказана, однако экспериментальные исследования дают основания для применения этого принципа и к конденсированным системам.

На основании такой предпосылки энергия дисперсионного взаимодействия двух конденсированных тел одинаковой природы U_a может быть рассчитана по уравнению Гамакера:

$$U_a = - \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} \frac{q^2 \beta_{11}}{H^6} dV_2; \quad (1.2.3)$$

$$F_a = \partial U_a / \partial H, \quad (1.2.4)$$

где V_1 , V_2 — объемы взаимодействующих тел; q — число молекул в 1 см^3 объема тел; F_a — сила взаимодействия двух тел.

Решение этого уравнения для тел различной формы приводит к следующим выражениям:

1) для двух параллельных пластин, расстояние между которыми меньше их толщины:

$$U_a = -A/12\pi H^2; \quad (1.2.5)$$

$$F_a = A/6\pi H^3; \quad (1.2.6)$$

2) для сферических частиц радиуса r :

$$U_a = -Ar/12H; \quad (1.2.7)$$

$$F_a = Ar/12H^2, \quad (1.2.8)$$

если частицы имеют различный размер, то

$$r = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2};$$

3) для сферической или цилиндрической частицы радиуса r и для плоской частицы:

$$U_a = -Ar/6H; \quad (1.2.9)$$

$$F_a = Ar/6H^2, \quad (1.2.10)$$

где

$$A = \pi^2 \beta q^2, \quad (1.2.11)$$

где A — постоянная межмолекулярных сил взаимодействия частиц Ван-дер-Ваальса — Гамакера.

Для взаимодействующих тел различного рода используется предположение, что

$$F_{12} = \sqrt{F_{11}F_{22}}. \quad (1.2.12)$$

Поэтому приближенно

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}. \quad (1.2.13)$$

Уравнения (1.2.12) и (1.2.13) выполняются при достаточно близких значениях постоянных A_i .

Теория межмолекулярного взаимодействия Лондона, положенная Гамакером в основу уравнения для расчета энергии и сил взаимодействия макроскопических тел, недостаточно корректна для взаимодействующих тел, расстояние между которыми H больше длины волны электромагнитных волн λ , так как она не учитывает электромагнитного запаздывания.

Теорию взаимодействия макроскопических тел с учетом электромагнитного запаздывания разработал Лифшиц. В соответствии с этой теорией энергия и сила взаимодействия двух тел выражаются следующими уравнениями:

1) для двух параллельных пластин:

$$U_a = -B/H^3; \quad (1.2.14)$$

$$F_a = B/H^4; \quad (1.2.15)$$

2) для двух сферических частиц радиуса r :

$$U_a = -\pi Br/3H^2; \quad (1.2.16)$$

$$F_a = 2\pi Br/3H^3; \quad (1.2.17)$$

3) для сферической частицы радиуса r и для плоской частицы:

$$U_a = -2\pi Br/3H^2; \quad (1.2.18)$$

$$F_a = \frac{4}{3}\pi \frac{Br}{H^3}, \quad (1.2.19)$$

где

$$B = \pi\mu q^2, \quad (1.2.20)$$

μ , B — постоянные межмолекулярного взаимодействия изолированных молекул и конденсированных тел с учетом электромагнитного запаздывания.

Можно отметить, что в соответствии с уравнениями, полученными на основании теории Лифшица с учетом электромагнитного запаздывания, энергия и силы взаимодействия изменяются более интенсивно с увеличением расстояния между взаимодействующими телами, чем это предсказывается теорией Гамакера. Если диэлектрические проницаемости взаимодействующих тел ε_1 и разделяющей их среды ε_2 не различаются сильно, то теории Гамакера и Лифшица приводят к близким значениям энергии взаимодействия.

Учитывая, что $\lambda \approx 10^{-9}$ м при $H \ll \lambda$ использование уравнений (1.2.5)–(1.2.10) приводит к меньшим погрешностям, чем уравнений (1.2.14)–(1.2.20). При $H = 50$ – 80 нм энергии и силы взаимодействия, вычисленные по уравнениям Гамакера и Лифшица, мало различаются.

Приведенные выше уравнения показывают, что энергия и силы взаимодействия конденсированных тел определяются молекулярными постоянными взаимодействия, т. е. их химической природой, формой и размерами частиц и расстоянием между ними.

Уравнения макроскопической теории адгезии, учитывающие электромагнитное запаздывание, для характеристики твердых тел, в том числе и волокнообразующих полимеров, в настоящее время использовать невозможно, так как точные способы расчета осцилляторных постоянных для таких веществ неизвестны. Поэтому для них используют уравнения Гамакера. Постоянные молекулярного взаимодействия, входящие в эти уравнения, могут быть определены непосредственным измерением сил притяжения между телами при заданных расстояниях или рассчитаны из косвенных измерений некоторых характеристик твердых тел.

Наибольшую трудность при экспериментальном определении постоянных взаимодействия представляет правильное измерение расстояния между взаимодействующими телами и исключение всех других сил, кроме молекулярных. В связи с этим был предложен ряд уравнений, связывающих постоянной взаимодействия с макроскопическими свойствами твердых тел и позволяющих проводить расчет с некоторой степенью достоверности.

Для экспериментального определения молекулярной постоянной A были предложены уравнения:

$$A = \frac{27}{64} h v_v \sqrt{\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2}}; \quad (1.2.21)$$

$$A = 4,02 \cdot 10^{-19} h v_v \sqrt{\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2}}; \quad (1.2.22)$$

$$A_{11} = 6\pi r^2 \sigma_c^d, \quad (1.2.23)$$

где h — постоянная Планка; v_v — энергия ионизации, обычно определяемая из УФ-спектров поглощения света полимерными пленками толщиной 0,1–0,25 мкм в области

длин волн 185–330 нм; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — электрическая часть диэлектрической проницаемости, определяемая из измерения коэффициентов преломления; σ_c^d — дисперсионная часть критического поверхностного натяжения; r — ван-дерваальсовый радиус (среднее расстояние между взаимодействующими молекулами).

2.1.2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Два нейтральных твердых тела могут взаимодействовать электростатически только в том случае, если при их контакте электроны переходят от одного тела (донора) к другому (акцептору). На пограничной поверхности при этом образуется двойной электрический слой.

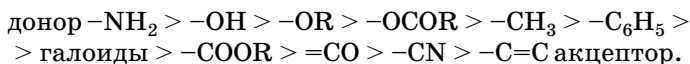
Сила адгезии в результате электростатического взаимодействия при высокой плотности электризации, когда возможно применение модели плоского конденсатора, выражается уравнением

$$F = \frac{\varepsilon_0 U^2}{2H^2} = \frac{\rho}{2\varepsilon_0}, \quad (1.2.24)$$

где U — разность потенциалов; ε_0 — диэлектрическая проницаемость; ρ — поверхностная плотность заряда; H — расстояние между взаимодействующими поверхностями.

Очевидно, что наибольшее взаимодействие проявляется в среде с минимальной диэлектрической проницаемостью. Наибольший заряд наблюдается на приграничной контакту поверхности.

Б. В. Дерягин с сотрудниками выявили следующий донорно-акцепторный ряд:



Каждый предыдущий член ряда является донором электронов по отношению к последующему. Адгезия частиц к твердой поверхности, например волокнообразующему полимеру, при наличии соответствующих групп, должна быть тем выше, чем дальше взаимодействующие группы

отстоят в донорно-акцепторном ряду. В среде с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_0 < 3$) возможен не только переход электрона от одного из взаимодействующих объектов к другому, но и отрыв, и переход протона. В связи с этим разрыв адгезионного контакта в сухом воздухе или в органической (хлорорганической) среде приводит к накоплению статического электричества на твердой поверхности, например у текстильных материалов.

Экспериментальные работы по изучению электростатической компоненты адгезии не создают однозначного представления о ее роли в процессах взаимодействия дисперсных частиц с текстильными материалами. Однако тот факт, что при обработке текстильных материалов в неполярной жидкости волокна приобретают заряд, указывает на необходимость учета электростатического взаимодействия между поверхностью волокнообразующего полимера и частицами при рассмотрении механизма процессов модификации и очистки текстильных материалов, особенно в среде с низкой диэлектрической проницаемостью.

2.2. МЕЖФАЗОВОЕ НАТЯЖЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ «АДГЕЗИЯ» И «КОГЕЗИЯ»

В отличие от поверхности раздела «жидкость — газ», когда межмолекулярным взаимодействием молекул поверхностного слоя с молекулами газовой фазы можно пренебречь в связи с ее низкой плотностью, величина межфазового натяжения на границе двух жидкостей определяется по существу разницей межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя с молекулами обеих фаз. Поскольку абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей практически нет, то по существу в равновесии будут находиться два насыщенных раствора.

Для экспериментального определения межфазового натяжения можно использовать некоторые из методов, описанных ранее для поверхностного натяжения, в частности метод сталагмометра, метод вращающейся капли.

Находит также применение метод наибольшего давления в капле одной жидкости, выдавливаемой в другую. При экспериментальном определении межфазового натяжения следует обязательно использовать такие методы, которые позволяют осуществлять процесс формирования новой поверхности со скоростью, достаточной для насыщения одной жидкости другою, и наоборот. Или проводить такое насыщение жидкостей предварительно. Этим условием в наибольшей степени отвечает метод вращающейся капли.

В том случае, если одна жидкость хорошо смачивает другую, расчет межфазового натяжения можно проводить по эмпирическому правилу Антонова:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (1.2.25)$$

где σ_{12} , σ_1 , σ_2 — поверхностное натяжение на границе двух жидкостей и этих жидкостей на границе с собственным паром.

Это правило приблизительно соблюдается для многих систем, но известно и много исключений. Связано это с определенной ориентацией молекул на поверхности раздела фаз (например, с собственным паром), которая может изменяться на границе двух жидкостей, а также в результате присутствия даже ничтожных количеств третьего компонента, способного к изменению межфазного натяжения.

Гаркинс рассмотрел работу адгезии между двумя фазами и связал ее с ориентацией молекул на поверхности раздела фаз. Адгезия по физическому смыслу — явление, близкое к явлению адсорбции, когда две взаимно нерастворимые жидкости, или жидкость и твердое тело, или, наконец, два твердых тела приводятся в тесный контакт друг с другом и под действием межмолекулярных сил притяжения (дисперсионных, полярных или электрических) прочно прилипают друг к другу так, что для их разделения надо приложить определенное усилие или произвести работу.

На рисунке 1.21 приведена схема разделения двух конденсированных тел (жидких или твердых) (а) и одного сплошного тела на два (б).

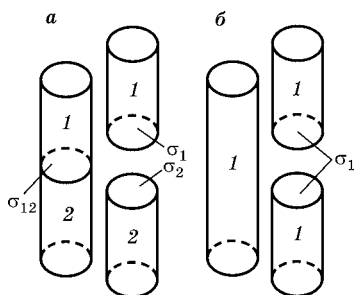


Рис. 1.21
Схема для определения работы адгезии (а) и когезии (б)

Работа адгезии определяется выражением

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}. \quad (1.2.26)$$

Как показано на рисунке 1.21, W_a характеризует работу, необходимую для разделения единицы межфазовой поверхности между двумя конденсированными телами на две поверхности этих тел на границе с собственным паром.

Аналогичная работа разделения одного тела на два, называемая работой когезии (рис. 1.21б), составит

$$W_k = 2\sigma_1. \quad (1.2.27)$$

В таблице 1.2 приведены значения работы адгезии некоторых жидкостей к воде. Из данных этой таблицы следует, что многие неполярные органические жидкости имеют значения работы адгезии к воде, близкие к значениям

Таблица 1.2

Значения поверхностного натяжения жидких и твердых веществ, при $T = 293 \text{ K}$ по данным M. Saito

Вещество	σ	$\sigma_{\text{ж}}^d$	$\sigma_{\text{ж}}^p$	Вещество	σ	$\sigma_{\text{ж}}^d$	$\sigma_{\text{ж}}^p$	$\sigma_{\text{с}}^d$
	мДж/м ²				мДж/м ²			
Вода	72,8	25,0	47,8	Метил-иодид	50,8	44,1	6,7	—
Этиленгликоль	47,4	24,9	22,5	Трикрезилфосфат	40,2	34,5	5,7	—
Диэтиленгликоль	44,7	27,3	19,4	Декан	23,6	23,6	0	23,3
Триэтиленгликоль	45,9	28,0	17,9	Додекан	25,3	25,3	0	24,7
Тетраэтиленгликоль	45,6	29,4	16,2	Тетрадекан	26,3	26,3	0	25,4
Полиэтиленгликоль	45,2	30,1	15,1	Гексадекан	27,3	27,3	0	25,8

работы когезии. Это дает возможность предполагать, что поверхности раздела этих жидкостей на границе с водой сходны по своей природе и образованы преимущественно углеводородными группировками. Углеводородные жидкости, имеющие в структуре молекул полярные группы, характеризуются высокими значениями работы адгезии, поэтому можно полагать, что полярные группы этих молекул ориентированы в сторону воды.

На рисунке 1.22 показана модель поверхностного слоя между двумя жидкостями, предложенная Гудом и Фоуксом для расчета межфазового натяжения.

Из уравнения (1.2.26) для межфазового натяжения двух жидкостей следует

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a. \quad (1.2.28)$$

Видно, что это уравнение отличается от выражения, обычно используемого для расчетов правила Антонова.

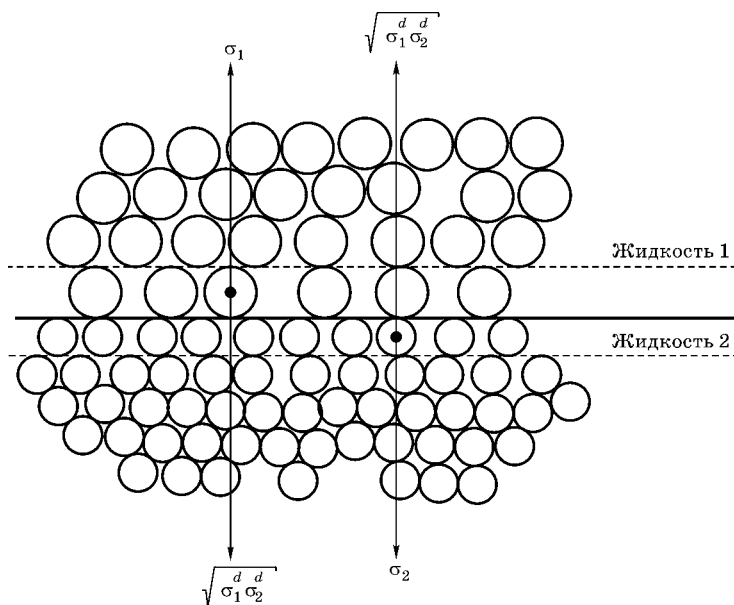


Рис. 1.22
Схема межфазового слоя по модели Гуда — Фоукса

Трудность для практического применения уравнения (1.2.28) состоит в сложности теоретического расчета работы адгезии. Поэтому были предложены различные уравнения для расчета межфазового натяжения, не включающие в себя работу адгезии. Если две контактирующие фазы взаимно нерастворимы и их взаимодействие определяется только силами Ван-дер-Ваальса, а постоянные взаимодействия подчиняются правилу среднего геометрического, тогда для межфазной свободной энергии и работы адгезии оказываются справедливыми уравнения Джирифалько и Гуда:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2}; \quad (1.2.29)$$

$$W_a = 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2}, \quad (1.2.30)$$

где Φ — параметр взаимодействия контактирующих фаз.

$$\Phi = \frac{4(V_1V_2)^{1/2}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^{1/2}} = \frac{A_{12}}{(A_{11}A_{22})^{1/2}}, \quad (1.2.31)$$

где V_1, V_2 — мольные объемы фаз; A_{11}, A_{22} — их постоянные межмолекулярных сил взаимодействия (Гамакера).

Для различных пар контактирующих фаз параметр Φ изменяется в пределах от 0,5 до 1,2. Если взаимодействуют фазы, имеющие равные мольные объемы и близкие значения постоянных A , то $\Phi = 1$, поэтому

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1\sigma_2}. \quad (1.2.32)$$

Если взаимодействие между контактирующими фазами происходит исключительно за счет дисперсионных сил, то $\Phi = 1$.

Межфазовое натяжение определяется не только дисперсионными силами взаимодействия, но и полярными (дипольными, водородной связью и т. д.) только в том случае, если обе фазы полярны. Если обе фазы неполярны или хотя бы одна из них неполярна, то водородные связи и дипольные взаимодействия не играют существенной роли.

Рассматривая поверхностную энергию как сумму инкрементов отдельных взаимодействий, Фоукс предложил уравнение

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sum \sigma^x, \quad (1.2.33)$$

где индексы d, p обозначают эффективные поверхностные натяжения, обусловленные дисперсионным и полярным взаимодействием; x — остальная часть поверхностного натяжения, обусловленного, например, металлической связью и т. д.

Учитывая (1.2.33), уравнение (1.2.32) можно переписать в виде

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d}. \quad (1.2.34)$$

Если предполагать, что дисперсионная часть σ^d не зависит от природы второй контактирующей фазы, то можно расчлнить σ_i на инкременты и рассчитать σ^d для любых жидкостей.

Далее, поскольку σ^d отождествляется с дисперсионным взаимодействием, следовательно, позволяет рассчитать постоянные Гамакера. Для одинаковых взаимодействующих тел эта зависимость выражается приведенным ранее уравнением (1.2.23), для различных тел используется уравнение

$$A_{12} = 6\pi r_{12}^2 \left[\sqrt{\sigma_{1c}^d} - \sqrt{\sigma_{2c}^d} \right], \quad (1.2.35)$$

где r_{12} — радиус сил Ван-дер-Ваальса ($r_{12} \approx 0,2$ нм).

Из уравнения (1.2.35) следует, что взаимодействие двух контактирующих фаз будет усиливаться при увеличении разности поверхностных натяжений.

На основе модели Джирифалько и Гуда более общее выражение для разделения поверхностного натяжения на инкременты дал Ву. Уравнение Ву, ограниченное случаем межфазовой поверхности органических жидкостей, имеет вид

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \frac{4\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} - \frac{4\sigma_1^p \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p}. \quad (1.2.36)$$

Это уравнение переходит в уравнение Джирифалько и Гуда (1.2.29), в котором

$$\Phi = 2 \left(\frac{X_1^d X_2^d}{q_1 X_1^d + q_2 X_2^d} + \frac{X_1^p X_2^p}{q_1 X_1^p + q_2 X_2^p} \right), \quad (1.2.37)$$

где X_i^d , X_i^p — доля неполярного и полярного вкладов каждой из контактирующих фаз в межфазное натяжение; q_1 , q_2 — отношения поверхностных натяжений.

$$q_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}; \quad q_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}; \quad X_i^d = \frac{\sigma_i^d}{\sigma^d}; \quad X_i^p = \frac{\sigma_i^p}{\sigma^p}.$$

Бу измерил поверхностное натяжение ряда углеводородов в жидком и твердом состоянии и вычислил полярные вклады σ^p и X^p из данных по поверхностному натяжению полярных-неполярных пар, используя уравнение (1.2.36).

При этом в качестве неполярного твердого вещества он выбрал полиэтилен, у которого $\sigma^p = 0$, тогда полярный член в уравнении (1.2.36) исчезал и σ_1^d полярной фазы можно было рассчитать из измеренных значений σ_{12} , σ_1 и σ_2 . Полярную часть поверхностного натяжения рассчитывают по разности между σ и σ^d . Установлено, что метод Бу позволяет получить наиболее корректные значения полярного и дисперсионного инкрементов поверхностного натяжения и рассчитать соответствующую работу адгезии, так как

$$W_a = W_{a12}^d + W_{a12}^p. \quad (1.2.38)$$

Для двух фаз с близкими значениями поляризуемости дисперсионный вклад в работу адгезии рассчитывают по уравнению

$$W_{a12}^d = \frac{4\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} \approx 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d}, \quad (1.2.39)$$

а полярный инкремент работы адгезии — по уравнению

$$W_{a12}^p = \frac{4\sigma_1^p \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} \approx 2\sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p}. \quad (1.2.40)$$

Зная соответствующие инкременты, можно рассчитать работу адгезии любых контактирующих тел. Целенаправленную химическую и физическую модификацию полимерных волокнообразующих материалов можно проводить для уменьшения дисперсионной и особенно полярной компонент поверхностного натяжения и адгезии.

2.3. ТРЕХФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.3.1. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ С ГАЗОМ

Капля жидкости (например, масла), нанесенная на поверхность другой жидкости (например, воды), в которой она не растворяется, при равновесии принимает форму линзы, схематично представленную на рисунке 1.23. Геометрические соотношения между межфазовыми натяжениями соответствуют показанным на этом рисунке. При равновесии после выделения горизонтальных составляющих межфазовых натяжений можем записать

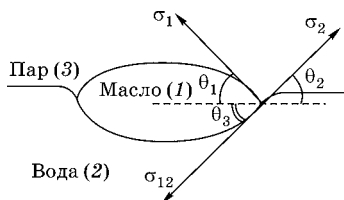


Рис. 1.23
Капля масла на поверхности воды (схема)

При равновесии после выделения горизонтальных составляющих межфазовых натяжений можем записать

$$\sigma_1 \cos \Theta_1 + \sigma_{12} \cos \Theta_3 = \sigma_2 \cos \Theta_2, \quad (1.2.41)$$

где σ_1 , σ_2 , σ_{12} — поверхностное натяжение масла, воды и межфазовое натяжение на поверхности масलोвода; углы Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 — соответствующие углы для выделения горизонтальной составляющей поверхностного (межфазового) натяжения.

Жидкость будет растекаться по поверхности другой жидкости, если углы Θ_i будут стремиться к нулю. Гаркинс использовал уравнение (1.2.41) при $\Theta \rightarrow 0$ для определения начальной величины коэффициента растекания, в настоящее время называемого напряжением растекания:

$$f_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{12}. \quad (1.2.42)$$

Коэффициент f_{12} имеет положительный знак, если растекание сопровождается уменьшением свободной энергии, т. е. является самопроизвольным.

Из уравнения (1.2.42) следует, что растекание будет происходить, если капля жидкости имеет поверхностное натяжение меньше, чем жидкость, на поверхность которой она помещена, и чем выше разность поверхностных натяжений, тем легче идет растекание.

Ленгмюр показал, что крупные капли-линзы имеют плоскую форму, а наименьшая возможная толщина пленки h_{\min} может приближенно описываться уравнением

$$h_{\min}^2 = -\frac{2f_{12}\rho_2}{g\rho_1\Delta\rho}, \quad (1.2.43)$$

где ρ_1 , ρ_2 — плотности масла и воды; $\Delta\rho$ — разность этих плотностей.

При расчете начальных коэффициентов растекания f_{12} обычно не учитывают взаимную растворимость жидкостей. Растворение жидкостей друг в друге всегда снижает не только межфазовое натяжение на границе двух жидкостей, но и поверхностное натяжение воды на границе с паром. В результате этого может меняться не только величина, но и знак коэффициента растекания.

Например, капля бензола, помещенная на поверхность воды, сразу же начинает растекаться. Для этой капли чистого бензола на чистой воде при комнатной температуре

$$f_{12} = 72,8 - (28,9 + 35,0) = 8,9 \text{ мДж/м}^2.$$

После насыщения бензола водой $\sigma_1 = 28,8 \text{ мДж/м}^2$, а после насыщения воды бензолом $\sigma_2 = 62,2 \text{ мДж/м}^2$.

Поэтому

$$f_{12} = 62,2 - (28,8 + 35,0) = -1,6 \text{ мДж/м}^2.$$

Очевидно, что после растекания капли бензола по поверхности воды в результате насыщения жидкостей друг другом процесс растекания прекращается и вновь бензол собирается в линзу. Такая ситуация характерна для систем, содержащих воду. Коэффициент растекания многих жидкостей по воде в начальный момент положительный,

а с течением времени становится нулевым или даже отрицательным. Это связано с тем, что после растворения жидкости в воде на поверхности воды образуется гиббсовский монослой, оказывающий поверхностное давление, достаточно большое, чтобы уменьшить поверхностное натяжение воды до значения, меньшего суммы двух других величин, входящих в уравнение (1.2.42).

Существует ряд экспериментальных методов непосредственного измерения поверхностного давления нерастворимых пленок на поверхности воды. Таковы, например, прецизионные пленочные весы Ленгмюра, позволяющие измерить поверхностное давление с точностью до сотых долей мДж/м².

2.3.2. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ НА ГРАНИЦЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ — ГАЗ»

В большинстве случаев жидкость на поверхности твердого тела остается в виде капли, большей или меньшей толщины, контактирующей с твердым телом под определенным углом, который называется краевым углом смачивания и обозначается буквой Θ (рис. 1.24). Растекание капли по поверхности прекратится при достижении равновесия, которое без учета сил тяжести может быть описано уравнением Юнга:

$$\sigma_1 = \sigma_{12} + \sigma_2 \cos \Theta \quad (1.2.44)$$

или

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_1 - \sigma_{12}}{\sigma_2}, \quad (1.2.45)$$

где индексы 1, 2, 3 — обозначают соответственно твердую, жидкую и газовую фазы.

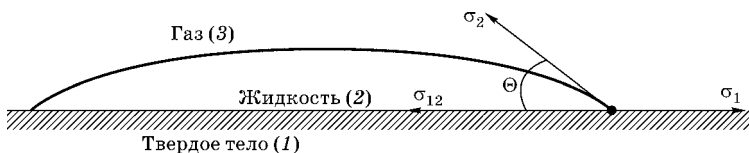


Рис. 1.24
Капля жидкости на поверхности твердого тела (схема)

Работа адгезии выражается уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (1.2.46)$$

или

$$W_a = \sigma_2(1 + \cos\Theta). \quad (1.2.47)$$

Работа адгезии при $\Theta \rightarrow 0$, т. е. при полном смачивании, $W_a = 2\sigma_2$, что эквивалентно работе когезии жидкости. Если $\Theta = 180^\circ$, $\cos\Theta = -1$ и в соответствии с уравнением (1.2.47) $W_a = 0$, т. е. жидкость не смачивает твердую поверхность. При $\Theta \approx 90^\circ$ жидкость проявляет слабое смачивание.

Следует помнить, что определение работы адгезии в реальных системах предполагает равновесие фаз, насыщенных относительно друг друга.

Кроме того, твердая поверхность, по которой происходит растекание жидкости, не свободна. Она обычно покрыта пленкой вещества, адсорбированного из газопаровой фазы. Эта пленка имеет поверхностное давление π , поэтому

$$\sigma_1 = \sigma_r - \pi, \quad (1.2.48)$$

где σ_r — поверхностное натяжение «чистого» твердого тела на границе с воздухом.

Смачивание неоднородных, пористых или шероховатых поверхностей сопровождается запираемостью пузырьков воздуха в неровностях. В результате этого краевые углы смачивания сухой и предварительно увлажненной поверхностей различаются. Такое явление носит название «гистерезис смачивания». Гистерезис смачивания проявляется также при загрязнении поверхности, в результате чего она становится неоднородной при закреплении на ней твердых частиц или жировых пленок. В этом случае поверхность ведет себя как составная.

Шероховатость поверхности учитывается введением коэффициента шероховатости r , представляющего отношение площади поверхности реального тела к площади идеально гладкой поверхности. Тогда

$$\cos\Theta_r = r\cos\Theta_{\text{ист.}} \quad (1.2.49)$$

Можно отметить, что если краевой угол смачивания гладкой поверхности, например полимерной пленки, меньше 90° , то шероховатость (ткань из волокон этого полимера) уменьшает его, если же он больше 90° , то шероховатость его увеличивает. Для составной поверхности, которая специфична для большинства текстильных материалов, наличие участков различной природы может быть учтено введением коэффициентов x , характеризующих долю поверхности с различными свойствами. Например, если текстильный материал изготовлен из волокон двух видов 1 и 2, то

$$\cos\Theta = x_1\cos\Theta_1 + x_2\cos\Theta_2. \quad (1.2.50)$$

Если переплетение нитей таково, что получается сетчатый или дырчатый материал, то уравнение (2.50) принимает вид

$$\cos\Theta = x_1\cos\Theta_1 - x_2, \quad (1.2.50')$$

где x_2 — доля открытой поверхности.

Как мы обсуждали выше, поверхностное натяжение можно разделить на компоненты дисперсионных и полярных сил, а при нахождении межфазового натяжения для многих жидких границ можно ограничиться лишь дисперсионной составляющей. Такое ограничение позволяет провести обсуждение явления смачивания (по крайней мере низкоэнергетических поверхностей, к каковым можно отнести подавляющее большинство волокнообразующих полимеров), в рамках теории дисперсионных сил.

Как показал Н. В. Чураев, смачивание неполярной жидкостью твердой поверхности возможно, если будет соблюдаться условие смачивания, которое выражается уравнением

$$\frac{A_{123}}{6\pi h_{\min}^3} < 0, \quad (1.2.51)$$

где A_{123} — составная постоянная Гамакера при взаимодействии жидкости (фаза 2) с твердым телом (фаза 1) на границе с воздухом (фаза 3); h_{\min} — наименьшая толщина пленки, которая фактически соответствует вандерваальсову расстоянию, т. е. $h_{\min} = (0,22 \div 0,24)$ нм. Например, для воды на поверхности тефлона $A_{123} = -7 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Учет только дисперсионных сил приводит к уравнению

$$\cos\Theta = 1 + A_{123}/12\pi h_{\min}\sigma_{ж/\gamma}, \quad (1.2.52)$$

где $\sigma_{ж/\gamma}$ — поверхностное натяжение жидкости.

При расчетах углов смачивания твердых поверхностей следует учитывать поверхностное давление пленки, образованной при адсорбции из газопаровой фазы. Тогда с учетом уравнения (1.2.48) уравнение Юнга (1.2.45) следует записать в виде

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{\tau/\gamma} - \sigma_{\tau/ж} - \pi}{\sigma_{ж/\gamma}}. \quad (1.2.53)$$

Способ расчета поверхностного давления предложили Бэнгхэм и Разорук:

$$\pi = RT \int_0^{P_s} \Gamma d \ln P, \quad (1.2.54)$$

где P — равновесное давление; Γ — равновесная адсорбция газа (пара); P_s — давление насыщения.

При больших углах смачивания и слабом взаимодействии жидкости с твердым телом поверхностное давление обычно не учитывают.

Для неполярных жидкостей на низкоэнергетической поверхности твердого тела для работы адгезии было получено выражение

$$W_a = -A_{123}/12\pi h_{\min}. \quad (1.2.55)$$

Поэтому уравнение Дюпре (1.2.46) можно записать

$$\sigma_{\tau/ж} = \sigma_{\tau/\gamma} + \sigma_{ж/\gamma} - A_{123}/12\pi h_{\min}. \quad (1.2.55')$$

Для дисперсионной составляющей жидкости

$$\sigma_{ж/\gamma} = A_{232}/24\pi h_{\min}, \quad (1.2.56)$$

где A_{232} — постоянная Гамакера взаимодействия жидкости через прослойку газа (пара).

Сочетая уравнения (1.2.47), (1.2.55) и (1.2.56), получаем

$$\cos\Theta = -1 + 2A_{123}/A_{232}. \quad (1.2.57)$$

Очевидно, что $\Theta = 0$, т. е. при полном смачивании, $\cos\Theta = 1$, если

$$A_{123} = A_{232}.$$

Уравнение (1.2.57) позволяет прогнозировать вероятность смачивания ($\cos\Theta \rightarrow 1$) или, наоборот, несмачивания ($\cos\Theta \rightarrow 0$) жидкостью поверхности твердого тела по известным постоянным межмолекулярных сил взаимодействия.

Чаще, однако, прибегают к определению постоянной Гамакера по известному значению межфазового натяжения на границе «твердое тело — газ». Эту характеристику поверхности твердого тела находят при распространении подхода Джирифалько и Гуда, рассмотренного нами выше для границы двух жидкостей, на поверхность раздела «жидкость — твердое тело», уравнения (1.2.23), (1.2.35).

Так, приложение уравнения (1.2.34) к уравнению Юнга для случая смачивания неполярной жидкостью поверхности полимерного материала позволяет получить уравнение, известное как уравнение Фюкса, при $\sigma_{ж/\Gamma} > \sigma_{т/\Gamma}$:

$$\cos\Theta = 2 \frac{\sqrt{\sigma_{т/\Gamma}^d} \sqrt{\sigma_{ж/\Gamma}^d}}{\sigma_{ж/\Gamma}} - 1. \quad (1.2.58)$$

Если жидкости неполярны и $\sigma_{ж/\Gamma} = \sigma_{ж/\Gamma}^d$, то уравнение (1.2.58) переходит в уравнение

$$\cos\Theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{т/\Gamma}}{\sigma_{ж/\Gamma}}}. \quad (1.2.59)$$

Уравнение (1.2.59) Зисман предложил использовать для определения поверхностного натяжения низкоэнергетических твердых тел. Очевидно, что при $\sigma_{т/\Gamma} = \sigma_{ж/\Gamma} \cos\Theta = 1$, а угол смачивания будет равен нулю ($\Theta = 0$), т. е. наступает полное смачивание.

Естественно, что метод Зисмана ограничен некоторыми условиями, в частности из уравнения (1.2.57) следует, что полное смачивание возможно при дисперсионной неразличимости твердого тела и жидкости, т. е. при $A_{232} = A_{123}$.

В действительности такого условия никогда невозможно достигнуть хотя бы потому, что если жидкость и твердое тело будут иметь одинаковый химический состав, то их постоянные Гамакера будут различаться из-за различий в плотности.

Другое ограничение, связанное с применением метода Зисмана, основано на том, что использовать для измерения краевых углов смачивания следует лишь неполярные жидкости. Наиболее целесообразно применять гомологические ряды жидкостей. При величине поверхностного натяжения жидкостей более 35 мДж/м^2 метод Зисмана уже дает высокую погрешность, так как необходимо учитывать вклад полярных сил, которые, в отличие от дисперсионной составляющей, могут иметь и отрицательное значение. С другой стороны, приложение для смачивания твердых тел полярными жидкостями уравнения Ву (1.2.36) позволяет рассчитать полярную составляющую поверхностного натяжения жидкости, если для одной из неполярных жидкостей измерить краевой угол смачивания. Для расчета используют уравнение

$$\cos\Theta = -1 + \frac{2}{\sigma_{\text{ж}}} \left(\sqrt{\sigma_{\text{т}}^d \sigma_{\text{ж}}^d} + \sqrt{\sigma_{\text{т}}^p \sigma_{\text{ж}}^p} \right). \quad (1.2.60)$$

Этот метод позволил разделить величину поверхностного натяжения жидкостей на полярную и дисперсионную компоненты и определить поверхностное натяжение многих волокнообразующих полимеров.

Пример зависимости косинуса угла смачивания поверхности пленок различными жидкостями приведен на рисунке 1.25.

Для описания этих зависимостей Зисман предложил использовать эмпирическое уравнение:

$$\cos\Theta = 1 - \beta(\sigma_{\text{жт}} - \sigma_c), \quad (1.2.61)$$

где β — эмпирическая постоянная; σ_c — «критическое» поверхностное натяжение твердого тела, при котором происходит полное смачивание твердого тела жидкостью. Очевидно, что $\cos\Theta = 1$ при условии $\sigma_{\text{жт}} = \sigma_c$.

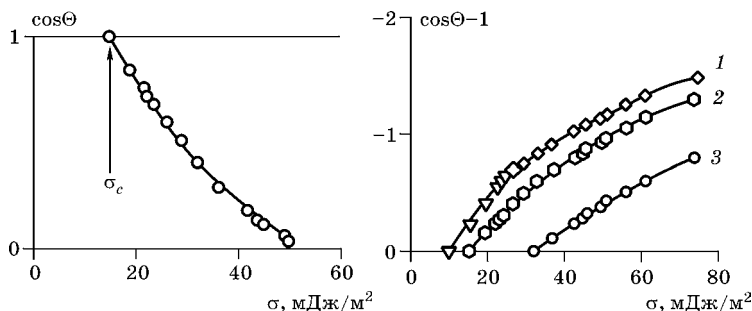


Рис. 1.25
Зависимость смачивания поверхностей
от поверхностного натяжения жидкостей:

материал поверхности: 1 — пленка из латекса FC-721; 2 — ПТФЭ (тефлон); 3 — полиэтилен.

Как мы обсуждали выше, этот критерий в известной мере является условным, хотя и отражает энергетическое состояние поверхности твердого тела.

Реальное значение поверхностного натяжения твердого тела экспериментально определить невозможно, так же как и рассчитать его теоретически. В связи с этим метод Зисмана нашел широкое применение в практике исследования полимерных материалов, а также полимерных покрытий тканей, используемых в качестве отделочных материалов.

Из приведенных на рисунке 1.25 зависимостей видно, что линейность соблюдается только в области поверхностных натяжений жидкостей, не слишком отличающихся от величины критического поверхностного натяжения твердой поверхности, которую находят путем экстраполяции линейного участка зависимости к величине $\cos \Theta = 1$ (рис. 1.25а) или $\cos \Theta - 1 = 0$ (рис. 1.25б). Целесообразно проводить определение критического поверхностного натяжения твердых тел при использовании жидкостей одинакового строения, например только алканов или только спиртов, и т. д.

Найденные методом Ву значения инкрементов поверхностного натяжения некоторых веществ приведены в таблицах 1.2 и 1.3.

Таблица 1.3

**Угол смачивания и поверхностное натяжение
при $T = 293 \text{ К}$**

Веще- ство	Жидкость				Веще- ство	Твердое вещество				
	Θ_n°	σ	σ^d	σ^p		$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$	$\Theta_{\text{ТКФ}}^\circ$	σ_c	σ_c^d	σ_c^p
мДж/м ²					мДж/м ²					
Жирные кислоты										
C ₄	32,7	26,8	25,5	1,3	C ₁₂	85,2	19,3	39,3	37,7	1,6
C ₆	30,8	27,0	26,4	0,6	C ₁₄	83,7	34,5	33,5	30,0	3,5
C ₈	34,7	28,3	27,8	0,5	C ₁₆	99,7	46,5	32,3	32,2	0,1
					C ₁₈	110	53,7	33,3	32,8	0,5
Жирные спирты										
C ₄	25,3	24,6	23,0	1,6	C ₁₄	33,6	24,3	62,4	13,8	48,6
C ₅	28,7	25,6	24,2	1,4	C ₁₆	68,3	48,4	34,5	15,3	19,2
C ₆	30,1	24,5	21,8	2,7	C ₁₈	89,3	56,9	24,1	19,6	4,5
C ₇	31,2	24,4	21,4	3,0						
C ₈	38,2	26,7	23,8	2,9						
C ₉	34,2	26,4	24,3	2,1						
C ₁₀	41,8	27,3	23,8	3,5						
C ₁₁	39,8	28,9	27,3	1,6						
Триглицериды										
C ₄	46,7	30,5	27,7	2,8	C ₁₂	121	61,8	34,5	32,1	2,4
C ₆	45,2	29,2	25,9	3,3	C ₁₄	117	62,7	30,2	29,2	1,0
					C ₁₆	114	66,2	25,2	25,0	0,2
					C ₁₈	115	71,2	21,8	21,7	0,1

Θ_n , $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$, $\Theta_{\text{ТКФ}}$ — углы смачивания парафина жидкостью, смачивания твердого вещества водой и трикрезилфосфатом; σ_c — критическое поверхностное натяжение; индексы d и p соответствуют дисперсионной и полярной составляющим.

2.3.3. СМАЧИВАНИЕ КАК КАПИЛЛЯРНОЕ ЯВЛЕНИЕ. КАПИЛЛЯРНОЕ ВПИТЫВАНИЕ

Осуществление значительного числа технологических процессов, в том числе и в текстильной промышленности, связано с пропиткой капиллярно-пористых тел. Текстильные материалы представляют собой классический пример капиллярных тел. Расчет скорости впитывания жидкости капиллярным телом, пронизанным капиллярами (среднего радиуса r и средней длиной l), основан на использовании уравнения Пуазейля, описывающего скорость установившегося течения жидкости через капилляр, и уравнения Лапласа для избыточного давления в капилляре радиуса r .

Для объемной скорости течения жидкости по цилиндрическому капилляру V ($\text{м}^3/\text{с}$) при установившемся режиме течения уравнение Пуазейля имеет вид

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta l}, \quad (1.2.62)$$

где r — радиус капилляра длиной l ; η — вязкость жидкости, текущей через капилляр; ΔP — давление, под которым течет жидкость.

Движение жидкости по капиллярам осуществляется в результате действия капиллярного давления P_k , которое определяется углом смачивания Θ жидкостью стенки капилляра, поверхностным натяжением жидкости σ и радиусом капилляра r . Связь между всеми этими величинами для цилиндрического капилляра описывается уравнением Лапласа:

$$P_k = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r}, \quad (1.2.63)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; Θ — динамический угол смачивания; r — радиус кривизны мениска, считающийся равным радиусу капилляра.

Если капилляры располагаются горизонтально, то можно не учитывать противодействие течению гидростатического давления жидкости. Если же они не горизонтальны,

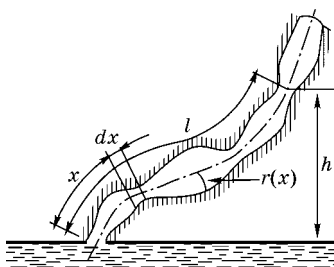


Рис. 1.26
Схема расположения произвольно ориентированного капилляра

а располагаются к горизонтали под некоторым углом α , как это показано на рисунке 1.26, то следует учитывать гидростатическое давление:

$$P_h = \rho g l \sin \alpha, \quad (1.2.64)$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяготения.

Учитывая влияние гидростатического давления, можно записать для объемной скорости течения жидкости через капилляры ткани, в которой размеры капилляров неравномерны, и поэтому следует ввести по длине некоторое значение эффективного радиуса r_e , учитывающего эту неравномерность размера:

$$V = \frac{\pi r_e^4 (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})}{8 \eta l} = \frac{\pi r_e^4}{8 \eta l} \left(\frac{2 \sigma \cos \Theta}{r_e} - \rho g l \sin \alpha \right). \quad (1.2.65)$$

В уравнение (1.2.65) входят две неизвестные величины, не подлежащие прямому измерению, а именно — эффективный радиус капилляров и динамический угол смачивания. Поэтому одну из этих величин исключают, поступая следующим образом. Очевидно, что в процессе смачивания ткани жидкость поднимается на высоту $H = l \sin \alpha$ и гидростатическое давление растет по мере увеличения высоты поднятия, в то время как капиллярное давление остается неизменным. Поэтому в некоторый момент времени $t_{\text{к}}$, достигнув некоторого значения длины l_{max} , впитывание прекратится вследствие равенства $P_{\text{к}} = P_h$.

Поэтому

$$\frac{2 \sigma \cos \Theta}{r_e} = \rho g l_{\text{max}} \sin \alpha, \quad (1.2.66)$$

где l_{max} — предельная длина впитывания жидкости в капилляр.

Поэтому с учетом уравнения (1.2.66) запишем уравнение (1.2.65) в виде

$$V = \frac{\pi r_e^4}{8\eta l} (l_{\max} - l) \rho g \sin \alpha. \quad (1.2.67)$$

Заменим объемную скорость течения линейной:

$$V = \pi r_e^2 \frac{dl}{dt}. \quad (1.2.68)$$

Из уравнений (1.2.67) и (1.2.68) следует

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_e^2}{8\eta l} (l_{\max} - l) \rho g \sin \alpha. \quad (1.2.69)$$

После разделения переменных получаем

$$\frac{l}{l_{\max} - l} dl = \frac{r_e^2}{8\eta} \rho g \sin \alpha dt. \quad (1.2.70)$$

После интегрирования (1.2.70) в пределах от $t = 0$ до t и от $l = 0$ до l получаем

$$l_{\max} \ln \frac{l_{\max}}{l_{\max} - l} - 1 = \frac{r_e^2}{8\eta} t \rho g \sin \alpha. \quad (1.2.71)$$

При вертикальном положении капилляров $\sin \alpha = 1$. Тогда

$$l_{\max} \ln \frac{l_{\max}}{l_{\max} - l} - 1 = \frac{r_e^2}{8\eta} t \rho g. \quad (1.2.72)$$

Уравнение (1.2.72) называют уравнением Уошборна, его можно использовать для определения эффективного радиуса капилляров r_e , так как все остальные величины поддаются непосредственному экспериментальному определению.

Если капилляры горизонтальные, то гидростатическое давление не оказывает влияния на скорость впитывания жидкости, поэтому из уравнений (1.2.65) и (1.2.68) при $P_h = 0$ следует

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_e \sigma \cos \Theta}{4\eta l}. \quad (1.2.73)$$

После интегрирования уравнения (1.2.73) в пределах от $t = 0$ до t и от $l = 0$ до l получаем

$$l = \sqrt{\frac{r_e \sigma \cos \Theta}{2\eta}} t = K \sqrt{t}. \quad (1.2.74)$$

Уравнение (1.2.74) может быть использовано и на начальных стадиях впитывания жидкости в капилляр при условии

$$l \ll \frac{2\sigma \cos \Theta}{\rho g r}. \quad (1.2.75)$$

Уравнения (1.2.72) и (1.2.74) были впервые получены Уошборном, предложившим учитывать сопротивление воздуха в капиллярах.

Этот подход реализуется также при рассмотрении капиллярного вытеснения одной жидкости другой, например при вытеснении масляных загрязнений из капилляров ткани растворами ПАВ.

В этом случае уравнение капиллярной пропитки принимает вид

$$V = \frac{r \sigma_{12} \cos \Theta_{123}}{4(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)}, \quad (1.2.76)$$

где l_1, l_2 — длина участков капилляра, занятых соответственно жидкостями 1 и 2, имеющими вязкость η_1 и η_2 ; σ_{12} — межфазное натяжение на границе этих жидкостей; Θ_{123} — угол смачивания на границе двух жидкостей с твердым телом.

2.3.4.

ГИСТЕРЕЗИС СМАЧИВАНИЯ

Ранее мы рассмотрели зависимости равновесного смачивания жидкостью поверхности идеального недеформируемого твердого тела. Для таких систем нет различия в механизме достижения равновесия, будет ли оно достигнуто при натекании жидкости на поверхность или при ее отекании. Для реальных тел с шероховатой поверхностью, на которой возможны загрязнения или адсорбционные

пленки, значение равновесного угла смачивания зависит от предыстории достижения равновесия.

В большинстве случаев смачивания жидкостью поверхности твердого тела краевой угол натекания и угол отекания жидкости не равны, причем угол натекания всегда больше. Разница между этими углами составляет десятки, а иногда и сотни градусов. Например, угол натекания капли ртути на стали на 154° больше угла отекания. Очевидно, что для практических расчетов необходимо знать, каким образом был измерен угол смачивания. Можно назвать по крайней мере три причины различия в углах натекания и отекания. Первая из них — неоднородность поверхности, например ткани, в результате загрязнения каким-либо гидрофобным веществом, например маслом. В этом случае при смачивании поверхности водой масляное загрязнение будет растекаться по поверхности воды и снижать ее поверхностное натяжение, а поверхность твердого тела после удаления масляной пленки и отступания капли воды будет иметь более высокое поверхностное натяжение.

Анализ уравнения Юнга (1.2.45) $\cos\Theta = \frac{\sigma_{т/г} - \sigma_{ж/т}}{\sigma_{ж/г}}$ показывает, что угол смачивания при оттекании в этом случае будет меньше угла натекания.

Тщательная предварительная очистка поверхности твердого тела в значительной степени исключает гистерезис смачивания, особенно если твердое тело нерастворимо в жидкости и имеет гладкую поверхность.

Вторая причина гистерезиса — шероховатость твердого тела, влияние которой на величину краевого угла смачивания мы обсудили выше. Поскольку углы натекания чаще бывают тупыми ($\Theta_n > 90^\circ$), а углы отекания острыми ($\Theta_o < 90^\circ$), то шероховатость увеличивает угол натекания и снижает угол отекания. Отметим, что шероховатость должна быть соизмерима с размером капли, иначе ее влияние будет незначительным. Практически все поверхности шероховаты на микроскопическом уровне, но такой вид шероховатости не оказывает влияния на смачивание. При макроскопической шероховатости возможно запирание

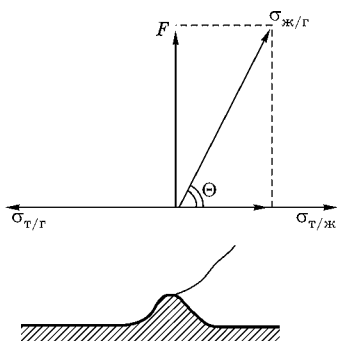


Рис. 1.27
Схема образования валика
на поверхности твердого тела
при его деформации

пузырьков воздуха и поверхность твердого тела ведет себя как составная, что резко повышает величину углов натекания.

Третья причина состоит в подвижности (или неподвижности) поверхности твердого тела в макроскопическом масштабе. Если поверхность способна деформироваться под действием молекулярных сил притяжения и по периметру смачивания формируется валик, этот валик способен оказывать такое же влияние на угол смачивания, как и шероховатость (рис. 1.27). Образование валика происходит под действием нескомпенсированной нормальной составляющей силы поверхности $F = \sigma \sin \Theta_0$.

Такая деформация видна невооруженным глазом на свежих набухших полимерных пленках, например на геле желатина.

При перемещении фронта смачивания происходит смещение волны поверхностной деформации. Такой фактор вполне может проявляться и при смачивании полимерных волокон, особенно эластичных.

Скорость движения жидкости также оказывает влияние на величину краевого угла смачивания. При увеличении скорости течения угол смачивания растет и становится тем больше равновесного значения, чем выше скорость течения. В этом случае говорят о динамическом угле смачивания.

Для расчета величины динамического угла смачивания при течении в режиме с малым значением критерия Нуссельта $N = V\eta/\sigma$ используют уравнение

$$\operatorname{tg} \Theta_d = 3,4 N^{1/3}, \quad (1.2.77)$$

где V — скорость течения; η , σ — вязкость и поверхностное натяжение текущей жидкости.

Для определения значений динамического угла смачивания измеряют скорость капиллярного впитывания жидкости с использованием приведенного выше уравнения (1.2.72) Уошборна при вертикальном расположении капилляров. При выражении скорости течения как

$$V = dl/dt,$$

где H — высота жидкости в капилляре радиуса r ; t — время, уравнение Уошборна принимает вид

$$\cos\Theta_d = \frac{l}{\sigma} \left(\frac{4\eta}{r} + \frac{\rho gr}{2} \right). \quad (1.2.78)$$

Расчет Θ_d по этому уравнению позволяет получить значения, достаточно хорошо совпадающие с измеренными экспериментально.

2.3.5. АДГЕЗИЯ ЧАСТИЦ К ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

РОЛЬ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ АДГЕЗИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

При эксплуатации текстильных материалов во влажной воздушной среде загрязнение полимерных волокон сопровождается капиллярной конденсацией воды в зазоре между частицами и волокном. При этом возникает дополнительная сила адгезии частиц к волокну, называемая капиллярной компонентой. Эта дополнительная сила зависит от формы контактирующих тел, величины зазора между ними, равновесного давления паров воды в окружающей атмосфере, смачиваемости обеих твердых поверхностей водой, поверхностного натяжения.

Уравнение для расчета капиллярной компоненты имеет вид

$$F_k = 2\pi r\sigma(\cos\Theta_{13} + \cos\Theta_{23}), \quad (1.2.79)$$

где σ — поверхностное натяжение воды на границе с паром (фаза 2); $\cos\Theta_{13}$, $\cos\Theta_{23}$ — краевой угол смачивания частиц (фаза 1) и поверхности, например полимерных волокон (фаза 2) водой (фаза 3); r — радиус кривизны мениска

смачивания пленки воды в зазоре между частицей загрязнения и поверхностью твердого тела.

Если краевой угол смачивания поверхности частиц и волокна одинаковый, т. е. $\Theta_{13} = \Theta_{23}$, уравнение принимает вид

$$F_k = 4\pi r \sigma \cos \Theta. \quad (1.2.80)$$

Из этих уравнений можем заключить, что наибольшее влияние на адгезию частиц капиллярная конденсация оказывает в случае гидрофильных поверхностей, когда $\Theta \rightarrow 0^\circ$, и минимальное для гидрофобных, когда $\Theta \rightarrow 90^\circ$. Если вода не смачивает твердую поверхность или частицу ($\Theta > 90^\circ$), то $\cos \Theta < 1$ и возникает дополнительная сила, препятствующая адгезии частиц к твердой поверхности.

Следовательно, во влажной атмосфере сильнее будут загрязняться гидрофильные полимерные волокна и полярные загрязнители на них будут загрязнять их сильнее и удерживаться более прочно. Гидрофобизация поверхности волокон текстильных материалов снижает их загрязняемость.

Капиллярная компонента сил адгезии начинает проявляться при относительной влажности воздуха более 50% и при дальнейшем увеличении влажности растет практически линейно. При влажности 65% и выше капиллярная компонента сил адгезии превалирует над другими. Увеличение толщины прослойки жидкости сверх определенной величины способно привести к уменьшению суммарной силы адгезии в результате расклинивающего давления слоя жидкости.

Таким образом, из рассмотрения общих закономерностей адгезии, приведенных в разделах 2.1 и 2.2, и предположения, что взаимодействие волокон с твердыми частицами проходит по адгезионному механизму, можно заключить, что:

- 1) ни одна из известных в настоящее время заключительных отделок не может полностью предотвратить загрязнение текстильных материалов при их эксплуатации;
- 2) для уменьшения прилипания частиц к поверхности текстильных материалов следует снижать адгезию к по-

верхности полимерных волокон, для чего необходимо проводить адсорбционное модифицирование с экранированием полярных групп;

3) во влажной среде текстильные материалы будут загрязняться сильнее, чем сухие.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Характеристики поверхностных свойств основных полимерных волокнообразующих веществ приведены в таблице 1.4. Естественно, что текстильные материалы, особенно из синтетических волокон, могут различаться по величине молекулярной массы полимеров, их надмолекулярной структуре, но общность свойств, в частности способность к адгезии, в первую очередь определяется присутствием одних и тех же функциональных групп. Такое свойство, как параметр растворимости, находится для полимеров косвенным путем по растворимости в соответствующих растворителях, и данные разных исследователей различаются подчас на значительную величину.

Критическое поверхностное натяжение смачивания измеряется обычно при изучении полимерных пленок, для волокон эти значения следует считать приближенными. Попытки измерения критического поверхностного натяжения при использовании волокон или тканей приводят к еще большей погрешности в результате проявления капиллярного эффекта. Гидрофильность волокон достаточно однозначно определяется по равновесному поглощению воды из паровоздушной смеси. Можно отметить, что все приведенные в таблице 1.4 параметры, связанные с межмолекулярным взаимодействием, хорошо согласованы между собой.

Постоянные межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса — Гамакера для ряда полимеров рассчитаны на основании результатов исследования некоторых свойств волокон. Диэлектрическая постоянная полимеров ϵ_1 рассчитывается из коэффициентов преломления, определенных для отдельных волокон. Энергия ионизации $h\nu$ определяется по УФ-спектрам поглощения пленок. Электронная

Таблица 1.4

**Некоторые свойства
волокнообразующих полимеров**

Элементарное звено полимера, наименование волокон	σ_c , мДж/м ²	σ_c^d , мДж/м ²	$A \cdot 10^{20}$, Дж	G , %	α , %
$[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n$ хлопок, лен	58	—	5,0	7–9; 12	31
$[-NH-CH(R)-CO-]_n$ шерсть, шелк	58	—	—	17; 11	—
$[-C_6H_9O_4OH-]_n$ вискоза	45	28	4,1	12	120
$[-C_6H_{12}(OH)_6-]_n$ медноаммиачное	—	—	—	12,5	100
$[-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3-]_n$ ацетатное	39	29,2	—	5,2	25
$H[-OR-OOC-R'-CO-]_n$ OH полиэфир	43	37,8	4,8	0,35	3–5
$H[-NH-R-CO-]_n$ полиамид	46	31,3	4,3	4,5	10
$H[-CH_2-CH(OH)-]_n$ ПВС	37	—	—	3–4	25
$H[-CH_2-CHCl-]_n$ хлорин	39	—	—	0	0
$H[-CH_2-CH(CN)-]_n$ нитрон	44	20,2	3,5	0,9	5–6
$H[-CH_2-CH_2-]_n$ полиэтилен	34,5	34,4	4,4	0	0
$H[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ полипропилен	37	26	3,9	0,1	0

Обозначения: σ_c — критическое поверхностное натяжение; σ_c^d — дисперсионная составляющая поверхностного натяжения; δP — параметр растворимости Гильденбранта; A (A_{011}) — постоянная межмолекулярного взаимодействия полимера с учетом контакта с водой; G — равновесное поглощение паров воды при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 65%; α — предел набухания волокон.

поляризуемость рассчитывается по уравнению Клаузиуса — Моссоги. Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения волокна определяется по критическому краевому углу смачивания (метод Зисмана).

В таблице 1.4 приведены составные постоянные Гамакера межмолекулярного взаимодействия с учетом водной среды, рассчитанные как

$$A_{01} = \sqrt{A_{11}A_{00}},$$

где A_{11} , A_{00} — соответственно постоянные Гамакера для полимеров и воды.

Постоянные Гамакера, рассчитанные по результатам изучения различных свойств полимеров, вполне удовлетворительно согласуются. Хотя в некоторых случаях использованные способы расчета приводят к существенно различным значениям постоянных A , общая тенденция влияния химического строения на межмолекулярное взаимодействие прослеживается вполне отчетливо.

Отметим также, что предыстория образца полимера всегда сказывается на конечных результатах исследования, поскольку такие свойства, как коэффициент преломления и смачивание, зависят не только от химической, но и от физической — надмолекулярной — структуры исследуемых волокон. Поэтому сравнивать данные различных литературных источников следует с известной осторожностью, и только зная предысторию полимеров.

Из данных таблицы 1.4 следует, что постоянные межмолекулярного взаимодействия имеют малые различия, следовательно, лишь дисперсионным эффектом нельзя объяснить наблюдаемую на практике различную способность волокон взаимодействовать с твердыми частицами.

На адгезионную способность текстильных материалов должны оказывать влияние физическая структура волокон, например степень кристалличности, характер переплетения и пористость волокон, что сказывается на удельном объеме взаимодействующих объектов и соответственно на числе молекул в единице объема (см. уравнение (1.2.3)).

Исследования адгезионных свойств следует проводить при постоянстве всех иных характеристик полимерных материалов. Только тогда можно сделать обоснованный вывод о влиянии на адгезию именно межмолекулярного взаимодействия.

В этом смысле представляют интерес исследования модифицированных волокон, содержащих различные модификаторы. Например, исследовалось взаимодействие композиции, содержащей твердые гидрофильные и гидрофобные частицы и жидкое парафиновое масло, с химически модифицированными винилхлоридом полиакрилонитрильными волокнами с постоянным титром по отражению света от чистого и пигментированного образцов тканей. Было установлено, что как постоянные Гамакера модифицированных образцов полимера, так и адгезия компонентов смеси растут с увеличением содержания винилхлорида. Заметные изменения адгезионных свойств проявляются при разности значений постоянной Гамакера, равной $0,3 \cdot 10^{-20}$ Дж.

При получении искусственных и синтетических волокон мокрым способом их пористость определяется условиями сушки. Естественно предполагать, что адгезия на этих волокнах зависит от наличия пор, их размеров и количества. Одной из характеристик пористости может служить кажущаяся плотность полимера. Если поры невелики настолько, что твердые частицы неспособны в них проникать, то поверхность адгезии остается практически неизменной, а изменяется лишь число элементарных звеньев молекул в единице объема полимера. Объем пор определяется обычно методом низкотемпературной адсорбции инертного газа при капиллярной конденсации или вдавливанием ртути, о чем мы будем говорить позднее.

Исследование влияния пористости полиакрилонитрильных волокон на их адгезионные свойства, характеризуемые по осаждению пигментов, показало, что степень загрязнения является линейной функцией кажущейся плотности полимера. В связи с тем, что при взаимодействии волокон с твердыми пигментными частицами наряду с дисперсионной компонентой адгезии проявляется и

полярная, в результате чего пигмент прочно связывается и удерживается волокном, для выявления путей управления адгезионными силами необходимо знать тот вклад, который вносят полярные группы.

Прямые методы определения полярности поверхности неизвестны.

Использование табличных значений дипольных моментов и поляризуемости полярных групп, входящих в полимер, не позволяет правильно охарактеризовать полярность поверхности волокон, так как эти свойства, а также ориентация диполей на поверхности имеют иные значения, отличные от объемных.

Разделение энергии взаимодействия на дисперсионную и полярную компоненты возможно при измерении составляющих свободной поверхностной энергии полимерных материалов. Однако следует учитывать, что использование полярных жидкостей (воды, спиртов, глицерина, глицолей) сопровождается образованием водородных связей, искажающих найденные значения полярной составляющей свободной поверхностной энергии σ_c^p . Для определения контактных углов смачивания и расчета свободной поверхностной энергии полимеров лучшие результаты дает способ с применением возможно большего количества жидкостей. Этот способ позволяет не только оценить адгезионные свойства полимеров, но и выявить тенденцию к их изменению под влиянием физической и химической модификаций и тем самым найти пути управления этими свойствами.

Адсорбция воды на активных группах из влажной атмосферы, даже при отсутствии капиллярной конденсации, сильно влияет на адгезионные свойства поверхности полимеров. Поглощение воды гидрофильными группами волокон сопровождается набуханием, как это следует из данных таблицы 1.4, что и приводит к изменению поверхностных свойств и часто усиливает адгезионные контакты. Гидрофобные полимеры не набухают во влажной атмосфере и поэтому изменение адгезионных свойств у них не столь значительно и происходит лишь за счет изменения количества диполей на поверхности.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ

Адгезия твердых частиц к твердой поверхности в жидкой среде существенно отличается от этого процесса в вакууме или в воздухе. Если жидкость полярна, то электрическая компонента адгезии исключается. В неполярной жидкости эта компонента в значительной степени ослаблена.

Роль донорно-акцепторного взаимодействия в процессе адгезии твердых тел в жидкой среде незначительна. Дисперсионная компонента адгезии уменьшается в результате образования адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности взаимодействующих тел. Предполагая аддитивность дисперсионных сил Гамакер получил для сложной постоянной взаимодействия частиц одинаковой природы A^* выражение

$$A^* = A_{11} + A_{00} - 2A_{011} = A_{11} + A_{00} - 2\sqrt{A_{11}A_{00}}, \quad (1.2.81)$$

где A_{11} , A_{00} — постоянные взаимодействия дисперсной фазы, состоящей из частиц сорта 1 и дисперсионной среды соответственно; A_{011} — постоянная взаимодействия частиц и среды.

Для воды постоянная Гамакера, учитывающая только дисперсионное взаимодействие, одна из самых низких ($A_{00} = 4,38 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Значения постоянных Гамакера для некоторых полимеров были приведены в таблице 1.4.

Присутствие поверхностно-активных веществ в дисперсии при расчете сложной постоянной следует учитывать введением еще трех постоянных, отражающих взаимодействие ПАВ с частицами, с дисперсионной средой и между собой. В связи с тем, что все эти постоянные, характеризующие взаимодействие молекул в адсорбционно-сольватных слоях, неизвестны так же, как неизвестны и толщины этих слоев, влияние адсорбированных веществ на энергию дисперсионного взаимодействия оценить количественно расчетным путем невозможно. Поэтому сложную постоянную дисперсионного взаимодействия обычно определяют экспериментально, например при изучении устойчивости дисперсий полимеров, стабилизированных

адсорбционно-сольватными ионизированными слоями поверхностно-активных веществ. Найденные для некоторых полимеров значения сложной постоянной Ван-дер-Ваальса — Гамакера A^* приведены в таблице 1.5.

Из приведенных в таблицах 1.4 и 1.5 данных следует, что найденные экспериментально значения сложных постоянных взаимодействия полимеров в водной среде в присутствии ПАВ примерно на порядок ниже соответствующих величин, рассчитанных для вакуума. Это ясно показывает, сколь сильно должно ослабляться притяжение

Таблица 1.5

**Сложные постоянные дисперсионного взаимодействия
полимерных частиц в некоторых латексах
(по данным Р. Э. Неймана)**

Полимер латекса		ПАВ стабилизатор	$A \cdot 10^{20}$, Дж
Полистирол		Алкилсульфат натрия	0,1–1,1*
Полистирол-акрилонитрил, содержание акрилонитрила, %	0	Лаурилсульфат натрия	0,35
	15,4		0,54
	38,2		0,85
			1,04
			1,28
	56,0		1,65
	75,0		
100			
Полиметил-метакрилат, соотношение ПАВ ₁ /ПАВ ₂	1/0	ПАВ ₁ — лаурилсульфат натрия ПАВ ₂ — оксиэтилированный нонилфенол	1,21
	0,8/0,2		1,00
			0,66
	0,5/0,5		0,44
	0,3/0,7		0,24
	0,1/0,9		

Примечание. *Найденная экспериментально величина зависит от степени адсорбционной насыщенности поверхности частиц полимера в латексе.

твердых частиц полимера или красителя (дисперсного или кубового) к волокнам в воде. Кроме того, из данных таблицы 1.4 можно видеть, что химическая природа не только полимера, но и адсорбированного ПАВ оказывает влияние на дисперсионное взаимодействие твердых тел. Неионогенные стабилизирующие вещества сильнее снижают энергию взаимодействия, чем ионогенные. Предпосылка об аддитивности дисперсионного взаимодействия в конденсированных системах косвенно подтверждается линейными зависимостями сложной постоянной A^* от состава полимера и стабилизирующей смеси ПАВ.

2.3.6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Если вода при смачивании твердой поверхности имеет угол смачивания $\Theta > 90^\circ$, то такую поверхность называют гидрофобной. Если это условие соблюдается при смачивании твердого тела маслом, то эту поверхность называют олеофобной.

Придание тканям свойств гидрофобности и олеофобности представляет собой сложную задачу не только для технологов, но и для научных работников, занимающихся созданием препаратов для поверхностной модификации тканей.

В соответствии с уравнением Лапласа пропитка пористых тел, классический пример которых представляют собой ткани, возможна при условии

$$\Delta P = (2\sigma_{ж} \cos\Theta / r) > 0, \quad (1.2.82)$$

где ΔP — капиллярное давление; r — радиус капилляров; Θ — краевой угол смачивания жидкостью поверхности твердого тела; $\sigma_{ж}$ — поверхностное натяжение жидкости.

Поскольку в соответствии с уравнением Юнга

$$\sigma_{ж/\Gamma} \cos\Theta = \sigma_{\Gamma/\Gamma} - \sigma_{\Gamma/ж}, \quad (1.2.83)$$

то для подавления капиллярного впитывания следует снизить разность $(\sigma_{\Gamma/\Gamma} - \sigma_{\Gamma/ж})$.

Тогда можно будет достичь условия $\Delta P < 0$, при котором капиллярное впитывание прекратится.

С позиций рассмотренных выше представлений о критическом поверхностном натяжении твердых тел для предотвращения смачивания твердой поверхности водой, т. е. достижения гидрофобности, необходимо уменьшить σ_c поверхности волокон до величины меньшей 40 мДж/м^2 , а для придания олеофобных свойств σ_c должна быть менее 20 мДж/м^2 .

Для придания тканям гидрофобных свойств на поверхности волокон наносят слой из молекул, содержащих только группы $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$. Поверхность твердого тела, закрытая группами $-\text{CH}_2-$, имеет величину $\sigma_c = 30 \div 35 \text{ мДж/м}^2$, а закрытая группами $-\text{CH}_3-$, $\sigma_c = 22 \div 25 \text{ мДж/м}^2$. Использование хлорированных парафинов позволяет снизить σ_c до величины $38 \div 40 \text{ мДж/м}^2$. Наряду с катионоактивными ПАВ, адсорбция которых позволяет создать ориентированный нормально к поверхности гидрофобный слой углеводорода, или хлорированными парафинами для гидрофобной отделки тканей применяют силиконовые олигомеры или полимеры типа $[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)-]_n$, молекулы которых образуют на поверхности волокон пленки, а их боковые алкильные группы (R_1, R_2) образуют покрытия такого же типа, как углеводороды или хлорированные парафины.

Для придания олеофобности необходимо использовать соединения, содержащие группы $-\text{CF}_2-$ и $-\text{CF}_3$. Первые способны понизить σ_c до величины 18 мДж/м^2 , вторые — до $\sigma_c = 7 \text{ мДж/м}^2$.

Модифицирующие пленки такого типа могут быть созданы при адсорбции катионоактивных фторуглеродных ПАВ на волокнах или при создании на поверхности волокон в тканях пленок из фторсодержащих полимеров, например $[-\text{C}(\text{R}_f)\text{H}-\text{CH}_2-]_n$, где $\text{R}_f = (-\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$.

Хороший эффект олеофобизации получается при $x > 5$.

Устойчивые олеофобные свойства достигаются, если модификатор закрепляется химическим путем. В противном случае при стирке или химической чистке изделий из таких тканей модификатор будет удаляться.

В большинстве случаев модифицированная ткань остается пористой и может пропускать воздух. Она также сохраняет свойство водопроницаемости, так как поры между нитями и между волокнами остаются. Но для проникновения воды через эти поры следует создавать такое гидростатическое давление, которое было бы выше отрицательного капиллярного давления при $\Theta > 90^\circ$. В этом случае для характеристики гидрофобности обычно используют понятие водоупорности, критерием которой при $\Theta > 90^\circ$ может служить уравнение

$$\rho gh > \sigma_{\text{ж}} \cos \Theta / r, \quad (1.2.84)$$

где ρgh — гидростатическое давление столба воды, необходимое для продавливания воды через отверстия ткани, волокна которой модифицированы; ρ — плотность воды; h — высота водного столба, при которой начинается проникновение воды через ткань.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Липатов, Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. — Киев : Наукова думка, 1984. — 343 с.
2. *Липатов, Ю. С.* Межфазовые явления в полимерах. — Киев : Наукова думка, 1980. — 260 с.
3. *Агеев, А. А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон / А. А. Агеев, В. А. Волков. — М. : Связь Бево, 2003. — 424 с.

МЕЖФАЗОВАЯ ПОВЕРХНОСТЬ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ»

3.1. УДЕЛЬНАЯ И УДЕЛЬНАЯ АКТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ВОЛОКОН

Примером типичных коллоидных систем в текстильной промышленности являются полимерные волокна в газовой или жидкой среде. Сами полимерные волокна следует рассматривать как коллоидное состояние вещества в связи с ярко выраженным проявлением поверхностных свойств этих материалов, что прежде всего определяется величиной их удельной поверхности. Именно высокая величина удельной активной поверхности волокон наряду с химической природой полимеров обеспечивает хорошие адсорбционные свойства таких материалов в этом состоянии, а значит, высокие окрашиваемость, адгезию, гигроскопичность и др.

Для волокон, форма которых может быть аппроксимирована в простейшем случае цилиндром, удельную поверхность можно рассчитать по формуле

$$A_{\text{уд}} = \frac{2}{r\rho} \frac{l+r}{l}, \quad (1.3.1)$$

а при $l \approx r$

$$A_{\text{уд}} = 4/r\rho, \quad (1.3.2)$$

где l , r — длина и радиус поперечного сечения волокна соответственно.

Не рассматривая диспергирование полимерных волокнообразующих материалов, в результате которого происходит трехмерное уменьшение размера, остановимся на его двумерном изменении, что характерно для процесса образования (формования) волокон. В таком случае $r \ll l$ и расчет удельной поверхности следует проводить по формуле

$$A_{\text{уд}} = 2/r\rho. \quad (1.3.3)$$

Плотность большинства волокнообразующих материалов находится в пределах $0,9\text{--}2,5 \text{ г/см}^3$. Средняя толщина синтетических и искусственных волокон (диаметр) обычно составляет $(2\text{--}5)\cdot 10^{-5} \text{ м}$, а в некоторых случаях даже $\approx 10^{-6} \text{ м}$. Максимальная удельная поверхность волокон, рассчитанная по внешним размерам при плотности полимера $\approx 1 \text{ г/см}^3$, составляет $A_{\text{уд}} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Естественно, чем выше плотность полимера, тем меньше будет удельная поверхность волокна. Хотя эта величина удельной поверхности на два-три порядка меньше, чем соответствующая характеристика в системах с коллоидно-диспергированными частицами, но все же достаточно велика, чтобы волокна, нити, ткани, нетканые материалы обладали высокими адсорбционными свойствами.

Удельная активная поверхность может быть больше или меньше удельной поверхности, рассчитанной из геометрических размеров волокон. Она определяется наличием на поверхности волокон полярных групп, надмолекулярной структурой (плотностью упаковки макромолекул), наличием пор, размером молекул адсорбата, с помощью которого она определяется и т. д. Найденные для ряда волокон величины удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота или аргона приведены в таблице 1.6 наряду с некоторыми другими свойствами основных волокон. Удельная активная поверхность, найденная по адсорбции водяных паров при температурах выше температуры стеклования волокон, как правило, на два порядка выше. Для хлопка, например, она составляет $200\text{--}400 \text{ м}^2$.

В отличие от многих неорганических сорбентов, волокна могут изменять свою надмолекулярную структуру при

Таблица 1.6

Некоторые свойства волокон

Волокно	ρ , г/см ³	$A_{уд}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	pH ₀
Хлопок, очищенный от воска	1,51	0,7–6,0	0,257	1,7–2,5
Вискоза	1,50	1,0–1,9	0,181	—
Ацетат целлюлозы	1,31	0,4–2,1	0,221	—
Шерсть	1,31	0,5–1,0	—	—
Шелк	—	3,1	0,120	3,3–4,3
Полиамиды ароматические	1,45	0,2–1,6	0,159	2,7–3,9
Полиакрилонитрил	1,19	1,0–2,2	0,137	5,8–5,9
Полиэфир	1,39	0,2–0,5	0,055	—

Примечание: ρ — плотность полимера, $A_{уд}$ — удельная активная поверхность, W_0 — удельный объем пор волокон, pH₀ — точка нулевого заряда.

адсорбции паров некоторых веществ, особенно если в результате адсорбции образуются полимолекулярные слои жидкости, в которой полимер может набухать. В связи с этим найденные различными способами величины удельной активной поверхности волокон различаются подчас весьма значительно.

Другое затруднение, встречающееся при оценке удельной активной поверхности волокон, связано с их пористостью. Многие волокна в сорбционных процессах ведут себя как пористые сорбенты. Кроме того, формирование из полимерных волокон нитей и тканей, предельная плотность упаковки волокон в которых (объемная доля полимера) не выше 0,9, дополнительно приводит к формированию пористой структуры. Например, у фильтровальных материалов плотность упаковки волокон соответствует лишь 0,2. Можно рассматривать два типа пор — «внешние» поры, образующиеся в результате параллельного расположения волокон, и «внутренние», образующиеся в аморфных участках волокон. Рассматривая нити как плотноупакованные непересекающиеся цилиндрические стержни, можно

рассчитать радиус образующихся пор, составляющий $0,137 r$ (радиуса волокна). Такие поры могут приводить к капиллярной конденсации. Размер внутренних пор составляет величину, характерную для мезопор (по классификации Киселева), т. е. имеющих размер от 2 до 100 нм.

Более подробно влияние пористой структуры текстильных материалов на их сорбционные свойства рассмотрим несколько позднее, а сейчас остановимся на принципиальных закономерностях методов определения удельной активной поверхности.

3.2. АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Вблизи поверхности полимерных волокон, так же как и у любого твердого адсорбента, имеется поле адсорбционных сил притяжения, попадая в которое молекулы газа или пара движутся по направлению к поверхности. Вероятность локализации молекул в поверхностном слое определяется соотношением кинетической энергии молекул газа и энергии притяжения их к поверхности (энергия адсорбции). В общем случае можно говорить о молекулах как адсорбированных (т. е. как об адсорбате), если они лишены по крайней мере одной из поступательных степеней свободы. Это возможно лишь в том случае, если энергия взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента выше кинетической энергии газа. Взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом может быть физическим и химическим при неизменной структуре поверхности адсорбента или при ее изменении.

Рассмотрим простейший случай — образование адсорбционного слоя из молекул инертного газа (или пара), взаимодействующих физически с поверхностью волокон без изменения надмолекулярной структуры на границе раздела фаз. В этом случае для описания процесса адсорбции может быть использована теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Прежде чем рассмотреть данные по адсорбции из газовой среды на волокнах, рассмотрим способы

(модели), с помощью которых обычно представляют адсорбционные данные, и при этом будем помнить, что любая модель обычно может быть использована при определенных ограничениях.

3.2.1. МОДЕЛЬ МОНОСЛОЯ

Основоположителем мономолекулярной модели физической адсорбции был Ленгмюр. В соответствии с развитыми им представлениями адсорбционный слой состоит из локализованных на экспотенциальной поверхности не взаимодействующих друг с другом молекул (отсутствуют латеральные — боковые — взаимодействия).

При равновесном давлении P и постоянной температуре T количество адсорбированных молекул (на единице площади адсорбента) выражается числом молей n^s или молекул N^s в адсорбционном слое:

$$N^s/N_A = n^s = f(P, T), \quad (1.3.4)$$

где N_A — число Авогадро.

Такую зависимость называют изотермой адсорбции.

Часто адсорбцию выражают через эквивалентный для n^s молей адсорбата объем при нормальных температуре и давлении V^s (см³). Поэтому изотерма адсорбции может быть выражена как

$$n^s = f(P)_T \quad \text{или} \quad V^s = f(P)_T. \quad (1.3.5)$$

Для описания мономолекулярного при малых степенях заполнения адсорбционного слоя прибегают к модели двумерного газа, а при насыщении адсорбционного слоя считают его двумерной жидкостью.

В таком случае для ненасыщенного слоя адсорбата полагается справедливим уравнение состояния двумерного газа:

$$PA = kT, \quad (1.3.6)$$

где $\Pi = \sigma_0 - \sigma$ — поверхностное давление; $A = n^s/\Gamma$ — площадь, занимаемая одним молекул адсорбированного вещества; Γ — гиббсовская адсорбция (поверхностный избыток);

σ_0 , σ — поверхностное натяжение на межфазной границе до и после адсорбции соответственно.

Записывая уравнение Гиббса:

$$\Gamma d\mu = -d\sigma \quad (1.3.7)$$

и вводя замену $\Gamma = n^s/A$, получаем

$$-d\sigma = \frac{n^s}{A} d\mu. \quad (1.3.8)$$

Введем степень заполнения адсорбционного слоя

$$\frac{n^s}{n_m^s} = \Theta, \quad (1.3.9)$$

где n_m^s — предельное количество адсорбата при насыщении адсорбционного слоя.

Домножая числитель и знаменатель правой части уравнения (1.3.8) на n_m^s , получаем

$$-d\sigma = \frac{n^s}{n_m^s} \frac{n_m^s}{A} d\mu = \frac{n_m^s}{A} \Theta d\mu. \quad (1.3.10)$$

Химические потенциалы молекул в адсорбционном слое и в равновесной газовой фазе должны быть равны, поэтому

$$\mu_a = \mu_s = \mu + kT \ln P \quad \text{и} \quad d\mu = kT d \ln P. \quad (1.3.11)$$

Поэтому

$$-d\sigma = \frac{n_m^s}{A} kT \Theta d \ln P. \quad (1.3.12)$$

Интегрируя уравнение (1.3.12) при условии, что при $P = 0$ $\sigma = \sigma_0$, учитывая, что $\Pi = \sigma_0 - \sigma$, и обозначая $A_m = A/n_m^s$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} -d\sigma = \frac{n_m^s}{A} kT \int_0^P \Theta d \ln P, \quad (1.3.13)$$

получаем

$$\Pi = \frac{kT}{A_m} \int_0^P \Theta d \ln P. \quad (1.3.14)$$

Уравнение состояния двумерного идеального газа (1.3.6) можем переписать в виде

$$\Pi = \frac{kT}{A} = \frac{kT}{A_m} \frac{A_m}{A} = \frac{kT}{A_m} \Theta. \quad (1.3.15)$$

Дифференцируя и сопоставляя уравнения (1.3.14) и (1.3.15), получаем

$$d\Pi = \frac{kT}{A_m} d\Theta = \frac{kT}{A_m} \Theta d \ln P \quad (1.3.16)$$

или

$$d\Theta = d \ln P,$$

откуда

$$P = B\Theta, \quad (1.3.17)$$

где B — постоянная.

Уравнение (1.3.17) известно как уравнение Генри. Учет собственных размеров молекул адсорбата A_0 в уравнении состояния двумерного газа проводится как

$$\Pi(A - A_0) = kT. \quad (1.3.18)$$

В общем случае уравнение состояния двумерного газа может быть записано в виде

$$\Pi = \frac{kT}{A_m} f(\Theta, T). \quad (1.3.19)$$

Использование описанного выше при выводе уравнения Генри подхода дает обобщенную функцию идеальной модельной изотермы, которая выражается уравнением Ленгмюра:

$$\ln P = \int_0^{\Theta} f'(\Theta, T) d \ln \Theta + B \quad (1.3.20)$$

или

$$P = Bq(\Theta, T) = B \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (1.3.21)$$

Учитывая уравнение (1.3.18), использование указанного выше подхода приводит к уравнению Фольмера:

$$P = B \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right). \quad (1.3.22)$$

Введение двумерного аналога уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\Pi + \frac{\alpha}{A^2}\right)(A - \beta) = kT, \quad (1.3.23)$$

где α и β — постоянные, дает изотерму адсорбции, известную как уравнение Хилла — де Бура:

$$P = B \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{2\alpha\Theta}{kT\beta}\right). \quad (1.3.24)$$

Приведенное выше уравнение (1.3.21) Ленгмюр вывел на основании рассмотрения динамического равновесия между адсорбционным слоем и объемом газовой фазы.

Из кинетической теории газов следует, что число молекул газа, сталкивающихся за единицу времени с единицей площади адсорбента (диффузионный поток), будет

$$i = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}. \quad (1.3.25)$$

Учитывая, что адсорбция не может происходить, если молекула контактирует с уже занятым активным центром, из диффузионного потока будет захвачена адсорбентом лишь часть молекул j , остальные молекулы будут отражены. Если доля занятых активных центров будет Θ , то скорость адсорбции можно выразить как

$$\frac{dn^s}{dt} = k_a i j (1 - \Theta). \quad (1.3.26)$$

Скорость десорбции будет

$$-\frac{dn^s}{dt} = k_d \Theta. \quad (1.3.27)$$

При равновесии

$$k_a i j (1 - \Theta) = k_d \Theta, \quad (1.3.28)$$

где k_a и k_d — постоянные скорости процессов адсорбции и десорбции.

$$i = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \frac{k_d}{k_a}. \quad (1.3.29)$$

Подставляя в уравнение (1.3.29) выражение для i из (1.3.25), получаем

$$PK = \frac{k_a j}{(2\pi m k T)^{1/2} k_d} = \frac{\Theta}{1 - \Theta}, \quad (1.3.30)$$

откуда

$$\Theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.3.31)$$

или

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KP}{1 + KP}, \quad (1.3.32)$$

где K — постоянная равновесия процесса адсорбции, $\Theta = \Gamma / \Gamma_m$.

Сопоставление уравнений (1.3.30) и (1.3.21) показывает, что постоянная интегрирования обратна величине постоянной равновесия адсорбции, т. е. $B = 1/K$.

Уравнение Ленгмюра справедливо лишь для идеального локализованного монослоя, исключаяющего латеральные взаимодействия между молекулами, адсорбированными на соседних центрах.

Очевидно, что такое взаимодействие в реальных системах должно проявляться и статистико-термодинамическое рассмотрение приводит к уравнению Фаулера — Гунгенгейма:

$$KP = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon\Theta}{kT}\right), \quad (1.3.33)$$

где ε — энергия латерального взаимодействия.

Уравнение (1.3.33) дает изотермы, практически идентичные с уравнением (1.3.24) Хилла — де Бура. Существуют определенные критические условия, при которых

начинает проявляться латеральное взаимодействие, т. е. происходит двумерная конденсация и уравнение Ленгмюра становится неприменимым. В случае изотермы Фаулера — Гугенгейма критическим условиям соответствуют $KP = 0,1353$ и $\Theta = 0,5$; $\varepsilon/kT = 4$.

Все приведенные выше изотермы адсорбции, основанные на мономолекулярной модели адсорбционного слоя, предполагают экспотенциальность поверхности, которая считается однородной. В реальных системах поверхности неоднородны, особенно это проявляется у волокон полимерных материалов.

3.2.2. МОДЕЛИ ПОЛИСЛОЯ

Анализ изотерм адсорбции указывает, что процесс адсорбции во многих случаях не ограничивается образованием монослоя и уже при сравнительно низких значениях относительного давления $P/P_s > 0,1$ образуются, как правило, полимолекулярные слои. Брунауэр, Демминг, Демминг и Теллер выделили пять основных типов изотерм адсорбции газов на твердых адсорбентах, приведенных на рисунке 1.28.

Тип I. Изотерма описывается теорией монослоя и уравнением Ленгмюра при асимптотическом приближении количества адсорбированного газа к емкости монослоя.

Тип II. Наиболее общий тип изотермы, соответствующий формированию полислоя на поверхности с высоким адсорбционным потенциалом.

Тип III. Сравнительно редко встречающийся тип изотерм образования полислоя из газовой среды на твердом адсорбенте для тел, потенциал монослоя которых мал и

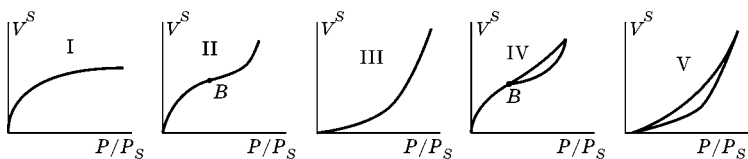


Рис. 1.28

Основные типы изотерм адсорбции по классификации БДДТ

имеет тот же порядок, что и теплота конденсации адсорбтива.

Типы IV и V аналогичны типам II и III и характерны для пористых сорбентов, где адсорбция ограничивается объемом мезопор (2–50 нм), а предельная адсорбция достигается при давлениях $P/P_s \ll 1$. Часто такие изотермы имеют петлю гистерезиса, что указывает на дополнительное поглощение пара в результате капиллярной конденсации.

Следует отметить, что существует ряд изотерм адсорбции, которые трудно отнести к какому-либо из типов, выделенных в классификации БДДТ.

Теория полимолекулярной адсорбции была развита в работах Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). В основе этой теории лежит распространение обобщенных представлений локализованного монослоя на полислоистую адсорбцию. В теории БЭТ используется предпосылка, что молекулы каждого предыдущего адсорбционного слоя служат активными центрами при образовании последующих слоев. Это предполагает, что емкость каждого слоя одинакова. Считается, что силами взаимодействия между молекулами в каждом адсорбционном слое можно пренебречь (отсутствие латеральных взаимодействий), а молекулы каждого адсорбционного слоя локализованы. Полагается, что адсорбционный потенциал в первом адсорбционном слое значительно выше, чем в других слоях, а начиная со второго адсорбционного слоя, он сопоставим с энергией конденсации (изотермы типа II, IV) или для всех слоев одинаков (изотермы III, IV).

Существует несколько методик вывода уравнений изотермы полимолекулярной адсорбции. В работах Брунауэра с сотрудниками использовался кинетический вывод уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции. Позднее вывод этого уравнения был осуществлен методом статистической термодинамики.

В оригинальном кинетическом выводе уравнения изотермы адсорбции БЭТ рассматривается равновесие между адсорбционными комплексами различного заполнения. Считается, что на поверхности адсорбента одновременно

могут находиться незаполненные активные центры и адсорбционные комплексы, содержащие 1, 2, 3, ..., i молекул адсорбата, которым соответствует площадь поверхности адсорбента $A_0, A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$.

$$A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_i = \sum_{i=0}^{i=\infty} A_i. \quad (1.3.34)$$

Доля пустых мест

$$\Theta_0 = \frac{A_0}{\sum_{i=0}^{i=\infty} A_i}.$$

Доля мест, занятых:
одной молекулой

$$\Theta_1 = \frac{A_1}{\sum_{i=0}^{i=\infty} A_i};$$

двумя молекулами

$$\Theta_2 = \frac{A_2}{\sum_{i=0}^{i=\infty} A_i}, \dots;$$

i молекулами

$$\Theta_i = \frac{A_i}{\sum_{i=0}^{i=\infty} A_i}.$$

Очевидно, что

$$\Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots + \Theta_i = \sum_{i=0}^{i=\infty} \Theta_i = 1. \quad (1.3.35)$$

В равновесном состоянии системы рассматривается равновесие между предыдущим и последующим слоями, например считается, что скорость адсорбции на незаполненных участках (активных центрах) равна скорости десорбции с активных мест, занятых одной молекулой.

Тогда по аналогии с выводом уравнения Ленгмюра (1.3.32) для первого слоя получаем

$$\Theta_1 = \frac{K_1 P}{1 + K_1 P}, \quad (1.3.36)$$

где K_1 — постоянная равновесия адсорбции в первом адсорбционном слое.

Перепишем уравнение (1.3.36) в виде $\Theta_1 + \Theta_1 K_1 P = K_1 P$ или

$$K_1 = \frac{\Theta_1}{(1 - \Theta_1)P} = \frac{\Theta_1}{\Theta_0 P}. \quad (1.3.37)$$

Аналогично для слоев, содержащих одну и две молекулы, $K_2 = \Theta_2 / \Theta_1 P$, две и три молекулы — $K_3 = \Theta_3 / \Theta_2 P$ и т. д.

В общем случае для равновесия между слоями, содержащими i и $i - 1$ молекул:

$$K_i = \Theta_i / \Theta_{i-1} P. \quad (1.3.38)$$

Для равновесной адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_m \sum_{i=0}^{i=\infty} \Theta_i i$$

или

$$\Gamma = \Gamma_m (\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots + i\Theta_i). \quad (1.3.39)$$

Брунауэр ввел упрощенное допущение, что, начиная со второго слоя, адсорбционный потенциал остается неизменным и соответствует энергии конденсации. Это означает, что

$$K_2 \cong K_3 \cong K_4 \cong \dots \cong K_i \cong K_L; \quad K_1 \gg K_L; \quad K_L = 1/P_s, \quad (1.3.40)$$

где K_L — постоянная конденсации; P_s — давление насыщенного пара при температуре T .

Учитывая (1.3.40), можно выразить доли поверхности, занятые активными центрами, различными по заполнению молекулами, через долю свободной поверхности и постоянную равновесия:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= K_1 \Theta_0 P; & \Theta_3 &= \Theta_1 (P/P_s)^2; \\ \Theta_2 &= K_2 \Theta_1 P = \Theta_1 P/P_s; & \Theta_4 &= \Theta_1 (P/P_s)^3 \end{aligned}$$

или в общем виде

$$\Theta_i = \Theta_1(P/P_s)^{i-1}, \quad (1.3.41)$$

откуда

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{i=\infty} \Theta_i &= \Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots + \Theta_i = \\ &= \Theta_0 + K_1 \Theta_0 P \times \\ &\times [1 + P/P_s + (P/P_s)^2 + \dots + (P/P_s)^i + \dots] = 1. \end{aligned} \quad (1.3.42)$$

Учитывая, что

$$[1 + P/P_s + (P/P_s)^2 + (P/P_s)^3 \dots] = \frac{1}{1 - P/P_s},$$

записываем

$$\Theta_0 \left[1 + \frac{K_1 P}{1 - P/P_s} \right] = 1,$$

откуда

$$\Theta_0 = \left[\frac{1 - P/P_s}{1 - P/P_s + K_1 P} \right]. \quad (1.3.43)$$

Подставляя в уравнение (1.3.39) соответствующее выражение, получаем

$$\Gamma = \Gamma_m K_1 \Theta_0 P [1 + 2(P/P_s) + 3(P/P_s)^2 + \dots + i(P/P_s)^{i-1} + \dots]. \quad (1.3.44)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} &1 + 2(P/P_s) + 3(P/P_s)^2 + \dots + i(P/P_s)^{i-1} = \\ &= [(P/P_s) + (P/P_s)^2 + (P/P_s)^3 + \dots + (P/P_s)^i + \dots]_{P/P_s}^{[1]}; \\ &\{(P/P_s)[1 + (P/P_s) + (P/P_s)^2 + \dots + (P/P_s)^{i-1}]\}_{P/P_s}^{[1]} = \\ &= \left[\frac{P/P_s}{1 - (P/P_s)} \right]_{P/P_s}^{[1]} = \frac{1}{(1 - (P/P_s))^2}, \end{aligned} \quad (1.3.45)$$

получаем с учетом (1.3.43)

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_1 \Theta_0 P}{(1 - (P/P_s))^2} = \Gamma_m \frac{K_1 P}{(1 - (P/P_s))(1 - (P/P_s) + KP)}. \quad (1.3.46)$$

Так как $P = P_s P/P_s = (1/K_L)(P/P_s)$, обозначая $K_1/K_L = C$, получаем

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{CP/P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 - (C-1) \frac{P}{P_s}\right]}. \quad (1.3.47)$$

Уравнение (1.3.47) известно как простая форма изотермы адсорбции БЭТ. Это уравнение может быть представлено в линейной форме. Обозначим для упрощения $P/P_s = X$ и разделим на X обе части уравнения (1.3.47):

$$\frac{X}{\Gamma(1-X)} = \frac{1}{\Gamma_m C} + \frac{C-1}{\Gamma_m C} X. \quad (1.3.48)$$

В такой форме график зависимости (1.3.48) должен давать прямую с наклоном $\frac{C-1}{\Gamma_m C}$ и отрезком, отсекающим на оси ординат $\frac{1}{\Gamma_m C}$. Решение двух численных уравнений позволяет определить постоянную уравнения C , предел адсорбции Γ_m в монослое и рассчитать удельную активную поверхность:

$$A_{уд} = n_m A_0 = \Gamma_m A_0 N_A, \quad (1.3.49)$$

где Γ_m должна быть выражена в моль/г; A_0 называют площадью молекулярного сечения адсорбата или чаще — адсорбционной «посадочной площадкой» (этот параметр представляет собой площадь, которую занимает молекула адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое).

Температурная зависимость постоянных равновесия K_1 и C позволяет определить чистую теплоту адсорбции, так как

$$C = \exp \frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{RT}, \quad (1.3.50)$$

где ΔH_1 , ΔH_L — теплота адсорбции в первом адсорбционном слое и теплота конденсации адсорбата.

Если адсорбент пористый и адсорбция идет в результате заполнения мезопор, то уравнение БЭТ принимает вид

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{C(P/P_s)}{(1 - P/P_s)} \frac{1 - (n+1)(P/P_s)^n + (n)(P/P_s)^{n+1}}{1 + (C-1)P/P_s - C(P/P_s)^{n+1}}. \quad (1.3.51)$$

Интересно отметить, что уравнение (1.3.51) при $n = 1$ переходит в уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{C(P/P_s)}{(1 - (P/P_s))}, \quad (1.3.52)$$

в то время как уравнение БЭТ в простейшей форме (1.3.47) может перейти в уравнение Ленгмюра только при дополнительных условиях, что $C \gg 1$ и $P/P_s \ll 1$.

Простое уравнение (1.3.47) описывает изотермы типов II и III, причем тип изотермы зависит от величины постоянной C , но только изотермы типа II при высоком значении постоянной C дают надежные значения Γ_m .

Если $C > 2$, то уравнение БЭТ дает изотермы типа II, при $C < 2$ изотерма соответствует типу III. Точка перегиба на изотермах II и IV типов (точка B) соответствует насыщению монослоя. Часто на изотермах типов II и IV после точки B наблюдаются сравнительно длинные линейные участки. В ранних работах Брунауэр предполагал, что насыщению монослоя соответствует точка A на оси ординат (рис. 1.29а). Более поздний анализ изотерм и определение предела насыщения монослоя по уравнению (1.3.48) позволили установить, что именно ордината точки B соответствует емкости монослоя. В связи с этим емкость монослоя можно определить по точке перегиба, не прибегая к более сложной обработке экспериментальных данных. Естественно, что этот перегиб должен быть четко выражен. Если перегиб не выражен четко, то необходимо использовать линейную форму уравнения БЭТ для нахождения предела адсорбции.

Строго говоря, достаточно надежные данные по емкости монослоя получаются лишь при обработке результатов эксперимента по адсорбции в области малых давлений, где

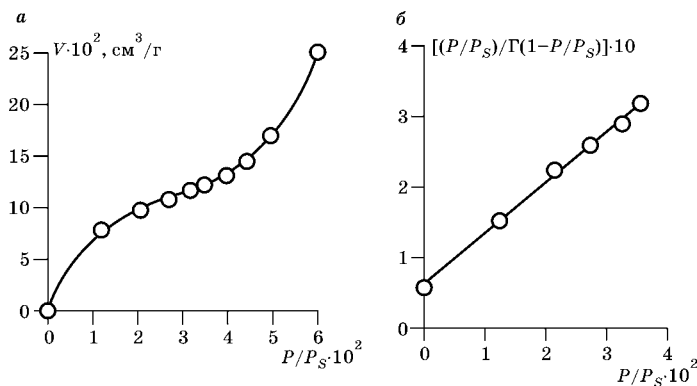


Рис. 1.29

Изотерма низкотемпературной адсорбции азота на хлопке

модель полислоистой адсорбции БЭТ оказывается справедливой. Часто на линейной изотерме адсорбции наблюдаются два участка — один в области низких относительных давлений, другой — при более высоких давлениях. Для расчетов Γ_m следует использовать линейный участок при низких давлениях, но только в том случае, если он включает в себя точку B . Чаще всего для определения емкости монослоя используют данные по адсорбции при $0,05 < P/P_s < 0,3$. Это связано с тем, что при $P/P_s < 0,05$ оказывает влияние неоднородность поверхности, а при $P/P_s > 0,3$ проявляется латеральное взаимодействие в адсорбционных слоях.

Статистико-механическая трактовка полимолекулярной адсорбции и соответствующий вывод уравнения изотермы не позволяют снять указанные выше ограничения.

Кроме того, предпринимались неоднократные попытки модифицировать уравнение БЭТ. Так, Андерсон предположил, что от второго до примерно девятого слоев теплота адсорбции отличается от теплоты конденсации на некоторую постоянную величину. Это позволило ввести в простейшее уравнение некоторую постоянную $K < 1$. Уравнение Андерсона имеет вид

$$\Gamma = \Gamma \frac{CKX}{(1-KX)(1+(C-1)KX)}. \quad (1.3.53)$$

Интересно отметить, что в более поздних работах Брунауэра была получена аналогичная форма уравнения, но вывод его был основан на другой модели, а именно на предположении, что число адсорбционных слоев даже на открытой поверхности при давлении насыщения $P/P_s \rightarrow 1$ ограничено (5–6). Такое допущение также позволяет ввести коэффициент $K < 1$. При $K = 0,79$ уравнение (1.3.53) позволяет описать большинство экспериментальных данных для различных адсорбентов и адсорбатов единой кривой (так называемая единая экспериментальная изотерма адсорбции Шала). Как показал Синг, можно объединить изотермы адсорбции в координатах $\Theta = \Gamma/\Gamma_m = f(P/P_s)$ для широкого набора адсорбентов и адсорбатов, например изотерму адсорбции азота на кремнеземе с удельной поверхностью от 1 до 200 м²/г, включив в нее изотерму адсорбции на природном кварце и различных образцах непористого и аморфного кремнезема.

Такие стандартные изотермы получены и для других систем.

Многочисленные эксперименты на непористых сорбентах показали, что для определения удельной поверхности твердых адсорбентов наиболее удобно простейшее уравнение БЭТ. Для таких целей используют азот, аргон и криптон. Криптон предпочтительнее для адсорбентов с малой величиной удельной активной поверхности.

Вместе с тем известен ряд случаев, когда и при адсорбции азота на непористых сорбентах с малой удельной активной поверхностью при низких относительных давлениях $0,005 < P/P_s < 0,05$ изотермы в координатах спрямленной формы уравнения БЭТ остаются линейными. На рисунке 1.29б приведен типичный пример линейной формы изотермы адсорбции азота на хлопке. Рассчитанные по результатам адсорбции азота на волокнах величины удельной активной поверхности сухих волокон, очищенных от примесей (смола, воски, замазливатели, жиры и т. д.) путем экстракции органическими растворителями (перхлорэтилен), составили соответственно: хлопок — 0,75; шерсть — 0,67; лавсан — 0,31 м²/г. Эти величины укладываются в пределы значений, приведенных в таблице 1.6.

Следует отметить, что основным недостатком метода БЭТ при определении удельной активной поверхности волокон состоит в том, что изучается образец волокна в сухом состоянии, которое значительно отличается от состояния волокна в растворах в контакте с различными веществами, способными к адсорбции, например при крашении, отделке, поверхностной модификации и т. д. Как правило, при увлажнении водой удельная активная поверхность большинства волокон существенно увеличивается, особенно если волокно способно набухать в воде (хлопок, целлюлоза, шерсть, вискоза и др.). Кажущаяся или эффективная площадь поверхности таких волокон может изменяться на несколько порядков в зависимости от природы адсорбционного слоя. В последнем случае возможность использования понятия площади поверхности к адсорбции поверхностно-активных веществ из водных растворов, особенно изменяющих надмолекулярную структуру поверхностного слоя полимера и способствующих набуханию полимерных волокон, вызывает некоторые затруднения.

Более подробно на этой проблеме мы остановимся позднее. В ряде случаев для характеристики влажной поверхности может быть использована адсорбция некоторых красителей из водных растворов. Адсорбция из неполярной среды ($\epsilon < 3$) так же, как и адсорбция инертных газов, характеризует «сухую» (по отношению к воде) поверхность волокон. Однако методы адсорбции из растворов для характеристики поверхности адсорбентов находят ограниченное применение и используются, например, для характеристики поверхности полимерных частиц в латексах.

3.2.3. ПОРИСТОСТЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОР

Существует много типов пористых систем. И в различных образцах, и в одном и том же образце отдельные поры могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Особый интерес во многих случаях может пред-

ставлять поперечный размер пор, например диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Удобную классификацию пор по размерам предложил М. М. Дубинин. В настоящее время эта классификация официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). В соответствии с этой классификацией поры делятся на виды по размерам: *микропоры* (< 2 нм); *мезопоры* (2–50 нм); *макропоры* (> 50 нм).

Эта классификация основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции. В *микропорах* благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при заданном относительном давлении соответственно также больше. В *мезопорах* происходит капиллярная конденсация — на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. *Макропоры* настолько широки, что для них невозможно детально изучить изотерму адсорбции. Поэтому такие пористые тела изучают методом ртутной порометрии — определяют то давление, которое необходимо для заполнения этих пор ртутью. Объемы ртути, вдавленные при определенных давлениях, дают возможность построить зависимость объема пор от их радиуса при использовании для этой цели уравнения Лапласа:

$$r = P/2\sigma\cos\Theta, \quad (1.3.54)$$

где r — радиус пор, заполняемых при избыточном давлении P ; σ — поверхностное натяжение ртути; Θ — угол смачивания ртутью поверхности твердого тела.

Граница между различными классами пор не является жестко определенной, поскольку она зависит и от формы пор и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива. Так, наибольший размер пор, при котором еще наблюдается увеличение адсорбции, т. е. верхний предел размеров микропор, для различных адсорбтивов может быть различным. Часто характерное для микропор возра-

стание потенциала взаимодействия и, как следствие, возрастание адсорбции прекращаются при таком относительном давлении (и соответствующем размере пор), которое еще не достигает значения P/P_s начала петли гистерезиса. Поэтому в последние годы микропоры принято подразделять на очень узкие — так называемые *ультрамикропоры*, для которых характерен эффект возрастания адсорбции, и *супермикропоры*, размеры которых находятся между ультрамикропорами и мезопорами.

Можно отметить, что в целом в твердых телах существует широкий набор размеров пор — от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между плоскостями спайности или дислокаций точечных дефектов. Поэтому всегда существуют такие системы «пористое тело — газ или пар», которые не укладываются в предложенные наукой схемы и классификации.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

В 1914 г. Поляни предложил рассматривать процесс адсорбции аналогично сжатию молекул адсорбтива в некотором поле адсорбционных сил вблизи поверхности адсорбента. Этот процесс протекает таким образом, что на поверхности адсорбента в результате сжатия адсорбтива в поле адсорбционных сил формируется жидкая пленка, т. е. происходит конденсация адсорбтива. Для упрощения Поляни допускал, что в поле адсорбционных сил газ подчиняется закону Клайперона — Менделеева. Это означает, что адсорбент химически инертный и адсорбция протекает только в результате физического взаимодействия между молекулами адсорбента и адсорбтива.

В этом случае можно было бы ввести количественную характеристику поля адсорбционных сил, а именно — адсорбционный потенциал ε , равный работе сжатия одного моля газа или пара от равновесного давления P в объеме до давления насыщения P_s . Этот потенциал можно также рассматривать как работу перемещения одного моля газа с бесконечно большого расстояния на поверхность адсорбента.

Из химической термодинамики известно, что работа сжатия идеального газа вплоть до его конденсации может быть описана уравнением

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P). \quad (1.3.55)$$

Уравнение (1.3.55) является основным уравнением в теориях адсорбции на микропористых адсорбентах. Очевидно, что потенциал адсорбционных сил в трактовке Поляни является не чем иным, как дифференциальной свободной энергией адсорбции, т. е. $\varepsilon = -\Delta G_a$.

Дубинин и Радушкевич положили потенциальную теорию Поляни в основу теории адсорбции газов на микропористых адсорбентах. Вместо понятия «адсорбционный потенциал» они предпочитали использовать термин «дифференциальная молярная работа адсорбции», что, несомненно, терминологически более правильно.

Одна из основных предпосылок теории, развитой Дубининым и Радушкевичем, — не послойная адсорбция на стенках пор адсорбента, а объемное заполнение пор. Поэтому вторым параметром для описания адсорбции на микропористых адсорбентах является степень заполнения микропор, определяемая выражением

$$\Theta = W/W_0, \quad (1.3.56)$$

где W_0 — общий объем микропор; W — объем пор, заполненных при некотором относительном давлении P/P_s .

Учитывая, что в микропорах поля адсорбционных сил перекрываются, Дубинин и Радушкевич приняли предположение, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции описывается гауссовой кривой. Такое предположение приводит к выражению

$$W = W_0 \exp(-k\varepsilon^2), \quad (1.3.57)$$

где k — некоторая постоянная, зависящая от природы адсорбата и адсорбента.

Учитывая уравнение (1.3.55), можно записать

$$W = W_0 \exp\{-k[RT \ln(P/P_s)]^2\} \quad (1.3.58)$$

или

$$W = W_0 \exp\{-D[\lg(P/P_s)]^2\}, \quad (1.3.59)$$

где $D = k(2,3RT)^2$ — постоянная уравнения Дубинина — Радускевича.

Обычно для определения общей пористости адсорбентов это уравнение выражают в линейной — логарифмической — форме:

$$\lg W = \lg W_0 - D[\lg(P/P_s)]^2. \quad (1.3.60)$$

Адсорбцию рассчитывают как $\Gamma = W/V_m$, где V_m — молярный объем адсорбата.

Для того чтобы определить, к какому типу адсорбентов — гладкому или микропористому — относится исследуемый адсорбент, требуется провести предварительную обработку экспериментальных данных.

На рисунке 1.30 приведены изотермы адсорбции на непористом (1) и микропористом (2) адсорбентах. Микропористость образуется, например, после графитизации сажи при различных температурах или в результате спрессовывания порошков каких-либо твердых тел. На этом рисунке показан график адсорбции на необработанном (1) и графитизированном (2) образцах сажи. В принципе характер изотерм идентичен — они соответствуют типу II

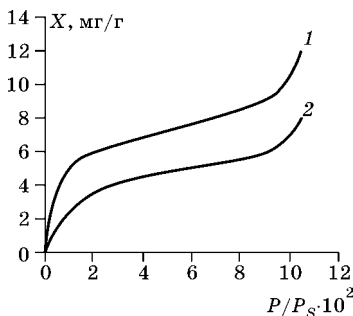


Рис. 1.30

Влияние микропористости на адсорбцию газа на твердом адсорбенте. Адсорбенты:

1 — непористый; 2 — микропористый.

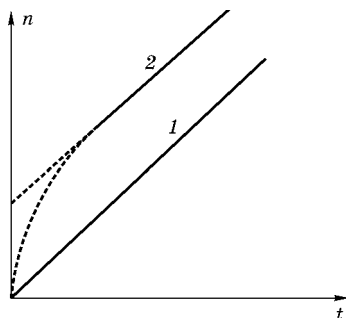


Рис. 1.31

Изотермы адсорбции в форме t -графика. Адсорбенты:

1 — непористый; 2 — микропористый.

изотерм, но видно, что увеличивается величина адсорбции при том же равновесном давлении, которое в случае микропористых адсорбентов составляет сотые доли от давления насыщения. Для того чтобы выявить образование микропор, используют метод построения так называемых t -графиков Липпенса — де Бура, пример которого схематично показан на рисунке 1.31. Этот график базируется на стандартной изотерме, для построения которой в качестве независимой переменной используется средняя толщина адсорбционной пленки $t = (n/n_m)\delta$, где n и n_m — равновесная адсорбция и предел заполнения одного монослоя, выраженные как число молей адсорбированного газа на грамм адсорбента; δ — толщина монослоя адсорбированного вещества (поперечное сечение адсорбированных молекул). Если анализируемая изотерма идентична стандартной, то график должен выражаться прямой линией, проходящей через начало координат (прямая 1 на рисунке 1.31). В этом случае можно говорить об адсорбции на гладком адсорбенте, на поверхности которого формируется пленка адсорбата, и изотерма должна описываться уравнением теории полимолекулярной адсорбции БЭТ. Если же после обработки экспериментальных данных в координатах стандартной изотермы будет получен график, не

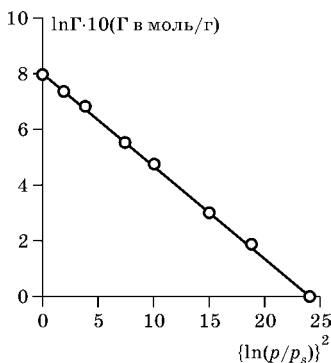


Рис. 1.32
Изотерма адсорбции бензола
на активированном угле
при 293 К

проходящий через начало координат (кривая 2 на рисунке 1.31), то это свидетельствует о микропористости адсорбента и обработку экспериментальных данных следует вести по уравнению теории Дубинина.

Пример зависимости адсорбции на микропористом адсорбенте в координатах линейной формы уравнения Дубинина — Радушкевича приведен на рисунке 1.32. По отрезку на оси ординат находят предел адсорбции $\Gamma_m = W_0/V_m$ и определяют общую пористость адсорбента.

Следует отметить, что адсорбция на полностью микропористых адсорбентах часто выражается изотермой типа I, которая иногда аппроксимируется уравнением Ленгмюра. Микропористые адсорбенты насыщаются, как правило, при низких относительных давлениях (P/P_s) < 0,25, и в этой области давлений графики в координатах линейной формы уравнения Дубинина — Радужкевича для них линейны. При повышении давления возможно отклонение от линейности вследствие образования полимолекулярных слоев на внешней поверхности адсорбента или заполнения мезопор и капиллярной конденсации.

МЕЗОПОРИСТЫЕ АДСОРБЕНТЫ

На рисунке 1.33 приведен пример влияния мезопористости на изменение формы изотермы и перехода от изотермы типа II (кривая 1) к изотерме типа IV.

Несовпадение ветвей адсорбции (2) и десорбции (3) свидетельствует о капиллярной конденсации, т. е. заполнении мезопор вследствие меньшего давления конденсации над вогнутой поверхностью жидкости в капиллярах, чем над плоской. Такое явление, когда ветви адсорбции и десорбции не совпадают, называется капиллярным гистерезисом.

Вследствие разной смачиваемости поверхности капилляра жидкостью при формировании пленки адсорбата на поверхности пор при адсорбции (угол натекания) и при удалении жидкости из капилляров (угол оттекания) проявляется известный гистерезис смачивания, обсуждавшийся нами в главе 2. Капиллярная конденсация в мезопорах начинается при достаточно высоком относительном давлении (P/P_s) > 0,25 и уже по тому, при каком давлении происходит отклонение формы изо-

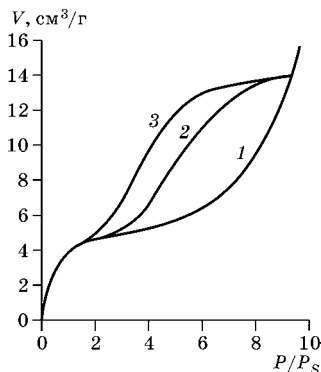


Рис. 1.33

Влияние мезопористости на изотерму адсорбции газа на твердом адсорбенте.

Изотермы:

1 — непористый; 2, 3 — мезопористый сорбенты; 2 — адсорбция, 3 — десорбция.

термы от типа II, можно определить тип пористости адсорбента.

Капиллярная конденсация в мезопорах делает возможным определение распределения пористого пространства по размерам пор. Для нахождения радиуса пор, заполненных при соответствующем равновесном давлении, используют уравнение Кельвина:

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = -\frac{2V_m \sigma}{rRT}, \quad (1.3.61)$$

где P_r, P_s — давление над мениском в капилляре и давление насыщения над плоской поверхностью; V_m — молярный объем жидкого адсорбата; σ — поверхностное натяжение жидкого адсорбата; r — радиус кривизны мениска в капиллярах.

Радиус пор рассчитывают как $r_{\text{п}} = r + t$. Толщину t адсорбционного слоя необходимо определять при независимом определении адсорбции данного газа на непористом или макропористом адсорбенте той же природы, что и мезопористый.

Уравнение (1.3.61) справедливо только для менисков сферической формы. Кроме того, предполагается, что жидкий адсорбат полностью смачивает поверхность адсорбента. Капиллярная конденсация будет происходить тогда, когда мениск в капиллярах, образовавшийся при адсорбции и формировании полимолекулярных слоев на первой стадии процесса, будет вогнутым.

Для расчета распределения пор мезопористого адсорбента по размерам используют определение адсорбции, считая реальным ее значение, соответствующее ветви десорбции. Объем пористого пространства можно рассчитать, учитывая, что $W = \Gamma V_m$. Отмечая то давление капиллярной конденсации, при котором находят адсорбцию, рассчитывают радиус капилляров, заполненных в результате капиллярной конденсации, и строят интегральную и дифференциальную кривые распределения. Равновесным считается значение адсорбции, соответствующее ветви десорбции.

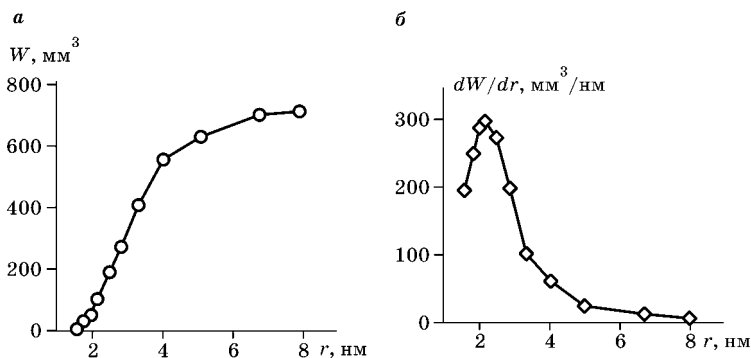


Рис. 1.34

Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения пористого пространства мезопористого адсорбента по адсорбции азота

Для построения интегральной кривой на оси ординат откладывают суммарный объем капилляров, соответствующий размерам от r_{\min} до r_i .

Для построения дифференциальной кривой проводят графическое дифференцирование интегральной кривой или рассчитывают значения ΔV при соответствующих значениях Δr , находят $\Delta V/\Delta r$ и тогда строят дифференциальную кривую как функцию от $r_{\text{ср}}$. Пример кривых распределения пористого пространства активированного угля, найденных по адсорбции азота, приведен на рисунке 1.34.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей. — М. : Мир, 1979. — 568 с.
2. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. — М. : Мир, 1984. — 510 с.
3. Джейкок, М. Химия раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. — М. : Мир, 1984. — 269 с.
4. Липатов, Ю. С. Коллоидная химия полимеров. — Киев : Наукова думка, 1984. — 342 с.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

4.1. ОБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Образование двойного ионного слоя на твердой поверхности в водной среде возможно либо в результате адсорбции заряженных частиц, например ионов электролитов или поверхностно-активных ионов, либо при диссоциации поверхностных ионогенных групп. Избирательная адсорбция иона H^+ в кислой среде приводит к образованию положительного поверхностного потенциала при протонировании электроотрицательных атомов с образованием чаще всего групп $-NH_3^+$, $-OH^+$, $-COOH_2^+$. Знак поверхностного потенциала волокон при адсорбции поверхностно-активных ионов определяется природой этого иона. Адсорбция катионактивных веществ способствует формированию положительно заряженного, а анионактивных — отрицательно заряженного поверхностного слоя.

При получении латексов пленкообразующих полимеров, находящих применение для поверхностной модификации текстильных материалов, проклеивания волокон в нетканых материалах, аппретирования основы ворсованных тканей и ковров, поверхность частиц может заряжаться в результате физической адсорбции ионогенных эмульгаторов, при химическом присоединении по концам полимерных молекул остатков водорастворимого пероксидного инициатора или в результате сополимеризации непредельных ионогенных эмульгаторов, таких как олеат натрия, алкилмалеинат натрия и др. Диссоциация карбоксильных групп генерирует поверхностный потенциал

полимерных частиц, полученных при эмульсионной сополимеризации в реакционных системах, включающих карбоксилсодержащие мономеры, например акриловую или метакриловую кислоту. Все эти латексы содержат полимерные частицы, имеющие отрицательный поверхностный потенциал, частицы полиуретановых дисперсий несут на поверхности положительный потенциал, образующийся в результате протонирования NH_2 -групп в кислой среде, величина которого зависит от pH.

4.1.1. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ

В соответствии с современными представлениями о строении двойного ионного слоя (ДИС) его формирование и структура определяются электростатическим взаимодействием потенциалопределяющих и противоионов, способных до предела сжать ДИС и противоположно направленным процессом диффузии вследствие теплового движения ионов, препятствующим его сжатию. В результате этого и формируется структура ионного слоя с определенной емкостью, оказывающей влияние на многие процессы в технологии получения и переработки химических волокон, крашения и заключительной отделки текстильных материалов, получения нетканых материалов, отделки ковров и т. д.

Схема строения двойного ионного слоя в соответствии с современными представлениями (на примере поверхности диоксида кремния) приведена на рисунке 1.35. На этой схеме Δ — толщина штерновской части ДИС; x — протяженность диффузионной обкладки; δ — толщина ДИС.

Можно выделить следующие основные группы ионов двойного слоя.

1. Ионы, подчиняющиеся закону Нернста:

$$d\Delta\varphi = \frac{RT}{z_i F} d\ln a_i, \quad (1.4.1)$$

где F — число Фарадея; a_i — активность ионов в растворе; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

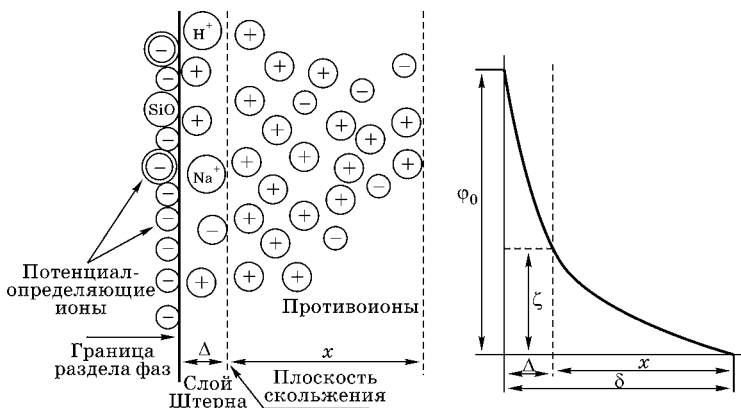


Рис. 1.35

Схема двойного ионного слоя на поверхности частиц кремнезола и распределение потенциала в нем

В соответствии с этим уравнением повышение на порядок активности (концентрации) ионов в растворе приводит к увеличению поверхностного потенциала (разность потенциалов $\Delta\phi$ между адсорбентом и раствором) на определенную величину, при 25°C составляющую $(59/z_i) \cdot 10^{-3}$ В. Для этих ионов характерно адсорбционное равновесие, определяемое равенством химических потенциалов в растворе и в адсорбционном слое, т. е.

$$\mu_i^a = \mu_i^s, \quad (1.4.2)$$

где индексы a и s указывают соответственно на адсорбированное и растворенное состояние, т. е. расположение ионов в жидкой среде.

2. Потенциалопределяющие ионы, при адсорбции становящиеся неотличимыми от твердой матрицы. Эти ионы характерны для таких заряженных поверхностей, которые сформированы в результате достройки кристаллической решетки и сильно связаны с поверхностью, подчас необратимо или в результате хемосорбции, и способны привести к перезарядке поверхности с изменением знака поверхностного потенциала. Электрохимические потенциалы этих ионов в адсорбированном состоянии не зависят

от концентрации. Они не подчиняются уравнению (1.4.1), что характерно, например, для частиц некоторых красителей.

3. Поверхностные ионы, химически связанные с поверхностью и вносящие вклад в поверхностный заряд ρ_s . Сюда относятся хемосорбированные ионы H^+ и OH^- и характеристические группы полимерных молекул.

4. Химически не связанные с поверхностью ионы, вносящие вклад в термодинамический поверхностный избыток Γ_i . Это, например, молекулы ПАВ, фиксированные при физической адсорбции. Сюда также можно отнести и противоионы двойного слоя.

Образование поверхностного заряда при контакте твердого вещества с водным раствором характерно практически для всех систем, в том числе и полимерных. В некоторых случаях общий поверхностный заряд, найденный тем или иным способом, равен нулю, что соответствует точке нулевого заряда (ТНЗ). Это возможно, если количество положительных зарядов на поверхности эквивалентно количеству отрицательных, например при наличии на поверхности заряженных групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COOH}^-$. Поэтому, даже если электрохимические методы указывают подчас на отсутствие заряда на поверхности, она все же заряжена, что сказывается, например, на адсорбции ионных ПАВ или заряженных молекул красителя. Иное дело, если заряд поверхности нейтрализован в результате введения какого-либо ионизированного вещества.

4.1.2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ

Современные представления о строении двойного ионного слоя сложились в результате эволюции взглядов на его структуру.

Первоначально предполагалось, что ДИС имеет вид плоского конденсатора. Теоретическое рассмотрение такого слоя впервые описано в работах Гельмгольца (1879). Последующее развитие этих представлений было проведено Перреном (1904).

В соответствии с такой моделью поверхностный потенциал может быть рассчитан, как

$$\varphi_0 = \frac{\rho}{C} = \frac{4\pi\delta\rho}{\varepsilon}, \quad (1.4.3)$$

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

При рассмотрении двойного ионного слоя как плоского конденсатора предполагалось, что внутренняя обкладка его образована зарядами, фиксированными на поверхности твердого тела, а внешняя — зарядами, локализованными в жидкости. Считалось, что количество потенциалопределяющих и противоионов в двойном ионном слое эквивалентно. Ионы рассматривались как точечные заряды. Слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности, остается неподвижным в электрическом поле. Толщина двойного слоя считалась незначительной и соответствовала примерно двум молекулярным слоям.

Таким образом, в теории Гельмгольца — Перрена не учитывалось тепловое движение ионов, и предпосылка об эквивалентности потенциалопределяющих и противоионов в двойном ионном слое оказалась несостоятельной. На этот факт обратили внимание независимо друг от друга Гуи (1910) и Чепмен (1913), которые отметили, что избыток ионов одинакового знака не может быть сосредоточен на межфазной границе, но обязательно вследствие теплового движения они (ионы) будут распределяться в виде диффузионной оболочки. Протяженность этой оболочки определяется конкуренцией электростатического взаимодействия противоионов с потенциалопределяющими с одной стороны и тепловым движением противоионов — с другой. Такая предпосылка предполагает плавное изменение потенциала внутри ДИС от величины поверхностного потенциала φ_0 до нуля внутри раствора. При этом в пределах ДИС концентрация ионов, одноименных с потенциалопределяющими, изменяется от нуля до величины, соответствующей концентрации в растворе. Одновременно

с этим концентрация противоионов, имеющая максимальную величину вблизи поверхности фаз, снижается до величины, равной концентрации ионов противоположного заряда для симметричных электролитов (т. е. электролитов с одинаковым по величине зарядом ионов) или эквивалентной ей (для прочих электролитов).

Распределение противоионов диффузионной части двойного ионного слоя зависит от их природы, концентрации электролитов в растворе и от температуры. Предполагается, что это распределение подчиняется закону распределения Больцмана:

$$C_{i(x)} = C_{i(0)} e^{-W_i/RT}, \quad (1.4.4)$$

где $W_i = z_i F \varphi_x$ — работа перемещения 1 кг-эquiv ионов с бесконечно большого расстояния в точку x двойного ионного слоя; φ_x — потенциал в этой точке; $C_{i(x)}$, $C_{i(0)}$ — концентрация ионов i -го сорта на расстоянии x от поверхности и в растворе (кмоль/м³); z_i — заряд иона (с учетом знака).

Предполагается, что объемная плотность заряда в точке x диффузного слоя ρ_x описывается уравнением

$$\rho_x = \sum_i C_{i(x)} z_i F. \quad (1.4.5)$$

В объеме раствора $\rho_x = 0$ (условие электронейтральности).

Для аналитического совместного решения уравнений (1.4.4) и (1.4.5) следует ввести предпосылки, сделанные Гуи и Чепменом:

1) двойной ионный слой является плоским, т. е. предполагается, что радиус кривизны поверхности твердого тела значительно больше толщины ионного слоя, т. е. $r > 1/\kappa$, где κ — параметр Дебая, равный обратной величине протяженности двойного ионного слоя;

2) диэлектрическая проницаемость растворителя в пределах ДИС считается постоянной, независимой от расстояния до поверхности;

3) предполагается, что для перевода ионов из раствора в точку x следует совершить работу лишь против сил электрического взаимодействия;

4) считается, что собственный объем ионов исчезающе мал, т. е. рассматриваются точечные заряды;

5) считается, что распределение ионов в пределах двойного ионного слоя подчиняется закону распределения Больцмана.

Удобным для расчетов является случай симметричного бинарного электролита, для которого $z^+ = z^- = z$. При этих условиях были получены уравнения для поверхностей с потенциалом не более $50 \cdot 10^{-3}$ В:

- для плотности заряда на поверхности:

$$\rho_s = \frac{\varepsilon}{4\pi} \kappa \varphi_0; \quad (1.4.6)$$

$$\kappa = \left[\frac{8\pi z^2 F^2 C_0}{RT} \right]^{1/2}, \quad (1.4.7)$$

где φ_0 — потенциал поверхности; κ — параметра Дебая; C_0 — концентрация ионов в растворе;

- для зависимости потенциала от расстояния до поверхности:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}. \quad (1.4.8)$$

Величина $1/\kappa$ эквивалентна понятию «радиус ионной атмосферы», введенному в теорию растворов сильных электролитов Дебаем позднее создания теории Гуи — Чепмена.

Для любых значений φ_0 и, следовательно, φ Овербек получил выражение

$$\varphi = \frac{4RT\gamma}{zF} e^{-\kappa x}, \quad (1.4.9)$$

где

$$\gamma = \frac{\left(e^{\frac{zF\varphi_0}{2RT}} - 1 \right)}{\left(e^{\frac{zF\varphi_0}{2RT}} + 1 \right)}. \quad (1.4.10)$$

Из уравнения (1.4.6) можно видеть, что поверхностный заряд пропорционален потенциалу поверхности.

При течении жидкости, как известно, скорость течения ее вблизи поверхности равна нулю и возрастает по мере удаления от нее. Плоскость, которая отделяет слой непод-

вижной жидкости вблизи стенки от жидкости, текущей по капилляру, и разделяет двойной ионный слой на две части, называется плоскостью скольжения. Потенциал на этой плоскости называют электрокинетическим и обозначают буквой ζ (дзета). Обычно считается, что этот потенциал равен электрическому потенциалу на расстоянии Δ от поверхности твердой фазы, т. е. $\zeta = \varphi_{\Delta}$. Хотя концентрация ионов в растворе не влияет на потенциал поверхности, электрокинетический потенциал снижается пропорционально $C^{1/2}$.

В этом основное отличие электрокинетического потенциала от термодинамического. Причем ζ -потенциал может изменяться в пределах от $\zeta = \varphi_0$ при концентрации электролита в растворе $C_0 \rightarrow 0$ до $\zeta \rightarrow 0$ при высоких значениях C_0 . В соответствии с теорией во всех случаях φ_0 и ζ -потенциалы должны иметь один знак. Эти рассуждения несправедливы для ионов, отнесенных ранее к группе 1, повышение концентрации которых приводит к росту потенциала поверхности. Кроме того, теория Гуи — Чепмена не может объяснить наблюдающиеся на практике случаи, когда электрокинетический и термодинамический потенциалы имеют различный знак.

Можно отметить, что теория Гуи — Чепмена хорошо объясняет качественное различие между φ_0 и ζ -потенциалами, влияние на электрокинетический потенциал индифферентных (непотенциалоопределяющих) ионов, но она не в состоянии объяснить, например, изменение знака ζ -потенциала при повышении концентрации некоторых электролитов и дает завышенное на порядок значение емкости двойного ионного слоя.

Дальнейшее развитие теория строения двойного ионного слоя получила в работах Штерна (1924). Штерн отметил, что ионы, образующие диффузную часть ДИС, распределяются в ней не только под действием сил электростатического взаимодействия и теплового движения, но и под влиянием адсорбционного взаимодействия с твердой поверхностью. Для учета этого взаимодействия Штерн использовал введенное им понятие «специфического адсорбционного потенциала». Как показывают исследования,

эти силы могут быть значительными, что способно, например, приводить к сверхэквивалентной по отношению к потенциалопределяющим ионам адсорбции поливалентных противоионов. Образующийся адсорбционный слой, как правило, мономолекулярный. Если адсорбируются ионы одного типа, то на межфазной поверхности накапливается некоторое количество электричества и потенциал вблизи поверхности φ_{Δ} будет отличаться от φ_0 подчас не только по величине, но и по знаку.

Главным в модели Штерна является разделение двойного слоя на две части — внутреннюю и внешнюю. Во внешней части адсорбционные силы и собственный размер гидратированных ионов не учитываются, так как предполагается, что протяженность действия сил, обуславливающих специфическую адсорбцию, в отличие от электростатических, столь мала, что учет их важен только на расстоянии, соответствующем размеру гидратированного иона. Распределение потенциала в диффузной части двойного слоя можно описать уравнением теории Гуи — Чепмена. Внутреннюю часть Штерн описал на основании теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, расширив представление об адсорбции на активных участках ионов. Потенциал φ_{Δ} часто называют штерновским. Слой потенциалопределяющих ионов и слой специфически адсорбированных ионов образуют как бы плоский конденсатор. Заряд поверхности с плотностью ρ_s компенсирован суммой зарядов второй обкладки плоского конденсатора (внутренний слой) ρ_{st} и внешнего (диффузного) слоя ρ_d . Полное падение потенциала в пределах двойного ионного слоя будет складываться из падения потенциала диффузионной части и потенциала в плотной части $\varphi_0 - \varphi_{\Delta}$. Положение плоскости скольжения в рассматриваемой модели остается неясным. Часто полагают, что плоскость скольжения совпадает с границей, разделяющей слой Штерна от слоя Гуи. При этом считают, что $\zeta = \varphi_{\Delta}$. Однако в более общем случае можно представить, что плоскость скольжения проходит в слое Гуи.

Термин «специфическая адсорбция» не имеет четкого определения, но чаще всего полагают, что к специфической

адсорбции следует относить такую, в процессе которой количество адсорбированного заряженного вещества различно для ионов одинакового заряда в результате наложения на электростатическое взаимодействие межмолекулярных сил притяжения. В соответствии с этим «неспецифической» следует называть адсорбцию, одинаковую для ионов одинакового по величине и знаку заряда, т. е. ионов одного сорта. Именно такая адсорбция ионов в диффузионной части двойного ионного слоя описывается уравнением распределения статистики Пуассона — Больцмана. Адсорбция ионов в недиффузионной части двойного слоя должна рассматриваться как специфическая, не подчиняющаяся закону распределения Больцмана. Такая адсорбция зависит от размера гидратированного иона и приводит к лиотропным рядам.

Согласно такой формулировке потенциалопределяющие ионы, расположенные непосредственно на поверхности раздела фаз, тоже следует рассматривать как специфически адсорбированные.

В соответствии с классификацией по типу адсорбции все заряженные молекулы (ионы) текстильно-вспомогательных веществ, молекулы активных красителей должны рассматриваться как адсорбирующиеся специфически, и при их адсорбции рассматриваются две составляющие свободной энергии, а именно — электростатическая и молекулярная. Последнюю, в свою очередь, можно разделить на полярную и неполярную компоненты.

Чтобы упростить изображение схемы и одновременно подчеркнуть сложность состава коллоидной частицы Дюкло (1908) предложил использовать специальный термин «мицелла», введенный в науку в 1858 г. Нагели.

При образовании труднорастворимых соединений энергия гидратации меньше энергии кристаллической решетки, что способствует прочной фиксации адсорбируемых потенциалопределяющих ионов. Эти представления Фаянс использовал для объяснения образования коллоидных систем (на примере галоидов серебра). Например, в результате реакции AgNO_3 с избытком KI образуется кристаллик AgI , который по предложенной Н. П. Песковым (1934)

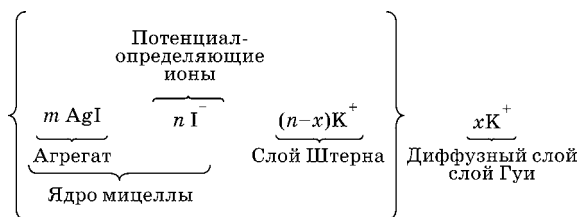


Рис. 1.36
Схема мицеллы

терминологии называют агрегатом. Действительно, эта часть мицеллы всегда состоит из агрегата атомов. Агрегат совместно с адсорбированными на нем потенциалопределяющими ($n\text{I}^-$) ионами называют ядром мицеллы. В рассматриваемом случае схема мицеллы будет изображаться условной формулой, представленной на рисунке 1.36.

Вертикальные фигурные скобки разделяют слои, определяя плоскость скольжения; $(n-x)\text{K}^+$ — противоионы, расположенные в плотной части, физически адсорбированные в слое Штерна; $x\text{K}^+$ — противоионы, распределенные в диффузионной части двойного слоя.

На поверхности частицы всегда будут адсорбироваться те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку, или изоморфные им. Так, кристаллик AgI будет способен адсорбировать не только ионы I^- , но и Cl^- , Br^- .

Теория Штерна распространяется не только на твердые частицы с четко выраженной границей раздела, но и на системы, в которых граница раздела фаз размыта, например на волокна, набухающие в водных растворах, или даже при отсутствии поверхности раздела, что характерно для растворов белков и полиэлектролитов. В любом случае в системе должно устанавливаться электрохимическое равновесие. При большом количестве ионогенных групп или активных центров на частицах уравнение закона действующих масс, используемое для описания степени диссоциации поверхностных ионогенных групп, и уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра совпадают. Это позволяет использовать теорию Штерна для описания процессов в разнообразных системах. Адсорбция заряженных частиц

(ионов) может считаться специфической, если она сопровождается следующими эффектами.

1. Изменением знака электрокинетического потенциала ζ с увеличением концентрации иона в растворе при постоянном или возрастающем поверхностном потенциале. Схематично такой случай приведен на рисунке 1.37.

Такое изменение ζ -потенциала возможно при сверхэквивалентной (по отношению к потенциалопределяющим ионам) адсорбции противоионов в слое Штерна. Очевидно, что при отсутствии специфической адсорбции такой эффект невозможен, так как адсорбция в данном случае определяется лишь электрической компонентой ($Z_i F \phi$). Изменение знака ζ -потенциала приводит к появлению «неправильных» рядов коагуляции, т. е. вместо ожидаемой коагуляции приводит к повышению устойчивости гидрофобных коллоидных систем при добавлении в них электролитов, содержащих поливалентные ионы. Неправильные ряды коагуляции также свидетельствуют о специфической адсорбции.

2. Смещением точки нулевого заряда (ТНЗ) и изоэлектрической точки (ИЭТ) при прочих равных условиях. Направление сдвига указывает на знак заряда иона, который адсорбируется специфически, если $\Delta(\text{ТНЗ}) > 0$, $\Delta(\text{ИЭТ}) < 0$, то адсорбируется анион. При перемене знаков — специфическая адсорбция катиона.

Если на поверхности раздела фаз имеются потенциалопределяющие ионы H^+ и OH^- , то при отсутствии специфической адсорбции (ТНЗ) и (ИЭТ) совпадают, при добавлении какого-либо электролита K^+A^- , у которого специ-

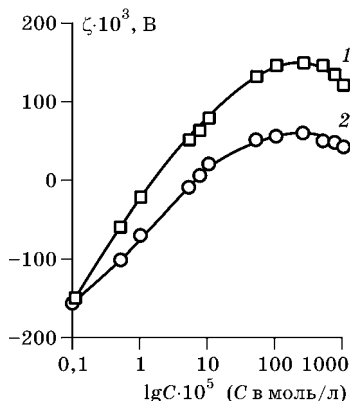


Рис. 1.37
Зависимость электрокинетического потенциала золя красителя кристаллического фиолетового при добавлении электролитов:
1 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 2 — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

фически адсорбируется анион A^- , в то время как катион K^+ взаимодействует лишь электростатически, анион будет способен накапливаться у поверхности и изменять адсорбционное равновесие ионов H^+ и OH^- в (ТНЗ). До адсорбции A^- должно соблюдаться равенство $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$, а после адсорбции — $\Gamma_{H^+} > \Gamma_{OH^-}$, так как адсорбция H^+ должна увеличиваться пропорционально Γ_{A^-} , а адсорбция OH^- уменьшается. Поэтому для восстановления условия (ТНЗ) $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ необходимо повысить концентрацию ионов OH^- в растворе, т. е. повысить рН. Если определяется электрокинетический потенциал, то можно характеризовать изоэлектрическую точку (ИЭТ), которая будет иметь обратную от рассмотренной выше зависимость от рН. Действительно, если адсорбируются специфически ионы A^- , то для восстановления ζ -потенциала потребовалось бы увеличить адсорбцию ионов H^+ , что возможно в случае снижения рН. Аналогично можно объяснить и специфическую адсорбцию катионов.

Сдвиг ТНЗ и ИЭТ в разных направлениях — очень характерный критерий специфической адсорбции. По величине сдвига ТНЗ или ИЭТ можно даже оценить количество специфически адсорбированных ионов. Значения ИЭТ определяются электрокинетическими методами, а ТНЗ — потенциометрическим титрованием.

3. Проявлением лиотропных рядов при коагуляции гидрофобных коллоидов или при изменении электрокинетического потенциала при прочих равных условиях. Например, порог коагуляции уменьшается при переходе от иона Li^+ к Cs^+ . В последнем случае специфичность адсорбции определяется способностью к гидратации ионов, что влияет на расстояние, на которое они способны приближаться к поверхности. При этом интенсивность специфического взаимодействия ионов с твердой поверхностью определяется именно различием в приближении к поверхности и изменением гидратных оболочек.

Строго говоря, теорию Штерна следует считать в определенной степени качественной теорией строения двойного слоя, так как в ней имеется неопределенность схематичного распределения заряда на диффузионную и адсорб-

ционную части. Кроме того, Штерн использовал теорию адсорбции Ленгмюра, что накладывает дополнительные ограничения и не может исчерпывающе объяснить распределение заряда в двойном слое.

Вместе с тем теория Штерна объяснила обращение знака ζ -потенциала, что невозможно было сделать с привлечением теории Гуи — Чепмена. Поправка на специфическую адсорбцию позволяет также скорректировать завышенную величину заряда диффузного слоя, рассчитанную по теории Гуи — Чепмена.

4.2.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Ф. Ф. Рейсс, профессор Московского университета, в 1807 г. открыл два явления — электрофорез и электроосмос, связанные с нарушением электрохимического равновесия в двойном ионном слое на поверхности твердой фазы, граничащей с водной средой при помещении систем в электрическое поле. Принцип опыта Рейсса заключался в следующем. В кусок влажной глины были воткнуты две полые стеклянные трубки без дна. 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, закрепленных на пробках, к которым подводился постоянный ток. По истечении некоторого времени было обнаружено, что частицы глины стали двигаться под действием электрического поля к положительно заряженному электроду. Значит, частицы глины оказались заряженными отрицательно. Это явление движения частиц твердой фазы в электрическом поле было названо электрофорезом. Одновременно с этим во второй трубке поднялся уровень жидкости, но помутнения не было. Вода оказалась положительно заряженной, поэтому она стала перемещаться к отрицательно заряженному электроду. Это явление получило название электроосмоса. Таким образом, под действием электрического тока может происхо-

дить движение либо твердого тела, либо жидкой фазы. Эти явления называют электрокинетическими, так как они проявляются при перемещении одной фазы относительно другой, и в настоящее время достаточно хорошо изучены. Кроме электроосмоса и электрофореза, существуют еще два электрокинетических явления. Перечислим явления, наблюдаемые под влиянием взаимного движения двух фаз:

1) электрофорез — движение диспергированных частиц в дисперсионной среде под действием электрического потенциала, приложенного извне;

2) потенциал движущихся частиц, открытый в 1880 г. Дорном, потенциал седиментации (оседания) — возникновение потенциала под влиянием движущихся частиц относительно неподвижной жидкости или при оседании частиц;

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

4) потенциал протекания (открыт Квинке в 1859 г.) — возникновение электрического потенциала при механическом продавливании жидкости через капилляры или пористую мембрану, независим от площади и толщины мембраны, но пропорционален разности давлений, вызывающих течение.

4.2.1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Для экспериментального исследования электрокинетических явлений были предложены различные приборы. В частности, электрофорез можно наблюдать с помощью простейшего прибора Кена, который представляет собой U-образную трубку с двумя кранами, имеющими отверстия, равные внутреннему диаметру трубки.

В качестве боковой жидкости обычно применяют ультрафильтрат после ультрафильтрации исследуемой дисперсии. В боковую жидкость погружают два электрода, подключенные к источнику постоянного тока, после чего

открывают краны. В таком случае получается достаточно резкая граница золя (латекса) с боковой жидкостью. Под действием электрического тока граница движется к какому-либо электроду. По тому, к какому электроду движется граница золя, определяют знак заряда его частиц, а по скорости движения — величину электрокинетического потенциала. У прибора Бертона вместо кранов имеется трубка, через которую наливается вначале боковая жидкость, а затем золь. Приливание ведется очень осторожно — так, чтобы граница «золь — боковая жидкость» была ясно выраженной. Для количественной характеристики заряда частиц методом макроэлектрофореза удобнее применять прибор Кена — Бертона с делениями. Трубки такого прибора градуированы. Вместо угольных электродов применяют солевые мостики, опущенные в стаканчики с раствором электролита, чаще всего сернокислой меди, в которые помещены электроды из меди. Схема такого прибора в современной модификации приведена на рисунке 1.38.

Прибор Думанского (рис. 1.39) используется для определения знака заряда волокон, например целлюлозы, хлопка, синтетических и искусственных волокнистых материалов. Принцип действия достаточно прост — волокно 4, установленное в зажим 2, помещают между двумя электродами 3, опущенными в воду или и в раствор 1. В водной среде на поверхности волокна формируется двойной ионный слой, целостность которого нарушается в электрическом поле. Заряженное волокно отклоняется к противоположно заряженному электроду, что позволяет

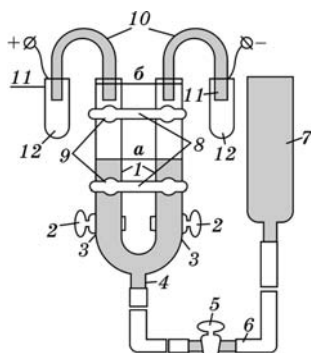


Рис. 1.38
Схема прибора
Кена — Бертона:

a — положение границы золя; *б* — положение границы боковой жидкости; 1 — калиброванные трубки с делениями; 2 — краны с отверстиями 3, равными диаметру трубок 1; 4 — нижняя трубка, через которую заливают золь; 5 — нижний кран; трубка 6 соединяет прибор с сосудом 7, в котором находится золь; 8 — отверстия в обойме 9 для крепления прибора на стенде; 10 — солевые мостики; 11 — электроды из меди; 12 — сосуды с раствором CuSO_4 .

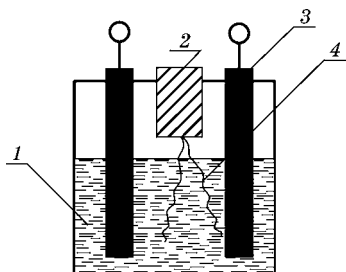


Рис. 1.39
Схема прибора
Думанского

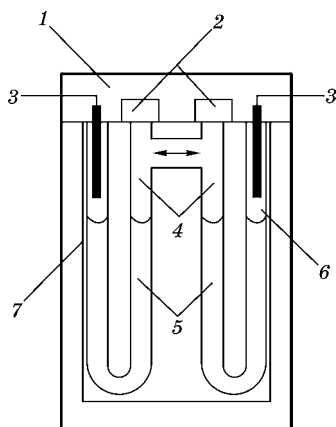


Рис. 1.40
Схема плоской ячейки
для микроэлектрофореза:

1, 7 — покровные стекла; 2 — пробки; 3 — медные электроды; 4 — исследуемый золь; 5 — боковая жидкость; 6 — CuSO_4 .

определить знак и в известной мере величину заряда. По крайней мере можно определить изоэлектрическую точку волокон, изменяя рН среды.

В последнее время широкое распространение получили приборы для микроэлектрофореза. На рисунке 1.40 показана схема вертикально ориентированной ячейки.

Приборы для микроэлектрофореза состоят из открытой или закрытой плоской или круглой камеры, которую освещают боковым светом и рассматривают перемещение частиц с помощью микроскопа по рассеянному частицами свету. В микроскопе можно увидеть направление движения частиц и определить скорость их движения, что позволяет рассчитать величину электрокинетического потенциала. В последнее время были созданы более сложные и точные приборы для электрофореза [6].

Добавление электролитов к золям (латексам) оказывает большое влияние на скорость электрофореза. Таким путем можно сильно замедлить перемещение частиц и даже полностью его прекратить. Это состояние, когда частицы

не несут на своей поверхности заряда и в электрическом поле не перемещаются, называется изоэлектрической точкой. Некоторые поливалентные ионы в результате сверхэквивалентной специфической адсорбции могут перезарядить поверхность частиц и заставить их перемещаться обратно первоначальному движению.

Существующие теории электрофореза, развитые в работах Смолуховского, позволяют рассчитать электрокинетический потенциал по скорости макроэлектрофореза с достаточной степенью достоверности. Метод электрофореза не позволяет определить потенциал волокон без их дополнительного диспергирования, что способно исказить результат. Кроме того, на результатах расчета может отразиться процесс седиментации частиц, особенно с высокой плотностью. Для таких систем используют электроосмос или измерение потенциала протекания. На рисунке 1.41 приведена схема прибора Перрена для количественного определения скорости электроосмоса. В горизонтальную трубку *A* помещают исследуемое вещество. Затем присоединяют боковые трубки с электродами *E* из платины, заливают раствор или воду и подключают постоянный электрический ток. Определяя по перемещению мениска *M* в капилляре *C* скорость движения жидкости при известной разности потенциала ($E_1 - E_2$) можно рассчитать величину электрокинетического потенциала волокон.

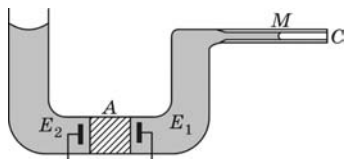


Рис. 1.41
Схема прибора
для изучения электроосмоса

Однако более точное измерение поверхностного потенциала можно получить с помощью метода измерения потенциала протекания.

Схема прибора для определения потенциала протекания показана на рисунке 1.42. Основную часть установки составляет измерительная ячейка *9*, выполненная из оргстекла. Делается это для исключения прохождения тока по поверхности ячейки. Внутри ячейки помещают мембрану из исследуемого волокна *1*, с обоих концов которой

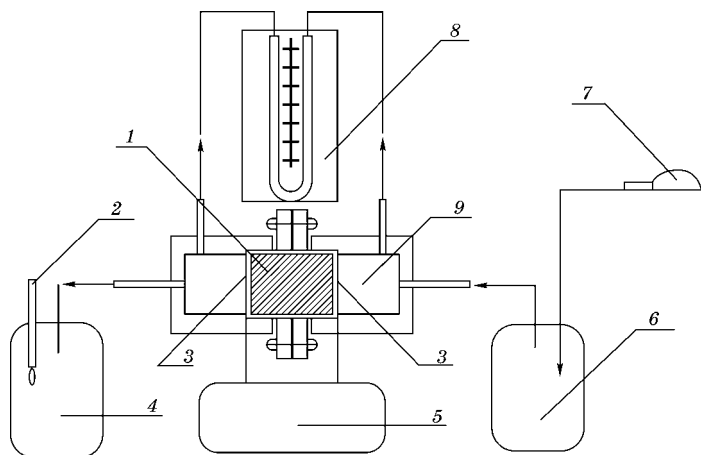


Рис. 1.42
Схема установки для определения потенциала протекания

расположены платиновые сетчатые электроды 3, подключенные к цифровому вольтметру 5. Поместив в ячейку мембрану из волокна, закрывают ячейку, с помощью силиконовых трубок подсоединяют ее к емкости для исходного раствора 6 и к приемной емкости 4, а с помощью резиновых трубок — к водному дифманометру 8 для измерения давления жидкости. Затем наливают в емкость исходный раствор, закрывают емкость и подключают к ней микронасос 7.

При включении микронасоса жидкость из емкости под давлением воздуха поступает в измерительную ячейку, а из нее — в приемную емкость. Давление жидкости регистрируется на водном дифманометре, потенциал течения — на табло цифрового вольтметра. Показания приборов снимают только после того, как установятся постоянные их значения. Температуру измеряют с помощью термометра (2). Если при определенном давлении продавливать воду или раствор через систему капилляров или мембрану из волокна, то при помощи чувствительного прибора можно измерить возникающий при этом потенциал, соответствующий потенциалу поверхности раздела фаз «твердое тело — жидкость».

4.2.2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Причина возникновения электрокинетических явлений лежит в существовании двойного слоя и нарушении его электронейтральности в электрическом поле. Если поместить в U-образную трубку мелкий кварцевый песок, краситель, пигмент или волокно, налить раствор и, погрузив электроды, пропускать электрический ток, то уровень воды у одного из электродов, преимущественно отрицательного полюса, повышается. Это явление одностороннего перемещения воды под влиянием электрического тока, названное электроосмосом, можно объяснить, если рассмотреть процессы, происходящие в одном из мельчайших капилляров, пронизывающих образующуюся мембрану. На границе твердой фазы с водой за счет диссоциации поверхностных ионогенных групп возникает двойной слой, внутренняя обкладка которого образована отрицательно заряженными группами $-\text{SiO}_2^-$ у кварца, $-\text{COO}^-$ у волокна. Наружный слой, как правило, состоит из ионов Na^+ . Непрочно связанные с поверхностью ионы диффузной части двойного слоя под влиянием внешнего электрического поля оторвутся и будут перемещаться к отрицательному электроду. Направленное движение этих ионов вызовет за счет трения движение жидкости, заполняющей капилляр. В результате такого явления, проявляющегося во всех многочисленных капиллярах диафрагмы, наблюдается одностороннее перемещение жидкости к одному из электродов.

Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к одному из электродов, называемое электрофорезом, также является следствием нарушения электронейтральности двойного слоя. Без действия внешнего электрического поля двойной слой электронейтрален. При наложении разности потенциалов происходит разрыв двойного слоя по плоскости скольжения и частицы перемещаются тем быстрее, чем выше градиент потенциала. Частица, лишенная диффузной ионной оболочки, приобретает отрицательный заряд и будет перемещаться к положительному

электроду. Измеренный по скорости перемещения частиц электрокинетический потенциал следует исправлять, учитывая сопротивление электроосмотического перемещения дисперсионной среды.

При определении электрокинетического потенциала методом электроосмоса делаются следующие предпосылки в соответствии с теорией Гельмгольца строения двойного ионного слоя.

1. Двойной ионный слой представляют в виде плоского параллельного конденсатора, внутренняя обкладка которого представлена зарядами поверхности твердого тела, внешняя — зарядами, локализованными в жидкости. Толщина этого слоя (конденсатора) такова, что включает в себя лишь несколько молекулярных слоев и меньше радиуса капилляра.

2. Слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой поверхности, при электрокинетических явлениях остается неподвижным, тогда как все последующие слои перемещаются. Течение жидкости происходит в ламинарном режиме и описывается обычными уравнениями гидродинамики.

3. Стенка капилляра не проводит электрический ток и слой потенциалоопределяющих ионов локализован, т. е. не может перемещаться по поверхности.

4. Внешняя разность потенциалов суммируется как аддитивная величина с перепадом потенциала в двойном слое. Это означает, что внешнее поле не деформирует двойного слоя, не нарушает его равновесия, хотя и обеспечивает непрерывное перемещение заряженного слоя жидкости вдоль поверхности.

Поскольку эта предпосылка предполагает постоянное восстановление равновесия в двойном слое в процессе электроосмоса, такая система может рассматриваться как конденсатор, пластины которого, находящиеся на расстоянии δ , заряжены с поверхностной плотностью ρ . Данным значениям δ и ρ соответствует разность потенциала между пластинами ζ . Поскольку толщина двойного слоя мала, то кривизной капилляра пренебрегают (считая, что слой плоский) и разрыв его в электрическом поле с градиентом

потенциала $H = E/l$ происходит по плоскости на расстоянии δ от поверхности.

В таком случае напряжение сдвига в расчете на единицу площади поверхности, заставляющее жидкость двигаться:

$$f_1 = H\rho. \quad (1.4.11)$$

Это напряжение будет уравновешиваться сопротивлением ламинарного потока, т. е. силой трения:

$$f_2 = \eta \frac{U}{\delta}, \quad (1.4.12)$$

где δ — вязкость жидкости; U — скорость перемещения жидкости в капилляре; U/δ — градиент скорости в направлении, перпендикулярном к твердой поверхности.

При стационарном режиме течения $f_1 = f_2$, т. е.

$$H\rho = \eta \frac{U}{\delta}. \quad (1.4.13)$$

Учитывая, что для плоского конденсатора

$$\rho = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\delta}, \quad (1.4.14)$$

получаем для скорости течения

$$U = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} H. \quad (1.4.15)$$

Количество жидкости, переносимое через капилляр, т. е. объемная скорость течения:

$$V = Ur^2\pi. \quad (1.4.16)$$

Поэтому

$$V = \frac{r^2\zeta\varepsilon}{4\eta} H. \quad (1.4.17)$$

Естественно, что на практике не используют для измерений один капилляр, а изготавливают из непроводящего электрический ток материала мембрану толщиной l со множеством капилляров общим сечением $\sum \pi r_i^2$. Это сечение

определяют по электрическому сопротивлению диафрагмы R , капилляры которой заполнены раствором с электропроводимостью κ :

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{\sum \pi r_i^2}. \quad (1.4.18)$$

В соответствии с законом Ома $R = Hl/I$, где $Hl = E$ — разность потенциалов, приложенных к обеим сторонам мембраны, а I — сила тока.

Следовательно,

$$\sum \pi r_i^2 = \frac{I}{\kappa H}. \quad (1.4.19)$$

Заменяя в (1.4.16) πr^2 на $\sum \pi r_i^2$ и используя (1.4.19), получаем

$$V = \frac{\rho \delta}{\eta \kappa} = \frac{I \varepsilon \zeta}{4 \pi \eta \kappa}. \quad (1.4.20)$$

При использовании для расчетов формулы (1.4.20) следует учитывать, что величины η , κ и ε двойного слоя могут отличаться от величин, характерных для большого объема жидкости. С этой целью иногда вводится поправка на поверхностную проводимость κ_s , использовать которую предложил еще Смолуховский для учета конвективного потока ионов вдоль стенки капилляра, что возможно, выразив общую проводимость κ узкого капилляра формулой

$$\kappa = \kappa_\infty + \frac{s \kappa_s}{o} = \kappa_\infty + \frac{2 \kappa_s}{r}, \quad (1.4.21)$$

где s — периметр; o — сечение капилляра; $\frac{s}{o} = \frac{2 \pi r}{\pi r^2} = \frac{2}{r}$.

Из уравнения (1.4.21) видно, что разность $\kappa - \kappa_\infty$ уменьшается с увеличением радиуса капилляра и $\kappa \rightarrow \kappa_\infty$, т. е. при определенных условиях электропроводность в пределах двойного слоя стремится к величине ее в объеме раствора.

Формула (1.4.20) применима при любом расположении капилляров в мембране, так как и электрический ток, и электроосмотический поток движутся параллельно стенкам капилляра.

Электроосмос не связан со структурой межфазной поверхности, но зависит от таких характеристик двойного слоя, как κ_s , ϵ , δ , ρ . Приведенные выше уравнения могут быть использованы и для расчета электрокинетического потенциала по скорости электрофореза. Механизм этого явления подобен механизму электроосмоса, но в данном случае неподвижной остается дисперсионная среда, а перемещаются частицы. Электрофоретическую скорость перемещения (подвижность) частиц U_{ef} можно рассчитать как U/H . Эта величина характеризует подвижность коллоидной частицы при электрофорезе. В принципе, она аналогична подвижности ионов в электрическом поле, поэтому

$$U_{ef} = \frac{\rho\delta}{\eta} = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\eta}. \quad (1.4.22)$$

Эта формула не учитывает влияния ионной атмосферы на электрофоретическую подвижность и форму частиц. Более правильно следует записать ее, как предложил Генри (1931):

$$U_{ef} = f \frac{\epsilon\zeta}{\pi\eta}, \quad (1.4.23)$$

где f — сила электрофоретического торможения, которая зависит от радиуса частиц и радиуса ионной атмосферы (фактора Дебая) κ . Для цилиндрических частиц, ось которых ориентирована по направлению электрического поля, $f = 1/4$. Если ось перпендикулярна к полю, $f = 1/8$. Для сферических частиц $f = 1/6$ и стремится к $1/4$ при больших значениях κr . Все это справедливо для частиц, не проводящих электрический ток. Кроме того, при утолщении двойного ионного слоя становится некорректным рассмотрение гидродинамических и электрических явлений порознь внутри и вне двойного слоя, как это делал Смолуховский. Потенциал течения способен возникать в том случае, если при воздействии силового механического поля течение жидкости увлекает ионы диффузионной обкладки двойного слоя, так что вдоль стенки капилляра возникает стационарный поток ионов. Если вдоль капилляра существует градиент давления dP/dl , где l — длина капилляра, то возникает течение, которое в соответствии с законом Пуазейля при $x < r$ описывается уравнением

$$U_x = \frac{1}{4\eta} \frac{dP}{dl} (r^2 - x^2), \quad (1.4.24)$$

где x — расстояние потока от стенки капилляра.

Для цилиндрического капилляра с постоянным сечением $dP/dl = \Delta P/l$, где ΔP — разность давлений на концах капилляра на расстоянии $\delta \ll r$ от стенки капилляра:

$$U_x = \frac{1}{4\eta} \frac{\Delta P}{l} [(r^2 - (r - \delta)^2)] \cong \frac{1}{2\eta} \frac{\Delta P}{l} r\delta. \quad (1.4.25)$$

Возникающий при этом конвективный ток I_c определяется количеством свободных зарядов на 1 м^2 слоя, движущихся на расстоянии δ со скоростью U_δ :

$$I_c = 2r\pi U_\delta \rho. \quad (1.4.26)$$

Перенос электрического заряда вызывает разность потенциалов $E = Hl$ на концах капилляра, которая, в свою очередь, вызывает протекание нарастающего тока проводимости через раствор с сопротивлением R . Когда ток проводимости становится равным конвективному потоку, разность потенциалов приобретает постоянное стационарное значение, равное потенциалу течения ΔV_{st} . Согласно закону Ома:

$$I = \frac{\Delta V_{st}}{R} \quad \text{при} \quad R = \frac{l}{\kappa \pi r^2}. \quad (1.4.27)$$

Приравнявая (1.4.26) и (1.4.27) и подставляя (1.4.25), получаем

$$\Delta V_{st} = \frac{\delta \sigma}{\eta \kappa} \Delta P = \frac{\epsilon \zeta}{4\pi \eta \kappa} \Delta P. \quad (1.4.28)$$

В этом выражении для поверхностной плотности заряда использовалось выражение (1.4.14). Формула (1.4.28) справедлива и для случая пористой перегородки с капиллярами произвольной формы. Если сопоставить результаты измерения потенциала течения и электроосмотической скорости для одной и той же системы, то получим

$$\frac{\Delta V_{st}}{\Delta P} = \frac{V}{l}. \quad (1.4.29)$$

Седиментационный поток частиц относительно неподвижной жидкости возбуждает конвективный поток ионов диффузионного двойного слоя. Поле, которое при этом возникает, препятствует этому перемещению. Поэтому, по аналогии с приведенным выше потенциалом течения, получим уравнение для расчета потенциала седиментации E_{sed} . Скорость седиментации сферических частиц в соответствии с законом Стокса:

$$U = \frac{2}{9\eta} r^2 (\rho_2 - \rho_1) g, \quad (1.4.30)$$

где r — радиус частиц; ρ_1, ρ_2 — плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение силы тяжести.

Если обозначить через q заряд одной частицы при седиментации и n — число частиц в единице объема, например 1 м^3 , то плотность конвективного потока (сила тока, проходящего через сечение площадью 1 м^2) будет равна

$$I_c = qUn. \quad (1.4.31)$$

При стационарном режиме эта плотность равна плотности встречного тока проводимости $I = E_{\text{sed}} l / R$; здесь $E_{\text{sed}} l$ — стационарная разность потенциалов между электродами, находящимися на расстоянии l друг от друга. Связь заряда сферической частицы q и ζ -потенциала можно записать, исходя из равенства между электрической силой qE , действующей при электрофорезе, и силой трения $U_{ef} E \beta \eta r$, возникающей при движении частиц со скоростью $U_{ef} E$. Таким образом получаем

$$q = \frac{3}{2} r \epsilon \zeta. \quad (1.4.32)$$

Из условия стационарности $I_c = I_s$, заменяя их на соответствующие величины из (1.4.31) и (1.4.32) и полагая, что $R = l/\kappa$, получаем

$$E_{\text{sed}} = \frac{r^3 \epsilon \zeta}{\eta \kappa} (\rho_2 - \rho_1) g n. \quad (1.4.33)$$

Уравнение (1.4.33) справедливо для седиментации твердых частиц. При обратной седиментации при расчете

потенциала для эффекта Дорна всплывающих газовых пузырьков или капелек жидкости необходимо учитывать сопутствующий электрокинетическим явлениям эффект диффузии ионов. При движении твердых частиц в растворе электролита возникает разность концентраций между полюсами по направлению движения частиц и проявляется диффузионный потенциал. Только при равенстве коэффициентов диффузии катионов и анионов в классические уравнения не вводятся поправки. Во всех остальных случаях уравнения должны быть откорректированы.

4.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИОННЫХ ГРУПП МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

При наличии на поверхности одного типа групп, например карбоксильных, допуская, что поверхностный потенциал определяется именно диссоциацией этих групп, и полагая, что поверхностный потенциал можно отождествлять с потенциалом в плоскости скольжения двойного ионного слоя, и, наконец, полагая, что концентрация может быть использована в расчетах вместо активностей, можно рассчитать константу диссоциации поверхностных групп по результатам измерения электрокинетического потенциала. Действительно, по предложению Оттевила константу равновесия диссоциации поверхностных групп можно выразить как

$$K_s = \frac{[H_s^+][A_s^-]}{[HA_s]}, \quad (1.4.34)$$

где $[H_s^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ в плоскости скольжения; $[A_s^-]$, $[HA_s]$ — концентрация ионизированных и неионизированных групп в поверхностном слое.

Предполагается, что распределение ионов H^+ можно описать уравнением Больцмана:

$$[H^+] = [H_b^+] e^{-F\zeta/RT}, \quad (1.4.35)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в объеме; F — число Фарадея.

Тогда

$$pK_s = pN_b - \lg \frac{[A_s^-]}{[HA_s]} + \frac{F\zeta}{2,3RT}. \quad (1.4.36)$$

При достаточно высоких концентрациях электролитов величина ζ -потенциала невелика, и тогда можно ввести замену

$$\frac{[A_s^-]}{[HA_s]} = \frac{\zeta}{\zeta - \zeta_0}, \quad (1.4.37)$$

где ζ_0 — потенциал при полной ионизации групп на поверхности, определяемый как максимальное значение, достигаемое зависимостью $\zeta = f(pH)$.

При $\zeta = \zeta_0/2$

$$\lg \frac{[A_s^-]}{[HA_s]} = 0.$$

Тогда

$$pK_{s(\zeta_0/2)} = pN_b^+ + \frac{F\zeta_0}{4,6} RT. \quad (1.4.38)$$

Экспериментальные данные для разных карбоксилсодержащих и полистирольных диализованных латексов хорошо описываются единой зависимостью, которая при экстраполяции $pK_s = f(\zeta_0/2)$ к $\zeta_0 = 0$ дает величину $pK_s = 4,64$, близкую к значению $pK = 4,6$, найденному методом титрования.

4.2.4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В соответствии с приведенным ранее уравнением теории строения двойного ионного слоя Гуи — Чепмена электрокинетический потенциал должен уменьшаться линейно при повышении концентрации электролита пропорционально $C^{1/2}$. Такая зависимость может проявляться только в случае, если наблюдается лишь электростатическое взаимодействие, т. е. происходит неспецифическая адсорбция введенных в систему ионов. Поскольку именно такие представления положены в основу теории Гуи — Чепмена, хотелось бы напомнить, что неспецифическая адсорбция является лишь идеализацией, хотя в целом и полезной, реальной ситуации.

На практике зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролитов определяется прежде всего именно специфической адсорбцией ионов, что приводит к тому, что ионы одинаковой валентности будут тем сильнее снижать электрокинетический потенциал, чем меньше их гидратная оболочка, что способствует адсорбции. Например, на одинаково заряженной отрицательной поверхности можно наблюдать такой ряд адсорбции: $\Gamma_{\text{Cs}^+} > \Gamma_{\text{Rb}^+} > \Gamma_{\text{K}^+} > \Gamma_{\text{Na}^+} > \Gamma_{\text{Li}^+}$.

Лиотропный ряд снижения электрокинетического потенциала будет противоположен ряду адсорбции (чем выше адсорбция, тем ниже ζ -потенциал). Поскольку противоионы тем больше будут способны накапливаться в слое Штерна и экранировать потенциалопределяющие ионы, чем меньше их размер в гидратированном состоянии, то именно в такой последовательности будет уменьшаться число ионов в диффузионной части двойного слоя, снижаться электрокинетический потенциал и устойчивость дисперсных систем. Естественно, что двухзарядные ионы будут более эффективны, чем однозарядные, так как у них не только выше электростатическое взаимодействие с потенциалопределяющими ионами, но и значительно сильнее проявляется специфическая адсорбция, приводящая к повышению степени заполнения слоя Штерна. При низких концентрациях электролитов это способно вызывать рост поверхностной проводимости, неучет которой приводит к появлению кажущейся экстремальной зависимости электрокинетического потенциала от концентрации электролитов, найденной из измерений электрофоретической подвижности частиц или электроосмотической скорости дисперсионной среды. Критерием, который показывает необходимость учета поверхностной проводимости электрокинетического потенциала по данным электрофореза, служит отношение поверхностной и объемной проводимостей:

$$R_{el} = \frac{\kappa_s}{\kappa_v r} \cong e^{\frac{\Phi_s/2}{\kappa r}}, \quad (1.4.39)$$

где κ_s , κ_v — удельная поверхностная и объемная проводимость; κ — параметр Дебая; r — радиус капилляра или

частицы. Если $R_{el} \ll 1$, то электрофорез (и электроосмос) не осложнен поверхностной проводимостью и нечувствителен к форме частиц (или капилляров). Максимум на зависимостях ζ -потенциала от концентрации электролита свидетельствует об изменении режима электрофоретической подвижности (электроосмотической скорости) от R_{el} .

Пример зависимости электрокинетического потенциала капрона от концентрации некоторых ПАВ по данным [7] приведен на рисунке 1.43. Влияние поливалентных электролитов на электрокинетический потенциал золя красителя было показано на рисунке 1.37. На рисунке 1.44 приведена зависимость электрокинетического потенциала волокна капрон от концентрации некоторых электролитов.

Зависимость ζ -потенциала волокна от концентрации поливалентного электролита, например от AlCl_3 (рис. 1.44), характеризуется изоэлектрической точкой и последующей

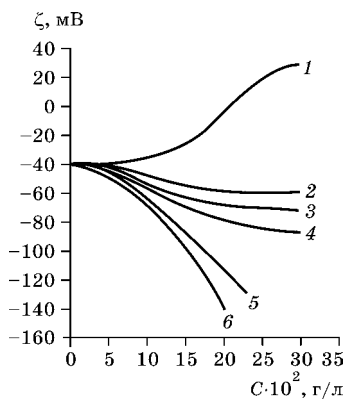


Рис. 1.43

Влияние концентрации электролитов и некоторых ПАВ на ζ -потенциал волокна капрон ($M = 1,5 \cdot 10^4$) ПАВ:

1 — выравниватель А (катионактивное вещество); 2 — октилсульфат натрия; 3 — додецилсульфат натрия; 4 — фторалкилсульфат натрия; 5 — $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na}$; 6 — сульфенол НП-1; $t = 20^\circ\text{C}$, pH 3,6.

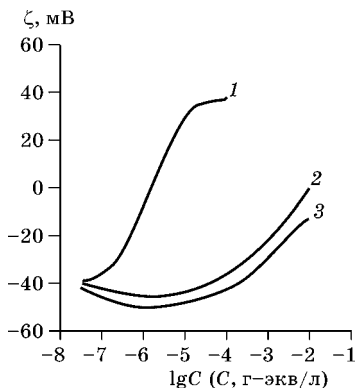


Рис. 1.44

Зависимость ζ -потенциала волокна капрон от концентрации электролитов: электролиты: 1 — AlCl_3 ; 2 — Na_2SO_4 ; 3 — NaCl .

перезарядкой. Это связано с тем, что ион имеет высокий специфический адсорбционный потенциал, вследствие чего способен адсорбироваться на поверхности волокна в сверхэквивалентном количестве. Катионактивные ПАВ проявляют свою адсорбционную активность в том, что изоэлектрическая точка зависит не только от величины заряда поверхности, но и от гидрофобности волокна. Чем более гидрофобно волокно, тем ниже концентрация ПАВ, при которой достигается изоэлектрическая точка, хотя ζ -потенциал волокна в водной среде у этих волокон выше.

Следует отметить, что определение заряда поверхности (числа отрицательно заряженных групп, например карбоксильных) по равновесной адсорбции катионактивных веществ нельзя считать корректным. Это связано с тем, что адсорбция катионактивного вещества происходит не только в результате взаимодействия заряженной полярной группы ПАВ с отрицательными поверхностными потенциалопределяющими ионами волокна, но и вследствие вандерваальсова взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ с гидрофобными участками волокна. Именно такого рода взаимодействие, усиливающееся с ростом длины углеводородного радикала, приводит к адсорбции анионактивных веществ на гидрофобных участках поверхности волокна капрон, увеличивающей отрицательный ζ -потенциал, что видно из данных, приведенных на рисунке 1.43. Отметим, что незаряженные молекулы неионогенных ПАВ способны снижать электрокинетический потенциал волокон, что объясняется обычно смещением плоскости скольжения на более далекие расстояния от поверхности в результате образования структурированного адсорбционного слоя оксиэтилированных неионогенных веществ.

Влияние электролитов на электрокинетический потенциал частиц полимера в латексах не только связано с изменением структуры двойного ионного слоя, но и в значительной мере определяется изменением адсорбции ионов ПАВ.

Детально ознакомиться с проявлением различных эффектов при добавлении электролитов в латексы можно в книге Р. Э. Неймана [5].

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Волков, В. А.* Методические указания по коллоидной химии в технологических процессах производства химических волокон и текстильных материалов (поверхностные явления — адсорбция из растворов). — М. : МТИ им. А. Н. Косыгина, 1989. — 14 с.
2. Наука о коллоидах : пер. с англ. / под ред. Р. Кройта. — М. : ИЛ, 1955.
3. *Андросов, В. Ф.* Крашение синтетических волокон. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 25 с.
4. *Волков, В. А.* Поверхностно-активные вещества в синтетических моющих средствах и усилителях химической чистки. — М. : Легкая промышленность, 1985. — 52 с.
5. *Нейман, Р. Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов. — Воронеж : ВГУ, 1980. — 236 с.
6. *Духин, С. С.* Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин. — М. : Наука. — 328 с.
7. *Мельников, Б. Н.* Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов / Б. Н. Мельников, И. Б. Блиничева. — М. : Легпромиздат, 1978.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТОВ

Адсорбция из водных и неводных растворов красителей и поверхностно-активных веществ составляет одну из стадий многих технологических процессов в текстильном производстве, например при химическом модифицировании натуральных волокон, формировании волокон из искусственных и синтетических полимеров, отмывке тканей от замасливателей и загрязнений перед крашением, белением, в процессе домашней или производственной стирки, при химической чистке и т. д.

Именно адсорбция соответствующих поверхностно-активных веществ лежит в основе поверхностного модифицирования волокон с целью придания им гидрофобных или гидрофильных свойств, уменьшения электризуемости текстильных материалов и трения при формировании волокон, при получении нитей и др.

Вместе с тем в учебниках по коллоидной химии этот раздел, столь важный для специалистов-текстильщиков, содержит очень скудные общие сведения, которые рассматриваются очень кратко, хотя в последнее время накоплен богатый материал по адсорбции из растворов на твердых адсорбентах.

Другая особенность состоит в том, что большинство красителей и поверхностно-активных веществ способны ассоциироваться в растворах после достижения определенной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В результате возникает сложное адсорбционно-ассоциативное равновесие, которое следует учитывать при рассмотрении процесса адсорбции в таких системах.

Эта глава призвана восполнить существующий недостаток учебников по коллоидной химии и дать определенную сумму знаний по теоретическим аспектам адсорбции из растворов, способных к ассоциации веществ на твердых поверхностях, в том числе и на текстильных полимерных волокнах. Эти знания позволят студентам при изучении специальных дисциплин научно обоснованно подходить к выбору параметров технологических процессов облагораживания текстильных материалов.

5.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Исследования адсорбции из жидких растворов обычно осложнены тем, что при контакте раствора с твердым адсорбентом всегда возможна сорбция всех компонентов, что влияет на характер изотермы адсорбции. Если рассматривать лишь двухкомпонентный раствор, то для каждого из компонентов раствора будет своя индивидуальная изотерма, совокупность которых и определяет вид обобщенной изотермы. Обычно количество адсорбированного вещества рассчитывают по изменению концентрации раствора, которое измеряют подходящим химическим методом анализа концентрации растворенного вещества или интерферометрически (для неокрашенных растворов), спектроскопически (для веществ, имеющих характеристические полосы поглощения света), по изменению величины поверхностного натяжения (для ПАВ) или по интенсивности радиоактивного излучения, если исследуемое вещество имеет радиоактивную метку. При больших значениях удельной активной поверхности адсорбента и соответственно значительной адсорбции можно определять непосредственно гиббсовский поверхностный избыток весовым методом. Аналогичные данные можно получить по интенсивности радиоактивного излучения адсорбционного слоя.

Изотерма изменения состава раствора, которая при некоторых допущениях считается адекватной изотерме адсорбции, описывается соотношением

$$\frac{n^0 \Delta x_2}{m} = n_2^s (1 - x_2^1) - n_1^s x_2^1, \quad (1.5.1)$$

где Δx_2 — уменьшение мольной доли x_2^1 компонента 2 в растворе, обусловленное тем, что n^0 молей исходного раствора контактирует с m граммами адсорбента; n_1^s , n_2^s — число молей компонентов 1 и 2 в расчете на единицу массы (грамм) адсорбента.

В уравнение (1.5.1) входят две неизвестные величины n_1^s , n_2^s , которые могут быть найдены при сопоставлении результатов двух методов, из которых один позволяет определить поверхностный избыток одного из компонентов, а другой дает сведения об изменении концентрации раствора. Такое исследование сопряжено с известными экспериментальными трудностями, и чаще всего при изучении адсорбции прибегают лишь к определению концентрации растворов, в связи с чем уравнение (1.5.1) преобразуют при введении некоторых упрощений.

Если растворенное вещество имеет низкую истинную растворимость, что характерно для ПАВ и красителей, и растворы можно считать разбавленными, то даже при сравнительно большом значении n_1^s (количестве адсорбированных молей растворителя):

$$n_1^s x_2^1 \ll n^0 x_2^1 \quad \text{и} \quad n_2^s (1 - x_2^1) \cong n_2^s,$$

то

$$\frac{n^0 \Delta x_2^1}{m} \cong n_2^s. \quad (1.5.2)$$

При таких допущениях обобщенная изотерма преобразуется в индивидуальную изотерму адсорбции растворенного вещества, несмотря на возможность адсорбции значительного количества растворителя.

В том случае если рассчитанная по изменению концентрации раствора изотерма адсорбции растворенного вещества имеет максимум при равновесной мольной доле, меньшей предела растворимости, то можно предполагать, что после насыщения монослоя адсорбция далее не идет и, несмотря на относительно низкие значения мольной доли растворенного вещества x_2^1 , изотерма изменения состава раствора адекватна изотерме адсорбции.

Тогда

$$\frac{n^0 \Delta x_2^1}{m} = n_2^s (1 - x_2^1). \quad (1.5.3)$$

Аналогичная картина возможна и в том случае, если адсорбция растворителя все же происходит, но после насыщения монослоя его состав остается неизменным.

Сложность адсорбционных процессов, отягощенных подчас изменением межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе и в адсорбционном слое, приводит к появлению большого числа разнообразных изотерм адсорбции, которые можно разделить на несколько групп. Такую классификацию предложил Гилльс (рис. 1.45).

На основе анализа формы начального участка выделены четыре характерных класса изотерм. Деление изотерм на типы проводится на основании изменения формы кривой при более высоких концентрациях. Наиболее общим является класс *L* (класс изотерм Ленгмюра), на начальном участке изотермы этого класса выгнуты относительно оси концентраций. Изотермы *L-2* характерны насыщением адсорбционного слоя при определенной концентрации, выше которой адсорбция достигает предела. Если адсорбция продолжается и после насыщения монослоя, то возможны изотермы *L-3*, которые при насыщении адсорбционного слоя и появлении второго плато переходят в изотермы *L-4*. Для изотермы *L-5* характерно наличие максимума. Как правило, это возможно в результате какого-либо изменения, происходящего с растворенным веществом, например при мицеллообразовании или при наличии примесей высокоактивных веществ, находящихся в виде ассоциатов с другими молекулами.

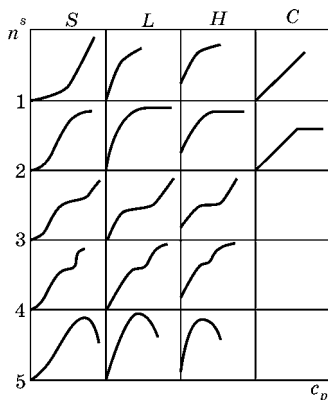


Рис. 1.45
Классификация изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности

Класс изотерм S характерен вогнутостью начального участка относительно оси концентраций. При последующем увеличении концентрации возможна точка перегиба, что придает таким изотермам характерный S -образный вид. При более высоких концентрациях может происходить насыщение монослоя, образование полимолекулярного слоя и появление второго плато, а также может быть максимум на кривой при вытеснительной адсорбции или при изменении состояния растворенного вещества.

Изотермы класса H отличаются высоким сродством адсорбата к адсорбенту. Они наблюдаются при чрезвычайно сильной энергии адсорбции и в области очень низких концентраций пересекаются с осью ординат.

Класс C отличается линейным начальным участком изотерм, что указывает на постоянство постоянной распределения растворенного вещества между адсорбционным слоем и раствором. Такие изотермы достаточно часто наблюдаются для микропористых адсорбентов (волокон) при адсорбции красителей, когда в результате адсорбции происходит увеличение поверхности адсорбента пропорционально количеству адсорбированного вещества (происходит раскрытие ранее недоступной поверхности — механизм замка на застежке-молнии).

Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента может быть физическим или химическим. Многие адсорбенты, в том числе подавляющее большинство волокон, в водной среде несут на своей поверхности заряд, знак которого и величина определяются значением pH . Для всех волокон, оксидов, гидроксидов существует такое значение pH , при котором поверхность не заряжена. Это состояние называется точкой нулевого заряда.

Поверхность многих адсорбентов, и особенно волокон, неоднородна — мозаична в связи с распределением на границе раздела фаз активных центров различной адсорбционной активности (высокой и низкой), таких как полярные и неполярные группы, адсорбированные загрязнения (например, жиры и воска на натуральных волокнах, включения силикатов в волокнах) и т. д. В связи с этим поверхность многих адсорбентов плохо охарактеризована. Что

же касается волокон, то характер их поверхности может меняться, и при изменении молекулярной массы полимера их надмолекулярная структура оказывает влияние на микропористость.

Химическая адсорбция или сорбционный процесс, сопровождающийся набуханием полимерных адсорбентов, происходит с разрушением межмолекулярных связей между макромолекулами и с образованием новых связей «адсорбент — адсорбат» (полярные группы макромолекул — вода или другая полярная жидкость). Как первая стадия хемосорбции, всегда проявляется адсорбция физическая, т. е. непосредственно процесс притяжения молекул адсорбата к поверхности адсорбента, и лишь затем происходит поверхностная реакция — диффузия молекул адсорбата через границу раздела фаз внутрь волокна с раскрытием «внутренней» поверхности пористого пространства в аморфных участках волокон и т. д. Таким процессам соответствуют изотермы типа *C-2*. В таком процессе число свободных адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций растворов. По мере заполнения одних центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества.

Большое значение при адсорбции имеет состояние растворенного вещества. Многие поверхностно-активные вещества в водных растворах при определенной концентрации находятся в виде агрегатов, содержащих от нескольких молекул до сотен и даже тысяч молекул или ионов. Образование мицелл в растворах ПАВ, как правило, препятствует адсорбции. Образование агрегатов молекул, вплоть до выделения коллоидных частиц, например красителей, изменяет характер взаимодействия с поверхностью и вызывает переход от адсорбции к гетероадагугации. В водных растворах большое значение имеют величина и знак заряда волокон и растворенных веществ.

При изучении адсорбции наиболее информативными являются исследования кинетики процесса, форма изотермы, наличие плато, тип адсорбции — мономолекулярная или полимолекулярная, ориентация молекул в адсорб-

ционном слое, влияние температуры и природа сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью. Большую пользу приносят ИК-спектроскопические исследования, позволяющие установить тип взаимодействия адсорбированных молекул с активными центрами на поверхности, выявить конкуренцию растворенных веществ за активные центры.

В ряде случаев адсорбцию ПАВ на твердых адсорбентах можно описать эмпирическим уравнением типа изотермы Фрейндлиха:

$$\frac{n^0 \Delta x_2^1}{m} = \Gamma = K c^\alpha, \quad (1.5.4)$$

где K и α — постоянные; c — концентрация.

Изотермы типа L в области разбавленных растворов могут быть описаны уравнением адсорбции Ленгмюра, которое при определении адсорбции растворенного вещества должно учитывать возможную адсорбцию растворителя.

Рассматривая адсорбцию из растворов как квазихимический процесс

$$n_1^s + n_2^1 \Leftrightarrow n_1^1 + n_2^s, \quad (1.5.5)$$

получаем для постоянной равновесия в соответствии с законом действующих масс

$$K_a = \frac{a_2^s a_1^1}{a_2^1 a_1^s}, \quad (1.5.6)$$

где a_i^1 , a_i^s — соответственно активность i -го компонента в растворе и в адсорбционном слое.

Для разбавленных растворов и ненасыщенных адсорбционных слоев (пренебрегая отклонением от идеальности):

$$K = \frac{x_2^s x_1^1}{x_2^1 x_1^s} = \frac{S_2}{S_1}; \quad (1.5.7)$$

$$S_1 = \frac{x_1^s}{x_1^1}; \quad S_2 = \frac{x_2^s}{x_2^1}.$$

Уравнение (1.5.7) показывает, что постоянная равновесия адсорбции может быть выражена через коэффициент распределения S компонентов системы между адсорбционным слоем и раствором.

Эверетт преобразовал уравнение (1.5.7), включив в него экспериментально определяемую величину изменения концентрации раствора: $n^0 \Delta x_2^1 / m$.

После преобразований уравнение (1.5.7) имеет вид

$$\frac{x_2^1 x_1^1}{\Delta x_2^1 n^0 / m} = \frac{m}{(n_2^s)_m} \left(x_2^1 + \frac{1}{K-1} \right), \quad (1.5.8)$$

где $(n_2^s)_m$ — предельное количество адсорбированных в мономолекулярном слое молекул растворенного вещества.

Учитывая, что для разбавленных растворов $x_1^1 \cong 1$ и $\Delta x_2^1 n^0 / m \cong n_2^s$, уравнение (1.5.8) принимает вид

$$\frac{x_2^1}{n_2^s} = \frac{1}{(n_2^s)_m} \left(x_2^1 + \frac{1}{K-1} \right) = \frac{1}{(n_2^s)_m (K-1)} + \frac{x_2^1}{(n_2^s)_m} \quad (1.5.9)$$

или, переходя к мольным величинам,

$$\frac{x_2^1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m (K-1)} + \frac{x_2^1}{\Gamma_m}. \quad (1.5.10)$$

Уравнение (1.5.10) представляет собой линейную форму уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, в котором постоянная K учитывает обмен компонентов раствора в адсорбционном слое. В обычной форме уравнение имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{(K-1)C}{1 + (K-1)C}, \quad (1.5.11)$$

где C — равновесная концентрация раствора.

Приведенные уравнения (1.5.4)–(1.5.11) справедливы для мономолекулярной адсорбции и не учитывают латеральных взаимодействий при насыщении адсорбционных слоев (латеральными называют взаимодействия между соседними молекулами в адсорбционном слое). При диссо-

циации растворенных веществ в растворе и их адсорбции на заряженной поверхности, несущей двойной ионный слой, необходимо учитывать также электростатические взаимодействия в адсорбционном слое. Эти взаимодействия будут подробно обсуждаться при рассмотрении адсорбции ионизированных веществ на твердой поверхности заряженных адсорбентов.

5.2. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ, НЕСУЩЕЙ ДВОЙНОЙ ИОННЫЙ СЛОЙ

В предыдущем разделе мы рассмотрели основные закономерности процесса адсорбции из растворов неионизированных веществ на незаряженной поверхности.

Исследования адсорбции из растворов на заряженной поверхности ионизированных молекул, например красителей и поверхностно-активных веществ, относятся к той области коллоидной науки, которая в настоящее время очень активно развивается, особенно в той части, которая касается выбора модели для их количественной обработки. Часто адсорбцию в таких системах рассматривают как ионообменный процесс, по крайней мере на начальной стадии, т. е. при малых степенях заполнения адсорбционного слоя:

$$\Theta = \frac{\Gamma_i}{n_s}, \quad (1.5.12)$$

где Γ_i — адсорбция i -го компонента, моль/м²; n_s — число активных мест на единице площади поверхности, моль/м². Однако оказалось, что из-за сильного специфического взаимодействия органических ионов с поверхностью адсорбента и зависимости электростатического взаимодействия от степени их необратимого связывания в двойном слое, а также из-за резкого усиления при этом латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами (отклонения коэффициента активности от единицы) по мере заполнения адсорбционного слоя обычные уравнения ионного

обмена (изотермы Доннана, Никольского, Ленгмюра) неприменимы для относительно крупных, содержащих 10^{-12} атомов углерода, органических ионов. Адсорбцию таких веществ следует рассматривать как особый случай специфической адсорбции.

Более строгое количественное описание специфической адсорбции органических ионов для малых степеней заполнения поверхности адсорбента позволяют получить подходы Штерна — Ленгмюра и Штерна — Грэма.

При выводе изотермы адсорбции (Штерна — Ленгмюра) ионизированных частиц на заряженной поверхности обычно делаются следующие предпосылки.

1. Специфически адсорбируется только один вид ионов (в нашем случае ионы ПАВ или красителя). Поэтому плотность (ρ) заряда, образующегося во внутреннем слое Гельмгольца:

$$\rho_s = z_2 F \Gamma_2, \quad (1.5.13)$$

где индекс 2 относится к иону (ПАВ, красителя или другого органического иона с большим углеводородным радикалом).

Это допущение реализуется лишь в области разбавленных растворов.

2. Собственный размер адсорбированного иона считается таким, что ион занимает лишь активный центр, по величине соизмеримый с молекулой растворителя (воды), которая при этом вытесняется. Если это относить к иону ПАВ, то следует считать, что адсорбция происходит с ориентированием углеводородного радикала нормально к поверхности.

3. Поверхность адсорбента считается однородной, и допускается возможность учета электрических взаимодействий через среднее значение потенциала. Строго говоря, эта предпосылка вносит известное противоречие в подход к рассмотрению механизма данного процесса, так как, с одной стороны, в соответствии с п. 2 адсорбцию следует рассматривать как локализованную на дискретных активных адсорбционных центрах, а с другой — используется понятие усредненного — «размазанного» — потенциала

адсорбционного поля φ . Иначе говоря, используется приближение Брэгга — Вильямса, которое применяется в термодинамике, чтобы сохранить возможность разделения суммы по состояниям в неидеальных системах.

4. При выводе уравнения Штерна не учитываются дипольные взаимодействия, изменения параметров собственной ионной атмосферы адсорбированных ионов ПАВ и латеральные взаимодействия «цепь — цепь». Эта предпосылка в какой-то мере может соблюдаться лишь в области бесконечно разбавленных адсорбционных слоев, т. е. при низких степенях заполнения поверхности ионами ПАВ (или красителей). Уравнение Штерна выводится аналогично приведенному выше выводу уравнения Ленгмюра и имеет вид

$$K_{x_i} = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = \frac{C_i}{55,5} \exp\left[-\frac{\Delta G_a}{RT}\right] = \frac{C_i}{55,5} \exp\left[-\frac{z_i F \varphi_s}{RT} + \frac{\Phi_i}{RT}\right], \quad (1.5.14)$$

где K_{x_i} — постоянная равновесия процесса адсорбции; θ_i — степень заполнения поверхности адсорбента при адсорбции i -го сорта ионов (ПАВ, красителей); C_i — равновесная концентрация (моль/л), $C_i/55,5 = x_i$ — молярная доля растворенного вещества; z_i — заряд данного иона (с учетом знака); Φ_i — специфический адсорбционный потенциал (свободная энергия специфической адсорбции); φ_s — потенциал в адсорбционном поверхностном слое; ΔG_a — свободная энергия адсорбции, зависящая от специфического потенциала Φ_i и потенциала φ_s в плоскости адсорбции.

Уравнение (1.5.14), учитывающее адсорбцию только одного типа ионов, является упрощенным вариантом более сложного уравнения, выведенного Штерном, в котором рассматривается специфическая адсорбция двух типов ионов.

При $\Phi_i = 0$ уравнение (1.5.14) переходит в уравнение Ленгмюра, в котором энергия адсорбции равна $z_i F \varphi_s$; поэтому его можно рассматривать как аналог уравнения Ленгмюра, «исправленного» для специфической адсорбции.

Учет собственного размера молекул (площади, занимаемой адсорбированными молекулами) приводит к уравнению Фольмера:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} \exp\left[\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right] = K x_i. \quad (1.5.15)$$

Уравнение (1.5.15) отличается от уравнения (1.5.14) экспоненциальным членом $\exp[\theta_i/(1-\theta_i)]$, который при низких значениях θ_i не оказывает существенного влияния на ход изотермы, но при высоких θ_i его влияние сказывается в менее интенсивном приближении изотермы к насыщению.

При низких степенях заполнения адсорбционного слоя, $\theta \rightarrow 0$, может быть использовано уравнение, предложенное Грэммом (подход Штерна — Грэма):

$$\Gamma_i = 2r_i C_i \exp[-\Delta G_a/RT], \quad (1.5.16)$$

где r_i — радиус проекции адсорбированного иона.

Уравнение (1.5.16) является аналогом уравнения Генри. При интерпретации экспериментальных данных в области малых степеней заполнения адсорбента с помощью уравнения (1.5.16) допускается проявление латеральных взаимодействий между гидрофобными частями адсорбированных ионов, что позволяет на полуколичественном уровне провести анализ сложных адсорбционных процессов.

Латеральные взаимодействия при формировании адсорбционного слоя учитываются и в уравнении Фрумкина — Фаулера — Гуггенгейма (ФФГ), которое имеет вид

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} \exp(A\theta_i) = K x_i, \quad (1.5.17)$$

где постоянная $A = -E/RT$, учитывающая энергию латерального взаимодействия E , определяется из максимального угла наклона изотермы $d\theta_i/d\ln x_i$ при $\theta = 0,5$.

При выводе уравнения (1.5.17) предполагалось, что постоянная A является независимой от степени заполнения адсорбционного слоя. В действительности это соблюдается

далеко не всегда. При низких степенях заполнения эта постоянная отражает электростатическое отталкивание адсорбированных ионов, а при высоких — притяжение их углеводородных частей. В связи с этим постоянная A при насыщении монослоя может не только изменяться по величине, но и менять знак. Поэтому применение изотермы (ФФГ) может быть полезным лишь для оценки изменения электростатического взаимодействия в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбента в области разбавленных адсорбционных слоев.

5.3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И МЕХАНИЗМ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

5.3.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбЦИЯ

В этом разделе рассмотрим закономерности определения энергии Гиббса адсорбции неионогенных веществ из водных растворов и адсорбции из неводных растворов. Растворы ПАВ с начальной концентрацией выше ККМ содержат мицеллы. В связи с этим механизм адсорбции, молекулярный или мицеллярный, можно выявить по соотношению энергий Гиббса процессов мицеллообразования и адсорбции. Энергия Гиббса процесса адсорбции рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a, \quad (1.5.18)$$

где K_a — постоянная адсорбционного равновесия, учитывающая обменный характер адсорбции из растворов. Эта постоянная определяется по начальному участку изотермы адсорбции при формировании ненасыщенного адсорбционного слоя.

Адсорбционный молекулярный слой, формируемый при адсорбции из растворов, можно рассматривать как двумерную фазу, в которой отношение компонентов определяется различиями в энергии взаимодействия их молекул с активными центрами поверхности адсорбента, а суммарное относительное заполнение поверхности всегда равно

единице, т. е. для двухкомпонентного раствора в расчете на единицу массы адсорбента:

$$\frac{A_{01}n_1^s N_A}{A_{\text{уд}}} + \frac{A_{02}n_2^s N_A}{A_{\text{уд}}} = \Theta_1 + \Theta_2 = 1, \quad (1.5.19)$$

где A_{01}, A_{02} — площадь, занятая молекулой растворителя и растворенного вещества в адсорбционном слое; n_1^s, n_2^s — число молей адсорбированных растворителя и растворенного вещества; $A_{\text{уд}}$ — удельная поверхность адсорбента; N_A — число Авогадро; Θ_1, Θ_2 — доля поверхности, занятая молекулами растворителя и ПАВ соответственно.

Уравнение (1.5.19) справедливо для непористых и крупнопористых адсорбентов при обратимой адсорбции. Выражая концентрации компонентов в адсорбционном слое в мольных долях, получаем для парциальной постоянной равновесия каждого компонента, например для ПАВ:

$$K_a = \frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2^1 \gamma_2^1}, \quad (1.5.20)$$

где γ_2^s, γ_2^1 — коэффициенты активности ПАВ в адсорбционном слое и в растворе.

Учитывая соотношение $n_i^s / A_{\text{уд}} = \Gamma_i$, можем записать уравнение (1.5.19) как

$$(\Gamma_2 A_{02} + \Gamma_1 A_{01}) N_A = 1. \quad (1.5.21)$$

Пренебрегая адсорбцией растворителя, т. е. полагая, что $\Gamma_{m1} = 0$, и учитывая выражение $\Gamma_m = 1/A_0 N_A$, можем написать для начального участка изотермы адсорбции уравнение

$$\Gamma = \Gamma_{m2} - \Gamma \frac{A_1}{A_2}. \quad (1.5.22)$$

Тогда мольные доли адсорбированных веществ можно выразить как

$$x_2^S = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_{m1} - \Gamma_2 (A_{02}/A_{01}) + \Gamma_1} \quad (1.5.23)$$

и

$$x_1^S = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2} = \frac{\Gamma_{m1} - \Gamma_2 (A_{02}/A_{01})}{\Gamma_{m1} - \Gamma_2 (A_{02}/A_{01}) + \Gamma_2}. \quad (1.5.24)$$

Можно считать, что

$$A_{01} = \frac{V_{m1}^{2/3}}{N_A}, \quad (1.5.25)$$

где V_{m1} — мольный объем растворителя.

Мольные доли компонентов в растворе рассчитываются обычным путем.

Коэффициенты активности стремятся к единице при бесконечном разбавлении, поэтому для нахождения постоянной адсорбционного равновесия экспериментальные данные экстраполируют к $\Theta \rightarrow 0$. Такая экстраполяция выполняется в координатах $\ln(x_2^S/x_2^1) - \Theta_2$.

АДСОРБЦИЯ НА ВОЛОКНАХ ИЗ РАСТВОРА

Пример изотермы адсорбции поверхностно-активного вещества — диэтилгексадецилбензолсульфоната натрия на хлопке — из неводного раствора (растворитель — перхлорэтилен) приведен на рисунке 1.46. Эта изотерма может быть отнесена к типу *L-4*. В данном случае формирование как первого, так и последующих слоев происходит при равновесной концентрации, во много раз меньшей, чем ККМ.

На рисунке 1.47 показаны эти же экспериментальные данные для начального участка изотермы, обработанные

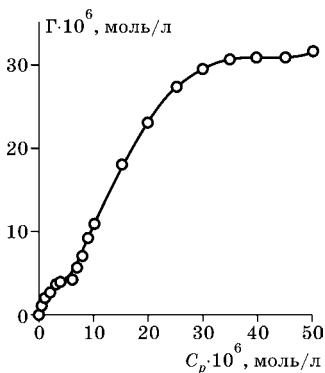


Рис. 1.46
Изотерма адсорбции ПАВ
на хлопке из ПХЭ

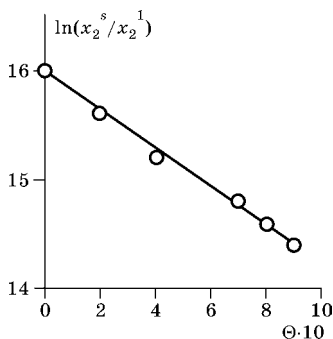


Рис. 1.47
Линейная изотерма
адсорбции для определения
постоянной равновесия

в координатах экстраполяции для нахождения состава адсорбционного слоя. Постоянную равновесия адсорбции можно рассчитать как $K_a = x_2^s / x_2^1$. Для этого строится изотерма в координатах $\ln(x_2^s / x_2^1) - f(\Theta)$.

Предполагается, что растворитель не адсорбируется и тогда найденные значения постоянной адсорбционного равновесия при $\Theta \rightarrow 0$ позволяют рассчитать изменение энергии Гиббса при адсорбции. Для такого случая адсорбции она составляет величину в несколько десятков кДж/моль, в то время как энергия Гиббса мицеллообразования этого ПАВ при той же температуре составляет несколько кДж/моль.

Становится очевидным, что адсорбция таких веществ на твердой поверхности будет подавлять мицеллообразование и протекать по молекулярному механизму. Отметим, что для построения графика в координатах (рис. 1.47) необходимо независимо измерять как равновесную адсорбцию, так и количество адсорбированного вещества. Такую возможность дает метод радиоактивной метки на адсорбируемом веществе.

АДСОРБЦИЯ НА МЕЛКОПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

Часто переход от мономолекулярной адсорбции к полимолекулярной из водных растворов ПАВ на неполярных непористых адсорбентах и на полярных непористых адсорбентах из среды органических растворителей с малой диэлектрической проницаемостью происходит в области равновесных концентраций, близких ККМ.

Агрегированные слои образуются и при адсорбции поверхностно-активных веществ на полярном мелкопористом адсорбенте. Пример такой изотермы адсорбции приведен на рисунке 1.48. Перегиб на изотермах, соответствующий завершению формирования первого монослоя, в таких системах наблюдается при ККМ в равновесных растворах. Это

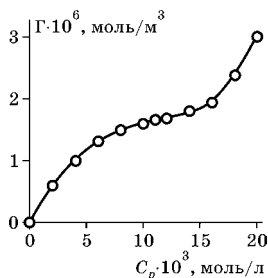


Рис. 1.48
Изотерма адсорбции
ПАВ (циклимида)
на аэросиле из CCl_4

происходит потому, что энергия Гиббса адсорбции и мицеллообразования имеет один порядок, что является основным отличием адсорбции ПАВ на мелкопористых сорбентах, поры которых недоступны для адсорбата, по сравнению с волокнами, адсорбция на которых может сопровождаться диффузией ПАВ внутрь. Вместе с тем можно полагать, что адсорбция на мелкопористых адсорбентах протекает с агрегированием адсорбционного слоя, по-видимому, с образованием надмолекулярных структур с пониженной подвижностью молекул ПАВ.

АДСОРБЦИЯ НА КРУПНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Несколько иной характер адсорбции наблюдается для крупнопористых адсорбентов, когда адсорбируются оба компонента раствора. В таких системах равновесие наступает при концентрациях выше ККМ. Зависимость гиббсовской адсорбции в них проходит через максимум. Пример такой зависимости приведен на рисунке 1.49. Во избежание неправильной интерпретации изотермы адсорбции следует учитывать и адсорбцию растворителя, в связи с чем для обработки экспериментальных данных следует использовать уравнение Эверетта (1.5.8). В таких системах адсорбцию можно рассчитывать как отнесенную к массе адсорбента, так и к его удельной поверхности, найденной независимым методом, например по адсорбции азота.

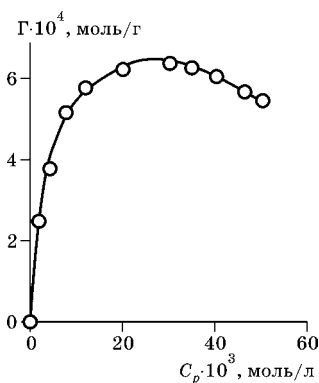


Рис. 1.49
Гиббсовская адсорбция ПАВ
на силикагеле

та, так и к его удельной поверхности, найденной независимым методом, например по адсорбции азота.

Как пример на рисунке 1.50 приведена изотерма адсорбции диэтилдодecilбензолсульфоната на силикагеле в линейной форме уравнения Эверетта. Такая зависимость позволяет определить предел адсорбции и постоянную обмена K . Следует отметить, что построение зависимостей в координатах уравнения Эверетта (1.5.8) требует кропотливой работы по независимому

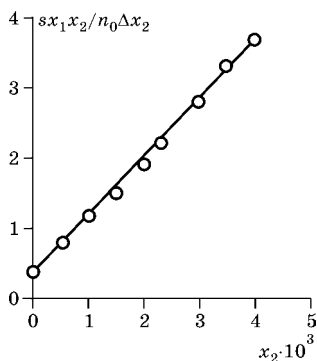


Рис. 1.50
Изотерма адсорбции
в координатах уравнения
Эверетта

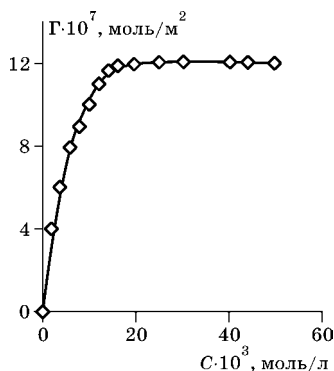


Рис. 1.51
Изотерма адсорбции раство-
ренного вещества после учета
адсорбции растворителя

определению количества адсорбированного вещества непосредственно на поверхности адсорбента и определения состава равновесного раствора. Это позволяет рассчитать состав адсорбционного слоя. Затем по найденным значениям постоянной равновесия адсорбции K_a и предела адсорбции рассчитывается изотерма адсорбции с использованием уравнения Ленгмюра в форме (1.5.11). Пример полученных данных представлен на рисунке 1.51. Полученная изотерма адсорбции носит типичный для ленгмюровских кривых вид с насыщением мономолекулярного слоя при концентрациях, близких ККМ, причем молекулярные площадки свидетельствуют о расположении молекул адсорбата на поверхности адсорбента «плашмя», т. е. при взаимодействии с поверхностью как полярных групп, так и углеродородных радикалов.

Расчет энергии Гиббса адсорбции на крупнопористом адсорбенте проводят следующим образом.

Общий объем адсорбционного слоя можно представить в виде суммы парциальных объемов адсорбированных компонентов:

$$V_a = a_1 \bar{V}_1 + a_2 \bar{V}_2, \quad (1.5.26)$$

где V_a — объем мезопор адсорбента, найденный по низкотемпературной адсорбции азота; a_1 , a_2 — величины удельной

адсорбции растворителя и ПАВ в расчете на единицу массы адсорбента; \bar{V}_1 , \bar{V}_2 — мольные объемы растворителя и ПАВ.

Мольная доля ПАВ в общем количестве адсорбированных компонентов равна

$$x_2 = \frac{a_2}{a_1 + a_2}. \quad (1.5.27)$$

Выразив a_1 из уравнения (1.5.26) и подставив в уравнение (1.5.27), получаем

$$x_2 = \frac{a_2}{((V_a - a_2\bar{V}_2)/\bar{V}_1) + a_2}. \quad (1.5.28)$$

Экстраполяция экспериментальных данных к $\Theta \rightarrow 0$ выполняется в тех же координатах, что и при адсорбции на волокнах. Рассчитанные значения энергии Гиббса адсорбции показывают, что увеличение длины углеводородного радикала ПАВ затрудняет адсорбцию на пористом адсорбенте.

Таким образом, характер адсорбции зависит как от природы ПАВ, так и от вида адсорбента. Характер адсорбции во многом определяет такие процессы, как поверхностное модифицирование волокон — например, антиэлектростатическую обработку, моющее действие ПАВ и т. д.

5.3.2. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При изучении адсорбции из водных растворов, например красителей на поверхности волокон, в качестве характеристики их сродства к адсорбенту часто используют изменение энергии Гиббса в процессе перехода из раствора на поверхность по постоянной адсорбционного равновесия K_a (1.5.18), заменяя активность на концентрацию и определяя количество адсорбированного вещества по разности концентраций исходного и равновесного растворов.

Хотя эта характеристика, рассчитанная по уравнению (1.5.18), используется достаточно широко в технической литературе и в ряде учебников по технологии текстильных производств, применение ее встречается по крайней мере два

затруднения, которые чаще всего делают найденные величины неопределенными.

Во-первых, расчет ΔG_a^0 по уравнению (1.5.18) предполагает, что как раствор, так и адсорбционный слой должны быть бесконечно разбавленными с тем, чтобы избежать введения коэффициентов активности при замене активностей на концентрации, причем в обязательном порядке выраженные через молярные доли x_i в обеих равновесных частях системы, а это означает, что требуется определять состав адсорбционного слоя.

Во-вторых, уравнение (1.5.18) предполагает, что между молекулами адсорбата (красителя, ТВВ) и субстратом (волокном) проявляются лишь силы межмолекулярного взаимодействия вандерваальсова типа (а также молекулярные или даже химические взаимодействия) в отсутствие электрических сил. Но поскольку мы рассматриваем адсорбцию на заряженной поверхности (а все без исключения волокна в водной среде несут на своей поверхности двойной ионный слой), в расчетах сродства необходимо учитывать изменение электрохимического потенциала:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi_x^\alpha, \quad (1.5.29)$$

который определяется как сумма работ переноса моля частиц i -го сорта из вакуума в фазу α и разделяется на химический потенциал μ_i^α и электростатическую работу $z_i F \varphi_x^\alpha$, где z_i — заряд частиц с учетом знака; F — число Фарадея; φ_x^α — потенциал (Гальвани) в точке x , в которую помещают данную частицу.

Становится очевидным, что так как потенциал двойного слоя волокон φ_x зависит от условий существования системы (температуры, рН среды, наличия индифферентных и неиндифферентных электролитов в растворе совместно с красителем или ПАВ), то и найденные значения $\Delta \mu_i$ могут быть строгими только при условии, что они определены в точке нулевого заряда волокон, когда $\varphi_0 = 0$. Даже в изоэлектрической точке, т. е. при $\zeta = 0$ (но $\varphi \neq 0$), найденные значения $\Delta \mu_i$ все равно будут иметь погрешность.

Рассмотрим влияние двойного слоя на адсорбцию заряженных молекул и покажем возможные пути управления

этим процессом, а также способы разделения изменения энергии Гиббса процесса адсорбции ΔG_a^0 на компоненты с вычлениением искомой молекулярной или химической компоненты, что основано на предпосылке аддитивности, т. е.

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_e^0 + \Delta G_R^0 + \Delta G_P^0 + \Delta G_C^0, \quad (1.5.30)$$

где индексы e , R , P , C обозначают электростатическую компоненту, вклад гидрофобных радикалов, вклад полярных частей и вклад химического взаимодействия в изменение энергии Гиббса при адсорбции.

Обозначим $\Delta G_R^0 + \Delta G_P^0 + \Delta G_C^0 = \Delta G_{SP}^0$. Величина ΔG_{SP}^0 включает вклады всех видов взаимодействия, зависящих от «специфической» (неэлектростатической) природы системы.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Предполагается, что изменение энергии Гиббса в результате электрических взаимодействий ионизированных групп адсорбата и адсорбента ΔG_e^0 не включает других взаимодействий, кроме электростатических. Если следовать такой предпосылке, впервые предложенной Штерном, можно выделить три основных случая.

1. Заряд ионов (ПАВ, красителей) противоположен по знаку заряду поверхности (волокон, частиц). Это наиболее часто встречающийся в технологической практике крашения случай. Так как z_i и φ_S имеют противоположные знаки, то $z_i F \varphi_S < 0$ и электрическое взаимодействие способствует адсорбции. При отсутствии других специфически адсорбирующихся ионов это возможно при низких степенях заполнения адсорбционного слоя. При проявлении специфической адсорбции система может достигать состояния, в котором происходит перезарядка поверхности. Такая ситуация наблюдается и для комбинаций «катионоактивное ПАВ — отрицательно заряженная поверхность волокна (частиц полимера)», «анионоактивное ПАВ — положительно заряженная поверхность волокна».

2. Если знак заряда ионов ПАВ (или красителей) z_i одинаковый с зарядом поверхности φ_S (анионное ПАВ, анионные красители — отрицательно заряженная поверхность), т. е. $z_i F \varphi_S > 0$, то электрические взаимодействия

препятствуют адсорбции. В этом случае адсорбция будет происходить лишь в результате проявления специфических адсорбционных взаимодействий. Аналогичная ситуация проявляется при высоких степенях заполнения адсорбционного слоя в случаях, перечисленных в п. 1, когда достаточное число ионов ПАВ или красителей будет адсорбировано в слое Штерна как противоионы, вплоть до $|\rho_{stl}| > |\rho_0|$. Тогда произведение $z_i F \varphi_S$ меняет знак и становится больше нуля. Таким образом, изоэлектрическая точка является той границей, после которой поверхность меняет знак заряда в результате адсорбции.

Можно отметить, что адсорбция ПАВ и положение изоэлектрической точки зависят от природы волокна. Чем больше гидрофобность волокна, тем сильнее снижается потенциал поверхности и тем меньше концентрация ПАВ, при которой происходит перезарядка.

3. В рассматриваемых системах в условиях ТНЗ (точки нулевого заряда) $\varphi_0 = 0$; $z_i F \varphi_S = 0$, тогда $\Delta G_e^0 = 0$ и адсорбция будет определяться только специфическими взаимодействиями.

Эти три случая четко разграничиваются только при малых степенях заполнения адсорбционных слоев, когда можно пренебречь влиянием собственной ионной атмосферы адсорбированных ионов.

Было установлено, что при увеличении длины углеводородного радикала в молекулах отрицательно заряженных ионов ПАВ растет и усиливается отрицательный потенциал поверхности. При длине углеводородного радикала, содержащего менее шести метиленовых групп, молекулы не могут адсорбироваться.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Специфические взаимодействия, как отмечалось выше, включают в себя различные компоненты. Это может быть вандерваальсово взаимодействие углеводородных радикалов адсорбированных частиц с поверхностью адсорбента ΔG_{RS}^0 и между собой, ΔG_{RR}^0 ; взаимодействие полярных групп с поверхностью ΔG_{PS}^0 ; химическое взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью ΔG_{CS}^0 .

Кроме того, при достаточно высоких равновесных концентрациях растворов (выше ККМ) возможно образование агрегатов молекул ПАВ или красителей, в результате чего возникает поливалентная частица, для которой резко (на порядок и более) возрастает величина вклада электростатической компоненты ΔG_e^0 , причем для анионоактивных веществ $\Delta G_e^0 > 0$. Это будет способно привести к изменению

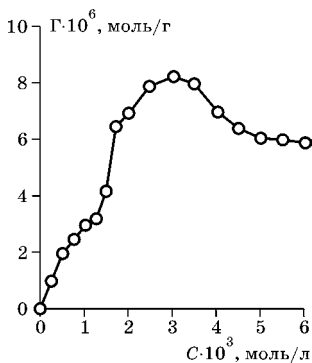


Рис. 1.52
Изотерма адсорбции
додецилсульфата натрия
на хлопке при 30°C

хода изотермы адсорбции, особенно если $|\Delta G_a^0| < |\Delta G_m^0|$, т. е. будет преобладать мицеллообразование в равновесных растворах над адсорбцией ионов ПАВ (красителей). В качестве иллюстрации такой зависимости можно привести изотерму адсорбции на хлопке анионоактивного вещества — додецилсульфата натрия (рис. 1.52). Эту изотерму можно отнести к классу *L-5*.

Равновесие в процессе адсорбции обычно достигается за 35–40 мин. Характер изотермы изменяется после заполнения мономолекулярного слоя (перегиб на изотермах при $C \approx \text{ККМ}$), после чего наряду с формированием полимолекулярных слоев или надмолекулярных образований на поверхности адсорбента, например, полумицелл, будут формироваться мицеллы в растворе. Вблизи ККМ образуются предассоциаты ионов ПАВ, для которых $z_i > 1$.

В результате этого отталкивание агрегатов от поверхности будет расти по мере завершения формирования мицелл, и изотерма адсорбции пройдет через максимум. Такие поливалентные агрегаты $z \approx 10\text{--}10^2$ будут не способны адсорбироваться на волокнах. Естественно, что все факторы, способствующие увеличению поверхностного потенциала, например повышение pH, будут затруднять адсорбцию анионных ПАВ или ионизированных молекул красителей, несущих отрицательный заряд. Если же происходит дезагрегация мицелл в растворах ПАВ и красите-

лей, то это будет способствовать адсорбции. Именно этим, т. е. демицеллизацией, можно объяснить рост адсорбции ПАВ при повышении температуры, хотя на первый взгляд такие результаты парадоксальны.

Естественно, что повышение температуры будет затруднять и собственно процесс адсорбции, если он происходит за счет физических сил взаимодействия. Поэтому различная интенсивность влияния температуры на изменение взаимодействия молекул ПАВ в мицеллах и адсорбционных слоях приведет к экстремальной зависимости равновесной адсорбции от температуры. В качестве одного из возможных объяснений снижения адсорбции анион-активных ПАВ на волокнах можно принять гипотезу об уменьшении доступного для адсорбции пористого пространства в волокнах при образовании крупных мицелл ПАВ, не способных проникать в мелкие поры волокна.

Величина ΔG_{SP}^0 взаимодействия полярных групп ионов ПАВ (и красителя) с адсорбентом — волокном — может включать, например, и взаимодействия, возникающие в результате поляризации π -электронов ароматических колец алкиларильных гидрофобных фрагментов адсорбата с такими же фрагментами поверхности. Естественно, что образование химических поверхностных соединений «адсорбат — адсорбент», например солевых соединений при взаимодействии карбоксильных или сульфатных групп (ПАВ, волокна, красителя) с триалкиламмонийными группировками, усиливает адсорбцию, но лишь до определенной степени, соответствующей состоянию химического равновесия.

Таким образом, для определения сродства «адсорбент — адсорбат» на границе с водным раствором необходимо определять ΔG_{SP}^0 в совокупности всех инкрементов.

Записывая уравнение (1.5.14) Штерна — Ленгмюра в виде

$$\ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = \ln \frac{C_i}{55,5} - \frac{z_i F \varphi_2}{RT} - \frac{\Delta G_{SP}^0}{RT} \quad (1.5.31)$$

и полагая, что потенциал в плоскости адсорбции $\varphi_S = \zeta$, сопоставляя результаты измерения электрокинетического

потенциала и величины адсорбции, можно определить равновесную концентрацию и степень заполнения адсорбционного слоя при $\zeta = 0$, т. е. $\theta^{(0)}$.

При этих условиях

$$\ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = \ln \frac{C_i}{55,5} - \frac{\Delta G_{SP}^0}{RT}, \quad (1.5.31')$$

что позволяет рассчитать $\Delta G_{SP}^0 / RT$, величина которого и характеризует сродство «адсорбент — адсорбат». Естественно, что такой прием наиболее удобен для системы, в которой адсорбция именно ПАВ или красителя приводит к перезарядке поверхности.

В связи с этим необходимо подбирать соответствующие условия эксперимента, в частности, рН и ионную силу раствора, так, чтобы добиваться приведения системы в изоэлектрическое состояние. Однако даже в таких условиях рассчитанные значения $\Delta G_{SP}^0 / RT$ могут быть использованы для получения сравнительной, а не абсолютной информации о сродстве.

Таким образом, на адсорбцию ионогенных ПАВ влияет множество взаимосвязанных факторов, таких как концентрация раствора, его состав, химическая природа самого ПАВ и поверхности (волокна, полимера в латексе, частиц красителей и пигментов), длина углеводородной цепи, наличие в ней заместителей (например, циклов, полярных групп), температуры и рН раствора.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АДОРБЦИОННОМ СЛОЕ

Для характеристики энергии взаимодействия ионов или молекул в адсорбционном слое обычно используется величина изостерической (т. е. при постоянстве адсорбции) теплоты адсорбции, которая рассчитывается по уравнению

$$q = \Gamma \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (1.5.32)$$

где C_1, C_2 — равновесные концентрации, соответствующие постоянной адсорбции Γ при температурах T_1 и T_2 .

Типичная зависимость изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения адсорбционного слоя приве-

дена на рисунке 1.53. Величины q характерны для ван-дерваальсовой адсорбции и составляют 10–20 кДж/моль. До степени заполнения $\theta \approx 0,4$ в адсорбционном слое преобладают взаимодействия полярных групп, выше $\theta \approx 0,4$ — латеральные взаимодействия «адсорбат — адсорбент». Катионоактивное ПАВ адсорбируется с вытеснением неорганических противоионов, причем обмен происходит необратимо и преимущественно в плотной части (слой Штерна) двойного слоя вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженных ионов ПАВ с фиксированными отрицательно заряженными группами поверхности. При насы-

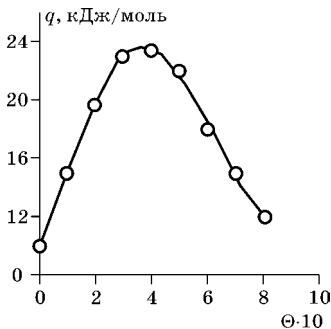


Рис. 1.53
Зависимость изостерической теплоты адсорбции из раствора от степени заполнения адсорбционного слоя

щении мономолекулярного слоя катионных ПАВ, т. е. при взаимодействии всех доступных для адсорбции диссоциированных поверхностных групп с органическим катионом, поверхностный потенциал, характеризуемый экспериментальной величиной ζ -потенциала, будет равен нулю (изоэлектрическое состояние). Причем совсем необязательно, что углеводородные радикалы будут располагаться нормально к поверхности. Они могут взаимодействовать и с гидрофобными участками поверхности волокна. В состоянии ИЭТ проявляется только специфическое взаимодействие «адсорбат — адсорбент». Выше ИЭТ $z_i F \varphi_S > 0$, так как штерновский потенциал меняет знак и электрическое взаимодействие будет препятствовать адсорбции.

По величине адсорбции катионоактивных ПАВ $\Gamma_{\text{ИЭТ}}$ в изоэлектрическом состоянии поверхности можно определить поверхностную плотность заряда адсорбента:

$$\rho_0 = F\Gamma_{\text{ИЭТ}} = e/A_0, \quad (1.5.33)$$

где e — элементарный заряд; A_0 — площадь молекулы ПАВ в насыщенном монослое.

Можно рассчитать поверхностную плотность заряда, зная обменную емкость E и удельную поверхность адсорбента:

$$\rho_0 = -EF/A_{\text{уд}}. \quad (1.5.34)$$

Зависимость плотности заряда в штерновском слое от равновесной концентрации раствора ПАВ можно рассчитать, используя подход Штерна — Грэма по уравнению

$$\rho_{st} = BC_i \exp(-F\varphi_S/RT), \quad (1.5.35)$$

в предположении постоянства плотности поверхностного заряда $\rho_0 = \text{const}$ и линейной зависимости адсорбции от равновесной концентрации в области разбавленных растворов ($C \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л). Здесь B — адсорбционная постоянная, учитывающая латеральные взаимодействия.

Постоянную B определяют из очевидного условия, что в ИЭТ, т. е. при $C = C_{\text{ИЭТ}}$, электрокинетический ζ и штерновский φ_S потенциалы, а также диффузный заряд ρ_d равны нулю.

Из условия электронейтральности

$$\rho_0 + \rho_{st} + \rho_d = 0 \quad (1.5.36)$$

следует, что $B = -\rho_0/C_{\text{ИЭТ}}$.

Поэтому для любой концентрации

$$\rho_{st} = -\rho_0 \frac{C_i}{C_{\text{ИЭТ}}} \exp(-F\varphi_S/RT). \quad (1.5.37)$$

Величину ρ_{st} можно рассчитать также из величины равновесной адсорбции:

$$\rho_{st} = \rho_0 - \rho_{\text{ПАВ}} = F(\Gamma_{\text{ИЭТ}} - \Gamma_i). \quad (1.5.38)$$

При малой концентрации растворов ПАВ диффузную ρ_d и поверхностную ρ_0 плотность зарядов для сферических частиц можно рассчитать по уравнениям:

$$\rho_d = -\varepsilon r \varphi_S (1 + \kappa r); \quad (1.5.39)$$

$$\rho_0 = \varepsilon r \varphi_S^0 (1 + \kappa_0 r), \quad (1.5.40)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; r — радиус частиц; φ_S^0 , φ_S , κ_0 , κ — штерновский потенциал и параметр Дебая до и после адсорбции ПАВ.

Вводя в выражения для ρ_0 , ρ_{st} , ρ_d условие электронейтральности, можно получить для сферических частиц уравнение для расчета штерновского потенциала в зависимости от концентрации ПАВ:

$$1 - \frac{C_i}{C_{\text{ИЭТ}}} \exp(-F\varphi_S / RT) = \frac{\varphi_S}{\varphi_S^0} \frac{1 + \kappa r}{1 + \kappa_0 r}. \quad (1.5.41)$$

При низких концентрациях фоновых электролитов в растворах можно принять $\varphi_S^0 = \zeta_0$. Значения $C_{\text{ИЭТ}}$ находят по зависимости $\zeta = f(C)$ при $\zeta = 0$. Для расчета ζ_0 необходимо измерять адсорбцию ПАВ в изоэлектрической точке. Уравнения (1.5.38), (1.5.39), (1.5.41) дают возможность оценить влияние заряда поверхности на адсорбцию заряженных молекул ПАВ. Они же могут быть использованы для расчета толщины неподвижной (штерновской) части двойного слоя, которую следует знать при проведении некоторых термодинамических расчетов и при оценке стабилизирующего (очищающего) действия ПАВ. Например, одним из возможных способов расчета сродства адсорбированных молекул (красителя или ПАВ) к адсорбенту может быть определение коэффициента распределения адсорбата между раствором и адсорбционным слоем (слоем Штерна):

$$K_a = \frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^1 \gamma_i^1} = K_p K_\gamma, \quad (1.5.42)$$

где x_i^s , x_i^1 — молярные доли i -го компонента системы, например ПАВ, в адсорбционном слое и в равновесном растворе; γ_i^s , γ_i^1 — соответствующие коэффициенты активности; $K_\gamma = \gamma_i^s / \gamma_i^1$ — стремится к единице в области разбавленных растворов и адсорбционного слоя, далекого от насыщения, т. е. при $\theta \rightarrow 0$; K_p — коэффициент распределения, для расчета которого необходимо знать концентрации адсорбата как в растворе, так и в адсорбционном слое.

Для этого требуется определять объем адсорбированного раствора. Этот объем (отнесенный к единице массы

адсорбента) рассчитывается как произведение поверхности на толщину неподвижной части адсорбционного слоя, т. е.

$$V_a = hA_{\text{уд}}. \quad (1.5.43)$$

При физической адсорбции, т. е. в изоэлектрическом состоянии поверхности, при концентрациях, соответствующих бесконечно разбавленному раствору и адсорбционному слою:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a \approx -RT \ln K_p. \quad (1.5.44)$$

Для определения толщины адсорбционного слоя можно воспользоваться уравнением теории строения двойного ионного слоя Гуи — Чепмена, предполагая, что адсорбционный слой неподвижен и разрыв двойного слоя проходит по его границе:

$$th \left[\frac{z_i F \varphi_x}{4RT} \right] = th \left[\frac{z_i F \varphi_S}{4RT} \right] \exp(-\kappa(h - \Delta)), \quad (1.5.45)$$

где

$$th \left[\frac{z_i F \varphi_S}{4RT} \right] = \frac{e^{z_i F \varphi_S / 2RT} - 1}{e^{z_i F \varphi_S / 2RT} + 1},$$

где Δ — толщина слоя Штерна ($\Delta = 0,3 \div 0,5$ нм); h — толщина неподвижного слоя жидкости; φ_S — потенциал слоя Штерна, рассчитанный по адсорбции.

При малых величинах φ_S и ζ (менее 50 мВ) уравнение (1.5.45) переходит в

$$\zeta = \varphi_S \exp(-\kappa(h - \Delta)), \quad (1.5.46)$$

откуда

$$h = -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\zeta}{\varphi_S} + \Delta \approx -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\zeta}{\zeta_0} + \Delta. \quad (1.5.47)$$

Расчеты, основанные на измерении адсорбции катионоактивных ПАВ и электрокинетического потенциала, показывают, что толщина граничного слоя h составляет 10–20 нм и уменьшается в результате вытеснения воды по мере заполнения поверхности молекулами ПАВ, достигая минимального значения при насыщении адсорбционного слоя.

Учет взаимодействий между адсорбированными молекулами (ионами) с атомами поверхности и между собой

проведен в уравнении Хилла, которое отличается от уравнения Фольмера (1.5.15) дополнительным членом $\exp K_2\theta$ и имеет вид

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right] = K_1 x_2 \exp K_2\theta \quad (1.5.48)$$

или в линейной форме:

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln x_2 = \ln K_1 + K_2\theta. \quad (1.5.49)$$

Постоянная K_1 отражает постоянную адсорбционного равновесия K_a , так как

$$K_1 = \frac{K_a A_{02}}{A_{01}} \cdot 55,5, \quad (1.5.50)$$

где A_{01} , A_{02} — площади вандерваальсовых проекций молекул воды и ПАВ в адсорбционном слое; K_2 учитывает межмолекулярное (латеральное) взаимодействие в адсорбционном слое, которое проявляется в отклонении коэффициента активности адсорбированных молекул ПАВ от единицы.

Построение изотерм адсорбции в линейной форме уравнения Хилла (1.5.49) позволяет определить постоянные K_1 и K_2 , рассчитать энергию Гиббса адсорбции и охарактеризовать межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое. Следует отметить, что уравнение Хилла (1.5.48) достаточно строго описывает изотерму адсорбции до степени заполнения адсорбционного слоя $\theta \approx 0,75$.

Экстраполяцию к бесконечному разбавлению адсорбционного слоя для нахождения постоянной адсорбционного равновесия можно проводить и в координатах $\ln(x_2^s / x_2^l) - \theta$, как это было описано выше.

5.3.3.

ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

Если твердый адсорбент, несущий на своей поверхности двойной ионный слой, поместить в раствор электролита, то противоионы этого адсорбента будут обмениваться на ионы того же знака из раствора. Такой процесс называют

ионообменной адсорбцией, а твердые адсорбенты, способные к ионному обмену, — ионообменниками или ионитами.

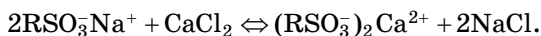
Ионный обмен — обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Диссоциация ионогенной группы ионита дает ионную пару, фиксированный ион которой ковалентно связан с каркасом (матрицей) ионита, а противоион подвижен и может обмениваться на ионы одноименного заряда, поступающие из «внешнего» раствора. Благодаря эквивалентности обмена ионами обе фазы сохраняют электронейтральность в течение всего процесса.

Обычно считается, что в этом процессе проявляются только силы электростатического притяжения. Специфическое взаимодействие не учитывается.

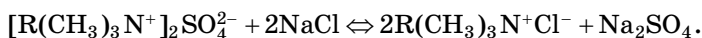
По способности к обмену соответствующих ионов иониты можно разделить на катиониты, аниониты и амфолиты. Катиониты поглощают из раствора катионы, например, щелочных и щелочноземельных металлов или органические катионы, а выделяют ионы H^+ . Аниониты поглощают разнообразные анионы, выделяя при этом ионы OH^- . Амфотерные ионообменники или амфолиты обменивают катионы или анионы в зависимости от pH среды. В кислой среде они обменивают катионы, а в щелочной — анионы.

Ионный обмен зависит от pH среды, природы обменивающихся ионов и концентрации их во «внешнем» растворе, количества ионных групп в поверхностном слое ионитов, от величины удельной активной поверхности ионита и, наконец, от пористости ионитов. Пористость ионитов может характеризоваться отношением объема пор к общему объему ионообменника.

Катиониты представляют собой полимерные кислоты, способные к обмену катионов, например, по реакции



Аниониты можно рассматривать как полимерные основания, способные к обмену анионов:



Первое необходимое условие для осуществления ионного обмена — диссоциация ионогенных групп ионита. Ионогенные группы сильнокислотных катионитов и слабоосновных анионитов всегда диссоциированы и способны вступать в ионный обмен при любых значениях рН. Слабокислотные катиониты «работают» лишь и нейтральной и щелочной средах, слабоосновные аниониты в нейтральной и кислых. В этих условиях их обменная емкость также приближается к «полной обменной емкости», определяемой числом ионогенных групп, содержащихся в 1 г сухого ионита. Кроме диссоциации ионогенных групп, необходимым условием ионного обмена является достаточная проницаемость фазы ионита. Обменивающиеся ионы транспортируются «свободной» водой, не входящей в гидратную оболочку фиксированных ионов.

Количество такой воды в ионите падает с ростом степени сшивки каркаса, с уменьшением числа и степени диссоциации ионогенных групп, с ростом концентрации внешнего раствора.

По происхождению ионообменные адсорбенты можно разделить на природные и искусственные. Типичные представители природных ионообменных адсорбентов — это почвы. Еще в древние времена было известно о способности почвы опреснять морскую воду, а также засоление почвы при фильтровании воды из каналов.

Процесс удобрения почвы минеральными удобрениями также связан с ионным обменом. Типичными примерами неорганических природных ионообменников являются цеолиты — кристаллические силикаты. В результате специальной обработки такие вещества приобретают пористую структуру, на поверхности пор в которых располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, способных выступать в качестве ионообменных. Недостатком природных ионообменников является их малая механическая прочность, препятствующая широкому применению. Поэтому они находят применение в тех случаях, где не требуется высокой механической прочности. Например, в качестве умягчителей воды в бытовых синтетических моющих средствах.

В качестве примера органических ионообменных природных сорбентов можно указать гуминовые кислоты в почве, способные обменивать в зависимости от рН среды как анионы, так и катионы. Гуминовые кислоты — это высокомолекулярные соединения амфолитной природы.

Искусственные ионообменные адсорбенты также могут быть как неорганическими, так и органическими. По способу получения искусственные ионообменники могут быть синтетическими или могут получаться путем модификации натуральных пористых сорбентов в результате прививки поверхностных групп, способных к ионному обмену.

Искусственные ионообменники могут быть получены в виде пленок, волокон или гранул.

Ионообменные смолы, как правило, ионообменные полимеры — синтетические органические иониты, представляющие собой нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты, способные обменивать подвижные ионы при контакте с растворами электролитов.

В зависимости от типа ионогенной группы ионообменные смолы разделяют на катионообменные и анионообменные. Катионообменные смолы, или полимерные катиониты, содержат кислотные группы: сульфогруппы, фосфиновокислые, карбоксильные, мышьяковокислые, селеновокислые и др. Анионообменные смолы, или полимерные аниониты (высокомолекулярные нерастворимые полиоснования), включают группы основного характера, четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые, четвертичные фосфониевые основания, третичные, вторичные и первичные амины. Известны также амфотерные ионообменные смолы (амфолиты), содержащие одновременно кислотные и основные группы. К специфичным ионообменным смолам относят комплексообразующие ионообменные смолы, обладающие ярко выраженными селективными свойствами, и окислительно-восстановительные ионообменные смолы, включающие в свой состав системы типа Cu^{+2}/Cu , $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ и другие, способные к обратимому окислению или восстановлению.

Получают ионообменные смолы методами поликонденсации и полимеризации. В процессе их синтеза формируют пористую или сетчатую структуру. Ионообменные смолы выпускают, как правило, в виде гранул.

Ионообменные смолы с одготипными ионогенными группами называют монофункциональными, с разнотипными — полифункциональными. Среди последних, имеющих практическое применение, следует отметить катиониты с сульфо- и оксифенильными группами, сульфо- и карбоксильными группами, карбоксильными и оксифенильными группами. Известны также иониты, содержащие наряду с остатками фосфорной и мышьяковой кислот оксифенильные и др. группы. Полифункциональные анионообменные смолы содержат аминогруппы с различной степенью замещения. По постоянной диссоциации ионогенных групп катиониты делят на сильно-, средне- и слабокислотные; аниониты — на сильно-, средне- и слабоосновные.

Первые в истории ионообменные смолы были получены поликонденсацией фенола с формальдегидом и ароматических аминов с формальдегидом (1935–1936). Этот путь синтеза стал промышленным способом получения ионообменных смол и сохранил свое значение наряду с более новыми и перспективными. Фенол может быть заменен резорцином, пирогаллолом, нафтолом. Слабокислотные катиониты с карбоксильными группами получают на основе салициловой, 1,3,5-резорциловой и феноксиуксусной кислот.

Поликонденсацией соответствующих производных фосфорной и мышьяковой кислот с альдегидами получены катиониты, содержащие фосфоно- и арсоногруппы. Поликонденсацией меланина, мочевины или гуанидина с формальдегидом синтезируют слабоосновные аниониты.

По структурному признаку ионообменные смолы делят на гелеобразные и макропористые. Структура гелеобразных смол представляет собой трехмерную макромолекулярную сетку. Макропористые ионообменные смолы — системы, твердая фаза ионита в которых пронизана порами, достигающими несколько десятков нанометров в поперечнике.

Химическая стойкость и механическая прочность наряду с ионообменной способностью являются важными эксплуатационными характеристиками ионообменных смол. Химическая стойкость ионообменных смол определяется не только химическим строением макромолекулярного каркаса, но и прочностью связи с ним ионогенных групп. Одинарная связь С–С является весьма прочной; если же между атомами углерода существует двойная связь, то взаимодействие различных реагентов может привести к ее разрушению. Связи С–О и С–N относительно легко подвергаются гидролитическому расщеплению, вследствие чего химическая стойкость анионитов в большинстве случаев ниже, чем катионитов. Связи С–S и С–P обладают достаточной химической стойкостью. Виниловые мономеры дают более устойчивые полимеры, чем аллиловые.

Поликонденсационные ионообменные смолы обладают малой механической прочностью, легко подвергаются окислительной деструкции и другим внешним воздействиям. Зерна таких ионитов чаще всего имеют неправильную форму и поэтому подвержены значительному истиранию в фильтрационных колоннах.

Полимеризационные ионообменные смолы обычно обладают более высокой химической стойкостью, чем поликонденсационные. Их механическая прочность зависит от химической природы макромолекулярного каркаса и от количества межмолекулярных мостиков. Частицы ионообменных смол этого типа имеют сферическую форму, получаемую при эмульсионной или суспензионной полимеризации, что придает им большую устойчивость.

Важнейшая и наиболее обширная область применения ионообменных смол — водоподготовка. Пропуская воду через систему ионитовых фильтров (катионитовых и анионитовых), осуществляют практически полную ее деминерализацию. При использовании деминерализатора с так называемым смешанным слоем (т. е. состоящим из смеси сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита) можно получить воду с высокой степенью чистоты.

Умягчение воды путем замены ионов кальция и магния на натрий — наиболее распространенный случай

промышленного использования ионообменных смол. Широко используют ионообменные смолы в гидрометаллургии и других отраслях промышленности для извлечения металлов из разбавленных растворов, разделения отдельных компонентов смеси, очистки сточных вод и др.

Очистка сахарных сиропов, антибиотиков, витаминов с помощью ионообменных смол имеет большое значение в пищевой и фармацевтической промышленности. В химической технологии ионообменные смолы используют для очистки глицерина, формальдегида, а также применяют их как катализаторы или носители. Ионообменная хроматография, обработка плазмы крови, опреснение сильно минерализованной воды — это лишь отдельные примеры практического применения ионообменных смол в науке, медицине и быту. Во всем мире известны сотни марок ионообменных смол общего и специального назначения, выпускаемых под различными торговыми названиями.

Ионообменные волокна получают обычно методом формирования волокон из ионообменных смол или путем модификации готовых волокон. Катионообменные волокна получают прививкой к готовому волокну полиглицидилметакрилата с последующей обработкой привитого сополимера сульфитом натрия и др. Карбоксилсодержащие ионообменные волокна получают модификацией поливинилспиртовых или целлюлозных волокон хлорангидридами или ангидридами двухосновных кислот (малеиновой, янтарной, фталевой), а также прививкой к волокнам из карбоцепных полимеров (полиэтилена, полипропилена) карбоксилсодержащих виниловых мономеров (в основном акриловой и метакриловой кислот). Ионообменные волокна с фосфорнокислыми группами получают обработкой волокон из полимеров, содержащих ОН-группы, фосфорной кислотой, хлорокисью фосфора с пиридином и мочевиной.

Анионообменные волокна получают алкилированием волокон соединениями, содержащими аминогруппы, а также прививкой на волокна винилпиридина и его С- или N-замещенных, этиленамина и др. Сильноосновные ионообменные волокна получают обработкой волокон галоген-

алкидами или алюмосульфатами, переводя волокнообразующие полимеры в соли четвертичных аммониевых оснований.

Находят применение также амфотерные ионообменные волокна, содержащие ионогенные группы кислотного и основного характера, и волокна — поликомплексоны. Для получения последних к волокну прививают комплексобразующие группы, например группировки аминодиксусной, антралиновой, гидроксамовой и некоторых других кислот.

Использование ионообменных волокон вместо гранулированных ионообменных смол создает во многих случаях существенные преимущества. Благодаря высокоразвитой активной поверхности ионообменных волокон скорость ионного обмена (как сорбции, так и десорбции) на них значительно выше (в 20–30 раз). Повышенная гидрофильность волокон, полученных на основе гидрофильных полимеров (целлюлоза или поливиниловый спирт), обуславливает большую степень набухания ионообменных волокон и, следовательно, высокие скорости диффузионных процессов. Использование ионообменных волокон в виде тканей дает возможность рационализировать аппаратное оформление процесса ионного обмена (применение бесконечной ленты, фильтр-прессов с зарядкой ионообменной ткани). Ионообменные ткани могут применяться также в качестве ионообменных мембран. Возможно использование ионообменных волокон для хроматографического разделения белков, для очистки некоторых гормонов и др. Особое значение имеет использование ионообменных волокон для очистки сточных вод от ртути, фенола, никеля и др., для улавливания ценных металлов и йода из разбавленных водных растворов, для разделения смесей ионов металлов. Так, ионообменные волокна из полимеров, содержащих фосфорнокислые группы, могут быть использованы для разделения смеси катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , для улавливания ионов UO_2^{2+} , U^{4+} , Th^{4+} и др., разделения двухкомпонентных смесей катионов Bi^{3+} и Pb^{4+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} и др. Ионообменные волокна могут использоваться как исходные продукты для синтеза других типов волокон со

специальными свойствами, например антимицробных волокон.

Ионитовые мембраны представляют собой пленки или пластины из ионитов (главным образом из ионообменных смол) или композиций, включающих их. Они проявляют в растворах электролитов высокую электропроводность и ионную селективность (избирательность к переносу катионов или анионов — соответственно катионитовые или анионитовые мембраны). Их делят на гомо- и биполярные (в структуре последних содержатся ионогенные группы противоположной полярности). Они могут состоять только из ионообменного компонента (гомогенные мембраны) или содержать также полимерное связующее (гетерогенные мембраны). Мембраны, в которых между связующим и ионообменным компонентом имеются химические связи, называют интерполимерными. Наибольшее практическое применение находят гетерогенные ионитовые мембраны. Их получают смешением в смесителях или на вальцах тонкоизмельченных ионитов со связующим (например, синтетическими каучуками, полиэтиленом, поливинилхлоридом, полистиролом) с последующим формованием пленки на вальцах или каландрах; пленку обычно армируют с двух сторон полиамидными, полиэфирными, фторолоновыми техническими тканями на прессах. Ионитовые мембраны получают также полимеризацией или поликонденсацией мономеров, как и ионообменные смолы, но процесс проводят в тонком слое (между двумя пластинами). Ионитовые мембраны применяют как перегородки (диафрагмы) в электролизаторах.

5.3.4.

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА

Ионный обмен — обратимый процесс, приводящий, как правило, к установлению термодинамического равновесия. Это обстоятельство позволяет легко регенерировать иониты после их использования. Катиониты регенерируют 0,2–0,5 н. раствором кислоты, аниониты — раствором щелочи, слабоосновные аниониты — раствором соды. При средней степени сшитости ионитов положение ионообмен-

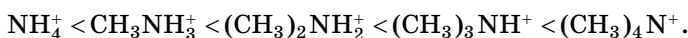
ного равновесия определяется в значительной степени природой обменивающихся ионов.

Положение равновесия обмена, например противоионов типа (1) на ионы типа (2), определяется термодинамической постоянной K :

$$K = \left(\frac{a_{1i}^{1/z_1}}{a_{2i}^{1/z_2}} \right) \left(\frac{a_{1s}^{1/z_1}}{a_{2s}^{1/z_2}} \right), \quad (1.5.51)$$

где a_i, a_s — активности обменивающихся ионов в ионообменнике и в растворе; z_1 и z_2 — заряды ионов.

Из этого уравнения следует, что склонность ионита к ионному обмену повышается с ростом валентности и растет при переходе от одновалентных ионов к двух- и трехвалентным ионам. При равных зарядах обменивающихся ионов сродство ионитов к катионам возрастает в соответствии с известными рядами Гофмейстера, например, в рядах $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Pb}^+ < \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, к органическим катионам (или анионам) — с растущим числом и размерами органических радикалов в ионе, например, в ряду



В приведенных рядах неорганических катионов падает их склонность к гидратации, а в случае органических ионов растет интенсивность дисперсионных взаимодействий с матрицей. Тепловой эффект ионного обмена, не осложненного побочными взаимодействиями, не превышает 4–8 кДж/моль. Поэтому постоянная ионообменного равновесия мало зависит от температуры.

В связи с тем, что активность ионов в ионообменнике ни определить, ни рассчитать по косвенным определениям невозможно, часто при выражении постоянной равновесия ионного обмена активности ионов в ионообменнике заменяют их массой, тогда уравнение приводят к виду

$$\left(\frac{m_{1i}^{1/z_1}}{m_{2i}^{1/z_2}} \right) = K' \left(\frac{a_{1s}^{1/z_1}}{a_{2s}^{1/z_2}} \right). \quad (1.5.52)$$

В этой форме уравнение известно как уравнение Никольского.

Если обмениваются ионы одного знака заряда, т. е. при $z_1 = z_2$, то

$$m_1/m_2 = K'(a_1/a_2). \quad (1.5.53)$$

Для разбавленных растворов электролитов, обменивающихся ионами с ионообменником, можно активность заменить на концентрацию, тогда

$$m_1/m_2 = K'(c_1/c_2). \quad (1.5.54)$$

Уравнение (1.5.54) позволяет рассчитать постоянную равновесия ионообменной адсорбции, имеющую большое практическое применение, по результатам определения концентрации ионов в растворе до и после ионного обмена, но следует помнить, что найденная таким образом постоянная не будет строгой термодинамической характеристикой процесса.

Скорость установления равновесия обычно ограничивается диффузией обменивающихся ионов через границу раздела фаз «ионит — раствор» или чаще внутри гранул, волокон или мембран ионита.

5.3.5. ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение смесей веществ необходимо всем. На нашей планете все, что находится вокруг нас (т. е. вся органическая и неорганическая природа), так основательно перемешана, что техника явно или неявно только и делает, что выделяет из этой смеси нужные для человека вещества. Правда, потом их снова смешивают, но уже в необходимых пропорциях.

Русский ученый Цвет в 1903 г., разделяя хлорофилл на колонке с адсорбентом и цветными зонами (рис. 1.54), выделил основные составляющие сложной смеси и положил начало новому методу физико-химического анализа и препаративного разделения смесей, названному *хроматографией*. Этот метод нашел широчайшее применение среди других процессов разделения веществ, но теперь уже

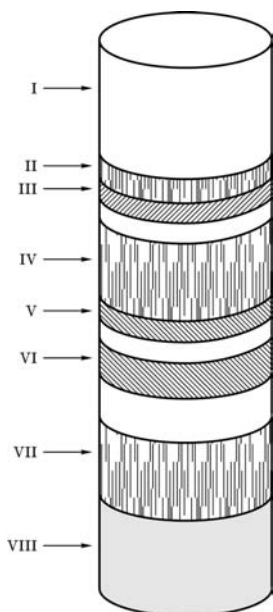


Рис. 1.54
Хроматограмма хлорофилла (опыт
М. С. Цвета):

Слои: I — бесцветный; II — ксантофилл β (желтый); III — хлорофиллин β (желто-зеленый); IV — хлорофиллин (зелено-синий); V — ксантофилл (желтый); VI — ксантофилл a' (желтый); VII — ксантофилл a (желтый); VIII — хлорофиллин (серо-стальной).

не гамма цветов определяет ход разделения в колонке: радиометрия, спектрофотометрия, масс-спектрометрия и весь арсенал физических и физико-химических методов контролируют хроматографию. Да и сама колонка из маленькой стеклянной трубочки выросла в многометровые стальные колонны. Хроматография (цветописание) основана на динамическом процессе адсорбции-десорбции компонентов смеси с различной адсорбционной способностью.

Хроматография прославилась прежде всего как аналитический метод. По тонкости, гибкости и универсальности с ней вряд ли может конкурировать другой физико-химический метод. Если разделяемая смесь может быть обращена в пар, применяют газовую хроматографию. В этом случае через поглотительную колонку проходит уже не раствор, а смесь паров или газов, и на ее выходе при помощи чувствительных анализаторов могут быть обнаружены отдельные компоненты смеси.

При разделении, к примеру, многокомпонентной смеси все ее составляющие могут быть получены отдельно, в чистейшем виде. Газоанализаторы такого типа, применяемые в промышленности, нередко представляют собой автоматические системы, управляющие технологическим процессом переработки газовой смеси.

Жидкостная хроматография — могучее средство разделения химических элементов. Можно считать, что она

поставила своеобразный рекорд: при ее помощи был открыт и опознан новый элемент периодической системы — менделевий. Здесь хроматография шла впереди всех известных методов.

Особо надо отметить, что открыто было всего 17 атомов нового элемента.

Хроматографическое разделение производится в динамических условиях — при течении смеси веществ через слой поглотителя. Часто и колонка, и трубочка здесь вовсе не обязательны, наверное каждый их нас замечал, как расплываются чернильные кляксы на бумаге или пролитый за обедом соус по костюму. Можно провести простейший опыт хроматографического разделения смеси красных и синих чернил на фильтровальной бумаге. Следует нанести на бумагу крошечную каплю смеси, капнуть в середину водой и по бумаге расплзутся два круга, окрашенные по-разному. Смесь разделилась. Всего по одной капле мочи с помощью хроматографии можно определить пятидневную беременность (появление прегнандиола).

А что дает хроматография промышленности?

Жидкостная хроматография применяется в промышленности редкоземельных элементов, при добыче урановых солей — вообще гидрометаллургии. Применяется она и для выделения ценных веществ из сточных вод, для удаления солей жесткости из свежей воды на текстильных предприятиях и электростанциях с помощью ионообменных смол или волокон и тканей. Такой способ хроматографии называют ионообменным.

Во всех этих случаях в качестве сорбентов применяют так называемые ионообменные смолы — полимеры, которые в результате особой обработки обрели способность поглощать либо катионы, либо анионы.

Газовая препаративная хроматография позволяет уже сейчас получать вполне ощутимые количества газообразных и жидких компонентов из сложной газовой смеси. Это путь получения сверхчистых веществ, которые раньше ценились на вес золота. Теперь, в эпоху развития газовой препаративной хроматографии, производство сверхчистых веществ не является проблемой.

В настоящее время внимание сосредоточено на поглотителях с избирательной способностью: адсорбирующих соли урана и пропускающих через себя хлористый натрий, хлористый магний и другие соли. Возможно ли это? Да, сейчас уже известны сорбенты, селективно (избирательно) поглощающие соли тяжелых металлов, например железа, кобальта или меди.

Ну и, конечно, следует указать, что адсорбция из растворов на твердых адсорбентах — один из основных методов защиты окружающей среды от выбросов в сточные воды на предприятиях и в быту.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Волков, В. А.* Методические указания по коллоидной химии в производстве химических волокон, нетканых и текстильных материалов. — М. : МГТА, 1989.
2. *Агеев, А. А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон / А. А. Агеев, В. А. Волков. — М. : Совьяж Бево, 2003. — 464 с.

• ЧАСТЬ II •

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

1.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Фазовое равновесие определяется равенством всех термодинамических параметров (температуры T , давления P и химического потенциала μ_i) в обеих фазах (обозначения которых α и β соответственно), т. е.

$$T^\alpha = T^\beta; \quad P^\alpha = P^\beta; \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (2.1.1)$$

На рисунке 2.1 показана линия фазового равновесия I — бинодаль, геометрическое место равновесных состояний системы. Устойчивость фазы определяется условием $(\partial P / \partial V)_T < 0$, поэтому изотермы на диаграмме «давление — объем» ($P-V$) должны в области устойчивости идти сверху вниз, показывая падение давления при увеличении объема.

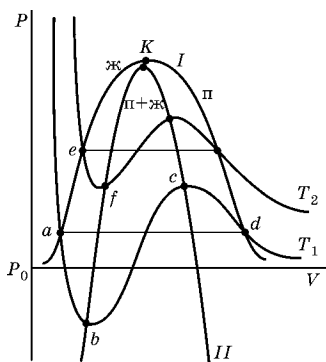


Рис. 2.1
Изотермы фазового равновесия «жидкость — пар»:
п — пар, ж — жидкость.

При значениях P и V , соответствующих равновесию фаз, изотерма T_1 пересекает бинодаль I (точка a), и если бы не существовало явлений переохлаждения, перегрева и пересыщения, дальнейший ход изотермы выражался бы прямой линией, параллельной оси ординат, отвечающей условию равновесия $(\partial P / \partial V)_T = 0$. На практике в результате

явлений перегрева, переохлаждения или пересыщения изотерма, например $abcd$, продолжается и внутри области, ограниченной бинодалью, с отрицательным наклоном, т. е. при $(\partial P/\partial V)_T < 0$. Но в конце концов изотерма достигает минимума (точка b), после которого $(\partial P/\partial V)_T > 0$ и система становится неустойчивой. Если бы этого не произошло, то термодинамическое равновесие и сосуществование фаз, не было бы возможным.

Область неустойчивого состояния заканчивается максимумом на изотерме I (точка c), после чего вновь $(\partial P/\partial V)_T < 0$, что соответствует устойчивому состоянию, и в точке d изотерма пересекает бинодаль. Аналогичный ход будет у любой другой изотермы. Положение обоих экстремумов на изотермах определяется уравнением $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Кривую II на рисунке 2.1 называют спинодалью. Она представляет собой геометрическое место максимумов (справа) и минимумов (слева) изотерм и является границей, разделяющей области устойчивых и неустойчивых состояний (внутри спинодали). Область между бинодалью и спинодалью соответствует устойчивому состоянию только в отсутствие другой фазы и называется областью метастабильных состояний. При повышении температуры область метастабильных состояний все более и более уменьшается. Оба максимума на бинодали сливаются в одну точку — точку перегиба, определяемую уравнением $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Координаты обеих фаз становятся равными, а сами фазы тождественными. Эта точка называется критической точкой K и определяется уравнениями:

$$S_{II} = S_{ж}; \quad V_{II} = V_{ж}; \quad (2.1.2)$$

$$(\partial P/\partial V)_T = 0; \quad (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0;$$

$$(\partial T/\partial S)_P = 0; \quad (\partial^2 T/\partial S^2)_P = 0, \quad (2.1.3)$$

где V — молярный объем; S — энтропия.

Критическая точка является инвариантной и зависит только от свойств вещества.

1.2. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРА

Возникновение новой фазы из маточной происходит с образованием капель или частиц, в которых количество молекул, находящихся на поверхности раздела фаз соизмеримо с их количеством в объеме частиц (капель). В связи с этим уже нельзя пренебрегать свойствами молекул на поверхности раздела. Именно этими свойствами и определяется степень метастабильности системы, т. е. высота максимума на изотерме диаграммы $P-V$, например $abcd$ (рис. 2.1). Степень пересыщения, при которой возникают частицы новой фазы, определяется отклонением давления P от равновесного давления фазового перехода P_0 , поскольку при фазовом равновесии, т. е. при $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}$, где ж и п соответственно обозначают жидкость и пар, при возрастании давления от P_0 до P в паре химический потенциал $\mu_{\text{п}}$ равен

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + \int_{P_0}^P V_{\text{п}}(P) dP. \quad (2.1.4)$$

Полагая, что пар может подчиняться уравнению Клайперона — Менделеева $PV = RT$, можем записать

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + \int_{P_0}^P RT dP, \quad (2.1.5)$$

откуда

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (2.1.6)$$

Химический потенциал жидкости равен

$$\mu_{\text{ж}}(P) = \mu_{\text{ж}}(P_0) + \int_{P_0}^P V_{\text{ж}}(P) dP. \quad (2.1.7)$$

Считая, что жидкость не сжимается в интервале давлений от P_0 до P , т. е. $V_{\text{ж}} = \text{const}$, получаем

$$\mu_{\text{ж}}(P) = \mu_{\text{ж}}(P_0) + V_{\text{ж}}(P - P_0). \quad (2.1.8)$$

Степень пересыщения определяется разностью химических потенциалов пара и жидкости:

$$-\Delta\mu = \mu_{\text{п}}(P) - \mu_{\text{ж}}(P) = RT\ln(P/P_0) - V_{\text{ж}}(P - P_0). \quad (2.1.9)$$

Молярный объем паровой фазы существенно больше молярного объема жидкости, т. е. $V_{\text{п}} > V_{\text{ж}}$, поэтому

$$-\Delta\mu \cong RT\ln(P/P_0) = RT\ln\gamma. \quad (2.1.10)$$

Отношение $P/P_0 = \gamma$ и есть пересыщение пара. Здесь P — давление, при котором образуются частицы (капли) новой фазы; $\Delta\mu$ — уравнивает избыточную свободную энергию.

Действительно, свободная энергия диспергирования ΔG_d равна работе образования поверхности одной частицы:

$$\Delta G_d = W_A = A\sigma, \quad (2.1.11)$$

где $A = 4\pi r^2$ — площадь поверхности сферической частицы радиуса r ; σ — удельная свободная энергия поверхности.

Свободная энергия ΔG_V , равная работе переноса n молей вещества из паровой фазы в жидкую, составляет

$$\Delta G_V = W_V = n(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = \frac{4\pi r^3}{3V_{\text{ж}}}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}), \quad (2.1.12)$$

где $V_{\text{ж}}$ — молярный объем вещества в конденсированной фазе.

Работа (или свободная энергия) образования одной частицы при конденсации:

$$\Delta G_{\text{к}} = W_{\text{к}} = W_A - W_V = 4\pi r^2\sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_{\text{ж}}}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}). \quad (2.1.13)$$

Химический потенциал вещества μ_r в частице оказывается выше по сравнению с химическим потенциалом $\mu_{\text{ж}}$ в конденсированной макрофазе (жидкости):

$$\mu_r - \mu_{\text{ж}} = \left[\frac{\partial(A\sigma)}{\partial N} \right]_T = \sigma \left[\frac{\partial(4\pi r^2)}{\partial \left(\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{\text{м}}} \right)} \right]_T = \frac{2\sigma V_{\text{ж}}}{r}, \quad (2.1.14)$$

где A — площадь поверхности частицы; N — число молекул, образующих частицу; r — радиус частицы.

При квазиравновесном образовании частиц в результате возникновения критических зародышей новой фазы

$$\mu_r = \mu_n. \quad (2.1.15)$$

Поэтому с учетом (2.1.13)

$$\Delta G_k = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3} = \frac{1}{3} \sigma A. \quad (2.1.16)$$

Уравнение (2.1.16), которое впервые было получено Гиббсом, показывает, что работа образования частиц (капель) при неустойчивом равновесии составляет $1/3$ работы образования ее поверхности, т. е.

$$W_k = \frac{1}{3} W_A. \quad (2.1.17)$$

Оставшиеся $2/3 W_A$ компенсируются работой самопроизвольного фазового перехода.

$$\Delta G_k = W_k = \frac{1}{3} A \sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_{\text{ж}}} (\mu_r - \mu_n). \quad (2.1.18)$$

В уравнении (2.1.18) первый член всегда положителен и растет при увеличении размера частицы (капли) как fr^2 (кривая 1, рис. 2.2). Второй член этого уравнения может

быть отрицательным, если $\Delta\mu < 0$, но при этом его абсолютная величина растет как fr^3 (кривая 3, рис. 2.2). Поэтому на зависимости работы образования единичной частицы от ее размера появляется максимум, как это показано на кривой 2 (рис. 2.2). Этот максимум отвечает некоторому критическому размеру зародыша новой фазы. Положение максимума на кривой зависимости $\Delta G = f(r)$ можно определить из условия $(\partial W / \partial r)_T = 0$.

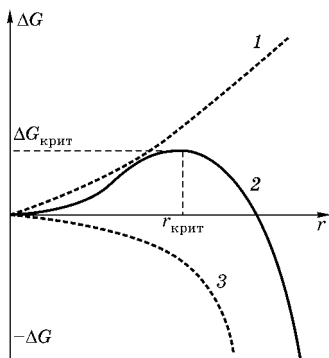


Рис. 2.2
Зависимость изменения энергии Гиббса при образовании капель от их размера

Дифференцируя уравнение (2.1.13), получаем для критического размера частиц

$$\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_T = 8\pi r_{\text{крит}} \sigma + \frac{4\pi r_{\text{крит}}^2}{V_{\text{ж}}} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}). \quad (2.1.19)$$

Отсюда

$$\frac{2V_{\text{ж}} \sigma}{|\Delta\mu|} = r_{\text{крит}}. \quad (2.1.20)$$

Учитывая полученное ранее уравнение (2.1.10) для изменения химического потенциала при критическом образовании зародышей:

$$RT \ln \frac{P_{\text{крит}}}{P_0} = \frac{2V_{\text{ж}} \sigma}{r_{\text{крит}}}. \quad (2.1.21)$$

Уравнение (2.1.21) можно записать в форме

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2V_{\text{ж}} \sigma}{rRT}, \quad (2.1.21')$$

где P_r , P_∞ — давление насыщенного пара над выпуклой сферической поверхностью радиуса r и над плоской поверхностью макрофазы (P_∞ эквивалентно P_0 , введенному нами ранее).

Это уравнение, известное как уравнение Кельвина (Томсона), было получено еще в 1870 г.

Уравнение (2.1.21) можно записать как

$$r_{\text{крит}} = 2V_{\text{ж}} \sigma / (RT \ln(P_r/P_\infty)). \quad (2.1.22)$$

С учетом уравнения (2.1.16) энергия Гиббса образования критического зародыша:

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{1}{3} A_{\text{крит}} \sigma = \frac{4}{3} r_{\text{крит}}^2 \pi \sigma. \quad (2.1.23)$$

Заменяя $r_{\text{крит}}$ выражением (2.1.22), получаем

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16V_{\text{ж}}^2 \pi \sigma^3}{3|\Delta\mu|^2} = \frac{16V_{\text{ж}}^2 \pi \sigma^3}{3[RT \ln(P_{\text{крит}}/P_0)]^2}. \quad (2.1.24)$$

Таким образом, работу образования критического зародыша новой фазы — коллоидных частиц — можно рас-

смаатривать как энергетический барьер, который необходимо преодолеть, чтобы дальше процесс роста зародышей шел самопроизвольно. Частицы радиуса $r < r_{\text{крит}}$ могут только исчезать, так как степень пересыщения будет меньше критической и работа образования их поверхности будет расти при увеличении радиуса быстрее, чем будет уменьшаться свободная энергия при конденсации пара в жидкость. Если радиус зародышей достиг критического, то дальнейший их рост приводит к снижению свободной энергии системы в результате того, что снижение свободной энергии при конденсации пара в жидкость компенсирует свободную энергию поверхности. Таким образом, в системе может сформироваться набор частиц различного размера, что препятствует образованию устойчивых коллоидных систем, так как всегда в полидисперсных системах большие капли (частицы) будут расти за счет маленьких капель (частиц).

Вместе с тем самопроизвольное (гомогенное) образование зародышей новой фазы — коллоидных частиц — возможно только при больших степенях пересыщения. Степень пересыщения, как видно из уравнения (2.1.21), тем выше, чем больше размер частиц (капель).

Конденсацией из газовой (паровой) фазы получают аэрозоли, туманы, дымы, смог. Эти коллоидные системы могут образовываться на всех текстильных предприятиях, а также на заводах по производству химических волокон, если на их территории расположены тепловые электростанции, котлы которых работают на жидком или твердом топливе.

1.3. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ (КРИСТАЛЛИЗАЦИИ) ИЗ РАСТВОРОВ ИЛИ РАСПЛАВОВ

Образование коллоидных систем из растворов или расплавов путем конденсации играет важную роль в технологической практике текстильного производства, синтеза полимеров путем эмульсионной полимеризации, при

формировании волокон из растворов или расплавов полимеров. Особенно часто используют дисперсии (золи) кремнезема, гидроксидов алюминия, кальция или железа для очистки сточных вод текстильного производства от красителей и текстильно-вспомогательных веществ.

Рассматривая процесс конденсации из паровой фазы, можно получить уравнение, аналогичное уравнению (2.1.24) для свободной энергии образования критического зародыша при конденсации из раствора:

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16V^2\pi\sigma^3}{3[RT\ln(C_{\text{крит}}/C_0)]^2}, \quad (2.1.25)$$

где $C_{\text{крит}}$, C_0 — концентрация насыщения раствора соответственно при формировании зародышей сферической формы и над плоской бесконечно протяженной макрофазой.

Рассматривая равновесие между распределенными в водной среде кристаллами различного размера (для сферических частиц — радиуса r) и бесконечно протяженной макрофазой следует учитывать, что вещество в частице обладает некоторым избытком свободной энергии по сравнению с бесконечно протяженной фазой, т. е. по аналогии с уравнением (2.1.14) для раствора можем записать

$$\mu_{i(r)} = \mu_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r}V_i, \quad (2.1.26)$$

где V_i — молярный объем i -го компонента системы в конденсированном (твердом) состоянии.

В предположении идеальности растворов для любого из компонентов:

$$\mu_i = \mu_{i(0)} + RT\ln C_i. \quad (2.1.27)$$

Для веществ в дисперсном состоянии:

$$\mu_{i(r)} = \mu_{i(0)} + RT\ln C_{i(r)}. \quad (2.1.28)$$

В бесконечно протяженной фазе:

$$\mu_{i(\infty)} = \mu_{i(0)} + RT\ln C_{i(\infty)}, \quad (2.1.29)$$

где $C_{i(r)}$, $C_{i(\infty)}$ — концентрации растворов, равновесно насыщенных по отношению соответственно к частицам радиуса r и макрофазе.

Пересыщение раствора относительно равновесной концентрации образования бесконечно протяженной макрофазы может быть достигнуто путем резкого охлаждения раствора или изменения растворимости путем замены части воды другим растворителем.

При равновесии системы:

$$\mu_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r} V_i = \mu_{i(0)} + RT \ln C_{i(r)}. \quad (2.1.30)$$

Учитывая уравнение (2.1.29):

$$\mu_{i(0)} + RT \ln C_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r} V_i = \mu_{i(0)} + RT \ln C_{i(r)}, \quad (2.1.31)$$

откуда

$$RT \ln \frac{C_{i(r)}}{C_{i(\infty)}} = \frac{2\sigma}{r} V_i \quad (2.1.32)$$

или, опуская индекс i , получаем

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{RT r} V = \frac{2\sigma M}{RT r \rho}, \quad (2.1.33)$$

где ρ , M — соответственно плотность и молекулярная масса вещества в частицах.

Уравнение (2.1.33) известно как уравнение Оствальда — Фрейндлиха. Это уравнение часто используют для определения поверхностного натяжения твердой поверхности частиц при измеренных плотности, радиусе частиц и равновесной концентрации раствора. Найденные различными учеными значения поверхностного натяжения одних и тех же твердых кристаллических веществ подчас различаются на 1–2 порядка, что связано с приближенным характером уравнения (2.1.33) для кристаллических веществ, так как образование и рост кристаллов существенно отличаются от образования и роста капель жидкости, хотя при выводе уравнения (2.1.33) использовались представления, аналогичные тем, которые привлекаются к описанию процесса конденсации из паровой фазы. Тем более это уравнение дает высокую погрешность в системах, где кристаллы образованы из ионов, на поверхности которых формируется заряд. Вместе с тем уравнения (2.1.25)

и (2.1.33) могут использоваться для приближенных расчетов, особенно при проведении серий экспериментов.

Учет электролитической диссоциации растворенного вещества проводится путем введения в уравнение Оствальда — Фрейндлиха степени диссоциации α или изотонического коэффициента i .

Тогда уравнение (2.1.33) принимает вид

$$(1 - \alpha + n\alpha) \frac{RT}{M} \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{r\rho} \quad (2.1.34)$$

или

$$i \frac{RT}{M} \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{r\rho}, \quad (2.1.34')$$

где n — число ионов, на которые распадается молекула при диссоциации; $i = (1 - \alpha + n\alpha)$.

При равновесии в растворе сферических частиц различного радиуса уравнение Оствальда — Фрейндлиха принимает вид

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (2.1.35)$$

При отклонении формы частиц от сферической расчет проводят по уравнению Гросса:

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{k\sigma M}{RTa\rho}, \quad (2.1.36)$$

где k — коэффициент формы поверхности частиц; a — характерный линейный размер частиц.

Различная способность к растворению частиц разного размера в полидисперсных системах приводит к тому, что при длительном выдерживании мелкие частицы будут растворяться, а большие частицы расти далее за счет переноса вещества от малых частиц к большим через раствор. Такой процесс носит название «перекристаллизация» и определяет седиментационную устойчивость коллоидных систем при хранении. Полидисперсность коллоидных систем в водной среде делает их принципиально неустойчивыми.

При получении коллоидных систем путем конденсации из расплава невозможно применение представлений

о процессе зарождения новой фазы, использованных выше при рассмотрении конденсации из паровой фазы или из раствора. Кристаллические зародыши новой фазы в таких системах образуются при переохлаждении системы (расплава).

Учитывая уравнение Гиббса — Гельмгольца для температурной зависимости химического потенциала для переохлаждения расплава:

$$\Delta\mu(T) = \mu_{\text{ж}}(T) - \mu_{\text{т}}(T) = \Delta H - T \frac{\partial \Delta\mu(T)}{\partial T}. \quad (2.1.37)$$

Так как

$$\frac{\partial \Delta\mu(T)}{\partial T} = \Delta S_{\text{к}} = \frac{\Delta H_{\text{к}}}{T_{\text{к}}}, \quad (2.1.38)$$

то

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_{\text{к}} \Delta T}{T_{\text{к}}}, \quad (2.1.39)$$

где индекс «к» обозначает конденсацию, $\Delta T = T_{\text{к}} - T > 0$ — переохлаждение.

Подставляя в уравнение (2.1.20) выражение (2.1.39), получаем уравнение для радиуса критического зародыша при формировании новой фазы из расплава:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma V T_{\text{к}}}{\Delta H_{\text{к}} \Delta T}. \quad (2.1.40)$$

Из уравнения (2.1.40) следует, что чем больше переохлаждение расплава, тем меньше радиус кристаллического зародыша. Энергия Гиббса образования кристаллического зародыша в расплаве может быть рассчитана из уравнения, которое получается путем подстановки уравнения (2.1.39) в уравнение (2.1.24):

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16\pi\sigma^3 V^2 T_{\text{к}}}{3(\Delta H_{\text{к}} \Delta T_{\text{к}})^2} = \frac{16}{3} \pi \sigma \left(\frac{V T_{\text{к}} \sigma}{\Delta H_{\text{к}} \Delta T} \right)^2, \quad (2.1.41)$$

где V — молярный объем твердого вещества.

1.4. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

Получение коллоидных систем при диспергировании не связано с изменением агрегатного состояния, поэтому энергия Гиббса образования частиц связана исключительно лишь с той работой по преодолению сил межмолекулярного притяжения, которую необходимо совершить для образования новой поверхности. Эта работа описывается уравнением (2.1.11):

$$\Delta G_d = A\sigma = 4r_{ef}\pi\sigma.$$

В связи с тем, что при диспергировании форма частиц может быть произвольной, в этом уравнении вводится некоторый эффективный радиус r_{ef} , который имела бы сферическая частица одинакового с реальной частицей объема.

Возможен также другой вид уравнения для энергии Гиббса образования частиц, если форму частиц можно определить, а характерный линейный размер (диаметр, длина ребра куба, длина цилиндра и т. д.) может быть измерен:

$$\Delta G_d = kd^2\sigma, \quad (2.1.42)$$

где k — коэффициент формы частиц.

Уравнения (2.1.11) и (2.1.42) справедливы в том случае, если можно пренебречь работой, направленной на преодоление упругой и пластической деформации тела при диспергировании. Это возможно на второй стадии, когда размер частиц невелик.

На первой стадии диспергирования следует учитывать работу деформирования:

$$\Delta G_d = k_1d^3 + k_2d^2\sigma, \quad (2.1.43)$$

где k_1 — коэффициент, равный работе деформирования единицы объема.

Диспергирование обычно используют для измельчения пигментов, применяемых для нанесения печатных рисунков на текстильные материалы.

При диспергировании свободная энергия системы растет, получаемые дисперсные системы оказываются неустойчивыми, если не использовать специальные стабилизаторы, снижающие избыточную удельную свободную энергию. Принципы стабилизации мы рассмотрим далее.

1.5. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ

Мы видели выше, что образование зародышей новой фазы как первой стадии образования коллоидных систем связано с преодолением энергетического барьера, определяемого $\Delta G_{\text{крит}}$.

Основы кинетической теории образования зародышей новой фазы были заложены в работах Фольмера, получивших дальнейшее развитие в трудах Я. Френкеля и др. Согласно представлениям о флуктуационном характере зарождения новой фазы частота образования зародышей (т. е. скорость их возникновения) определяется уравнением

$$I = I_0 \exp(-\Delta G_{\text{крит}}/RT), \quad (2.1.44)$$

где $\Delta G_{\text{крит}}$ находится по уравнениями (2.1.24), (2.1.25) или (2.1.41) при рассмотрении соответствующего процесса конденсации.

Предэкспоненциальный множитель I_0 не зависит от степени пересыщения. Выявлению физического смысла этого предэкспоненциального множителя и его величины был посвящен ряд исследований таких ученых, как Я. Френкель, Р. Беккер и др.

С привлечением флуктуационной теории, базирующейся на представлениях, развитых М. Смолуховским, и молекулярно-кинетической теории, Я. Френкель показал, что

$$I_0 = n_0 \frac{A_{\text{крит}}}{B^2} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \frac{n_0}{t_{\text{крит}}}, \quad (2.1.45)$$

где n_0 — число молекул в единице объема метастабильной фазы; $A_{\text{крит}}$ — поверхность критического зародыша; B —

среднее межмолекулярное расстояние; $kT/h = v_m$ — частота тепловых колебаний молекул; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; ε — энергетический барьер присоединения молекул к поверхности — энергия активации процесса диффузии из объема метастабильной фазы к поверхности зародыша. Время «жизни» критического зародыша имеет порядок $t_{\text{крит}} \approx 10^{-10}$ с, а оценочная величина предэкспоненциального множителя при $n_0 \approx 6 \cdot 10^{23}$ молекул/м³ имеет значение $I_0 \approx 10^{34}$ м⁻³·с⁻¹. Это несколько выше, чем значение, найденное при уточненном расчете.

Скорость роста частиц определяется диффузией молекул к поверхности зародышей и зависит от градиента концентрации (растворенного вещества, если конденсация идет из раствора).

Для сферических частиц с площадью поверхности $A = 4\pi r^2$ скорость доставки вещества к частицам связана с диффузным потоком I_s уравнением Фика:

$$I_s = 4Dr^2\pi \left(\frac{dC}{dR} \right) \cong 4\pi r^2 D \frac{\Delta C}{\delta}, \quad (2.1.46)$$

где D — коэффициент диффузии; dC/dR — градиент концентрации по толщине диффузного слоя около поверхности сферической частицы, приближенно можно считать $dC/dR = \Delta C/\delta$; δ — толщина слоя; ΔC — разность концентраций в объеме раствора и на поверхности частицы.

Интегрирование уравнения (2.1.46) для стационарного процесса в пределах $C = C_0$ при $R = r$ и $C = C_0 + \Delta C$ при $R = r + \delta$ с учетом, что $\delta \ll r$, дает

$$I_s = 4Dr^2\pi\Delta C/r. \quad (2.1.47)$$

Это уравнение Нернста для частиц, когда толщина диффузионного слоя пренебрежимо мала по сравнению с радиусом частиц.

Учитывая, что диффузионный поток — это масса (dm) вещества, перенесенного за единицу времени (dt) через единицу площади, т. е.

$$I_s = \frac{dm}{Adt} = \frac{dm}{4r^2\pi dt}, \quad (2.1.48)$$

можем записать для линейной скорости роста частиц:

$$\frac{dr}{dt} = D \frac{\Delta C}{r\rho}, \quad (2.1.49)$$

где ρ — плотность вещества.

Соотношение скоростей зарождения центров конденсации и их роста определяет не только радиус частиц, но и их распределение по размерам. Обычно получают дисперсные системы с широким распределением частиц по размерам. Из уравнения (2.1.49) следует, что рост частиц определяется градиентом концентрации. При этом возможны два крайних случая ограничения роста частиц: диффузный механизм ограничения связан с подводом вещества к поверхности частиц, а кинетический — с переходом молекул из раствора (пара, расплава) на поверхность, т. е. с взаимодействием молекул на поверхности.

Если скорость образования зародышей новой фазы достаточно велика, а их рост медленный, то образуется система с большим количеством мелких частиц, естественно, при условиях, предотвращающих их слипание (коагуляцию). При малой скорости образования зародышей и их быстром росте образуется коллоидная система с небольшим числом крупных частиц.

Таким образом, задачи, которые поставлены перед исследователем или производителем по получению соответствующих дисперсных систем с заданными свойствами (размером частиц), диктуют способ синтеза с соответствующим регулированием параметров обеих стадий образования частиц. Чаще всего с этой целью регулируют температуру, при которой проводят синтез коллоидных систем.

В ряде случаев первую стадию — самопроизвольное образование зародышей конденсации — исключают, вводя затравочное количество их в паровую фазу, раствор или расплав. Желательно вводить зародыши с кристаллической решеткой, по строению близкой решетке конденсирующегося вещества, так как именно при этом условии кристаллизующее действие зародышей наибольшее. Этот способ позволяет регулировать не только размер частиц, но и форму образующихся кристаллов, что особенно важ-

но для пигментов, широко применяющихся в текстильной промышленности для нанесения пигментных рисунков на ткани и для окрашивания волокон в массе непосредственно при их формовании. В последнем случае особенно важно получать пигментные частицы коллоидной степени дисперсности для предотвращения засорения фильер или обрыва элементарного волокна в момент формования. При введении большого количества зародышей можно получить практически монодисперсные системы с мелкими частицами. Образованию и росту частиц способствует энергичное перемешивание или воздействие ультразвука. В этом случае можно получить мелкие и однородные кристаллы.

Кристаллическая структура частиц образуется не сразу, а через определенное время. Установлено, что структура первичных частиц, например, пигмента оксида титана (IV), который находит широкое применение для окрашивания волокон в массе, аморфна. Частицы золота остаются аморфными в течение 5–10 мин с момента их синтеза, серебра — около 60 мин, оксида титана (IV) — 15–20 мин, гидроксида алюминия — более суток. Затем внутри частиц происходит процесс кристаллизации и сферические крупные частицы радиусом около 10^{-6} м распадаются на множество мелких частиц, но уже кристаллического строения. Таким образом, размер получаемых кристаллических частиц обусловлен не только условиями зарождения зародышей конденсации и роста аморфных частиц, но и условиями их кристаллизации.

При получении пигментов методом конденсации в воздушной среде (аэрозольный способ), например при окислении паров цинка воздухом, гидролизе тетрахлорида титана, образовании аэросила из тетрахлорида кремния, возникновении технического углерода (сажи) при неполном сгорании углеводородов, в зоне пересыщения возникают первичные частицы, которые затем агрегируются в виде хлопьев.

Для снижения размера кристаллов, образующихся из пересыщенных растворов, часто вводят ПАВ, которые адсорбируются на поверхности частиц и предотвращают их дальнейший рост.

Термическая сушка пигментов приводит к их агрегированию и образованию прочных контактов между частицами, так что после термообработки приходится осуществлять механическое измельчение — редиспергирование пигментов.

1.6. СПОСОБЫ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

При механическом измельчении, в частности при получении пигментов дисперсионным методом, трудно получить частицы коллоидной дисперсности. Различают три вида измельчения: грубое ($r \approx 10^{-3}$ м), среднее ($r \approx 10^{-4}$ м) и тонкое ($r < 10^{-5}$ м). Специальное оборудование, применяемое для сверхтонкого диспергирования, такое как струйные аппараты или коллоидные мельницы, позволяет получить частицы радиусом r до 10^{-6} м и даже менее. Для предотвращения слипания частиц после их образования диспергирование проводят в присутствии деагрегирующих добавок — ПАВ или воды.

Спекшиеся гранулы, обычно радиусом 5–10 мм, размалывают на роликовых мельницах до получения полупродукта, радиус частиц которого составляет 10^{-5} м. Затем полупродукт промывают деионизированной водой и в виде пульпы направляют на шаровую мельницу, где проводят мокрый размол. Для предотвращения коагуляции при размоле в шаровые мельницы добавляют силикат натрия и едкий натр. Футеровку и шары в мельнице делают из прочного керамического материала. Измельченный пигмент (например, оксид титана (IV)) направляют на классифицирующие центрифуги, где проводят отделение крупных частиц ($r > 10^{-6}$ м), которые возвращают на повторную обработку. Частицы, имеющие $r < 10^{-6}$ м, поступают в смеситель, где находится щелочной раствор силиката натрия и сульфата алюминия.

Сульфат алюминия гидролизуетсся до гидроксида алюминия, который осаждаеьтсся вместе с гидроксидом кремния на частицах оксида титана (IV) и формирует заряд на поверхности глобул, в результате чего предотвращаються

коагуляция и агрегация частиц. После фильтрации и промывки от негидролизованых солей пасту гранулируют и сушат. При сушке частички слипаются, поэтому после сушки рыхлые комки пигмента разбивают (распушают) на ударных (молотковых) мельницах. Полученный порошок подают в струйные мельницы для тонкого помола, где формируются частицы радиусом до 10^{-6} м. При тонком помоле частицы могут вновь агрегировать, поэтому данные вторичные агрегаты разрушают в присутствии ПАВ на центробежных мельницах — дезинтеграторах.

Для того чтобы представить всю сложность получения коллоидной системы методом диспергирования, ниже приведена наиболее распространенная схема получения тонкодисперсного пигмента (рис. 2.3).

Из приведенной схемы получения коллоидно-дисперсных частиц становится очевидным, что механический способ диспергирования характеризуется низким коэффициентом полезного действия. Поэтому проводятся работы по

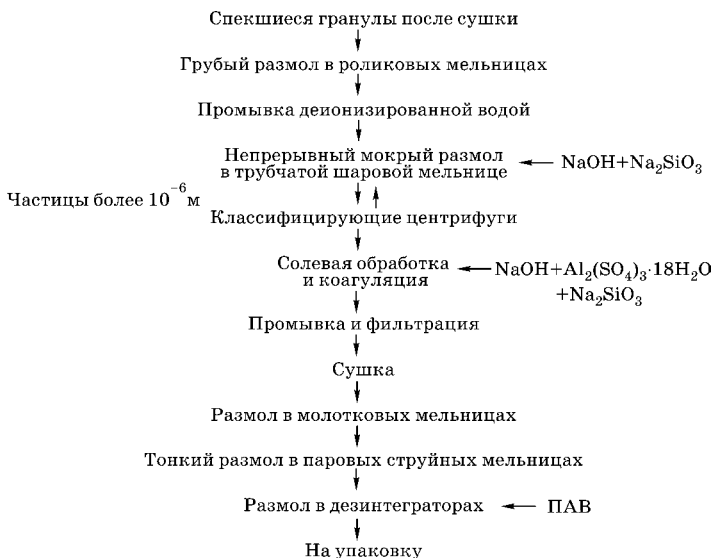


Рис. 2.3

Схема диспергационного получения пигментов

созданию новых способов диспергирования, например с помощью ультразвука, лазерных генераторов и т. д.

Диспергированию способствует наличие микродефектов в структуре твердого тела.

Прочность реального тела P_0 , имеющего дефекты (трещины) длиной l и удельную свободную поверхностную энергию σ , описывается уравнением Гриффитса:

$$P \cong (\varepsilon\sigma/l)^{1/2}, \quad (2.1.50)$$

где ε — модуль упругости Юнга.

Для твердых тел с адсорбированным модификатором поверхности, способным снижать прочность структуры тела при адсорбции, уравнение Гриффитса имеет вид

$$(\Delta P/P_0)^2 = -\Delta\sigma/\sigma_0, \quad (2.1.51)$$

где $\Delta P = P_0 - P_A$; P_0 , P_A — прочность сухого тела и прочность с адсорбированным веществом; $\Delta\sigma$ — уменьшение удельной поверхностной энергии при адсорбции понизителя прочности.

Уравнение (2.1.51) показывает, что удельное снижение прочности линейно зависит от снижения поверхностного натяжения твердого тела при адсорбции модификатора поверхности. В связи с этим размол пигментов часто проводят при добавлении некоторого количества воды или диспергируют их в водной среде в присутствии ПАВ.

Самопроизвольное диспергирование возможно при снижении поверхностного натяжения твердого тела в результате введения достаточного количества ПАВ или повышения температуры так, что поверхностное натяжение σ достигнет некоторого критического значения:

$$\sigma_{\text{крит}} = \gamma \frac{kT}{a^2}, \quad (2.1.52)$$

где γ — коэффициент формы частиц, при комнатной температуре равный примерно 28; k — постоянная Больцмана; a — линейный размер частиц. При комнатной температуре для частиц с $a \approx 10^{-8}$ м $\sigma_{\text{крит}}$ составляет 10^{-1} – 10^{-2} мДж/м². Для сравнения отметим, что поверхностное натяжение воды при комнатной температуре равно ≈ 70 мДж/м².

Критериальное уравнение (2.1.52) было выведено Ребиндером и Щукиным.

Самопроизвольное диспергирование в жидкой среде возможно, если структура твердого тела мозаична и нарушение прочности происходит по границам этих элементов структуры — дефектам кристаллов. Такое самопроизвольное диспергирование возможно даже без механического воздействия, только под действием внутренних напряжений, если снижать межфазовую удельную свободную энергию при введении специальных ПАВ — понизителей прочности твердого тела. Снижение прочности твердых тел при введении ПАВ носит название «адсорбционного понижения прочности» или «эффекта Ребиндера» (1928).

Механизм этого эффекта на молекулярном уровне состоит в том, что молекулы поверхностно-активного вещества проникают в микродефекты, формируют на поверхности твердого тела мономолекулярные пленки и понижают межфазовое натяжение, тем самым уменьшая механическую работу, которую необходимо совершить для диспергирования. Кроме того, адсорбция в микротрещинах приводит к локальному повышению концентрации и осмосу растворителя в эти микротрещины (и дальнейшему расширению дефектов).

Очевидно, что ПАВ, уменьшающие удельную свободную энергию на границе раздела фаз, способны как уменьшать работу, необходимую для диспергирования твердого тела, так и снижать работу образования твердой фазы при конденсированном получении дисперсных систем. Именно поэтому формование химических волокон проводят из растворов в осадительную ванну, которая содержит ПАВ.

1.7.

ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ

В исследовательской практике золи получают как физическими методами конденсации, так и химическими. В ряде случаев можно получать золи непосредственной конденсацией паров, например, ртути, серы, селена и дру-

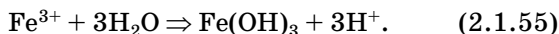
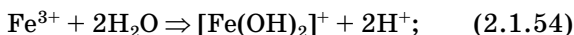
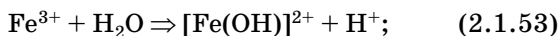
гих веществ, не окисляющихся при испарении. В тех случаях, когда при испарении на воздухе возможно окисление, проводят одновременное испарение в вакууме как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды, после чего конденсируют их на охлажденной поверхности, а затем нагревают до расплавления дисперсионной среды и получают лиозоль. Таков, например, метод Рогинского и Шальникова получения органозолей щелочных металлов.

Для образования золей из растворов используют метод снижения растворимости, например так называемый метод замены растворителя. Можно вливать раствор вещества в растворителе, неограниченно смешивающимся с водой, в охлажденную воду или изменять растворяющую способность, вводя осадитель в водный раствор. Такой метод применяется не только для получения золей, но и при формовании волокон из растворов.

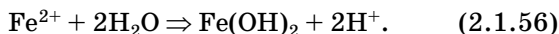
Можно получать золи путем охлаждения пересыщенных водных растворов, например вливанием горячего раствора в холодную воду. В тех случаях, когда растворенное вещество имеет на кривой растворимости критическую температуру смешения, вблизи этой температуры при охлаждении или нагревании образуется лиофильный золь.

Наиболее важное значение для технологии получения дисперсных систем имеют процессы конденсации в жидкой среде, основанные на образовании дисперсной фазы при химическом взаимодействии растворимых веществ. Необходимым условием получения лиозолей является малая растворимость дисперсной фазы.

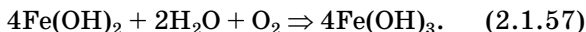
В принципе, может быть использована любая химическая реакция — восстановления, окисления, двойного обмена, гидролиза. Во время становления коллоидной химии как науки было предложено бесконечное число химических реакций, которые могут привести к образованию коллоидных систем. Большинство способов получения золей было обобщено Зигмонди. Мы остановимся только на тех, которые имеют промышленное значение. Например, при химической очистке воды перед использованием последней в технологических процессах используют реакцию гидролиза солей железа или алюминия:



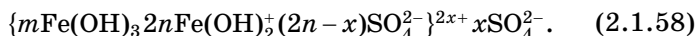
Полный гидролиз солей железа (III) протекает медленно и равновесие достигается за пять-шесть месяцев. Поэтому в золях гидроксида железа (III) формируются частицы переменного состава. В технологической практике часто используют соль железа (II) — железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гидролиз которого можно описать схемой



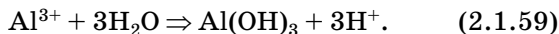
Гидроксид железа (II) окисляется кислородом, растворенным в воде, в гидроксид железа (III):



Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ хорошо растворим в воде, поэтому для перевода его в гидроксид железа (III) требуется создавать щелочную среду, например при использовании гидроксида кальция. Гидролиз ускоряется при нагревании. Мицелла гидроксида железа (III) может быть изображена схемой



При гидролизе солей алюминия конечным продуктом реакции будет гидроксид:

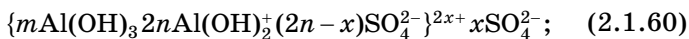


Промежуточными продуктами, стабилизирующими золь, могут быть в кислой среде $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $[\text{AlO}^*(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

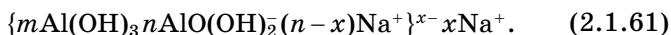
Степень гидролиза зависит от концентрации солей и температуры. В щелочной среде в зависимости от степени гидролиза возможны такие промежуточные продукты, как $\text{AlO}(\text{OH})^{-2}$, $\text{AlO}_2(\text{OH})^{-2}$.

В связи с этим строение мицеллы гидроксида алюминия может быть изображено схемой:

1) в кислой среде:

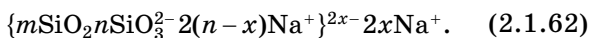


2) в щелочной среде:

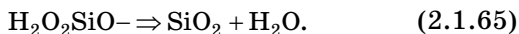
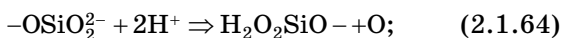


Таким образом, частицы гидроксида алюминия могут нести отрицательный или положительный заряд в зависимости от pH среды. Как установил Кольтгоф, точка электрической нейтральности (точка нулевого заряда) золя гидроксида алюминия соответствует pH 6,5–7,5. Наибольшая скорость гидролиза солей алюминия наблюдается при pH 4,95–5,40.

В процессах белия текстильных материалов в качестве стабилизатора пероксида водорода используют силикат натрия. Стабилизирующее действие связывают обычно с образованием золя оксида кремния. Можно полагать, что в щелочной среде образуется кремнезоль, мицеллы которого изображают схемой



Стабилизирующие ионы SiO_3^{2-} образуются при диссоциации поверхностных групп $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}-$, а диоксид кремния, достраивающий ядро мицеллы, образуется в результате реакций:

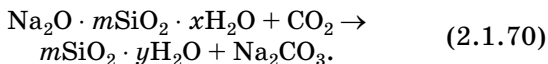
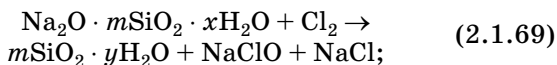
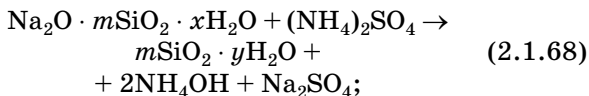
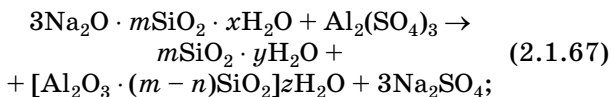
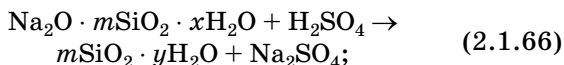


Ионы H^+ , образующиеся при распаде пероксида водорода, связываются с силикатом, имеющим высокую буферную емкость. В присутствии солей жесткости Ca^{2+} или Mg^{2+} возможна коагуляция гидрозоля и образование силикатных осадков, что влечет за собой проблемы, связанные с отложением коагулюма на тканях и деталях оборудования. Гидролиз силиката с образованием диоксида уско-

ряется при нагревании, в частности паром отбеливаемой ткани, пропитанной белящим раствором, содержащим в качестве стабилизатора пероксид силиката натрия. Осадки диоксида кремния на ткани, возникающие при коагуляции кремнезоля, могут привести к непрокрасу ткани и ухудшают ее гриф.

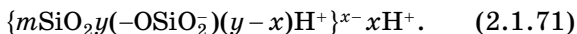
Приведенная схема получения золя диоксида кремния только приблизительно описывает процесс, так как силикат натрия часто находится в полимеризованном виде $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В практике очистки воды от первичных загрязнений используют золи диоксида кремния, которые получают из активной кремнекислоты, а ту, в свою очередь, образуют из силиката натрия при использовании различных реакций, например



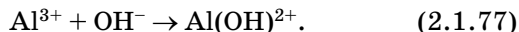
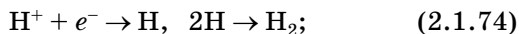
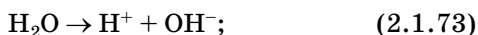
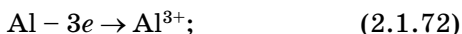
Частицы зелей активной кремнекислоты состоят из разветвленных цепочек или колец тетраэдров SiO_2 , соединенных силоксановыми связями $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$. На поверхности частиц сохраняются атомы кремния, связанные с группами $=\text{Si}-\text{OH}$. В результате диссоциации этих групп поверхность частиц приобретает отрицательный заряд, а вокруг частиц диффузионно располагаются катионы. Схему мицеллы зелей диоксида кремния, полученной по любой из

приведенных реакций, можно изобразить одной и той же формулой

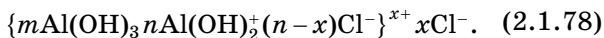


По реакции (2.1.67) наряду с золем диоксида кремния образуется золь алюмосиликата. Все эти золи имеют отрицательный заряд частиц и используются обычно для улучшения коагуляции положительно заряженных золь гидроксидов алюминия и железа с целью уменьшения объема образующихся осадков и повышения качества очистки воды.

При синтезе коллоидных систем в аппаратах, применяемых при очистке сточных вод от красителей, текстильно-вспомогательных веществ и ПАВ, в присутствии хлорида или сульфата натрия, необходимых для повышения электропроводности растворов, получают золи гидроксидов железа или алюминия в результате следующих реакций на электродах:



Мицеллы имеют переменный состав в зависимости от степени окисления алюминия



В результате такого процесса формируются положительно заряженные частицы, необыкновенно адсорбционно-активные в момент образования, поэтому способные к замещению противоионов Cl^- анионами красителей или анионактивными ПАВ. После такого замещения агрегативная устойчивость нарушается и золи коагулируют.

Аналогичная схема может быть использована и при получении золь гидроксидов железа. Как недостаток метода

можно отметить выделение водорода при электролизе воды, в результате чего возникает опасность взрыва.

Если при получении лиозолей (в воде или какой-либо другой полярной или неполярной жидкости) 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 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. Таким образом, пептизация — это процесс получения лиозолей из осадков частиц, уже имеющих коллоидный размер. Следовательно, этот способ образования лиозолей не относится ни к дисперсионным, ни к конденсационным.

1.8. ОЧИСТКА ЗОЛЕЙ ОТ ПРИМЕСЕЙ

Очистка коллоидных систем от примесей присутствующих в них электролитов осуществляется при помощи мембран или фильтров, пропускающих ионы, но задерживающих коллоидные частицы. Эти методы называют соответственно диализом и фильтрацией. Для ускорения процесса диализа часто используют электрический ток; в этом случае метод называется электродиализом. Электродиализатор представляет собой сосуд, разделенный на три части полупроницаемыми перегородками, задерживающими коллоидные частицы. Разделение сосуда только одной перегородкой может привести к тому, что присутствующий электролит, например, сульфат натрия, разделится

на два раствора — серную кислоту и гидроксид натрия в анодной и катодной частях. Это может вызвать нарушение устойчивости золя. В средней части электродиализатора обычно помещается золь, а в боковых, приэлектродных пространствах, устанавливается постоянный поток дистиллированной воды для удаления прошедших через мембрану ионов. Природа мембран оказывает существенное влияние на ход процесса электродиализа. В последнее время часто используют мембраны с ионообменной смолой.

Коллоидные системы — золи или латексы — содержат загрязняющие вещества: золи — соли, латексы — соли, продукты распада инициатора и избыточное количество эмульгатора. Эти вещества обычно искажают коллоидно-химические свойства золь и латексов, поэтому в ряде случаев они должны быть удалены. Очистка золь и латексов проводится одним из методов диализа: периодическим или непрерывным.

1.8.1. МЕТОД ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДИАЛИЗА

Схема установки для периодического диализа показана на рисунке 2.4.

Диализатор снизу затягивают мембраной из полиэфирной пленки с калиброванными порами для удаления солей или солей и эмульгаторов. Если таких мембран нет, то для удаления солей из золя используют целлофан, который предварительно обрабатывают в 40% -ном растворе

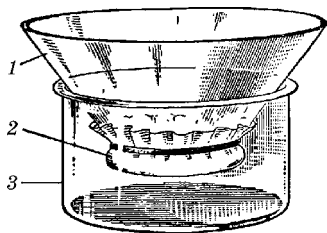


Рис. 2.4

Схема диализатора Грэма:

1 — диализатор; 2 — мембрана; 3 — эксикатор.

хлорида цинка в течение 3–4 ч, промывают раствором 5% -ной соляной кислоты и дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора.

Мембрану из обработанного целлофана высушивают на воздухе.

В диализатор с закрепленной внизу пленкой наливают 100–200 см³ золя или латекса и помещают его в эксикатор с

дистиллированной водой. Золь или латекс не должен занимать более половины объема диализатора, потому что на первом этапе дистиллированная вода из кристаллизатора будет проникать в диализатор вследствие разности осмотических давлений, так как концентрация электролитов в золе или латексе достаточно велика. Концентрация солей (и свободного эмульгатора в латексе) будет уменьшаться по мере прохождения диализа в результате перехода их через мембрану в диализат (воду в эксикаторе). Мембранное равновесие наступает через достаточно длительный промежуток времени (2–3 ч), поэтому ускорить диализ можно периодически (через 20–30 мин) сменяя воду в эксикаторе. Обычно для полного удаления электролита из золя (латекса) достаточно 8–10-кратной смены воды в эксикаторе. Полноту удаления электролита контролируют по электропроводности золя, которая при полной очистке от электролитов должна быть равной электропроводности воды. Одновременно с электролитом удаляется и свободный эмульгатор из латекса. Полноту его удаления контролируют по поверхностному натяжению диализата. Очистка латекса от свободного эмульгатора — длительная процедура.

Для удаления связанного с частицами полимера в латексе эмульгатора проводят равновесный диализ, т. е. воду в эксикаторе заменяют после установления равновесия: «эмульгатор на частицах полимера — эмульгатор в водной фазе латекса — эмульгатор в диализате». При равновесном диализе уменьшение концентрации связанного эмульгатора в латексе пропорционально отношению объемов латекса и диализата. Достижение равновесия контролируют по поверхностному натяжению, которое должно установиться постоянным. Для полной очистки латекса от эмульгатора необходимо 3–5 смен воды в эксикаторе. Полная очистка латекса от эмульгатора соответствует неизменности по сравнению с водой поверхностного натяжения диализата в эксикаторе. Для ускорения очистки зольей или латексов от примесей электролитов используют различного рода диализаторы непрерывного действия, в которые дистиллированная вода поступает непрерывно.

1.8.2. МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Процесс диализа очень медленный, и для его ускорения можно использовать электрический ток. Электроды устанавливают в боковых камерах диализатора. При разделении объема на три части в боковых камерах будут концентрироваться ионы, противоположные по знаку заряду электродов таким образом, как это показано на рисунке 2.5. При малой плотности тока ионы будут вымываться потоком воды. С ростом концентрации ионов и вызванным этим повышением плотности тока возможны процессы

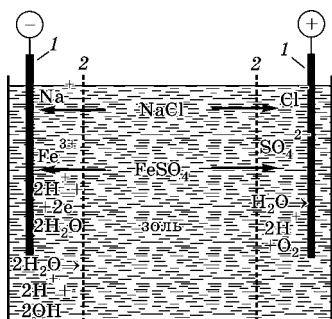


Рис. 2.5

Схема переноса ионов
в электродиализаторе:

1 — электроды; 2 — мембраны.

электролиза воды в соответствии с реакциями, приведенными на рисунке 2.5. Такое наложение электрического поля на диффузионный процесс перераспределения ионов в системе способно ускорить процесс очистки в несколько раз. Процесс электродиализа может осложняться электроосмосом вследствие образования двойного ионного слоя на мембранах, имеющих, как правило, отрицательно заряженный поверхностный слой ионов, определяющих собственный заряд мембран. Поэтому переход анионов из центральной части электродиализатора будет затрудняться, а переход катионов — облегчаться.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. — М. : Наука, 1978.
2. Коллоидная химия синтетических латексов / под ред. Р. Э Неймана. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984.

СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

Раздел «Свойства дисперсных систем» включает рассмотрение диффузии, броуновского движения, осмоса, седиментации, рассеяния света и его поглощения, рассматриваются также общие принципы определения наиболее важной характеристики систем — среднего размера частиц. Частицы в дисперсных системах обычно имеют распределение по размерам, поэтому знание студентами способов определения параметров этих распределений позволит им правильно понимать, что свойства коллоидных систем являются функцией не только степени раздробленности (дисперсности) измельченной (дисперсной) фазы, но и ее распределения по размерам частиц.

Этот факт проявляется в тех производственных дисперсных системах, которые применяются в производстве и облагораживании текстильных материалов, например при использовании дисперсных и сернистых красителей или дисперсий пигментов при печатании рисунков на тканях и окрашивании волокон в массе. В процессе хранения в дисперсных системах (красках) на основе пигментов или в колорированной массе волокнообразующего полимера происходит выделение грубодисперсной фракции или неравномерное распределение частиц в массе полимера, что может изменить оттенок или даже цвет колорированных волокон, так как интенсивность отражения света и его рассеяние зависят от размера частиц.

Определение размера частиц или капель эмульсии важно также и для создания эффективного процесса эмульсирования натуральных волокон в процессе их переработки или при авиважной обработке синтетических волокон.

Взаимодействие волокон с частицами, например полимера латексов, применяемых для склеивания волокон в нетканых материалах или при аппретировании тканей, зависит от их размера, поэтому при рассмотрении теоретических аспектов прилипания частиц к волокнам, коагуляции (агрегирования частиц) и гетерокоагуляции (осаждения частиц на волокнах) умение определять размеры частиц, несомненно, должно представлять собой один из важнейших навыков, которые выработают студенты, изучившие этот раздел учебника.

Оценка дисперсности гетерогенных систем является сложной задачей в связи с разнообразием формы их частиц, полидисперсностью, возможным агрегированием первичных частиц. Поэтому определяют обычно некоторую среднюю величину и погрешность в 10–20% считается допустимой.

На рисунке 2.6 приведена схема, которая наглядно показывает применимость различных методов при исследовании дисперсности.



Рис. 2.6

Область применения методов определения размера частиц

2.1. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

2.1.1. СИТОВЫЙ АНАЛИЗ

Ситовый анализ заключается в просеивании пробы исследуемого порошка (пигмента) через набор сит, представляющих собой вкладывающиеся друг в друга обечайки с днищем из сетки. Сетки обычно изготавливают из проволоки, толщина которой, точность размера ячеек и их число регламентируются стандартом. Каждая последующая сетка отличается от предыдущей размером ячейки в $2^{1/2}$ раза. Размер отверстий равен длине стороны светлого квадрата при освещении сетки параллельными лучами света. В иностранной практике используют такой показатель, как количество отверстий на квадратный дюйм. Наименьший размер отверстия составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м. Эти сетки имеют много отверстий неправильной формы, так как изготовление тканых сеток с ячейками такого размера крайне трудно осуществить. Отклонения в форме ячеек приводят к искажению результатов ситового анализа.

Для облегчения прохождения частиц через отверстия в ситах применяют разнообразные встряхивающие аппараты. Время просеивания обычно подбирают эмпирически. Очевидно, что чем тоньше порошок, тем дольше приходится просеивать. Для проверки качества просеивания определяют привес на самом тонком сите за различные промежутки времени, строят кинетическую кривую привеса и завершают просеивание после прекращения увеличения массы порошка, просеянного через сито.

Качество ситового анализа повышается при использовании аэроситового прибора, в котором просеивание проводят непосредственно в струе воздуха или при разрежении. Можно использовать просеивание в струе воды.

2.1.2. МИКРОСКОПИЯ

Микроскопическое определение гранулометрического состава порошков и капель эмульсии представляет собой один из наиболее традиционных методов анализа. Метод

с использованием оптического микроскопа ограничен размером частиц $5 \cdot 10^{-7}$ м в связи с тем, что меньшие частицы уже не отражают свет. Электронный микроскоп применяют для частиц размером 10^{-9} – 10^{-5} м. Более крупные частицы измеряют с помощью оптического микроскопа. Обычно для проведения микроанализа пробу исследуемого порошка диспергируют в хорошо смачивающей жидкости с добавками ПАВ. Диспергированный таким образом порошок помещают на предметное стекло и измеряют размеры частиц с помощью окулярной сетки или шкалы. Обычно измеряют все частицы, находящиеся в поле зрения. Число измеренных частиц определяется заданной точностью анализа. Очевидно, что чем больше охарактеризовано частиц, тем точнее результат.

Точность микроскопического анализа зависит от двух факторов: один из них — субъективные ошибки, другой обусловлен статистическим характером измерений. Достаточная точность измерений достигается при подсчете размера около 1000 частиц каждой фракции. Поэтому точность определения размера крупных частиц, которых обычно мало в поле микроскопа, как правило, невелика. В то же время, если частицы имеют размер на границе разрешающей способности микроскопа или даже за нею, то определить их размер, а тем более содержание практически невозможно. Для анализа дисперсий с частицами таких размеров применяют электронный микроскоп.

Одним из источников погрешностей при определении размеров частиц может быть их неправильная геометрическая форма. Обычно размер частиц определяют их диаметром. Это справедливо, например, для капель эмульсии или для частиц латексов, которые имеют правильную сферическую форму. В этом случае диаметр частицы (капли) точно характеризует все остальные параметры: объем, поверхность, удельную поверхность. Если же частицы имеют какую-либо иную форму, то определение их «диаметров» затруднено. Действительно, какой же их размер считать эквивалентным диаметру: ребро куба, диагональ грани или куба? Если же частицы имеют совсем уж неправильную форму, то характеризовать их с помощью диаметра

почти невозможно. Поэтому говорят о некотором эффективном диаметре, т. е. о диаметре такой сферической частицы, которая имеет одинаковый объем (поверхность и т. д.) с реальной частицей.

Микроскопический метод позволяет непосредственно видеть форму частиц, что также является положительной чертой этого метода.

В электронной микроскопии для оттенения формы и получения объемных характеристик частиц на препараты наносят пары тяжелых металлов или используют сканирующие приборы. Точность измерения повышается при использовании проецирующих микроскопов или приборов с телевизионной приставкой. Высокая точность подсчета характерна для микроскопов с автоматическим измерением числа частиц и их размера. Такие приборы в настоящее время не являются дефицитными.

Результаты подсчета числа частиц и определения их размера выражают в виде некоторой средней величины, в качестве которой наиболее часто используют:

а) средний арифметический диаметр частиц или капель эмульсии \bar{d}_1 :

$$\bar{d}_1 = \Sigma n_i d_i / \Sigma n_i, \quad (2.2.1)$$

где d_i — средний диаметр частиц в интервале числа частиц n_i ; Σn — общее число подсчитанных частиц;

б) средний квадратичный (средний по поверхности) размер частиц:

$$\bar{d}_2 = (\Sigma n d_i^2 / \Sigma n)^{1/2}; \quad (2.2.2)$$

в) средний кубичный (средний по объему или массе) размер частиц:

$$\bar{d}_3 = (\Sigma n_i d_i^3 / \Sigma n_i)^{1/3}. \quad (2.2.3)$$

Для наиболее полной характеристики дисперсных систем используют распределение частиц по размерам в дифференциальной или интегральной формах. Для этого переходят от числа частиц каждой формы к их массе. Если частицы имеют правильную сферическую форму, то для массы всех частиц фракции \bar{d}_i (от d_1 до d_2 , где d_1 — наи-

меньший диаметр внутри фракции, d_2 — наибольший) можем записать

$$Q_i = \frac{1}{6} \pi \rho \int_{d_1}^{d_2} d^3 f(d) dd, \quad (2.2.4)$$

где ρ — плотность вещества частиц; $f(d) = dN/dx$ — функция распределения числа частиц по размерам.

Полагая, что в узком интервале размеров частиц распределение равномерное, т. е.

$$f(d) = \frac{n}{d_2 - d_1}, \quad (2.2.5)$$

где n — число частиц в интервале размеров $d_1 < d < d_2$, можем рассчитать массу всех частиц в этом узком интервале:

$$Q_i = \frac{\pi \rho}{24} f(d)(d_2 - d_1) \approx \frac{\pi \rho n}{24} \frac{d_2^4 - d_1^4}{d_2 - d_1}. \quad (2.2.6)$$

Общая масса всех частиц в исследуемом образце в интервале размеров от d_{\min} до d_{\max} составит

$$Q_s = \frac{\pi \rho}{24} \sum_{i=0}^{i=n} \frac{(d_{i+1}^4 - d_i^4)n}{d_{i+1} - d_i}. \quad (2.2.7)$$

После расчета масс каждой фракции результаты выражают в виде таблиц или графиков

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = f(d); \quad \frac{Q_i}{Q_s} = f(d). \quad (2.2.8)$$

2.2.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

2.2.1.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СЕДИМЕНТАЦИИ

Седиментационный анализ — один из наиболее широко применяемых непрямых методов определения размера частиц и их распределения по размерам. Седиментационный анализ основан на зависимости скорости осаждения

однородных частиц от их размеров. Грубодисперсные системы изучают методом седиментации в гравитационном поле, а тонкодисперсные и коллоидно-дисперсные — методом седиментации в центрифуге и в ультрацентрифуге.

В вязкой и плотной среде при седиментации частица движется под действием силы тяжести в гравитационном поле. Сила сопротивления среды, действующая на сферическую частицу, зависит от ее размера, скорости движения, вязкости среды и характеризуется числом Рейнольдса:

$$\text{Re} = rU\rho_1/\eta, \quad (2.2.9)$$

где r — радиус частиц; U — скорость движения; ρ_1 , η — плотность и вязкость среды.

Коэффициент сопротивления среды движущейся частицы:

$$I = \frac{F}{4(Ur\rho_1)^2} = \frac{F}{4\text{Re}^2 \eta^2}, \quad (2.2.10)$$

где F — сила сопротивления среды.

В соответствии с законом Стокса

$$F_c = BU = 6\pi\eta rU = \frac{6\pi\eta^2}{\rho_1} \text{Re}. \quad (2.2.11)$$

Гидродинамическое сопротивление среды описывается законом Ньютона — Риттера:

$$F_r = \frac{1}{3} \pi\rho_1 r^2 U^2 = \frac{\pi\text{Re}^2}{3\rho_1}. \quad (2.2.12)$$

Сопротивление среды определяется суммой сил по уравнениям (2.2.11) и (2.2.12):

$$F = F_c + F_r = \frac{6\pi\eta^2}{\rho_1} R_e + \frac{\pi\text{Re}}{3\rho_1}. \quad (2.2.13)$$

В области чисел Рейнольдса ($\text{Re} \ll 1$) можно пренебречь вторым слагаемым уравнения (2.2.13), а при ($\text{Re} \gg 1$) — первым.

В промежуточном случае можно использовать уравнение Озеена:

$$F_0 = 6rU\pi \left(1 + \frac{3rU\rho_1}{8\eta} \right). \quad (2.2.14)$$

Закон Стокса справедлив в области $Re \ll 0,2$. Поправка Озеена существенна в области чисел от 0,2 до 10, а закон Ньютона — Риттера описывает движение частиц в области чисел Рейнольдса от 10^2 до 10^5 .

Если размер частиц и скорость их осаждения невелики, то для описания силы сопротивления среды можно использовать закон Стокса.

Сила тяжести, действующая на частицу, равна кажущейся массе:

$$P = \frac{4}{3}r^3\pi g(\rho_2 - \rho_1), \quad (2.2.15)$$

где g — ускорение свободного падения.

Движение частиц будет направлено вниз, если разность плотностей дисперсной фазы ρ_2 и дисперсионной среды ρ_1 ($\Delta\rho$) положительна, и частицы будут всплывать при $\Delta\rho < 0$.

Под действием силы P частицы приходят в равномерно ускоренное движение. Но так как, кроме силы тяжести, на них действует сила сопротивления среды, направленная противоположно и возрастающая пропорционально скорости, то очень скоро сила сопротивления среды уравновешивает силу тяжести, благодаря этому далее движение идет равномерно со скоростью U .

Если экспериментально определить скорость седиментации, то можно рассчитать радиус частиц; так как при стационарном режиме осаждения $F = P$.

Поэтому

$$6rU\eta = \frac{4}{3}r^3\pi\Delta\rho g, \quad (2.2.16)$$

откуда

$$U = \frac{2}{9} \frac{r^2 \Delta\rho g}{\eta} \quad \text{или} \quad r^2 = \frac{2}{9} \frac{\eta U}{\Delta\rho g}, \quad (2.2.17)$$

следовательно,

$$r = \text{const} \sqrt{U}. \quad (2.2.18)$$

Уравнение Стокса (2.2.17) было выведено при соблюдении ряда условий, которые не всегда соблюдаются в реальных системах.

1. Частицы должны быть сферическими. Это условие обычно выполняется для разбавленных эмульсий и частиц полимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации. Частицы суспензий часто отклоняются от сферической формы, поэтому для них определяется некоторый эффективный радиус частицы той же массы, движущейся с той же скоростью. Такой радиус называют эквивалентным или эффективным.

2. Отсутствие взаимодействия между частицами. Расстояние между частицами должно быть достаточно большим, чтобы падение одних частиц не сказывалось на скорости других. Поэтому анализ следует проводить при невысоких концентрациях (1–2%).

3. Необходимо, чтобы сосуд, в котором происходит седиментация, был намного больше размеров частиц. Это необходимо для того, чтобы можно было пренебречь влиянием стенок, так как вблизи стенок скорость оседания не следует закону Стокса.

4. Движущиеся частицы должны быть твердыми и гладкими. Это условие связано с возможностью изменения формы частиц в результате возникновения в них микропотоков. Условие не выполняется при течении эмульсий.

5. Отсутствие проскальзывания между оседающей частицей и средой. Необходимо, чтобы частица хорошо смачивалась жидкостью, так как в уравнение (2.2.17) входит η — вязкость именно жидкости.

6. Скорость оседания должна быть постоянной, иначе сила тяжести не уравновесится силой трения.

7. Скорость оседания должна быть небольшой, в противном случае возникает турбулентный режим течения, и тогда нельзя будет использовать вязкость η , соответствующую ламинарному режиму течения.

2.2.2. МЕТОДЫ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Известно несколько принципов, лежащих в основе методов седиментационного анализа:

- наблюдение за скоростью оседания частиц в спокойной жидкости;
- взмучивание суспензии с разделением дисперсной фазы на фракции по размерам частиц в струе текущей жидкости;
- разделение порошков на фракции с помощью воздушной сепарации.

Наиболее широко используется первый принцип. Скорость седиментации по этому принципу может быть определена различными экспериментальными методами:

- непосредственным наблюдением за осаждением единичных частиц при помощи микроскопа (микроскопический метод);
- по скорости накопления осадка на дне сосуда или на чашке весов, помещенной в суспензию (весовой метод);
- по изменению концентрации дисперсной фазы на определенной глубине (метод отбора проб);
- по изменению гидростатического давления в процессе оседания или по плотности суспензии во время оседания (гидростатический метод).

Наибольшее распространение получили второй и четвертый методы.

ВЕСОВОЙ МЕТОД

Наиболее простым и чувствительным прибором являются гидростатические микровесы Фигуровского (рис. 2.7), изменение деформации коромысла которых во время опыта фиксируется при помощи отсчетного микроскопа или катетометра. Чувствительность прибора зависит от длины и толщины коромысла. Основное достоинство метода — возможность исследования разбавленных суспензий с концентрацией от 0,2 до 0,001%.

В качестве сосуда для седиментации желательнее использовать сосуд Дьюара, который исключает возникновение конвекционных температурных потоков.

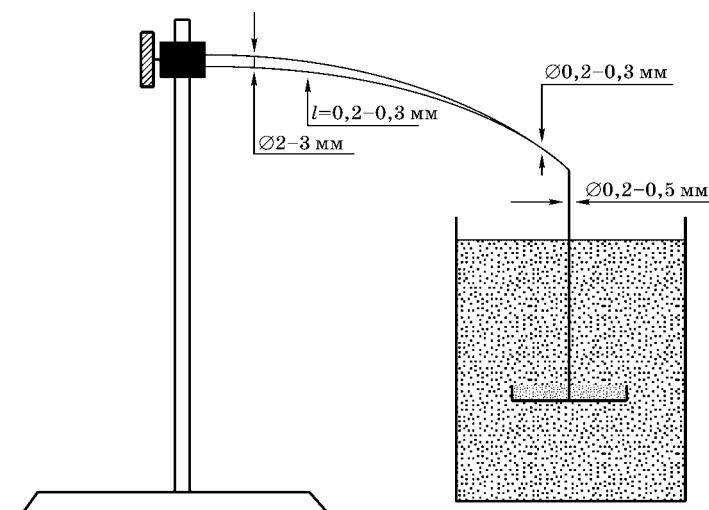


Рис. 2.7

Схема микровесов Фигуровского для определения массы осадка в суспензии

В настоящее время вместо микровесов Фигуровского широко используют торсионные весы, к коромыслу которых прикрепляется чашечка для накопления осадка. Подключение вторичных приборов, позволяющих при использовании пьезодатчиков преобразовывать изменение массы чашечки в изменение электрического сигнала, делает возможной автоматизацию измерений.

Схема установки для определения скорости седиментации по накоплению осадка с использованием торсионных весов приведена на рисунке 2.8.

Коромысло торсионных весов заканчивается крючком 6, на который подвешивается чашечка. При опущенном аррети-

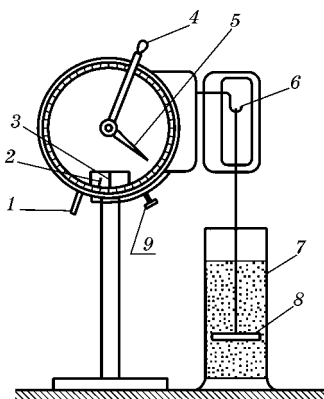


Рис. 2.8

Схема установки с торсионными весами для изучения седиментации

ре 1 и нагруженном крючке стрелка 2 на шкале отклоняется от риски 3 влево. Поворотом рычага 4 вправо стрелку 2 заставляют передвигаться направо до тех пор, пока она не остановится против риски 3. Нагрузка в миллиграммах определяется по шкале показанием стрелки 5. Для более точного наблюдения обе стрелки выполнены в виде рамки. Глаз наблюдателя должен быть расположен так, чтобы части контура рамки сливались в одну линию, а при уравнивании весов сливались с чертой. Поскольку рабочая пружинная часть весов необычайно чувствительна к внешним воздействиям, то при перемещении весов используется стопорный винт 9, закрепляющий подвижную часть прибора.

Установка для седиментации содержит также стеклянный цилиндр 7, в котором ведут седиментацию, чашечку из легкого материала 8, подвешенную на тонком стеклянном стрежне, на которой накапливается взвешиваемый осадок, и мешалку для перемешивания суспензии. Чашечка помещается в цилиндр с жидкостью и закрепляется на крючке коромысла. При этом расстояние от дна цилиндра до дна чашечки должно быть 1,5–2 см, от дна чашечки до поверхности жидкости в цилиндре — 10–12 см и расстояние от поверхности жидкости до краев цилиндра — 4–5 см. Перемешивание суспензии проводят при вертикальном обратном поступательном движении мешалки.

При всей притягательности весового метода определения среднего размера частиц и их распределения по размерам необходимо отметить и его недостатки. В первую очередь это неопределенность первоначального момента осаждения. За промежуток времени от конца перемешивания суспензии до начала отсчета массы осевших на чашечку частиц обычно успевают осесть самые крупные фракции частиц, что вносит погрешность и в определение конечной массы осадка. Как правило, конечная масса осадка оказывается меньше массы, рассчитанной по концентрации и объему суспензии над чашечкой. Отчасти такое расхождение объясняется неполным осаждением наиболее дисперсной фракции. Кроме того, возможно отклонение траекторий осаждения от линейных, особенно, если

на поверхности частиц возникает электрический заряд. Частицы, осевшие на чашечку, могут создавать электрическое поле и отклонять от линейной траектории осаждения других частиц. Обычно наиболее приемлемыми считаются описанные выше условия проведения седиментации, высота осаждения выбирается равной не более пяти диаметров чашечки, а диаметр чашечки в 2–3 раза меньшим диаметра сосуда, в котором проводят седиментацию.

ГИДРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Наиболее часто для определения скорости седиментации этим методом используют седиментометр Вагнера, схема которого показана на рисунке 2.9. В узкую трубку наливается вода, а в широкую — суспензия. Так как гидростатическое давление равно произведению высоты столба жидкости на ее плотность, то $Hg\rho = hg\rho_0$ или

$$\frac{H}{h} = \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (2.2.19)$$

где H — высота суспензии в широкой трубке; h — высота воды; ρ — плотность суспензии.

Уравнение (2.2.19) можно записать $H - h = \frac{h}{\rho}(\rho - \rho_0)$, принимая для воды $\rho_0 \approx 1$, получаем

$$\begin{aligned} h - H &= \\ &= H\Delta\rho \cong H(\rho - 1). \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Высота H остается практически постоянной, так как диаметр узкой трубки мал по сравнению с диаметром широкой.

Разность плотностей $\Delta\rho$ пропорциональна массе суспендированного вещества:

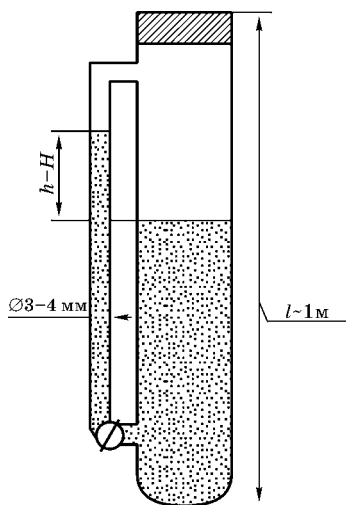


Рис. 2.9
Схема седиментометра Вагнера для определения скорости осаждения частиц

$$\Delta p = KQ, \quad (2.2.21)$$

где Q — масса суспендированного вещества; K — постоянная.

Следовательно,

$$h - H = KQ. \quad (2.2.22)$$

Разность уровней во время опытов может измеряться с помощью отсчетного микроскопа. Однако точность метода невелика. Как недостаток метода можно отметить возможность заполнения осадком переходного крана, в результате чего искажаются результаты измерений.

2.2.3. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ НАКОПЛЕНИЯ ОСАДКА И ИХ ОБРАБОТКА

На рисунке 2.10 показаны кинетические кривые осаждения частиц (накопления осадка). Масса осадка монодисперсной суспензии Q (рис. 2.10а) пропорциональна времени осаждения t , поэтому скорость осаждения

$$U = dQ/dt = \text{const}. \quad (2.2.23)$$

После выпадения всех частиц количество осадка остается неизменным (участок кинетической кривой, параллельный оси абсцисс).

У бидисперсной суспензии (рис. 2.10б) кинетическая кривая состоит из трех линейных участков. На участке OA' выпадают частицы одновременно двух фракций. Для

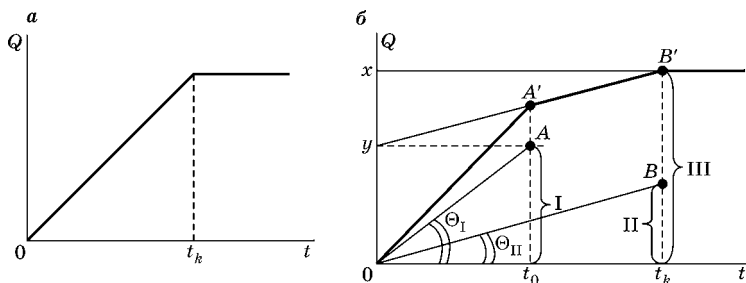


Рис. 2.10

Кинетические кривые накопления осадка
в монодисперсной (а) и бидисперсной (б) суспензиях

того чтобы определить скорость оседания частиц каждой фракции, продолжаем участок $A'B'$ до пересечения с осью Q ; получаем отрезок $0y$, равный полной массе фракции I (100%), отрезок yx соответствует массе фракции II (100%). Линия $0B$, параллельная yB' , соответствует осаждению фракции II. Скорость осаждения фракции I определяется по наклону прямой $0A$, которая проводится из начала координат до точки A , находящейся на пересечении перпендикуляра к оси абсцисс из точки A' и линии, параллельной оси абсцисс, исходящей из точки y . Скорость осаждения частиц каждой фракции определяется как:

$$\operatorname{tg} \Theta_I = dQ_I / dt = U_1; \quad (2.2.24)$$

$$\operatorname{tg} \Theta_{II} = dQ_{II} / dt = U_2. \quad (2.2.25)$$

На рисунке 2.10б показана масса каждой фракции и всего осадка как: I — 100% 1-й фракции; II — 100% 2-й фракции; III — 100% осадка.

Кинетическая кривая накопления осадка полидисперсной суспензии представляет собой бесконечно ломаную линию, в пределе переходящую в плавную кривую. Пример такой зависимости представлен на рисунке 2.11.

На участке $0-t_m$

$$dQ/dt = \text{const}. \quad (2.2.26)$$

Пока не выпала полностью первая фракция, в суспензии присутствуют частицы всех размеров.

После того как t станет больше t_m ,

$$dQ/dt \neq \text{const}. \quad (2.2.27)$$

В этом случае количество вещества, выпавшего из суспензии, описывается уравнением касательной:

$$Q = Q_0 + \frac{dQ}{dt} t. \quad (2.2.28)$$

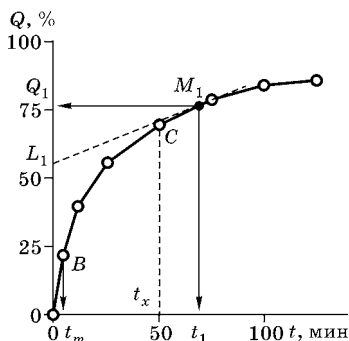


Рис. 2.11
Кинетическая кривая седиментации полидисперсной суспензии

Например, для времени t_1 $Q = 0Q_1$ — ордината точки M_1 .

Произведению $\frac{dQ}{dt}t$ соответствует отрезок L_1Q_1 , так как

$$Q = Q_0 - \frac{dQ}{dt}t, \quad (2.2.29)$$

то

$$Q_0 = 0L_1. \quad (2.2.30)$$

По углу наклона касательной M_1L_1 определяют

$$U = dQ/dt \quad (2.2.31)$$

и рассчитывают r_{1cp} .

Таким образом обрабатывается вся кривая для ряда точек и определяются соответственно r_1, r_2, r_3 и т. д.

Полученные результаты используют для построения интегральной кривой распределения в координатах $Q = f(r_i)$.

Наиболее наглядно выглядит кривая распределения в дифференциальном виде. Площадь между кривой и осью абсцисс дает общее число частиц всех размеров, т. е. 100% осадка:

$$dQ/dr = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta r_p). \quad (2.2.32)$$

Метод графического дифференцирования недостаточно точен, поэтому в тех случаях, когда необходима высокая точность результатов, используют аналитический метод, предложенный Н. Н. Цюрупой.

После анализа огромного экспериментального материала по обработке кинетических кривых седиментации Н. Н. Цюрупа нашел простой и эффективный способ, с помощью которого можно легко перейти от кинетической кривой седиментации к кривой распределения частиц в суспензии по размерам. Путем многочисленных наблюдений было установлено, что независимо от используемой экспериментальной техники седиментационного анализа кривая накопления осадка полидисперсной суспензии описывается уравнением

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_0}, \quad (2.2.33)$$

где Q — количество осадка, выпавшего к моменту времени t (% по массе); Q_m — постоянная, значения которой лежат в пределах от 100 до 145%; t_0 — время осаждения

половины осадка, так как при $t = t_0$ из уравнения (2.2.33) следует, что $Q = Q_m/2$.

Рассмотрим кинетическую кривую седиментации, показанную на рисунке 2.11. В начальный период осаждения на этой кривой имеется линейный участок OB , так как в начальный момент времени равномерно оседают частицы всех размеров. С того момента, когда осядут самые крупные частицы (точка B , t_m), скорость накопления осадка уменьшится и кинетическая зависимость не будет линейной.

По величине t_m рассчитывают r_{\max} — радиус самых крупных частиц.

Общая масса дисперсной фазы, осевшей к любому моменту времени t_x :

$$Q = Q_0 + q, \quad (2.2.34)$$

где Q_0 , q — доли (% по массе) полностью выпавшей фракции и фракции, которая выпала частично ко времени t_x лишь из нижних слоев суспензии.

Скорость оседания этой фракции можно выразить как dQ/dt при t_x , поэтому доля частично выпавших частиц q к моменту времени t_x будет $(dQ/dt)t_x$.

Для полного количества осадка можно записать

$$Q = Q_0 + (dQ/dt)t_x. \quad (2.2.35)$$

Это уравнение представляет собой уравнение касательной, проведенной в точке M_1 к кинетической кривой седиментации; Q_0 находим как отрезок OL_1 на оси ординат (он соответствует доле фракции частиц с радиусом r_x , полностью выпавшей к заданному времени t_x).

Аналогичные рассуждения справедливы для касательных, проведенных к любой точке кривой седиментации в любой произвольный момент времени.

Пользуясь уравнением Стокса для седиментации в гравитационном поле (2.2.17), легко подсчитать для любого момента времени t_i размер полностью выпавших частиц. Каждая точка на кривой соответствует доле (%) в общей массе полностью осевших к заданному времени той фракции, частицы которой имеют радиус r_i и больше r_i .

Для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам обычно используют метод построения касательных к кинетической кривой. Максимальный радиус r_{\max} находят после определения времени полного выпадения первой фракции t_m . Расчет проводят по уравнению Стокса. Для расчета r_{\min} необходимо рассчитать время полного осаждения частиц t_k в суспензии, которое трудно определить экспериментально. Для того чтобы избежать этого, используют уравнение

$$t_k = \frac{t_0 100}{Q_m - 100}. \quad (2.2.36)$$

Значения Q_m и t_0 находят по линейной форме уравнения

$$\frac{t}{Q} = \frac{t_0}{Q_m} + \frac{t}{Q_m}. \quad (2.2.37)$$

Пример такой зависимости показан на рисунке 2.12.

Для обработки результатов седиментационного анализа используется аналитический метод дифференцирования кинетической кривой.

В соответствии с (2.2.28) уравнение касательной для любого времени t имеет вид

$$Q_0 = Q - \frac{dQ}{dt}t. \quad (2.2.38)$$

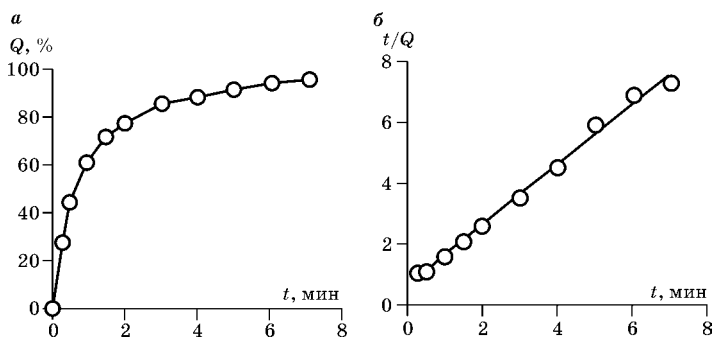


Рис. 2.12
Кинетическая кривая седиментации (а) и ее линейная форма (б)

Производную dQ/dt можно найти, дифференцируя уравнение (2.2.33), при этом получаем

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q_m t}{(t + t_0)^2}. \quad (2.2.39)$$

Подставляя в уравнение (2.2.38) значение Q из уравнения (2.2.33) и dQ/dt из уравнения (2.2.39), получаем

$$Q_0 = \frac{Q_m t}{t + t_0} + \frac{Q_m t_0 t}{(t + t_0)^2} \quad (2.2.40)$$

или после преобразования

$$Q_0 = Q_m (t/(t + t_0))^2. \quad (2.2.40')$$

Тогда

$$Q_0 = Q_m \alpha^2, \quad (2.2.41)$$

где $t/(t + t_0) = \alpha$.

Время осаждения половины массы осадка t_0 не может служить характеристикой дисперсности порошка, так как зависит от условий проведения опыта (вязкости среды, разности плотностей фаз и высоты осаждения). Поэтому его целесообразно заменить эквивалентной величиной, не зависящей от условий эксперимента, а связанной только с дисперсностью порошка.

Для этого в уравнении (2.2.17) равномерную скорость седиментации выразим как отношение высоты осаждения h ко времени осаждения, т. е. $U = h/t$.

С учетом этого для времени половинного осаждения

$$r_0^2 = Kh/t_0, \quad (2.2.42)$$

где r_0 — размер частиц, полностью осевших к моменту времени половинного осаждения; K — константа седиментации.

Для любого момента времени $r^2 = Kh/t$.

Следовательно, подставляя вместо t и t_0 соответствующие значения r^2 и r_0^2 в уравнение (2.2.41), получаем

$$\frac{t}{t + t_0} = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} = \alpha. \quad (2.2.43)$$

Тогда

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right). \quad (2.2.44)$$

Последнее выражение представляет собой одну из модификаций аналитического уравнения Свен — Одена для интегральной кривой седиментации.

Дифференцируя это уравнение по r , получаем уравнение дифференциальной кривой распределения по размерам для полностью осевших частиц:

$$F = \frac{dQ}{dr} = \frac{4Q_m r_0^2 r}{(r_0^2 + r^2)^2}. \quad (2.2.45)$$

С учетом уравнения (2.2.43):

$$F = \frac{4Q_m \alpha^2}{r_0} \sqrt{\alpha(1-\alpha)} = \frac{4Q_m}{r_0} E, \quad (2.2.46)$$

где $E = \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)}$.

Так как параметр E определяется только значением α и не зависит от условий проведения эксперимента, то для нахождения $E = f(\alpha)$ используют табулированные значения.

Умножив найденные значения E на $4Q_m/r_0$, получают функцию распределения F . Уравнение (2.2.46) содержит постоянные Q_m и r_0 и переменную r . Обе постоянные этого уравнения независимы от условий опыта и могут быть приняты как основные характеристики дисперсной системы.

Прежде чем приступать к построению кривой распределения, следует установить значение трех основных радиусов, через которые должна пройти дифференциальная кривая распределения: предельные (минимальный r_{\min} и максимальный r_{\max}) и наивероятнейший r_n , соответствующий максимальному значению дифференциальной функции распределения.

Из уравнения (2.2.44) следует, что при условии $Q_0 = 100$, оседают самые малые частицы, имеющие радиус

$$r_{\min} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}. \quad (2.2.47)$$

Дифференцируя уравнение (2.2.46) и учитывая, что при r_n на кривой будет максимум, приравниваем первую производную нулю, получаем

$$r_n = r_0/2,24 \quad (2.2.48)$$

и

$$r_{\max} = 3r_0. \quad (2.2.49)$$

Из уравнений (2.2.47) и (2.2.49) найдем степень полидисперсности системы, т. е. отношение максимального радиуса к минимальному:

$$\sigma = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}}. \quad (2.2.50)$$

Степень полидисперсности зависит только от Q_m , тогда как r_n от $r_{1/2}$, поэтому постоянные Q_m и r_0 называют соответственно коэффициентом полидисперсности и коэффициентом дисперсности.

Так как Q обычно выражают в процентах, а результаты экспериментальных наблюдений получают в единицах массы, нетрудно установить, что

$$Q = 100P/P_k, \quad (2.2.51)$$

где P_k , P — масса соответственно осевшей полностью и осевшей за время t дисперсной фазы.

Для нахождения Q необходимо определить P_k . Самый простой способ — дождаться конца осаждения, но это приводит к увеличению времени наблюдения, что иногда практически невозможно. Тогда можно рассчитать P_k по уравнению

$$P_k = 0,01\pi R^2 hc(\rho - \rho_0)/\rho, \quad (2.2.52)$$

где R — радиус чашечки, м; h — высота осаждения, т. е. расстояние от поверхности жидкости до чашечки, м; c — концентрация твердой фазы, кг/м³; ρ , ρ_0 — табличные данные плотности твердой и жидкой фаз соответственно, кг/м³.

Расчет P_k по уравнению (2.2.52) часто дает завышенные результаты, особенно в случае гидрофильных порошков, так как частицы, будучи покрыты тонкой адсорбци-

онной сольватной оболочкой, не оказывают полного давления на дно чашечки. Поэтому поправку

$$\rho - \rho_0 / \rho = \omega \quad (2.2.53)$$

определяют другим приемом.

Небольшую навеску порошка взвешивают сначала в воздухе, а затем в жидкой среде, в которой ведут седиментацию.

Тогда

$$\rho - \rho_0 / \rho = G / G_0 = \omega, \quad (2.2.54)$$

где G_0 , G — масса вещества соответственно в воздухе и в жидкости.

Подставляя найденные значения ω в уравнение (2.2.52), находят P_{κ} , а затем рассчитывают Q по уравнению (2.2.51).

Получив кривую седиментации $Q = f(t)$ в гравитационном поле, находят постоянные Q_m и t_0 . Для этого используют построение зависимости в координатах уравнения (2.2.37).

Как следует из уравнения (2.2.37), Q_m — котангенс угла наклона прямой, а t_0/Q_m — отрезок, отсекаемый ею на оси ординат; умножением t_0/Q_m на Q_m получают t_0 . В случае необходимости максимальное (конечное) время осаждения рассчитывают по уравнению (2.2.36).

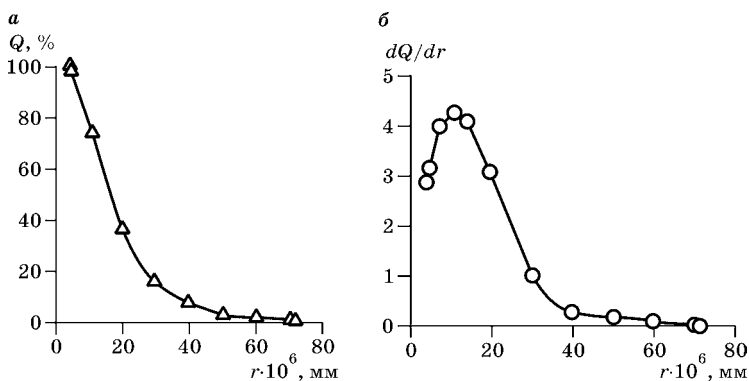


Рис. 2.13

Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц в суспензии по размерам

Затем задаются рядом произвольных значений радиусов r , лежащих между r_{\min} и r_{\max} и проходящих через r_n .

Полученные результаты используют для построения интегральной $Q, \% - f(r)$ и дифференциальной $F - f(r)$ кривых распределения. Пример кривых распределения показан на рисунке 2.13.

2.2.4. СЕДИМЕНТАЦИЯ В ЦЕНТРИФУГЕ

В 1910 г. А. В. Думанский предложил ускорить осаждение частиц суспензий, используя центрифугу. В 1923 г. Т. Сведберг сконструировал первую ультрацентрифугу. В течение ряда лет конструкция ультрацентрифуг совершенствовалась. Первоначальное ускорение 5 тыс. g было доведено до 900 тыс. g . Но такое ускорение оказалось избыточным, так как впоследствии выяснилось, что для исследовательских целей достаточно ультрацентрифуги с ускорением 40–50 тыс. g .

Если поле земного тяготения заменить центробежным полем, то можно значительно ускорить осаждение частиц. При этом можно разделить системы, содержащие частицы, вплоть до коллоидных размеров и даже осадить молекулы ВМС.

Скорость осаждения зависит от интенсивности центробежного поля, а степень осаждения — от времени центрифугирования.

Для характеристики центрифуг применяется величина, называемая фактором разделения:

$$F_r = \omega^2 R / g, \quad (2.2.55)$$

где $\omega = \pi n / 30$ — угловая скорость ротора, с^{-1} ; n — частота вращения ротора, мин^{-1} ; R — внутренний радиус ротора центрифуги; g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$.

Она показывает, во сколько раз ускорение центробежного поля больше ускорения силы свободного падения.

Для приближенного расчета скорости осаждения в центробежном поле можно воспользоваться уравнением Стокса, если вместо ускорения свободного падения g подставить ускорение в центробежном поле $\omega^2 R$:

$$U = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 R r^2 \Delta \rho}{\eta} \quad (2.2.56)$$

или

$$r = \sqrt{\frac{9U\eta}{2\omega^2 R \Delta \rho}}. \quad (2.2.57)$$

Заменяя $\omega^2 R$ на $F_r g$, где F_r — фактор разделения центрифуги, получаем

$$U = \frac{2}{9} \frac{F_r g r^2 \Delta \rho}{\eta} \quad (2.2.58)$$

или

$$r = \sqrt{\frac{9U\eta}{2F_r g \Delta \rho}}. \quad (2.2.59)$$

Задаваясь фактором разделения центрифуги, а также зная размер частиц, вязкость среды и разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, можно определить скорость осаждения, или время центрифугирования, что особенно важно для осветления воды при ее очистке:

$$t = \frac{9}{2} \frac{\eta}{\Delta \rho F_r g r^2}. \quad (2.2.60)$$

Для точных расчетов необходимо учитывать, что ускорение, действующее на частицу в центробежном поле, увеличивается по мере оседания частиц, т. е. удаления их от оси вращения ротора. Поэтому уравнение Стокса следует выразить в дифференциальном виде:

$$6r\pi\eta \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3} r^3 \Delta \rho \omega^2 x; \quad (2.2.61)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 x r^2 \Delta \rho}{\eta}, \quad (2.2.62)$$

где x — расстояние от частицы до оси вращения.

После интегрирования в пределах от x_0 (начальное расстояние от частицы до оси вращения) до x (конечное расстояние, т. е. внутренний радиус ротора центрифуги) и соответственно от 0 до t , получаем

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2}{9} \omega^2 r^2 \frac{\Delta \rho}{\eta} t, \quad (2.2.63)$$

откуда

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln(x/x_0) 30^2}{2 t \pi^2 n^2 \Delta \rho}}, \quad (2.2.64)$$

где t — время центрифугирования, с; η — вязкость среды, Па; $\Delta \rho$ — разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м³; n — частота вращения ротора центрифуги, мин⁻¹; $x = R$ — внутренний радиус ротора центрифуги, м; x — расстояние от оси вращения до поверхности жидкости в роторе, м.

2.2.5.

УЛЬТРАЦЕНТРИГУГАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

В 1923 г. в Университете штата Висконсин (США) профессор Т. Сведберг и Ж. Б. Нихоло создали первую ультрацентрифугу с оптическим приспособлением. В 1925 г. профессор Т. Сведберг опубликовал теорию определения молекулярной массы в растворах полимеров и размера частиц в коллоидных системах по равновесию осаждения в поле ультрацентрифуги. В своих работах Т. Сведберг первоначально использовал центрифугу, в которой ускорение ротора достигалось с помощью зубчатых передач от двигателя и частота вращения до 10 000 мин⁻¹.

Особенно интенсивное развитие получило проектирование и изготовление ультрацентрифуг в Японии в 1950-е гг. Был создан ряд центрифуг для анализа растворов ВМС, вирусов и коллоидных систем, а также для разделения смесей полимеров, например белков.

Используя центрифугу с большим фактором разделения (60 тыс. g), можно определить даже молекулярную массу полимерного растворенного вещества. В ультрацентрифугальном методе используются два варианта анализа.

Если коллоидную систему или раствор ВМС поместить в центробежное поле, то частицы или макромолекулы будут осаждаться с определенной скоростью, пропорциональной ускорению поля ($\omega^2 x$). В качестве постоянной пропор-

циональности Сведберг предложил определять постоянную седиментации:

$$\frac{dx}{dt} = S\omega^2 x \quad (2.2.65)$$

или

$$S = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}. \quad (2.2.66)$$

По физическому смыслу постоянная седиментации является скоростью осаждения под действием единицы центробежной силы. Постоянная седиментации характеризует массу частиц или макромолекул.

Если пробу золя или раствора полимера поместить в центробежное поле, то сила, которая воздействует на частицы и заставляет их осаждаться, будет

$$F = m\Delta\rho\omega^2 x, \quad (2.2.67)$$

где F — сила; m — масса одной частицы, для полимеров $m = M/N_A$; M — молекулярная масса; N_A — число Авогадро; $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ — разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Для полимеров $\Delta\rho$ заменяется разностью $(1 - \bar{v}_2\rho_1)$, где \bar{v}_2 — парциальный молярный объем растворенного вещества.

В случае стационарного процесса сила F уравновешивается силой трения $f(dx/dt)$, следовательно:

$$f(dx/dt) = m\Delta\rho\omega^2 x. \quad (2.2.68)$$

Вводя коэффициент диффузии D , связанный с коэффициентом трения уравнением Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A f}, \quad (2.2.69)$$

и учитывая выражение для коэффициента седиментации, получаем уравнение для расчета массы частиц

$$m = \frac{RTS}{D\Delta\rho N_A}. \quad (2.2.70)$$

Если известен коэффициент диффузии или коэффициент трения, измерена постоянная седиментации, то можно определить массу частиц, их размер или молекуляр-

ную массу растворенного полимера. Однако это определение возможно при предположении, что все частицы или макромолекулы: а) имеют одинаковую форму; б) являются монодисперсными; в) взаимодействие между ними отсутствует.

На практике, как правило, приходится вводить соответствующие поправки для уточнения S в зависимости от температуры, плотности и давления. Поэтому определяют $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$.

Учитывая, что

$$m = (4/3)r^3\pi\rho_2, \quad (2.2.71)$$

размер частиц можно рассчитать как

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m}{\pi\rho_2}}. \quad (2.2.72)$$

Молекулярную массу полимера рассчитывают с учетом $M = mN_A$ или по уравнению

$$M = \frac{RT S}{D(1 - \bar{v}_2\rho_2)}. \quad (2.2.73)$$

Коллоидные частицы или молекулы ВМС, находящиеся в поле центробежной силы, сохраняют способность к диффузии. Но вместе с тем большое ускорение центробежного поля препятствует диффузии. Если ограничиться применением центрифуг с небольшим фактором ускорения, то через некоторое время после начала вращения может быть достигнуто состояние седиментационно-диффузионного равновесия, так что устанавливается постоянный градиент концентрации.

Определив градиент концентрации, можно рассчитать массу частиц по формуле, которая получится при рассмотрении равновесия диффузионного и седиментационного потока:

$$m = \frac{RT \ln(c_2/c_1)}{\Delta\rho\omega^2(x_2^2 - x_1^2)N_A}. \quad (2.2.74)$$

Этот метод позволяет определить массу коллоидных частиц независимо от их формы и сольватации, не требует

определения коэффициента диффузии и т. д. Уравнение (2.2.74) может быть использовано и для определения молекулярной массы растворенных макромолекул, учитывая, что $M = mN_A$.

Тогда

$$M = \frac{RT \ln(C_2 / C_1)}{(1 - \bar{v}_2 \rho_1) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}. \quad (2.2.75)$$

Недостаток метода седиментационно-диффузионного равновесия состоит в том, что состояние этого равновесия может быть достигнуто через несколько дней или даже недель, и в течение всего срока исследования отклонение от постоянства частоты вращения ротора центрифуги должно быть минимальным, а температура оставаться постоянной. Это приводит к определенным затруднениям технического характера и к удорожанию аппаратурного оформления метода.

2.3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.3.1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ

Диффузия — это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц во всем объеме коллоидной системы или молекул в растворах.

Еще Т. Грэм в 1861 г. показал, что коллоидные частицы диффундируют гораздо медленнее, чем молекулы в истинных растворах низкомолекулярных веществ. Позднее было установлено, что причиной этой характерной особенности лиозолей является большой размер коллоидных частиц по сравнению с молекулами. Со временем, после разработки точных приборов для определения концентрации дисперсной фазы, измерение коэффициента диффузии частиц в лиозолях превратилось в один из основных методов коллоидной химии, предназначенных для определения размеров частиц дисперсной фазы.

Во всех случаях диффузия идет из слоя золя с более высокой концентрацией частиц до полного выравнивания их концентраций во всех частях системы. Если обозначить dm количество вещества, перенесенного через сечение S по направлению x за время dt , то в соответствии с первым законом А. Фика (1855):

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt, \quad (2.2.76)$$

где D — коэффициент диффузии; dc/dx — градиент концентрации.

Знак «-» показывает, что процесс идет в сторону уменьшения концентрации.

Если

$$S = 1 \text{ и } \frac{dc}{dx} = 1, \text{ то } D = -dm/dt, \quad (2.2.77)$$

т. е. коэффициент диффузии — это масса вещества, продиффундировавшего за единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном единице.

Закон Фика приобретает особенно простой вид, если ввести понятие диффузионного потока, определяемого как количество вещества, перенесенного за единицу времени через сечение, равное единице, т. е.

$$I_s = \frac{dm}{dt} S = -D \frac{dc}{dx}. \quad (2.2.78)$$

Из входящих в закон Фика величин только одна зависит от свойств диспергированного вещества и дисперсионной среды — это коэффициент диффузии D .

Диффузия — очень медленный процесс, поэтому D также мал. Наиболее высокие значения D присущи газам, подвижность частиц которых наибольшая.

Коэффициент диффузии коллоидных частиц определяется из уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{f}, \quad (2.2.79)$$

где k — постоянная Больцмана; f — коэффициент трения коллоидной частицы о вещество дисперсионной среды.

Для сферических несжимаемых частиц, движущихся бесконечно медленно с постоянной скоростью в непрерывной несжимаемой среде так, что жидкость не скользит на поверхности частиц, по закону Стокса

$$f = B = 6\pi\eta r, \quad (2.2.80)$$

где η — вязкость среды; r — радиус частиц.

Таким образом,

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (2.2.81)$$

Из этого уравнения, полученного Эйнштейном в 1905 г., видно, что коэффициент диффузии D и скорость диффузии dm/dt не зависят от массы частиц, так как она (масса) не входит в эти уравнения, но зависят от размеров частиц.

Пользуясь уравнением Эйнштейна, можно определить радиус частиц:

$$r = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta D}. \quad (2.2.82)$$

Впервые используя это уравнение, Ж. Б. Перрен определил «молекулярно-частичную» массу коллоидов.

Так как

$$M = mN_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A,$$

где ρ — плотность диспергированного вещества, то

$$M = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta D} \right)^3 \rho N_A = \frac{\rho}{162} \left(\frac{RT}{D\eta} \right)^3 \left(\frac{1}{\pi N_A} \right)^2. \quad (2.2.83)$$

Перрен использовал это уравнение для определения молекулярной массы ряда веществ в истинных растворах и получил достаточно хорошо согласующиеся с теоретическими данными результаты. Таким образом, он доказал, что закон Стокса применим и к молекулярным системам. Однако «молекулярно-частичная» масса коллоидов по этой формуле определяется гораздо точнее, чем молекулярная масса веществ в истинных растворах.

Если рассматривать диффузию частиц в аэрозолях, то оказывается, что закон Стокса в некоторых случаях неприменим, поэтому в уравнение для коэффициентов диффузии необходимо вводить поправки.

Постоянная Стокса B для частиц в аэрозолях меняется в зависимости от размера частиц r :

$$r > 10^{-6}, \quad 6\pi\eta r; \quad (2.2.84)$$

$$r = 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-8}, \quad 6\pi\eta r^2 / (1 + A\lambda/r); \quad (2.2.85)$$

$$r < 10^{-8}, \quad 6\pi\eta r / 1,575\lambda, \quad (2.2.86)$$

где A — эмпирическая постоянная, близкая к единице; λ — средний свободный пробег молекул.

Существует ряд методов непосредственного определения коэффициента диффузии D экспериментальным путем. Все эти методы основаны на приведении в контакт чистого растворителя (дисперсионной среды) с раствором (золем), тщательном термостатировании, последующем отборе проб без перемешивания системы и их анализе. На основании этих данных определяют dc/dx и рассчитывают D .

2.3.2. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

В 1826 г. ботаник Р. Броун, наблюдая под микроскопом взвесь в виде растительной пыльцы (ликоподия), обнаружил, что частицы находятся в непрерывном движении, получившем название «броуновского». Он установил, что частицы не только перемещаются поступательно, но и поворачиваются вокруг своих осей, совершая вращательное движение. Броун проверил свои наблюдения на большом числе объектов и высказал ряд предположений относительно этого явления (так как в то время еще не существовало молекулярной теории строения вещества). Многие исследователи считали, что причиной броуновского движения являются внешние силы, а не внутреннее — молекулярное движение жидкости.

Молекулярно-кинетические расчеты показывают, что коллоидные частицы способны проделывать элементарный путь l длиной $4 \cdot 10^{-10}$ м за время $3 \cdot 10^{-10}$ с.

В 1903 г. Р. Зигмонди и Зидентофф сконструировали ультрамикроскоп и с его помощью установили, что мелкие частицы находятся в еще более, чем крупные, интенсивном движении. Эти частицы не только колеблются около одного центра, но и совершают зигзагообразное движение. Движение крупных частиц более сложно, чем мелких, так как масса такой частицы намного превосходит массу молекул и, следовательно, каждое столкновение с движущимися молекулами отклоняет частицу на ничтожно малое расстояние.

Даже при наблюдении в ультрамикроскоп можно увидеть только суммарные пути за определенный промежуток времени. Наименьшее наблюдаемое человеком время 0,1 с, поэтому путь, составляющий длину пробега частицы, равен $10^7 l$, т. е. 10 млн элементарных движений, следовательно, возможность наблюдения элементарного пути исключается. Поэтому рассматривают средний сдвиг частицы $\bar{\Delta}$:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2)}{n}}, \quad (2.2.87)$$

где x_i — элементарное смещение частицы по оси x .

В 1905–1908 гг. А. Эйнштейн и М. Смолуховский независимо друг от друга разработали теорию броуновского движения. В основе теории заложены следующие предпосылки:

- кинетическая энергия частицы, взвешенной в жидкости или газе, соответствует средней кинетической энергии молекул;
- экспериментатор может не считаться с фактически пройденным частицей путем или с фактической скоростью частицы, он может ограничиться средним смещением частицы за определенное время.

Вывод уравнения Эйнштейна — Смолуховского проводят следующим образом.

Представим мысленно плоскость M , проходящую через золь (рис. 2.14). Предположим, что концентрация C_1 в левой части больше концентрации C_2 в правой части. Коллоидные частицы в обеих частях системы совершают броу-

уновское движение. Причина этого движения заключается в разности импульсов, полученных частицей с противоположных сторон. Естественно, чем меньше частица, тем меньше вероятность компенсации импульсов и, следовательно, тем интенсивнее броуновское движение. Для частиц одинакового размера при определенной температуре среднее перемещение $\bar{\Delta}$ по направлению оси x влево или вправо за время t будет одинаковым. Следовательно, число частиц, которые пройдут расстояние от плоскости 1 до плоскости M , будет равно $(1/2)\bar{\Delta}C_1$. Число частиц, проходящих от плоскости 2 до плоскости M , будет равно $(1/2)\bar{\Delta}C_2$, в результате через плоскость за время t будет перенесено $(1/2)\bar{\Delta}C_1 - (1/2)\bar{\Delta}C_2 = (1/2)\bar{\Delta}(C_1 - C_2)$ вещества. Если $\bar{\Delta}$ достаточно мало (или, что то же самое, мало время t), то

$$\frac{C_1 - C_2}{\bar{\Delta}} = -\frac{dC}{dx} \quad \text{или} \quad C_1 - C_2 = -\bar{\Delta} \frac{dC}{dx} \quad (2.2.88)$$

(знак «-» ставится по тем же причинам, что и в уравнении Фика).

Следовательно, очевидно, что количество вещества, перенесенного за 1 с, составит

$$-\frac{1}{2} \frac{\bar{\Delta}}{t} \frac{dC}{dx}. \quad (2.2.89)$$

Если площадь плоскости M равна единице, то уравнение (2.2.89) перейдет в уравнение для диффузионного потока:

$$I_s = -\frac{1}{2} \frac{\bar{\Delta}}{t} \frac{dC}{dx}. \quad (2.2.90)$$

Сравнивая его с уравнением закона Фика, видим

$$I_s = -\frac{1}{2} \frac{\bar{\Delta}}{t} \frac{dC}{dx} = -D \frac{dC}{dx}. \quad (2.2.91)$$

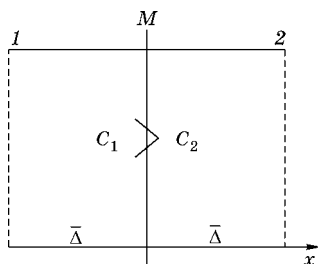


Рис. 2.14
Схема, поясняющая вывод уравнения Эйнштейна — Смолуховского

Поэтому $\bar{\Delta}^2 = 2Dt$, то D :

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6r\pi\eta}. \quad (2.2.92)$$

Следовательно,

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RTt}{N_A} \frac{1}{3\pi r}}. \quad (2.2.93)$$

Из уравнения (2.2.93) видно, что $\bar{\Delta}$ пропорционален $t^{1/2}$.

Справедливость этого уравнения подтвердил Сведберг, фотографируя коллоидные частицы через ультрамикроскоп. Он исследовал монодисперсный золь золота и получил очень хорошие результаты, рассчитывая число Авогадро по измеренным экспериментально $\bar{\Delta}$ для частиц с известным r .

Другой метод проверки уравнения основан на использовании частиц одного и того же вещества и размера, но в разных дисперсионных средах с различной вязкостью.

Тогда

$$\frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi r} = \text{const}, \quad (2.2.94)$$

поэтому

$$\bar{\Delta} = \sqrt{k \frac{t}{\eta}} \quad \text{или} \quad k = \sqrt{\Delta^2 \frac{t}{\eta}}. \quad (2.2.95)$$

Сведберг изучал движение частиц платины в ацетоне, этилацетате, амилацетате, воде, нормальном пропиловом спирте, т. е. в жидкостях с различными значениями вязкости η . Таким образом, Сведберг экспериментально подтвердил справедливость уравнения Эйнштейна — Смолуковского, полученного теоретически.

Перрен воспользовался суспензией частиц гуммигута (сгущенного молочного сока каучуконосных деревьев) и провел ряд наблюдений броуновского движения частиц через микроскоп со специальным приспособлением. Через равные промежутки времени отмечалось положение частиц. На основании полученных данных проводилось вычисление числа Авогадро. Найденное значение составило $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$. Эти опыты стали окончательным доказа-

тельством молекулярно-кинетической теории строения материи.

Вместо того чтобы измерять смещение отдельных частиц, можно определять число частиц в определенном малом объеме, который сообщается с большим объемом. Оказывается, что число частиц в таком микроскопическом объеме непрерывно меняется, хотя согласно второму закону термодинамики, должно было быть равным и постоянным в любой момент времени.

Если рассматривать малый объем, то число частиц будет небольшим и его можно подсчитать. Если производить подсчет числа частиц через некоторое время, то окажется, что это число непостоянно. Такое изменение числа частиц в малом объеме носит название флуктуации. Теория этого явления была разработана Смолуховским и проверена им на результатах исследования зольей Сведбергом. Теория флуктуации также определяет границы применимости второго начала термодинамики.

2.3.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В истинных растворах, отделенных от растворителя полупроницаемой перегородкой, может быть измерено осмотическое давление, величина которого зависит от концентрации растворенного вещества и для разбавленных растворов описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{C}{M} RT, \quad (2.2.96)$$

где C — массовая концентрация, кг/м³.

Для коллоидных систем можем записать

$$\pi = \frac{n}{M} RT, \quad (2.2.97)$$

где n — частичная концентрация частиц/м³; M — условная величина — мицеллярная молекулярная масса.

Грэм пытался определить осмотическое давление коллоидных растворов и пришел к ошибочному выводу, что коллоидные системы этим свойством не обладают. Как

известно, именно на этом ошибочном факте Грэм провел разделение на истинные растворы и коллоидные системы.

Однако тот факт, что частицы в коллоидном состоянии также совершают хаотическое движение, не оставляет сомнений в том, что осмотическое давление должно быть и у коллоидных систем.

Из уравнения (2.2.97) следует, что осмотическое давление пропорционально частичной концентрации. Число частиц в коллоидной системе очень мало по сравнению с истинным раствором, поэтому осмотическое давление зольей тоже очень мало. Например, 1%-ный золь золота с частичками $r \approx 10^{-9}$ м имеет осмотическое давление $\pi = 3,45$ Па. Чтобы этот золь имел такое же осмотическое давление, как 1М-раствор электролита, понадобилось бы в 1 дм³ диспергировать 50 кг золота с частичками $r = 10^{-9}$ м.

Очевидно, что при малом осмотическом давлении золя даже малейшая примесь электролита будет оказывать колоссальное влияние на осмотическое давление, поэтому при изучении осмоса в золях их требуется тщательно очищать.

Смолуховский показал, что при изменении степени дисперсности коллоида осмотическое давление обратно пропорционально r^3 частиц, т. е.

$$\pi_1/\pi_2 = (r_2/r_1)^3. \quad (2.2.98)$$

Пфеффер первый определил «молекулярную мицеллярную массу» частиц в золе и показал, что она необычайно велика:

$$M = \frac{gRT}{\pi V}, \quad (2.2.99)$$

где g — навеска вещества; V — объем раствора.

Осмотическое давление раствора высокомолекулярного вещества также отличается от осмотического давления раствора низкомолекулярного вещества. В области разбавленных растворов осмотическое давление у растворенных полимеров будет больше, чем у зольей.

Молекулярная масса высокомолекулярных соединений может быть определена путем измерения осмотического давления. Для этих растворов

$$\pi = RT \frac{c}{M} + A_2 c^2 + \dots \quad (2.2.100)$$

или

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + A_2 c + \dots \quad (2.2.101)$$

По углу наклона зависимости, описываемой выше, определяется интенсивность взаимодействия макромолекул с растворителем, характеризуемая величиной A_2 . При одной и той же массовой концентрации в растворах полимеров большие молекулы присутствуют в меньшем количестве, чем число молекул низкомолекулярных веществ, поэтому осмотическое давление в таких растворах будет ниже, чем в растворах низкомолекулярных веществ.

2.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

2.4.1. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЗОЛЯХ

Если коллоидные системы наблюдать в проходящем и боковом свете, то можно увидеть интересные явления: бесцветный золь в проходящем свете кажется прозрачным, а в боковом свете — мутным; луч света, проходя через золь, оставляет в нем светлую полосу. Это явление называется опалесценцией.

В 1869 г. Дж. Тиндаль установил, что если направить на золь пучок света, то внутри золя можно увидеть светящийся голубым светом конус. Стакан с золем должен быть затемнен, тогда конус виден особенно отчетливо. Схема опыта Тиндаля приведена на рисунке 2.15.

При прохождении света через золь происходят сле-

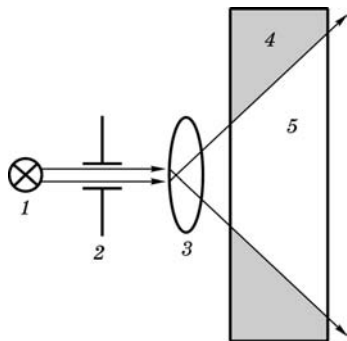


Рис. 2.15

Схема конуса Тиндаля:

1 — лампа; 2 — конденсор; 3 — линза; 4 — золь; 5 — луч света.

дующие явления: поглощение (абсорбция) света, преломление света, отражение света, рассеяние света.

Явление опалесценции, конус Тиндаля — это следствие рассеяния света. Теорию этого явления разработал английский ученый Дж. У. Рэлей (1871).

Если радиус частиц золя меньше длины полуволны падающего света ($r < \lambda/2$), то луч света не отражается, а огибает частицу под различными углами. Это и является причиной рассеяния света.

Рэлей создал теорию этого явления в первую очередь для золь диэлектриков, не несущих на поверхности частиц заряда.

В общем виде уравнение Рэля:

$$I = AI_0, \quad (2.2.102)$$

где I — интенсивность рассеянного света; I_0 — интенсивность падающего света; A — постоянная.

При $r < (\lambda/20)$ уравнение Рэля имеет вид

$$I = 24\pi^3 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 \frac{V^2 v}{\lambda^4} I_0, \quad (2.2.103)$$

где v — частичная концентрация в дисперсной системе (число частиц в 1 см^3); V — объем одной частицы; λ — длина волны падающего света; n_2 , n_1 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Из уравнения Рэля следует, что яркость опалесценции растет с уменьшением длины волны.

Голубое свечение обусловлено тем, что светорассеяние коротких волн (синих и фиолетовых) происходит интенсивнее, чем длинных (красных и желтых).

В проходящем свете относительное содержание лучей с короткой длиной волны будет уменьшаться, поэтому мутные среды, опалесцирующие голубым светом, в проходящем свете кажутся красноватыми или даже красными, если мутность достаточно сильна.

Интенсивность рассеянного света зависит от степени дисперсности. Наибольшее светорассеяние будет в коллоидных системах, меньше оно в грубодисперсных системах.

В последних будет преобладать отражение, а не рассеяние света.

Для систем, содержащих частички металлов, проводящих электрический ток, все зависимости становятся гораздо сложнее. Яркость рассеянного света, на которую влияет длина волны, обычно проходит через максимум, характерный для данного типа частиц, и определяется его индивидуальными оптическими постоянными; кроме того, этот максимум является функцией степени дисперсности системы.

На рисунке 2.16 приведен пример зависимости коэффициента рассеяния света от размера частиц. Видно, что зависимость интенсивности рассеянного света от дисперсности некоторых пигментов экстремальна и существует такой размер частиц r_{\max} , при котором рассеяние наибольшее. Интересно отметить, что, например, белый пигмент при $r < r_{\max}$ будет иметь голубоватый оттенок, а при $r > r_{\max}$ — желтоватый.

Следовательно, радиус частиц и их распределение по размерам определяют изменение оттенка или даже цвета пигмента в результате рассеяния различной части спектра. Поглощение света наряду с его рассеянием делает зависимость цвета дисперсии (в водной среде или в полимерной пленке) еще более сложной. Установлено, что максимум рассеяния света и размер частиц связаны уравнением

$$r_{\max} = 0,447 \frac{\lambda}{\pi(n_1 - n_2)}, \quad (2.2.104)$$

где λ — длина волны падающего света; n_1, n_2 — коэффициенты преломления света дисперсионной средой и дисперсной фазой.

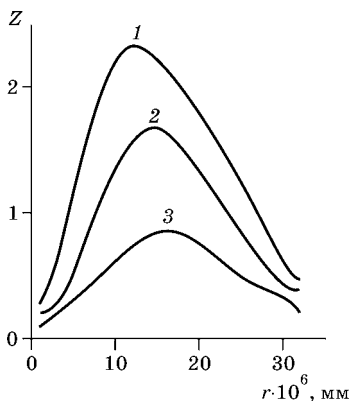


Рис. 2.16
Зависимость коэффициента объемного рассеяния света от размера частиц белого пигмента: 1 — рутил; 2 — анатаз; 3 — сульфид цинка.

Используя это уравнение, можно рассчитать необходимую степень дисперсности частиц пигмента, необходимую для максимального рассеяния света с заданной длиной волны λ . Зависимость степени рассеяния света от размера частиц приводит к тому, что при диспергировании будет изменяться не только оттенок белого пигмента, но и кажущийся цвет окрашенного пигмента.

Уравнение Рэлея, так же как и уравнение (2.2.104), справедливо только для систем с дисперсными частицами правильной сферической формы. Для систем с асимметричными частицами созданы теории, в которых рассеяние света связывают с углом его падения.

Эти теории и соответствующие уравнения здесь мы не рассматриваем.

2.4.2. СВЕТОРАССЕЯНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Опалесцировать может любая жидкость — оптически пустых жидкостей не существует. Классическая термодинамика рассматривает равновесное состояние газообразной или жидкой системы как такое состояние, при котором плотность во всем объеме имеет одну и ту же постоянную величину.

Если признать общность этого положения, то нельзя объяснить существование опалесцирования в индивидуальных жидкостях в рамках теории Рэлея, которая требует неравномерности распределения показателей преломления, а значит, и плотностей во всем объеме. Современная статистическая термодинамика устраняет эти затруднения: она признает, что равномерное распределение плотности во всем объеме системы, находящейся в равновесном состоянии, является наиболее вероятным, но не единственно возможным. Что касается газов, то классическим примером их опалесценции является голубой цвет неба. Чем больше местные отклонения от средней частичной концентрации (так называемой флуктуации), тем ярче опалесценция.

На основании теории флуктуации, созданной М. Смолуховским, П. Дебай вывел уравнение, позволяющее оп-

ределить молекулярную массу растворенного полимерного вещества (ВМС):

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc, \quad (2.2.105)$$

где $\tau = I/I_0$ (мутность),

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_A}, \quad (2.2.106)$$

I, I_0 — интенсивность падающего и рассеянного света; H — оптическая постоянная, n_0 — коэффициент преломления света в растворителе; dn/dc — инкремент изменения коэффициента преломления света в растворе; N_A — число Авогадро.

Молекулярная масса находится как

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M}. \quad (2.2.107)$$

2.4.3. УЛЬТРАМИКРОСКОП

Исследование опалесценции привело к изобретению ультрамикроскопа. У всех оптических микроскопов есть предел видимости, или предел их разрешающей силы, который определяется тем минимальным расстоянием между двумя точками, на котором они могут быть видимы как отдельные точки. В современных микроскопах это предельное расстояние доведено до 400–300 нм.

Конструируя ультрамикроскоп, Зигмонди предложил рассматривать систему не в проходящем свете, а в боковом.

С помощью ультрамикроскопа нельзя увидеть коллоидные частицы, можно только констатировать их присутствие по рассеянному свету. Таким образом, ультрамикроскоп служит не для того, чтобы рассматривать форму и размер отдельных частиц, а для того, чтобы иметь возможность доказать их присутствие и наблюдать их движение в системах настолько высокодисперсных, что обыкновенный микроскоп не обнаруживает даже признаков оптической неоднородности.

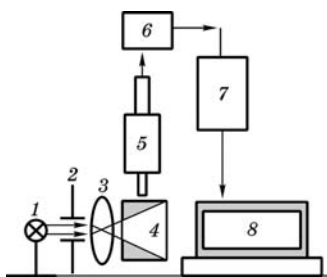


Рис. 2.17

Схема ультрамикроскопа:

1 — лампа; 2 — конденсор; 3 — линза; 4 — кювета с золем; 5 — оптический микроскоп; 6 — фотоприемник; 7 — фотоумножитель; 8 — ПЭВМ.

Пользуясь некоторыми косвенными приемами, с помощью ультрамикроскопа можно определить и размеры частиц, правда, несколько приблизительно, но все же с достаточной точностью. Для этого нужно сосчитать число частиц, видимых в поле зрения ультрамикроскопа. Необходимым условием является малая концентрация золя и достаточно яркое свечение каждой отдельной частицы: так как $m_1 = (4/3)\pi r^3 \rho$ масса одной частицы, а $Vc = M$ — масса всех частиц, то

$$r = 3 \sqrt{\frac{3Vc}{4\pi v\rho}}, \quad (2.2.108)$$

где c — массовая концентрация золя; V — объем золя; Vc — масса дисперсной фазы; v — число частиц, которое подсчитывают в объеме золя с помощью ультрамикроскопа.

Современный ультрамикроскоп (рис. 2.17) с фотоумножителем позволяет автоматизировать определение среднего размера частиц и даже проводить расчет распределения частиц по размерам. Прибор разделяет частицы по яркости свечения, подсчитывает импульсы света различной яркости и обрабатывает полученные результаты, выдавая их в виде кривых распределения.

2.4.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ФОРМА ЧАСТИЦ

С изменением яркости опалесценции в зависимости от формы частиц тесно связано и другое оптическое явление, наблюдаемое в коллоидных системах с асимметричными частицами, — двойное лучепреломление.

Двойное лучепреломление в золях может быть обусловлено двумя причинами: исключительно ориентированным расположением асимметричных частиц, которые сами по себе изотропны, или кристаллическим строением частичек коллоида, т. е. их анизотропностью.

Двойное лучепреломление, зависящее от формы частиц, может проявляться лишь в том случае, если показатели преломления дисперсионной среды n_1 и дисперсионной фазы n_2 различны.

На двойное лучепреломление, обусловленное анизотропностью самих частиц, различие или равенство показателей преломления влияния не имеет. Поэтому, если менять показатель преломления дисперсионной среды, приближая его к показателю преломления частичек, то в конце концов можно уничтожить двойное лучепреломление коллоида, обусловленное асимметричной формой коллоидных частичек. Если же двойное лучепреломление обусловлено анизотропностью фазы, то изменения показателя преломления среды не уничтожает оптического эффекта.

Однако чаще в коллоидной системе проявляются обе названные выше причины, обуславливающие двойное лучепреломление. Тогда выравнивание показателей преломления n_1 и n_2 хотя и уменьшает, но все же не уничтожает двойного лучепреломления в системе. Часть его останется, и это остаточное двойное лучепреломление нужно будет всецело приписать собственной анизотропности отдельных частичек.

2.4.5. АБСОРБЦИЯ СВЕТА

Когда свет проходит через какое-нибудь материальное тело, он в большей или меньшей степени задерживается им.

Закон поглощения света, известный как закон Ламберта — Бугера — Беера, имеет вид

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon), \quad (2.2.109)$$

где I — интенсивность прошедшего света; I_0 — интенсивность падающего света; \exp — основание натурального

логарифма; ε — постоянная абсорбции — постоянная, характеризующая поглощающую способность данного тела; l — длина поглощающего слоя.

При прохождении света через раздробленную систему поглощение его происходит как дисперсионной средой, так и диспергированными частицами. Если дисперсионная среда для данного света с определенной длиной волны является прозрачной, это означает, что в системе имеется только один поглотитель — раздробленное вещество. В этом случае закон поглощения света будет иметь вид

$$I = I_0 \exp(-Elc), \quad (2.2.110)$$

где c — концентрация раздробленного вещества; E — постоянная абсорбции, отнесенная к выбранной единице концентрации.

Если и диспергированное вещество не поглощает света, то $E = 0$ и $I = I_0$, тогда в дисперсной системе будет проявляться только светорассеяние. Очевидно, что для коллоидных систем закон поглощения света должен быть гораздо сложнее. Прежде всего, как и в случае опалесценции, необходимо различать системы с непроводящими и проводящими частицами. Системы с непроводящими частицами по характеру своей абсорбции света наиболее близко подходят к истинным растворам. Однако в этих системах часто наблюдаются отклонения от закона поглощения света. Эти отклонения могут быть следствием изменения степени дисперсности раздробленной фазы.

Для этих систем поглощение света можно описать уравнением

$$I = I_0 \exp[-cl(E + A)] = I_0 \exp\{-cl[E + f(r)]\}, \quad (2.2.111)$$

где A — коэффициент фиктивной абсорбции.

Если частички бесцветны (белые золи), то $E = 0$ и, следовательно, происходит не абсорбция света, а его рассеяние, постоянная A является функцией длины волны λ . Установлено, что коэффициент фиктивной абсорбции обратно пропорционален λ^a , где показатель степени при длине волны a зависит от степени дисперсности частиц в системе.

2.4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Оптический метод определения размера частиц в «белых» золях, т. е. коллоидных системах, не поглощающих свет, основано на использовании уравнения Рэля (2.2.103). Учитывая, что объемная доля частиц

$$\varphi = nv_1/V = C/\rho, \quad (2.2.112)$$

где n — число частиц в 1 см^3 золя или латекса; $V_1 = (4/3)\pi r^3$ — объем одной сферической частицы; C — массовая концентрация, г/см^3 ; ρ — плотность полимера, г/см^3 ; r — радиус частиц, см .

Из уравнения Рэля можем получить

$$\tau = 24\pi^3 \frac{r^6 C}{\lambda^4 \rho} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 = K \frac{r^6 C}{\lambda^4 \rho}, \quad (2.2.113)$$

где τ — мутность золя (латекса), которую можно измерить с помощью нефелометра, см^{-1} ; λ — длина волны падающего света, см ; n_1, n_2 — коэффициенты преломления соответственно дисперсионной среды и дисперсной фазы,

$$K = 24\pi^4 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2. \quad (2.2.114)$$

Уравнение (2.2.113) позволяет по измеренной мутности рассчитать радиус частиц, если система подчиняется закону Рэля для рассеяния света, т. е. при $r < \lambda/20$.

Часто вместо мутности измеряют оптическую плотность D дисперсной системы. Интенсивность света, проходящего через белый золь, зависит от его рассеяния и выражается уравнением

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-\tau l), \quad (2.2.115)$$

где l — длина рассеивающего слоя, см .

Из уравнения (2.2.115):

$$\tau = 2,3 \lg(I_0/I_{\text{пр}})/l. \quad (2.2.116)$$

Так как

$$\lg(I_0/I_{\text{пр}}) = D, \quad (2.2.117)$$

то

$$\tau = 2,3D/l, \quad (2.2.118)$$

для $l = 1$

$$\tau = 2,3D. \quad (2.2.119)$$

Поэтому

$$D = K'(r^6c)/\lambda^4\rho, \quad (2.2.120)$$

где

$$K' = K/2,3. \quad (2.2.121)$$

Измерение мутности разбавленного белого золя проводят на нефелометре, а оптической плотности — на фотоколориметре. Иногда шкала фотоколориметра бывает отградуирована как в единицах мутности, так и в единицах оптической плотности.

Если радиус частиц больше $\lambda/20$, то светорассеяние в таком золе не подчиняется уравнению Рэлея. Это выражается в том, что показатель степени при длине волны падающего света будет отличаться от 4.

Тогда используют эмпирическое уравнение Геллера:

$$D = \text{const}\lambda^{-a}, \quad (2.2.122)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg D = \lg(\text{const}) - a \lg \lambda. \quad (2.2.123)$$

В уравнении (2.2.123) величина a обычно изменяется от 4 (рэлеевское рассеяние света) до 2 при $r \approx \lambda$. Часто для белых зелей используют параметр

$$Z = 8\pi r/\lambda_{\text{ср}}, \quad (2.2.124)$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ — среднее значение длин волн света, использованных для определения оптической плотности латекса.

Этот параметр зависит от показателя степени при длине волны использованного света a , и после эксперимен-

тального определения последнего по углу зависимости, описываемой уравнением (2.2.123), находят по таблице величину Z и рассчитывают радиус частиц. Z лежит в пределах от 2 до 8.

Если $Z < 2$, то можно использовать уравнение Рэлея, а при $Z > 8$ частицы уже видны в оптический микроскоп. Значения параметра Z и соответствующие ему показатели степени a при длине волны света приведены в таблице 2.1.

Из таблицы 2.1 видно, что постоянная a не может быть меньше 2,3 и больше 3,9.

В 1946 г. Геллер установил зависимость показателя степени в уравнении (2.2.123) для белых золей от размера частиц, экспериментально определяемого независимым методом. Калибровочная кривая Геллера, которая может быть использована для графического определения радиуса частиц, приведена на рисунке 2.18. Для радиуса частиц от 50 до 100 нм калибровочная зависимость имеет линейный вид и может быть описана уравнением

$$a = 3,1 - 2,16 \cdot 10^{-2}(r - 50). \quad (2.2.125)$$

Таблица 2.1

a	Z
3,812	2,0
3,868	2,5
3,573	3,0
3,436	3,5
3,284	4,0
3,121	4,5
3,060	5,0
2,807	5,5
2,659	6,0
2,533	6,5
2,457	7,0
2,379	7,5
2,329	8,0

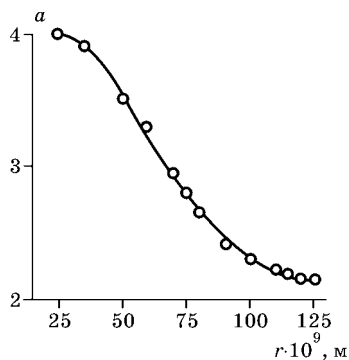


Рис. 2.18
Зависимость показателя степени при длине волны света в уравнении (2.2.122) от размера (радиуса) частиц в белых золях

Это уравнение справедливо для $a = 3,1-2,0$. Для других значений показателя степени a расчет надо проводить с использованием функции Z . Для подавляющего большинства латексов синтетических полимеров радиус частиц более 25 нм, поэтому уравнение Рэля не может быть использовано. Размер частиц таких латексов можно определить с помощью метода Геллера по результатам определения показателя степени при длине волны в уравнении (2.2.125) с последующим использованием таблицы 2.1, калибровочной кривой или уравнения (2.2.122).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ермилов, П. И. Диспергирование пигментов. — М. : Химия, 1971. — 299 с.
2. Нейман, Р. Э. Коллоидная химия синтетических латексов / Р. Э. Нейман, О. Г. Киселева, А. К. Егоров [и др]. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. — 196 с.

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Раздел «Устойчивость и коагуляция дисперсных систем» считается одним из центральных в курсе коллоидной химии. Связано это с тем, что устойчивость дисперсий и нарушение ее (коагуляция) играют большое значение во многих технологических процессах, связанных с их применением. Например, при синтезе латексов синтетических полимеров дисперсная система должна быть устойчивой во избежание потерь полимера в результате образования коагулюма. Целевое выделение полимера из латекса возможно, наоборот, только при нарушении устойчивости, т. е. при управляемой коагуляции. Использование латексов синтетических полимеров для модификации тканей с целью придания им новых свойств (формуемости, масло-, кислото-, водоотталкивания) связано с процессом гетерокоагуляции частиц полимеров на поверхности волокон в тканях. Устойчивость дисперсных систем (пигментов в поликонденсационных и полимеризационных системах) позволяет получать пигментированные волокна. Нарушение устойчивости дисперсий пигментов в растворах или расплавах полимеров и образование агрегатов частиц способны вызвать разрыв при формовании волокон в результате разрыва целостности текущего пигментированного раствора или расплава.

Стабильность печатных пигментированных красок, используемых для колорирования тканей, также влияет на процесс печати, на оттенок и даже на цвет пигментов в полимерных пленках на поверхности тканей.

Очевидно, что знание закономерностей создания устойчивых систем и их коагуляции имеет не только теоретический, но и практический интерес для специалистов, занимающихся проблемами получения химических волокон, производства текстильных материалов и применения латексов. В связи с этим данный раздел будет полезным для студентов — будущих инженеров, химиков-технологов, специалистов по производству химических волокон, текстильных и нетканых материалов. Особенно важно знание этих проблем для будущих специалистов в области инженерной охраны окружающей среды методами очистки сточных вод и газовых выбросов от вредных веществ, так как широкий ряд способов очистки основан именно на коагуляции дисперсных загрязнений.

3.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Различают два типа устойчивости дисперсных систем — кинетическую и агрегативную, впервые предложенную Н. П. Песковым. Понятие «кинетическая устойчивость» предполагает способность дисперсных систем противостоять гравитационному полю и характеризуется равновесным распределением концентрации частиц по высоте. Понятие «агрегативная устойчивость» предполагает способность частиц дисперсной фазы противостоять слипанию — агрегированию, что связано с принципиальной термодинамической неустойчивостью лиофобных дисперсных систем. Характеризуется агрегативная устойчивость по неизменности размера частиц во времени. Нарушение любого из этих двух типов устойчивости приводит к разрушению дисперсной системы, разделению ее на две макрофазы. Процесс нарушения устойчивости, протекающий вплоть до выделения дисперсной фазы из системы, носит название коагуляция.

3.2. КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в газах, истинных растворах или коллоидных системах (в золах, суспензиях, эмульсиях), испытывают влияние двух противоположных процессов — осаждения под действием силы тяжести (седиментации) и диффузии. В результате этого через некоторый промежуток времени в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, которое выражается в том, что концентрация частиц в объеме системы падает в направлении от нижних слоев к верхним, если дисперсная фаза более плотная, чем дисперсионная среда, и, наоборот, от верхних слоев к нижним, если дисперсная фаза менее плотная. Предполагается, что это распределение подчиняется закону распределения Больцмана:

$$n_h = n_0 \exp(-U_h/RT), \quad (2.3.1)$$

где n_0 , n_h — концентрация частиц на нулевом уровне и на высоте h от него; U_h — потенциальная энергия частиц на высоте h .

Потенциальную энергию частиц можно выразить как

$$U_h = mgh = \frac{4}{3} \Delta \rho \pi r^3 gh, \quad (2.3.2)$$

где m — масса частицы; r — ее радиус; $\Delta \rho = \rho - \rho_0$, ρ , ρ_0 — плотность вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение силы тяжести.

Подставляя (2.3.2) в уравнение (2.3.1), получаем

$$n_h = n_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \Delta \rho gh}{RT}\right) \quad (2.3.3)$$

или

$$h = \frac{3}{4} \frac{RT \ln(n_0/n_h)}{\pi r^3 \Delta \rho g}. \quad (2.3.4)$$

Уравнение (2.3.4) является математической формулировкой гипсометрического закона Лапласа. Для количественной характеристики кинетической устойчивости

принята высота $h_{1/2}$, на которой концентрация частиц изменится ровно в два раза, т. е. $n_{1/2} = n_0/2$.

Проверка применимости уравнения (2.3.4) к коллоидным системам была проведена Перреном, который экспериментально определял $h_{1/2}$ и при известных значениях размеров частиц и их плотности рассчитывал число Авогадро и наблюдал хорошее совпадение с теоретическим значением.

Из уравнения (2.3.4) следует, что основными параметрами, определяющими кинетическую устойчивость дисперсных систем, является плотность дисперсной фазы и размер частиц. Чем больше $\Delta\rho$, тем менее кинетически устойчива система и тем более она будет склонна к расслоению на две макрофазы. Увеличение размера частиц или капель эмульсии также способствует расслоению.

3.3. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Придание дисперсным системам устойчивости против слипания частиц является одной из центральных проблем коллоидной химии, а управляемое нарушение такой устойчивости с выделением дисперсной фазы (коагуляция) или ее осаждение на каких-либо поверхностях в виде пленок (адагуляция) является одной из важнейших задач современной технологии, в том числе технологии аппретирования и поверхностной модификации текстильных или проклеивания нетканых материалов с помощью латексов.

Процесс нарушения устойчивости и агрегирования частиц называется коагуляцией и идет обычно со скоростью, гораздо большей, чем процесс старения под влиянием неодинакового растворения частиц различного размера. Коагуляция зависит от состава дисперсионной среды, структуры адсорбционно-сольватных слоев частиц, температуры (нагревания или замораживания). Наиболее развита теория агрегативной устойчивости дисперсных систем, на поверхности раздела фаз в которой образуются двойные электрические слои. В основе современной теории агрегативной устойчивости, созданной в работах

Дерягина — Ландау и Фервея — Овербека, лежат представления о равновесии потенциальной энергии притяжения (молекулярные силы) и потенциальной энергии отталкивания.

3.3.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА О СОЗДАНИИ ТЕОРИИ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Еще в первых работах Шульце (1892) и Гарди (1900) были сформулированы правила электролитной коагуляции — нарушения агрегативной устойчивости коллоидных систем при добавлении к ним определенного количества электролитов. Было установлено, что при повышении заряда ионов, противоположных по знаку заряду частиц, концентрация электролитов, необходимая для коагуляции коллоидных систем, резко снижается. Первые попытки объяснить такое влияние были сделаны Фрейндлихом (1932), который пытался объяснить нарушение устойчивости коллоидных систем адсорбцией противоионов и уменьшением заряда поверхности частиц. Однако эти представления не могли объяснить многих результатов исследований коагуляции дисперсных систем, уже накопленных к тому времени.

Хотя проблема устойчивости дисперсных систем к агрегированию частиц всегда привлекала пристальное внимание ученых, теоретическое обоснование ее долгое время было невозможно, так как была неясна природа сил отталкивания частиц при их сближении. Действительно, если закон электрической нейтральности оставался справедливым и для перекрытых двойных ионных слоев, что трудно было подвергнуть сомнению, то силы отталкивания электрической природы отпадали. Поэтому вопрос: что же препятствует слипанию частиц при их сближении, оставался закрытым многие годы, пока Ленгмюр в 1938 г. не высказал идею об осмотической природе сил отталкивания, возникающих при сближении частиц и перекрытии их двойных электрических слоев. Он полагал, что если при сближении частиц в зазоре между ними (в объеме

перекрытия) концентрация вещества адсорбционно-сольватных оболочек, в частности ионов, отличается от равновесной концентрации их в растворе (межмицеллярной жидкости), то в области перекрытия слоев должно возникнуть избыточное осмотическое давление.

Ленгмюр полагал, что во всех точках зазора осмотическое давление уравнивается электрической силой и лишь в средней точке зазора, т. е. при $h/2$, где градиент потенциала $d\phi/dx = 0$, результирующая сила определяется только осмотическим давлением. Для разбавленного раствора, привлекая теорию строения двойного электрического слоя Гуи — Чепмена, Ленгмюр получил

$$\begin{aligned} (\pi_{\text{осм}})_{\text{изб}} &= \Pi = C_{\text{изб}} RT = \\ &= RT \left\{ C_0 \left(e^{\frac{zF\phi_{h/2}}{RT}} + e^{-\frac{zF\phi_{h/2}}{RT}} \right) - 2C_0 \right\}, \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

где z — заряд противоионов в двойном электрическом слое (предполагается, что $z = z^- = z^+$); $\phi_{h/2}$ — потенциал средней точки зазора между частицами, член $2C_0$ соответствует поправке на осмотическое давление в растворе.

Первый член в скобках уравнения (2.3.5) учитывает концентрацию ионов в зазоре между частицами и ее зависимость от расстояния до поверхности частиц. Такой подход позволяет выразить концентрацию ионов через экспериментально определяемую величину потенциала поверхности частиц.

При больших значениях $\phi_{h/2}$ можно пренебречь вторым членом в круглых скобках уравнения (2.3.5) и поэтому

$$\Pi = C_0 RT \left[e^{\frac{zF\phi_{h/2}}{RT}} - 2 \right]. \quad (2.3.6)$$

При выводе уравнения для избыточного осмотического давления в зазоре между частицами с произвольными потенциалами ϕ_i необходимо решать уравнение (2.3.5) совместно с уравнением зависимости потенциала от расстояния до поверхности, привлекая, например, теорию двойного электрического слоя Гуи — Чепмена.

Потенциальная энергия отталкивания при перекрытии поверхностных слоев плоских частиц для единицы площади поверхности определяется выражением

$$U_e = -2 \int_{\infty}^h \Pi dh. \quad (2.3.7)$$

Уравнения Ленгмюра (2.3.5) и (2.3.6) справедливы только при наличии минимума на зависимости потенциала в зазоре между частицами. Если же потенциал в зазоре не имеет минимума, что возможно, если частицы имеют одинаковые по знаку, но различные по величине потенциалы, то уравнение Ленгмюра оказывается неприменимым.

Хотя сам Ленгмюр и не создал общей теории, способной предсказать поведение систем при несимметричном взаимодействии различных по размеру, форме и величине потенциала частиц, его метод дал толчок развитию принципиально нового направления теории агрегативной устойчивости коллоидных систем. Идея Ленгмюра об осмотической природе сил отталкивания при сближении частиц в дальнейшем получила развитие в работах Дерягина — Ландау и Фервея — Овербека.

При рассмотрении парного взаимодействия частиц Гамакер в 1936 г. предложил учитывать силы отталкивания с помощью эмпирической формулы. Эта формула не нашла последующего подтверждения, в отличие от широкого признания уравнения Гамакера для расчета молекулярных сил притяжения.

В 1939–1940 гг. Б. В. Дерягин опубликовал работы, в которых описал свой подход к рассмотрению сил отталкивания между частицами, зависящими от плотности заряда их поверхности. В определенной мере методы Ленгмюра и Дерягина эквивалентны. Однако Б. В. Дерягин развил свой метод и для случая несимметричного электрического потенциала в зазоре между взаимодействующими частицами.

Конец 1930-х — начало 1940-х гг. ознаменовались опубликованием работ, посвященных созданию теории взаимодействия частиц в водной среде. Таковы, например,

работы Левина и Дюба (1939), Коркила и Розенхида (1939), в которых рассматривалась задача расчета свободной энергии взаимодействия частиц в растворах электролитов. В этих работах были допущены неточности при выводе уравнений, приводящие к неверным результатам при расчете энергии на далеких расстояниях.

В 1941 г. Б. В. Дерягин совместно с Л. Д. Ландау опубликовали работу, где вывели критерий устойчивости сильно заряженных частиц.

В годы Второй мировой войны публикации по проблеме агрегативной устойчивости коллоидных систем прекратились. Но уже в 1948 г. Фервей и Овербек опубликовали монографию, в которой описали теорию агрегативной устойчивости лиофобных коллоидных систем. Физическая основа этой теории и теории Дерягина — Ландау одинаковы, поэтому теория агрегативной устойчивости коллоидных систем была названа теорией ДЛФО по первым буквам фамилий ее авторов. Это название подчеркивает приоритетность работ Дерягина.

3.3.2. ТЕОРИЯ ДЛФО АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Для объяснения сил отталкивания Б. В. Дерягин ввел понятие «расклинивающего давления» — избыточного давления (Π), определяющего термодинамическое равновесие в тонкой прослойке между частицами. По существу в ряде случаев расклинивающее давление будет эквивалентным избыточному осмотическому давлению, введенному Ленгмюром.

Дерягин показал, что если рассматривать сближение двух плоских частиц (параллельных друг другу пластин) в жидкой среде (рис. 2.19а, I), то вплоть до перекрытия поверхностных слоев они находятся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Как только произойдет перекрытие слоев (рис. 2.19б, I), свойства тонкой прослойки перекрытых слоев выйдут из равновесия с окру-

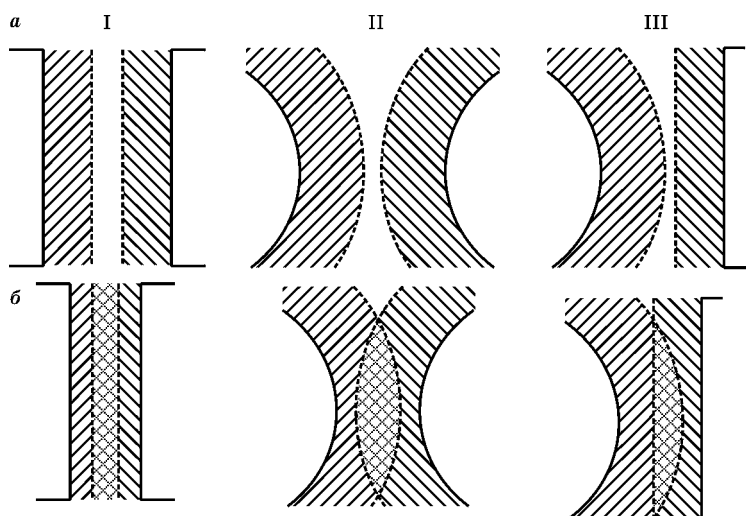


Рис. 2.19

Схема перекрытия поверхностных слоев различной формы

жающей средой. Поэтому изменится энергия Гиббса этой прослойки и для поддержания термодинамического равновесия потребуется приложить к пластинкам действующие навстречу друг другу силы, пропорциональные площади A поверхности взаимодействующих частиц.

Для дифференциала свободной энергии Гиббса в прослойке жидкости при сближении плоских частиц, несущих на своей поверхности потенциалы φ_1 и φ_2 с плотностью заряда ρ_1 и ρ_2 , можно написать

$$dG = -SdT + VdP - \Pi Adh + \quad (2.3.8) \\ + A(\varphi_1 d\rho_1 + \varphi_2 d\rho_2) + \sum_i \mu_i dn_i,$$

где S — энтропия системы; T — абсолютная температура; A — площадь прослойки между частицами; V — объем системы; Adh — объем перекрытия поверхностных слоев; Π — расклинивающее давление, избыточное по отношению к давлению P в жидкой фазе; μ_i — химический потенциал i -го компонента в зазоре между частицами; n_i — его масса (в молях).

При постоянстве всех параметров, кроме толщины прослойки из уравнения (2.3.8), получается

$$\Pi = -\frac{1}{A} \frac{dG}{dh}(T, P, \rho_1, \rho_2). \quad (2.3.9)$$

Естественно, что изменение толщины прослойки между частицами h и, следовательно, объема раствора, заключенного между ними, вызовет изменение и n_i .

Интегрирование уравнения (2.3.9) в пределах от 0 до h приводит к выражению

$$\Delta G(h) = G - G_0 = A \int_h^\infty \Pi(T, P, \rho_1, \rho_2, h) dh, \quad (2.3.10)$$

где G_0 — свободная энергия системы за пределами поверхностных слоев.

Из уравнения (2.3.10), зная зависимость Π от соответствующих переменных, можно найти для единицы площади поверхности частиц:

$$\Delta G(h) = G^s - G_0^s = \int_h^\infty \Pi dh. \quad (2.3.11)$$

При этом очевидно, что Π является характеристической функцией тонкого негиббсовского слоя жидкости, ни одна часть которого не обладает интенсивными свойствами объемной фазы.

Уравнения (2.3.9)–(2.3.11) справедливы не только для плоских пластин, но и для частиц любой формы, если радиус кривизны поверхности взаимодействующих тел много больше толщины поверхностных слоев со свойствами, отличными от объемных.

Для частиц, имеющих радиус кривизны, соизмеримый с толщиной поверхностного слоя, уравнение имеет вид

$$\Delta G(h) = g \int_{h=y}^\infty \Pi dh, \quad (2.3.12)$$

где g — геометрический фактор, зависящий от формы взаимодействующих частиц; y — наименьшее расстояние между поверхностями взаимодействующих частиц; $U_{h,i}$ —

соответствующая компонента энергии взаимодействия, определяемая расклинивающим давлением.

Для двух сферических частиц различного радиуса:

$$g = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (2.3.13)$$

Для сферической и плоской частиц:

$$g = 2r\pi. \quad (2.3.14)$$

Для двух цилиндрических частиц с углом встречи α :

$$g = \frac{2\pi}{\sin \alpha} \sqrt{r_1 r_2}. \quad (2.3.15)$$

Расклинивающее давление может слагаться из различных составных частей, зависящих от природы сил взаимодействия между частицами:

1) молекулярная, чаще всего дисперсионная, слагающая расклинивающего давления Π_m возникает при перекрытии поверхностных слоев (зон), в которых действуют электромагнитные (межмолекулярные) силы, анизотропные по направлению к поверхности частиц;

2) ионная (электростатическая) составляющая расклинивающего давления Π_e появляется при перекрытии диффузных ионных атмосфер;

3) адсорбционная слагающая расклинивающего давления Π_a , учитывающая изменение концентрации в прослойке между частицами по сравнению с раствором, окружающим их, наблюдается при перекрытии диффузных адсорбционных слоев (например, ПАВ);

4) структурная составляющая расклинивающего давления Π_s появляется в случае, если перекрываются поверхностные слои, имеющие пространственную структуру, отличную от раствора (структурно-механический барьер по П. А. Ребиндеру);

5) конформационная слагающая расклинивающего давления Π_k может возникать при перекрытии адсорбционных слоев полимеров в результате изменения конформации цепей полимеров (в этом случае говорят о стерической стабилизации).

Природа сил расклинивающего давления в зазоре определяет соответствующий вклад U_i потенциальной энергии взаимодействия частиц.

Последующее обсуждение будем проводить с учетом приведенной выше классификации возможных составляющих расклинивающего давления и потенциальной энергии взаимодействия частиц.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СЛАГАЮЩАЯ
РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ.
ЭНЕРГИЯ ПРИТЯЖЕНИЯ ЧАСТИЦ

Если две твердые частицы различной природы помещены в жидкую среду, то в наиболее общем случае взаимодействие трех фаз будет определяться дисперсионными силами. Хотя принцип аддитивности межмолекулярного взаимодействия конденсированных фаз не имеет теоретического обоснования, он широко применяется в приближенных расчетах энергии взаимодействия частиц в жидкой среде.

Рассмотрим изменение энергии взаимодействия в зависимости от расстояния при перемещении (сближении) плоских параллельных твердых пластин в жидкости с расстояния, на котором взаимодействия между пластинами отсутствуют, т. е. с бесконечно большого расстояния, вплоть до непосредственного их контакта. Схема перемещения частиц показана на рисунке 2.20.

Представим, что частица 1 неподвижна, а по направлению к ней перемещается частица 2, причем при перемещении вытесняется некоторый объем жидкости (фаза 0) и перемещается на то расстояние, на котором первоначально находилась частица, т. е. на бесконечно большое расстояние. Энергия взаимодействия частиц в этом процессе будет

$$U_m = \Delta U_2 - \Delta U_0, \quad (2.3.16)$$

где ΔU_2 — изменение энергии дисперсионного взаимодействия, в котором участ-

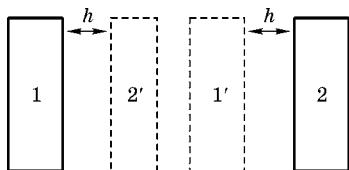


Рис. 2.20
Схема перемещения плоских
частиц в жидкой среде

вуют молекулы сорта 2, происшедшее в результате перемещения частицы 2 с бесконечно большого расстояния на расстояние h до частицы 1 (положение 2', рис. 2.20); ΔU_0 — разность энергий дисперсионного взаимодействия между молекулами дисперсионной среды в результате переноса из положения 2' на бесконечно большое расстояние (в первоначальное положение частицы 2) определенного объема дисперсионной среды.

Из принципа аддитивности следует, что

$$U_2 = \Delta U_{12} - \Delta U_{02}, \quad (2.3.17)$$

где U_{12} — энергия дисперсионного взаимодействия между молекулами сорта 1 и 2, образующими соответственно частицы 1, 2, разделены на расстояние h прослойкой жидкой среды с молекулами сорта 0; U_{02} — энергия дисперсионного взаимодействия молекул сорта 2 с молекулами дисперсионной среды 0, с объемом, равным объему пластины 1, и находящемуся на том же расстоянии h .

Аналогично

$$U_0 = \Delta U_{01} - \Delta U_{00}, \quad (2.3.18)$$

где U_{01} — энергия дисперсионного взаимодействия между молекулами плоской частицы 1 и молекулами сорта 0, бывшими в объеме 2' нового положения частицы 2; U_{00} — энергия дисперсионного взаимодействия молекул сорта 0 в объеме первоначального нахождения частицы 2 с молекулами сорта 0, расположенными в объеме 1', на расстоянии h от первоначального положения частицы 2;

$$U_m = \Delta U_{12} - \Delta U_{02} + \Delta U_{00} - \Delta U_{01}. \quad (2.3.19)$$

Если h невелико (≈ 10 нм), основной вклад взаимодействия приходится на незапаздывающие силы Лондона, энергия которых для толстых плоских пластин выражается уравнением Гамакера:

$$U_m = -\frac{A_{k,i}}{12\pi h^2}, \quad (2.3.20)$$

где $A_{k,i}$ — постоянная Гамакера для взаимодействующих тел k и i .

Учитывая (2.3.20), получаем из уравнения (2.3.19):

$$U_m = -\frac{A_{12} + A_{01} - A_{00} - A_{02}}{12\pi h^2} = -\frac{A_{120}}{12\pi h^2}, \quad (2.3.21)$$

где $A_{120} = A_{12} + A_{00} - A_{01} - A_{02}$.

Для одинаковых по природе взаимодействующих бесконечных пластин

$$U_m = -\frac{A_{11} - A_{00} - 2A_{01}}{12\pi h^2} = -\frac{A_{110}}{12\pi h^2}, \quad (2.3.22)$$

где $A_{110} = A_{11} + A_{00} - A_{01}$.

Молекулярная составляющая расклинивающего давления определяется из уравнения (2.3.21) как

$$\Pi_m = -\frac{U_m}{h} = -\frac{A_{120}}{6\pi h^3}. \quad (2.3.23)$$

Формула (2.3.23) показывает, что при $A_{12} + A_{00} > A_{02} + A_{01}$ величина дисперсионной слагающей расклинивающего давления будет отрицательной, что соответствует притяжению частиц. При $A_{12} + A_{00} < A_{02} + A_{01}$ будет преобладать отталкивание. Как видно из уравнения (2.3.23), величина молекулярной составляющей расклинивающего давления обратно пропорциональна кубу расстояния между взаимодействующими частицами. Однако это оказывается справедливым до тех пор, пока расстояние между частицами не превышает длины волны, соответствующей переходу между основным и возбужденным состоянием атома, т. е. $\lambda \approx 50-100$ нм.

Для расчета энергии притяжения на любых расстояниях между сферическими частицами радиуса r_1 и r_2 применяют уравнение

$$U_m(h) = -\frac{A_{120}}{6kT} \left\{ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 2r_1 r_2} + \ln \frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 2r_1 r_2} \right\}, \quad (2.3.24)$$

где A_{120} — постоянная межмолекулярных сил притяжения частиц сорта 1 и 2 в водной среде.

Для одинаковых частиц радиуса r это уравнение принимает вид

$$U_m(h) = -\frac{A_{110}}{6kT} \left\{ \frac{2r^2}{h^2 + 4rh} + \frac{2r^2}{h^2 + 4rh + 2r^2} + \ln \frac{h^2 + 4rh}{h^2 + 4rh + 2r^2} \right\}, \quad (2.3.25)$$

где A_{110} — постоянная межмолекулярных сил притяжения одинаковых частиц в дисперсионной среде.

Уравнение (2.3.25) при условии, что $r \gg h$, для расчета энергии притяжения двух сферических частиц радиуса r на малых расстояниях после упрощения переходит в

$$U_m(h) = -\frac{A_{110}r}{12hkT}. \quad (2.3.25')$$

Если частицы имеют различный размер, то в уравнении (2.3.25') $r = r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$.

При взаимодействии сферической частицы и пластины бесконечной толщины уравнение для расчета энергии притяжения имеет вид

$$U_m(h) = -\frac{A_{130}r}{6hkT} \quad \text{при } h < r, \quad (2.3.26)$$

т. е. на малых расстояниях, при любых расстояниях

$$U_m(h) = -\frac{A_{130}r}{12hkT} \left(\frac{2r(h+r)}{h(h+2r)} + \ln \frac{h+2r}{h} \right) \quad (2.3.27)$$

(A_{130} — составная постоянная межмолекулярных сил притяжения плоской и сферической частиц в водной среде).

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ
РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ.
ЭНЕРГИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ

Природа сил отталкивания, проявляющихся при сближении частиц и перекрытии двойных электрических слоев (ДЭС), сложнее, чем кулоновское электростатическое взаимодействие. Хотя мы и будем употреблять термин «элек-

трическая составляющая расклинивающего давления», понимать следует тот вклад ионов диффузной обкладки ДЭС двух частиц, в результате которого происходит нарушение термодинамического равновесия и возникает осмотический поток растворителя в зазор между частицами, препятствующий их дальнейшему сближению.

Рассмотрим случай сближения двух частиц в растворе электролита с концентрацией C_0 (кмоль/м³), причем будем полагать, что радиус кривизны поверхности частиц несоизмерим с толщиной диффузной обкладки ДЭС, т. е. $r \gg \kappa^{-1}$, где κ — параметр Дебая. При перекрытии диффузных обкладок потенциал в объеме двойного слоя ни одной из частиц не достигает нулевого значения. Схема изменения потенциала при перекрытии ДЭС двух частиц приведена на рисунке 2.21. Минимальное значение потенциала $\varphi_{\min} = \varphi_h$ будет на расстоянии h , т. е. ровно посередине зазора между частицами. Обозначим потенциал на поверхности твердого тела φ_0 . Потенциал в остальных точках ДЭС будет зависеть только от расстояния до твердой поверхности $\varphi_x = f(x)$. Очевидно, что при $x = h d\varphi/dx = 0$.

Потенциал в зазоре на расстоянии x до поверхности частицы будет усредненным по плоскости, параллельной поверхности, и плотность заряда будет иметь величину ρ_x .

При выводе уравнения для энергии отталкивания теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО) в качестве рабочей модели ДЭС примем модель и теорию

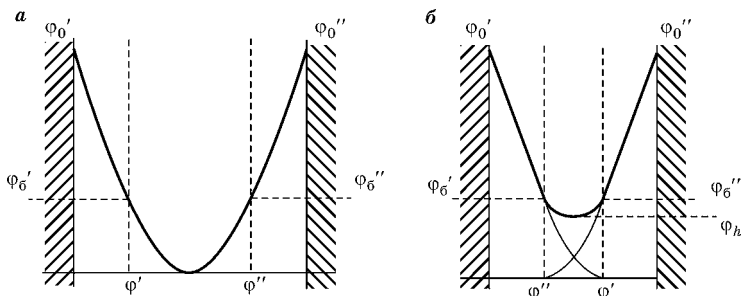


Рис. 2.21

Схема изменения потенциала в зазоре между частицами:

a — до перекрытия; *б* — после перекрытия двойных электрических слоев.

Гуи — Чепмена. Наличие в зазоре между частицами повышенной по сравнению с раствором концентрации ионов $C_h > C_0$ приведет к разности осмотических давлений в зазоре между частицами (P_h) и в растворе (P_0):

$$\Pi = P_h - P_0. \quad (2.3.28)$$

Чем больше концентрация ионов в зазоре C_h , тем выше должен быть P_h и, следовательно, интенсивнее поток жидкости, устремляющийся из раствора в зазор и стремящийся выровнять осмотическое давление. Наряду с этим действуют силы электростатического взаимодействия, определяемые потенциалом поверхности φ_0 и плотностью заряда. Задача состоит в том, чтобы выразить избыточное осмотическое давление в зазоре через экспериментально определяемую характеристику ДЭС. Такой характеристикой является поверхностный потенциал.

Если сближение частиц происходит квазиравновесно, как предположили Фервей и Овербек, то изменения осмотического давления уравниваются изменением потенциала, т. е.

$$dP + \rho d\varphi = 0, \quad (2.3.29)$$

откуда

$$dP = -\rho d\varphi. \quad (2.3.30)$$

Интегрирование этого уравнения проводят в пределах от $x = \infty$ до $x = h$ и соответственно от P_0 до P_h и от $\varphi = 0$ до φ_h :

$$\Pi = \int_{P_0}^{P_h} dP = - \int_0^{\varphi_h} \rho_x d\varphi. \quad (2.3.31)$$

Из теории строения ДЭС Гуи — Чепмена следует, что

$$\rho_x = \sum z_i F C_i(x), \quad (2.3.32)$$

где z_i — заряд ионов i -го сорта; F — число Фарадея; $C_i(x)$ — концентрация ионов в точке x диффузионной обкладки двойного электрического слоя.

Для симметричного бинарного электролита, т. е. при $z^+ = z^- = z$, предполагая, что распределение концентрации

ионов в ДЭС подчиняется закону распределения Больцмана, из уравнения (2.3.32) получаем

$$\rho_x = zFC_0 \left(e^{-\frac{zF\varphi_x}{RT}} - e^{\frac{zF\varphi_x}{RT}} \right), \quad (2.3.33)$$

где C_0 — концентрация электролита в растворе (межмицеллярной жидкости).

При малых потенциалах поверхности частиц, т. е. если $zF\varphi_x \ll RT$, что реализуется при $\varphi_0 < 50$ мВ, разложение в ряд экспоненциальной функции в скобках уравнения (2.3.33) можно ограничить первым членом.

Тогда

$$\rho_x = -2C_0(zF)^2 \frac{\varphi_x}{RT}. \quad (2.3.34)$$

Подставляя уравнение (2.3.34) в уравнение (2.3.31), получаем

$$\Pi = - \int_0^{\varphi_h} -2C_0 \frac{(zF)^2 \varphi_x}{RT} d\varphi = C_0 \frac{(zF\varphi_h)^2}{RT}, \quad (2.3.35)$$

но из теории Гуи — Чепмена:

$$\varphi = \varphi_S e^{-\kappa x}, \quad (2.3.36)$$

где φ_S — потенциал в плоскости Штерна, поэтому из уравнения (2.3.35) получаем

$$\Pi = \frac{(zF\varphi_S)^2 C_0}{RT} e^{-2\kappa h}, \quad (2.3.37)$$

где κ — параметр Дебая.

Для симметричного электролита, т. е. такого электролита, у которого анион и катион имеют одинаковую величину заряда:

$$\kappa = \left[\frac{8\pi C_0 z^2 F^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right]^{1/2}, \quad (2.3.38)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Энергию отталкивания (электрическую составляющую расклинивающего давления) можно определить, решив уравнение

$$U_e(h) = 2 \int_h^{\infty} \Pi dh = \int_h^{\infty} \frac{(zF\varphi_S)^2}{RT} C_0 e^{-2\kappa h} dh. \quad (2.3.39)$$

Этот интеграл представляет собой ту работу, которую необходимо будет затратить для сближения двух частиц с бесконечно большого расстояния до расстояния h (в расчете на единицу площади поверхности частиц).

Обозначая $(zF\varphi_S)/(RT) = u_0$ (безразмерный потенциал) и интегрируя уравнение (2.3.39) для энергии отталкивания, получаем

$$U_e(h) = \frac{C_0 u_0^2 RT}{\kappa} e^{-2\kappa h}. \quad (2.3.40)$$

Это уравнение показывает, что уменьшение расстояния между частицами после перекрытия диффузионных оболочек ДЭС экспоненциально увеличивает энергию отталкивания.

Отметим еще раз, что уравнение (2.3.40) справедливо лишь для плоских частиц, имеющих малый потенциал поверхности ($\varphi_0 < 50$ мВ) в растворе симметричных электролитов ($z^+ = z^-$). Для случаев высокого потенциала поверхности частиц сферической формы при соизмеримых радиусе кривизны и толщине диффузной обкладки ДИС ($r \approx \kappa^{-1}$) уравнения получаются значительно сложнее.

Для плоских частиц при любых, но одинаковых значениях потенциалов поверхности Дерягин получил уравнение

$$U_e(h) = \frac{64C_0 RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h}, \quad (2.3.41)$$

где

$$\gamma = \frac{\left(e^{\frac{zF\varphi_S}{2RT}} - 1 \right)}{\left(e^{\frac{zF\varphi_S}{2RT}} + 1 \right)}. \quad (2.3.42)$$

Уравнение (2.3.41) при малых значениях потенциалов поверхностей частиц переходит в удобную для расчетов форму

$$U_e(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_S^2 e^{-\kappa h}. \quad (2.3.43)$$

В этих уравнениях $U_e(h)$ — энергия отталкивания частиц на расстоянии h ; $\varepsilon\varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость среды; z — заряд ионов в растворе с концентрацией C_0 ; F — число Фарадея; T — температура, κ ; κ — параметр Дебая; h — наименьшее расстояние между частицами; φ_S — потенциал поверхности в плоскости Штерна.

Для малых значений потенциала поверхности (φ_S) энергия отталкивания сильно зависит от его величины и пропорциональна квадрату потенциала. При высоких значениях φ_S его влияние не столь резко, хотя в неявном виде оно проявится через постоянную γ . Это связано с тем, что увеличение потенциала поверхности приводит к усилению притяжения противоионов к поверхности и их подвижность, а следовательно, и избыточное осмотическое давление будут снижаться.

Для одинаковых сферических частиц с любым потенциалом поверхности в растворах симметричных электролитов Дерягин предложил уравнение

$$U_e(h) = 8r\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{RT}{zF} \right)^2 \gamma^2 e^{-\kappa h}. \quad (2.3.44)$$

При условии, что $h \approx r \gg 1/\kappa$ уравнение (2.3.44) переходит в

$$U_e(h) = \left(\frac{r^2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_S^2}{2r+h} \right) e^{-\kappa h}. \quad (2.3.45)$$

Для приближенных расчетов электрической составляющей энергии расклинивающего давления Маккартни и Левин получили уравнение для одинаковых сферических частиц с малыми потенциалами:

$$U_e(h) = r\varepsilon\varepsilon_0\varphi_S^2 \left(\frac{r+h}{2r+h} \right) \ln \left[1 + \left(\frac{re^{-\kappa h}}{r+h} \right) \right], \quad (2.3.46)$$

которое при $h \ll r$ переходит в

$$U_e(h) = 0,5r\varepsilon\varepsilon_0\varphi_S^2 e^{-\kappa h}. \quad (2.3.47)$$

К такой же форме приводится и уравнение Дерягина (2.3.44) при малом перекрытии диффузионных слоев ($\kappa h = 2-3$) и малом потенциале поверхности.

Труднее рассчитать энергию парного отталкивания частиц, имеющих на своей поверхности различные потенциалы. Так, для сферических частиц, имеющих произвольные потенциалы φ_1 и φ_2 , Фюрстенау предложил следующее уравнение для расчета энергии электрической составляющей расклинивающего давления в растворе симметричного электролита при r_1 и r_2 , существенно большими толщины диффузионной части двойного ионного слоя:

$$U_e(h) = \frac{r_1 r_2 \varepsilon \varepsilon_0}{4(r_1 + r_2)} (\varphi_1 + \varphi_2) \times \left\{ \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right\}, \quad (2.3.48)$$

где r_1, r_2 — радиусы взаимодействующих частиц сорта 1 и 2; φ_1, φ_2 — их потенциалы.

Для расчета энергии отталкивания на больших расстояниях уравнение можно упростить. При условии $\kappa h \geq 3$ уравнение (2.3.48) принимает вид

$$U_e(h) = \frac{r_1 r_2 \varepsilon \varepsilon_0}{r_1 + r_2} \varphi_1 \varphi_2 e^{-\kappa h}. \quad (2.3.49)$$

Расчет электрической компоненты энергии отталкивания двух различных по природе частиц с различными потенциалами в растворах симметричных электролитов можно проводить по наиболее строгому уравнению Дерягина:

$$U_e(h) = \frac{16r_1 r_2 \varepsilon \varepsilon_0}{r_1 + r_2} \left(\frac{RT}{zF} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa h}, \quad (2.3.50)$$

где γ_1 и γ_2 рассчитывают по уравнению (2.3.42).

Для расчета электрической компоненты энергии отталкивания сферической частицы с плоскостью (например,

взаимодействия частиц полимера латекса с волокном) Ямамура получил уравнение

$$U_e(h) = \frac{r\epsilon\epsilon_0}{4} \left\{ (\varphi_1 + \varphi_2) \ln \frac{e^{2\kappa h} - 1}{e^{2\kappa h}} + 2\varphi_1\varphi_2 \ln \frac{e^{\kappa h} + 1}{e^{\kappa h} - 1} \right\}, \quad (2.3.51)$$

где φ_1, φ_2 — потенциалы частиц и плоской поверхности.

Энергия отталкивания сферических частиц, как видно из приведенных уравнений, пропорциональна их радиусу. Если радиус мал, то энергия отталкивания оказывается величиной одного порядка с энергией теплового движения. Поэтому тонкодисперсные системы обычно менее агрегативно устойчивы. Энергия притяжения таких частиц в соответствии с уравнением (2.3.24) снижается также пропорционально уменьшению размера частиц.

Приведенные выше уравнения для расчета энергии отталкивания при парном взаимодействии частиц не учитывают собственный объем ионов, их сольватацию, специфический адсорбционный потенциал, который проявляется при коагуляции дисперсий электролитами, когда коагулирующая способность ионов одинаковой валентности четко соответствует рядам Гофмейстера. Теоретический учет всех этих поправок невозможен.

Суммарная энергия взаимодействия частиц выражается в виде кривой потенциальной энергии. Так, для плоских частиц и сферических частиц при $r \gg \kappa^{-1}$, в частности для слабо заряженных одинаковых поверхностей, в расчете на единицу площади поверхности, учитывая уравнения (2.3.22) и (2.3.40), получаем

$$U_t(h) = U_e + U_m = \frac{C_0 u_0^2 RT}{\kappa} e^{-2\kappa h} - \frac{A_{110}}{12\pi h^2}. \quad (2.3.52)$$

Для других систем поступают аналогично. Расчет потенциальной энергии взаимодействия частиц в устойчивых системах приводит к зависимости, пример которой показан на рисунке 2.22.

Расчет был сделан для латекса синтетического полимера, у которого размер частиц составляет $100 \cdot 10^{-9}$ м, электрокинетический потенциал равен $25 \cdot 10^{-3}$ В, постоянная Гамакера $A^* = 2,5 \cdot 10^{-21}$ Дж.

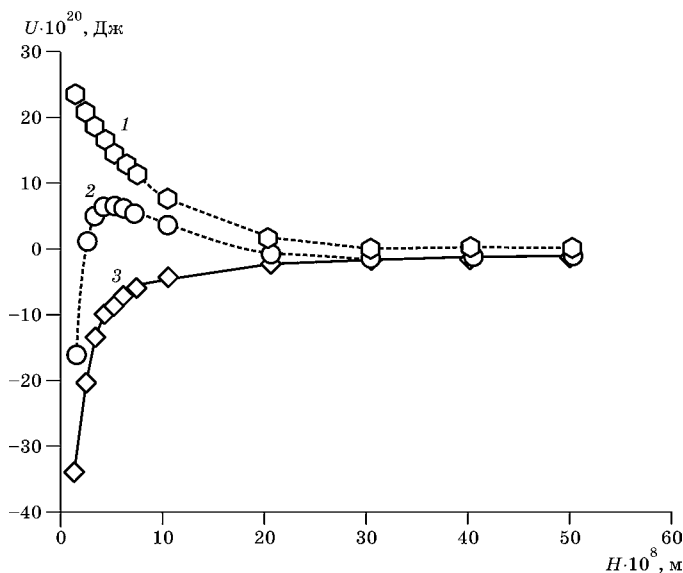


Рис. 2.22

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия сферических частиц полимера в латексе от расстояния между ними:

энергия взаимодействия: 1 — отталкивания; 2 — притяжения; 3 — суммарная.

Кривые, лежащие в области отрицательной энергии, соответствуют энергии притяжения, а лежащие в положительной области — отталкивания. Потенциальный барьер, равный примерно 10 кТ, свидетельствует об устойчивости данной системы.

3.3.3. СТЕРИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРАМИ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Для того чтобы в полной мере понять механизм стабилизирующего действия высокомолекулярных веществ в результате формирования адсорбционно-сольватных оболочек, необходимо предварительное изучение особенностей

свойств разбавленных и концентрированных растворов полимеров. При изложении теорий стабилизирующего действия полимеров мы будем полагать, что такие знания у студентов уже есть. Для тех, кто их еще не имеет, данный материал не будет понятным, поэтому предварительно следует обратиться к изучению растворов полимеров. Самый необходимый минимум знаний о свойствах разбавленных и концентрированных растворов высокомолекулярных веществ, без которого невозможно обойтись при обсуждении их стабилизирующего действия, будет здесь приведен.

Прежде всего сформулируем понятие «высокомолекулярное вещество». В соответствии с современными представлениями к высокомолекулярным веществам относят такие соединения, которые имеют молекулярную массу M более 10^4 . Такие макромолекулы в растворах способны сворачиваться в клубки, размер которых определяется рядом факторов.

Среди этих факторов основное влияние можно приписать молекулярной массе. Так, для расчета среднеквадратичного радиуса макромолекул $\langle r \rangle^{1/2}$ можно использовать формулу $\langle r \rangle^{1/2} = 6 \cdot 10^{-2} M^{1/2}$ [нм], которая позволяет оценить порядок размера свернутой в клубок макромолекулы. Расчет по этой формуле позволяет приближенно оценить возможный размер макромолекул, который составляет соответственно 6, 20, 69 нм при средней молекулярной массе 10^4 , 10^5 , 10^6 . Очевидно, что если встретятся частицы, на поверхности которых адсорбированы молекулы такого размера, то энергия притяжения на расстояниях, соответствующих удвоенному размеру макромолекул в адсорбционных слоях частиц, окажется недостаточной для удержания их в фиксированном положении, так как при расстояниях 40–100 нм интенсивность межмолекулярного притяжения будет незначительной.

Размер и форма макромолекулярных клубков сильно зависят от жесткости макромолекул, концентрации растворов, сольватации, температуры, присутствия других веществ, способных изменить интенсивность межмолекулярного взаимодействия «полимер — растворитель».

При одном и том же среднем значении молекулярной массы молекулярные клубки будут более компактны, если макромолекулы обладают большей гибкостью. Гибкость зависит от наличия ионогенных групп, громоздких заместителей, присутствия циклов и кратных связей в основной цепи макромолекулы. Молекулярные клубки способны разворачиваться, а макромолекулы распрямляться при сильном взаимодействии с молекулами растворителя. При повышении температуры макромолекулы будут сворачиваться в более компактные клубки, если при этом снижается взаимодействие макромолекул с растворителем, т. е. уменьшается сольватация, и, наоборот, разворачиваться, если сольватация увеличивается. В связи с этим влияние температуры на стабилизирующее действие полимерных веществ будет различным в зависимости от ее влияния на межмолекулярные взаимодействия в растворах.

Введение веществ, способных усиливать или ослаблять взаимодействие макромолекул с растворителем, может повышать или ослаблять стабилизирующее действие полимерных веществ.

Соответственно влиянию на свойства макромолекул в растворах все эти факторы оказывают влияние и на устойчивость дисперсных систем, стабилизированных полимерными веществами. При рассмотрении теорий стерической стабилизации мы будем обращаться к соответствующим свойствам растворов полимеров и давать им краткую характеристику.

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА
О СОЗДАНИИ ТЕОРИИ
СТЕРИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Еще в ранних работах по изучению устойчивости лиозолей было обнаружено интересное явление — если прибавить к золям некоторое количество раствора высокомолекулярного вещества, то золь не коагулирует в присутствии электролитов. Первое сообщение о защитном действии раствора желатина на устойчивость окраски золя золота сделал М. Фарадей в 1757 г. Эти исследования были

возобновлены лишь спустя 50 лет в работах Лоттермозера и фон Меера на золях серебра. Эти ученые обнаружили, что золь серебра можно защитить от коагуляции с помощью белка.

Такие вещества получили название защитных. Чтобы характеризовать защитное действие высокомолекулярных соединений, Зигмонди в 1912 г. предложил использовать так называемое золотое число. В качестве эталонного золя использовался золь золота, поэтому и было введено такое название защитного действия. В соответствии с критерием, предложенным Зигмонди, золотое число — это количество (мг) абсолютно сухого высокомолекулярного соединения, необходимое для защиты 10 мл золя золота, содержащего $6 \cdot 10^{-3}\%$ (по массе) дисперсной фазы, от перемены окраски при добавлении 1 см^3 10%-ного раствора NaCl. Из приведенного определения видно, что золотое число по своей сути было произвольной характеристикой защитного действия полимеров.

Фрейндлих еще в 1926 г. высказал предположение, что стабилизирующее действие полимеров зависит от адсорбции макромолекул на поверхности частиц и способа их закрепления на частицах. При изучении защитного действия полимерных веществ было также обнаружено явление снижения устойчивости зольей 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. В частности Н. П. Песков считал, что астабилизирующее действие малых добавок полимера объясняется связыванием ионов в двойном электрическом слое частиц и нарушением их эквивалентного соотношения, что приводит к уменьшению потенциала поверхности и снижению устойчивости зольей к электролитной коагуляции.

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.

Было найдено, что не только жесткие макромолекулы, например природные полисахариды, но и гибкие макромолекулы, в частности глобулярные белки или некоторые синтетические полимеры, например полиэтиленоксиды, способны стабилизировать золи.

Выбор количества стабилизирующего полимера стали определять по равновесной концентрации раствора, при которой изотерма адсорбции выходит на плато. В 1950-е гг. в работах Геллера было установлено, что при постоянной концентрации растворов (1 г/л) полиэтиленоксидов их стабилизирующее действие повышается с увеличением молекулярной массы. В отличие от проводившихся ранее исследований, Геллер впервые использовал неионогенный полимер и показал, что стабилизация дисперсных систем может осуществляться исключительно за счет формирования незаряженных адсорбционных слоев. Именно Геллер впервые в 1954 г. предложил термин «стерическая защита», и он же в 1966 г. изменил его на «стерическую стабилизацию». Таким образом, повсеместно используемый в настоящее время термин «стерическая стабилизация» ввел У. Геллер. Для полимерных молекул, имеющих в составе макромолекулы ионогенные группы, диссоциированные в водной среде, стабилизирующее действие обеспечивается в результате не только формирования пространственной структуры адсорбционного слоя, но и повышения электрического фактора стабилизации вследствие увеличения плотности поверхностного заряда частиц и их поверхностного потенциала. Такая стабилизация получила название «электростерической».

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.

Теории стабилизирующего действия полимерных веществ при их адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы можно разделить на две группы. К первой группе относятся теории, в основе которых лежит идея Ленгмюра об осмотическом механизме стабилизирующего действия при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек частиц и смещении полимерных молекул в зоне перекрытия; ко второй группе — теории, основанные на рассмотрении структурно-механических свойств полимерных оболочек частиц, которые не перекрываются при сближении частиц и полимерные молекулы в которых не смешиваются в образовавшемся зазоре.

Несколько особняком стоят теории стабилизации, основанные на принципе скейлинга, когда рассматривается скачкообразный переход свойств разбавленных (или относительно разбавленных) растворов полимеров непрерывных адсорбционно-сольватных слоев к свойствам концентрированных растворов, когда адсорбционно-сольватные оболочки перекрываются. Теории скейлинга строятся на базе степенной зависимости некоторых свойств полимеров от концентрации раствора. В частности такова зависимость вязкости от концентрации растворов полимеров, которые при определенной концентрации из ньютоновской жидкости переходят в структурированное состояние. Следовательно, увеличение концентрации в зазоре между частицами при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек может привести к изменению объемно-структурных свойств растворов. В свою очередь, концентрация структурообразования имеет степенную зависимость от молекулярной массы (или степени полимеризации) макромолекул. К таким слоям можно применить законы реологии, рассмотрению которых мы посвятим специальный раздел. В теории скейлинга пренебрегают величиной нестепенных постоянных, значения которых подчас трудно определить.

Рассмотрим теперь некоторые из ранних теорий стерической стабилизации.

Теория Мекора. В 1951 г. Мекор предложил в качестве критерия отталкивания между частицами дисперсной фазы рассматривать понижение конформационной энтро-

пии полимерных молекул, адсорбированных на поверхности частиц. В качестве рабочей модели цепей стабилизирующих макромолекул Мекор принял модель жесткого стержня, шарнирно закрепленного на поверхности. Предполагалось, что сближение частиц на расстояния, меньшие длины этих стержней, должно приводить к снижению конформационной энтропии (S_R), соответственно к изменению энергии Гиббса системы. В качестве математической модели было использовано уравнение

$$\Delta G_R = G_R(h) - G_R(0) = -TS_R(h) + TS_R(0), \quad (2.3.53)$$

где (h) и (0) обозначают соответствующие значения на расстоянии h и в начальном состоянии до перекрытия оболочек стабилизатора.

Изменение конформационной энтропии Мекор находил по уравнению Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (2.3.54)$$

где W — число возможных способов размещения жесткого стержня на поверхности частицы.

Количество конформаций считалось пропорциональным доступному объему при вращении стержня в полусфере радиусом L , равным длине молекулы полимера. Площадь поверхности полусферы, доступная для свободного конца макромолекулы, определялась как

$$A_0 = 2\pi L^2. \quad (2.3.55)$$

Если плоские частицы сближаются на расстояние $h < L$, то эта площадь составит

$$A(h) = 2\pi Lh. \quad (2.3.56)$$

С учетом уравнений (2.3.54)–(2.3.56) уравнение для изменения энергии Гиббса можем записать как

$$\Delta G'_R = -kT \ln \frac{W_0}{W_h} = -kT \ln \frac{h}{L}. \quad (2.3.57)$$

Разлагая в ряд логарифмическую функцию в уравнении (2.3.57) при условии, что $h \approx L$, ограничиваясь только первым членом разложения, получаем

$$\Delta G'_R = kT \left(1 - \frac{h}{L}\right). \quad (2.3.58)$$

Уравнение (2.3.58) позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса для одной молекулы. Для единицы площади поверхности частиц с адсорбированными N макромолекулами и степенью заполнения Θ запишем

$$\Delta G'_R = N\Theta kT \left(1 - \frac{h}{L}\right). \quad (2.3.59)$$

Это уравнение позволяет провести приближенный расчет изменения энергии Гиббса при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек. В этой примитивной теории, основанной на предпосылке, что при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек макромолекулы не смешиваются, используется неверная предпосылка о жесткости макромолекул, не способных к изменению своей конформации, и не учитывается сольватация макромолекул, что не позволяет объяснить влияние температуры на устойчивость дисперсных систем, стабилизированных по стерическому механизму. Эти недостатки теории делают ее в настоящее время интересной только в историческом плане, а практическое ее применение оказалось невозможным.

Теория Клейфилда и Лама. Учет гибкости цепей полимерных молекул в рамках теории Мекора был проведен в работах Клейфилда и Лама, опубликовавших результаты своих исследований в период между 1966 и 1974 гг. Ученые провели моделирование поведения гибких цепей макромолекул, закрепленных одним концом на поверхности частиц, при ограничении доступного для них объема в результате сближения двух плоских частиц. В результате модельных расчетов эти ученые рассчитали возможный упругий вклад в изменение конформационной энтропии при сближении частиц. Недостаток теории состоял в том, что ее авторы предполагали необычайно высокую концен-

трацию цепей в зазоре, равную объемной доле $\varphi = 0,5$, что невозможно допустить для реальных адсорбционно-сольватных слоев.

Теория Екеля. Несколько иной подход к рассмотрению упругого вклада адсорбированных молекул при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек был использован в теории Екеля. В этой теории была использована предпосылка о возникновении гелеобразной структуры в зоне перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек в результате увеличения концентрации в этом зазоре сверх критической концентрации структурообразования. Для расчета упругой энергии U_{el} Екель предложил уравнение

$$U_{el} = 0,75E \left(\delta - \frac{h_0}{2} \right) \left(\frac{5}{2}r + \delta \right), \quad (2.3.60)$$

где E — модуль упругости; δ — толщина адсорбционно-сольватной оболочки частиц; h_0 — расстояние между поверхностью частиц; r — радиус частиц.

Расчет по этому уравнению показал, что упругая энергия оказывается достаточной для предотвращения слипания частиц при их столкновении.

Здесь следует отметить, что еще в 1950 г. П. А. Ребиндер ввел понятие структурно-механического барьера, определяющего устойчивость дисперсных систем в отсутствие двойного электрического слоя.

Для использования при расчете энергии упругого отталкивания уравнения (2.3.60) необходимо экспериментально определять две характеристики адсорбционно-сольватных оболочек. Если их толщину еще можно определить, например из вискозиметрических исследований, как это будет показано далее в разделе «Структурообразование в коллоидных системах», то величину модуля упругости приходится брать по результатам ее определения для растворов полимеров соответствующих концентраций. При этом не учитывается, что адсорбированные молекулы могут иметь совершенно другую конформацию, чем свободные молекулы в растворе и, следовательно, упругие свойства адсорбционно-сольватных оболочек будут тоже иными. Кроме того, в результате механических воздействий

гелеобразная структура может частично или даже полностью разрушаться. Как показали эксперименты Оттевила, опубликованные в 1970 г., действительный модуль упругости приводит к значениям энергии упругого отталкивания на порядок меньшим, чем рассчитанные по уравнению (2.3.60). В связи с этим можно полагать, что упругая деформация может иметь значение только при мгновенных деформациях, вызываемых быстрыми столкновениями частиц.

Недостатки теории Екеля не позволяют рекомендовать ее для описания стабилизации дисперсных систем в отсутствие двойных электрических слоев.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ СТЕРИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

Теория Мейера. В теории Мейера, описанной впервые им в 1967 г., учитывались два процесса, возможные при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек. Первый из них, так же как и в теории Екеля, — упругие эффекты при взаимодействии частиц, второй — эффект смещения полимерных цепей при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек.

Для смещения полимерных цепей молекул, закрепленных одним концом на поверхности, в ограниченном объеме между двумя непроницаемыми бесконечными пластинами был использован принцип диффузии цепей макромолекул из адсорбционного слоя одной поверхности в элементарный объем адсорбционного слоя другой поверхности при их сближении.

В основу теории было положено уравнение Ямакавы:

$$\frac{\partial W}{\partial n} = \frac{l^2}{6} \nabla^2 W, \quad (2.3.61)$$

где W — вероятность заданного расстояния между концами цепи полимерной молекулы с n звеньями, каждое из которых имеет длину l ; ∇ — градиент плотности сегментов.

Расчет по этому уравнению не учитывал эффекта исключенного объема при повышении плотности упаковки

цепей в зазоре между сближающимися частицами, и поэтому его следует считать оценочным.

Расчет изменения свободной энергии смешения полимерных сегментов и молекул растворителя при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек с объемом перекрытия δV проводится с привлечением теории растворов полимеров Флори — Хаггинса, в соответствии с которой

$$\delta(\Delta G_m^{(M)}) = \delta(\Delta G_{\text{mix}}) + \delta(\Delta G_{\text{sp}}), \quad (2.3.62)$$

где ΔG_{mix} — изменение энергии Гиббса при смешении молекул полимера и растворителя без учета межмолекулярных взаимодействий, определяемое из геометрического анализа возможных размещений цепей в условных ячейках раствора; ΔG_{sp} — изменение свободной энергии при смешении в результате изменения межмолекулярных взаимодействий.

Из статистического рассмотрения смешения молекул растворителя и звеньев макромолекул в соответствии с теорией Флори — Хаггинса следует для комбинированного вклада:

$$\delta(\Delta G_{\text{mix}}) = kT(dn_1 \ln \varphi_1 + dn_2 \ln \varphi_2), \quad (2.3.63)$$

где dn_1 , dn_2 — изменение числа молекул растворителя и полимерных звеньев в элементарном объеме перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек δV ; φ_1 , φ_2 — объемные доли растворителя и полимерных звеньев.

Для второго члена контактного вклада в уравнении (2.3.62) теория Флори — Хаггинса дает

$$\delta(\Delta G_{\text{sp}}) = kTC_1(dn_1)\varphi_2, \quad (2.3.64)$$

где C_1 — параметр межмолекулярного взаимодействия, экспериментально найденный при объемной доле полимера φ_2 .

Учитывая, что $\varphi_1 = (1 - \varphi_2)$, $dn_2 = -dn_1$ и $\ln \varphi_2 \ll \ln(1 - \varphi_2)$, получаем из уравнений (2.3.63) и (2.3.64) для изменения энергии Гиббса смешения

$$\begin{aligned} \delta(\Delta G^{(M)}) &= kT(\ln \varphi_1 - \ln \varphi_2 + x_1 \varphi_2)dn_1 = \\ &= kT[\ln(1 - \varphi_2) + x \varphi_2]dn. \end{aligned} \quad (2.3.65)$$

Разлагая в ряд $\ln(1 - \varphi_2) = -\varphi_2 - (1/2)\varphi_2^2$ и ограничиваясь только двумя членами разложения, записываем

$$\delta(\Delta G^{(M)}) = kT(x_1\varphi_2 - \varphi_2 - 0,5\varphi_2^2)dn_1. \quad (2.3.66)$$

Поскольку

$$\varphi_2 = \rho_2\bar{v}_2 \quad (2.3.67)$$

и

$$dn_1 = (1 - \rho_2\bar{v}_2)dV/v_1, \quad (2.3.68)$$

где ρ_2 — плотность (число) сегментов в единице объема раствора; \bar{v}_2 — парциальный удельный объем сегмента полимера; v_1 — объем молекулы растворителя, то из уравнения (2.3.65) с учетом, что $(r_2^3 v_s^3 / 2v_1) \rightarrow 0$, следует

$$\delta(\Delta G^{(M)}) = kT \left\{ \frac{v_s^2}{v_1} (0,5 - x_1) \rho_2^2 - \right. \\ \left. - \frac{v_s}{v_1} (0,5 - x_1) \rho_2 - \frac{v_s}{v_1} \rho_2 \right\} \delta V. \quad (2.3.69)$$

Уравнение (2.3.69) является фундаментальным уравнением для растворения аморфного полимера, локализованного на поверхности частиц. Первый член в правой части уравнения (2.3.69) учитывает изменение конформации макромолекул в зазоре между частицами; второй член — изменение качества растворителя и изменение энергии межмолекулярного взаимодействия; третий член описывает изменение растворимости при неизменной конформации цепей макромолекул.

Изменение свободной энергии при смешении находят после интегрирования уравнения (2.3.69) в пределах от $\delta V = 0$ до V . Считается, что линейные члены при таком интегрировании остаются неизменными в связи с тем, что интеграл $\int \rho_2 \delta V$ имеет смысл общего числа сегментов и не будет зависеть от расстояния между частицами. Поэтому после интегрирования все линейные члены уравнения (2.3.69) обращаются в нуль и остаются лишь квадратичные члены, следовательно

$$\Delta G^{(M)} = kT \frac{v_s^2}{v_1} (0,5 - x_1) \times \left(\int_0^V \rho_2^2(h) dV - \int_0^V \rho_2^2(\infty) dV \right). \quad (2.3.70)$$

Второй член в уравнении (2.3.70) в квадратных скобках учитывает полную свободную энергию смешения полимерных молекул с молекулами растворителя в растворе до перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек.

Уравнение (2.3.70) используют в качестве базового при рассмотрении различных случаев перекрытия адсорбционно-сольватных слоев, например для двух пластин бесконечной площади, сферических частиц и т. д.

Для плоских частиц уравнение (2.3.70) записывают в виде

$$\Delta G^{(M)} = kT \frac{v_s^2}{v_1} (0,5x_1) \times \left(\int_0^h (\rho_h^{(1)} + \rho_h^{(2)})^2 dx - \int_0^\infty (\rho_0^{(1)} + \rho_0^{(2)})^2 dx \right), \quad (2.3.71)$$

где $\rho_h^{(1)}$, $\rho_h^{(2)}$ — плотность сегментов полимерных молекул, адсорбированных на поверхности частиц 1 и 2 соответственно.

Предполагается, что плотность в любой плоскости, параллельной поверхности частиц, остается постоянной. Такое допущение позволяет перейти от интегрирования по объему перекрытия к интегрированию по расстоянию между частицами и отнести изменение свободной энергии при сближении частиц к единице площади их поверхности.

Принимая, что

$$\int_0^h \bar{\rho}_h dx = 1, \quad (2.3.72)$$

где $\bar{\rho}_h$ — удельная плотность сегментов, и учитывая, что

$$\int_0^h \bar{\rho}_h dx = \nu i, \quad (2.3.73)$$

где ν — число полимерных цепей на единице площади поверхности частиц; i — число звеньев в полимерной цепи

(считается, что звено полимерной молекулы имеет размер, соизмеримый с размером молекулы растворителя), из уравнений (2.3.72) и (2.3.73) можем записать

$$\rho_h^{(1)} = \bar{\rho}_h^{(1)} \nu i \text{ и } \rho_h^{(2)} = \bar{\rho}_h^{(2)} \nu i, \quad (2.3.74)$$

а для единицы поверхности частиц:

$$\Delta_p G^{(M)} = 2kT \frac{\nu_s^2}{\nu_1} (0,5 - x_1) \nu^2 i^2 P^{(M)}, \quad (2.3.75)$$

где $P^{(M)}$ обозначает параметр распределения плотности полимерных цепей в зазоре между частицами, который определяется как

$$P^{(M)} = 0,5 \left(\int_0^h (\bar{\rho}_h^{(1)} + \bar{\rho}_h^{(2)})^2 dx - \int_0^\infty (\bar{\rho}_0^{(1)} + \bar{\rho}_0^{(2)})^2 dx \right). \quad (2.3.76)$$

Обозначая термодинамический параметр в уравнении (2.3.75) как U :

$$U = 2kT \frac{\nu_s^2}{\nu_1} (0,5 - x_1) \nu^2 i^2, \quad (2.3.77)$$

можем записать

$$\Delta_p G^{(M)} = UP^{(M)}. \quad (2.3.78)$$

Уравнение (2.3.78) представляет собой частный случай для частиц с плоской поверхностью общего уравнения:

$$\Delta G^{(M)} = gUS, \quad (2.3.79)$$

где g — коэффициент формы частиц; S — параметр пространственного распределения цепей в зазоре между частицами.

Уравнения (2.3.78) и (2.3.79) не учитывают вклада упругого сжатия. Уравнение для расчета этого вклада предложил Мейер. Он использовал уравнение Ямакавы для расчета вероятности распределения цепей и уравнение Больцмана для определения энтропии:

$$\Delta G^{(el)} = -T\Delta S = -2\nu kT \ln P_n(h), \quad (2.3.80)$$

где $P_n(h)$ — вероятность размещения элементов цепей в зазоре между частицами, множитель 2 учитывает наличие двух поверхностей.

Практический расчет функции P_n представляет значительную трудность. Дальнейшее развитие теории Мейера было проведено в работах Хесселинка, который предложил следующее уравнение для свободной энергии отталкивания плоских частиц с адсорбированными цепями полимерных молекул:

$$\begin{aligned} \Delta^{(p)}G^{(a)} &= (4\pi/9)^{3/2}v^2kT(\alpha^2 - 1)\langle r^2 \rangle > \\ &> M(h) + 2vkTV(h), \end{aligned} \quad (2.3.81)$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи; α — степень набухания клубков; $M(h)$ — функция осмотического отталкивания; $V(h)$ — функция ограничения объема.

Для сферических частиц было получено уравнение

$$\Delta_{(s)}G_{(a)} = [(2/27)\pi^{5/2}]v^2kTa\langle r^2 \rangle(\alpha^2 - 1)S^{(M)}, \quad (2.3.82)$$

где a — радиус частиц;

$$S^{(M)} = \int_{h\langle r^2 \rangle^{1/2}}^{\infty} M(h)dh. \quad (2.3.83)$$

Эта функция для сферических частиц табулирована.

Расчет упругого вклада показал, что для сферических частиц его роль несоизмеримо мала по отношению к вкладу смешения, и поэтому его не учитывают.

Последующее развитие теории отталкивания частиц дисперсной фазы, стабилизированных полимерными молекулами, получила в работах Эдвардса и Долина. В этих работах нет того искусственного разделения энергии Гиббса при стерическом взаимодействии, как это было сделано в теориях Мейера и Хесселинка: здесь использовался принцип исключенного объема при взаимодействии сегментов макромолекул.

Полученные уравнения оказались бесполезными для практических расчетов, и поэтому мы не будем их здесь рассматривать. Желающие углубить свои знания в этой области коллоидной науки могут ознакомиться с их изложением по монографии Наппера.

Теория Фишера. Рассмотренные выше теории стерической стабилизации основаны на произвольных допуще-

ниях. В частности предполагалось, что экспериментальные значения среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул в адсорбированном состоянии соответствуют этой характеристике для свободных макромолекул в растворах. Кроме того, не учитывалась действительная толщина адсорбционно-сольватных оболочек.

В связи с этим практическое применение рассмотренных выше теорий до настоящего времени остается ограниченным.

Чаще всего для расчетов стабилизирующего действия полимеров используют уравнение Фишера, предложенное им в 1959 г. В этом уравнении теоретический расчет функции распределения звеньев (хвостов или петель) макромолекул в зазоре между частицами заменен эмпирической величиной параметра взаимодействия, определяемого из осмотического давления растворов полимеров.

Фишер рассматривал изменение энергии Гиббса в объеме перекрытия адсорбционно-сольватных слоев в соответствии с изменением концентрации растворителя как

$$\delta(\Delta^{(s)}G^{(a)}) = (\Delta^{(s)}G^{(a)}/n_1)\delta n_1, \quad (2.3.84)$$

где n_1 — число молекул растворителя.

Частная производная в скобках уравнения (2.3.84) характеризует изменение химического потенциала ($\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$) молекул растворителя при переносе n_i их из объема раствора в адсорбционно-сольватную оболочку и определяется избыточным осмотическим давлением:

$$\frac{\Delta^{(s)}G^{(a)}}{n_1} = -(\mu_1 - \mu_1^0) = \pi_E \bar{V}_1, \quad (2.3.85)$$

где π_E — избыточное осмотическое давление; \bar{V}_1 — парциальный молярный объем растворителя; n_i — число молекул растворителя, перенесенных из объема раствора в область перекрытия оболочек частиц.

Знак «-» в уравнении (2.3.85) обозначает концентрирование раствора при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек частиц.

Можно отметить, что уравнение Фишера базируется на идее Ленгмюра об осмотической природе сил отталки-

вания, возникающих при перекрытии стабилизирующих слоев.

Подставляя выражение (2.3.85) в уравнение (2.3.84) и учитывая, что $\delta n_1 = \partial V/V_1$, получаем

$$\delta(\Delta^{(s)}G^{(a)}) = \pi_E \delta V. \quad (2.3.86)$$

Интегрируя это уравнение в пределах от $\delta V = 0$ до V и учитывая перекрытие двух слоев введением множителя 2, получаем

$$\Delta^{(s)}G^{(a)} = 2 \int_0^V \pi_E dV = 2 \int_0^V RTB_2 C_2^2 dV, \quad (2.3.87)$$

где B_2 — второй вириальный коэффициент; C_2 — концентрация полимера в адсорбционном слое.

Фишер полагал, что избыточное осмотическое давление при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек определяется исключительно изменением межмолекулярного взаимодействия, поэтому после разложения в ряд зависимости осмотического давления от концентрации он ограничивался учетом только второго члена разложения. Такое ограничение предполагает, что для макромолекул вклад первого члена разложения пренебрежимо мал, так как он связан с подвижностью макромолекул как единого целого. Кроме того, Фишер принял равномерное распределение макромолекул по всему объему адсорбционно-сольватных оболочек.

С учетом этих ограничений Фишер получил уравнение

$$\Delta^{(s)}G^{(a)} = 2 \int_0^V RTB_2 C_2^2 dV = 2RTB_2 C_2^2 V_h, \quad (2.3.88)$$

где V_h — объем перекрытия адсорбционно-сольватных слоев при сближении частиц на расстояние h .

Для сферических частиц этот объем можно рассчитать по уравнению

$$V_h = (2/3)\pi(\Delta - h/2)^2(3r + 2\Delta + h/2), \quad (2.3.89)$$

где Δ — толщина адсорбционно-сольватной оболочки; h — наименьшее расстояние между поверхностями частиц радиуса r .

Второй вириальный коэффициент необходимо определять экспериментально для растворов полимеров, имеющих концентрацию, соизмеримую с их концентрацией в адсорбционном слое. Его можно также рассчитать по уравнению теории растворов полимеров Флори — Хаггинса:

$$B_2 = \frac{0,5 - x_1}{\bar{V}_1 \rho_2^2}, \quad (2.3.90)$$

где \bar{V}_1 — парциальный молярный объем растворителя; ρ_2 — плотность полимера в растворе, которую определяют по величине парциального удельного объема полимера.

Уравнение Фишера не учитывает упругой энергии отталкивания, которая начинает проявляться на расстояниях, меньших толщины адсорбционно-сольватных слоев.

Для расчета по уравнению (2.3.88) энергии отталкивания кроме знания второго вириального коэффициента необходимо экспериментальное определение толщины адсорбционно-сольватных оболочек и концентрации полимера в них, что возможно при изучении адсорбции полимера на частицах и вискозиметрическом исследовании их сольватации.

Более точные расчеты возможны, если кроме средней концентрации полимерных молекул в адсорбционно-сольватных оболочках удастся определить вид их распределения. Чаще всего его экспериментальное определение оказывается невозможным, поэтому расчет проводят при использовании предпосылки равномерного распределения (1), радиальной функции распределения Гаусса (2) или экспоненциальной функции распределения. Расчет показывает, что некоторое различие энергии отталкивания, рассчитанной с привлечением модели экспоненциального распределения, наблюдается на расстояниях, меньших длины вытянутой цепи макромолекул. Модели гауссова распределения и модели равномерного распределения предсказывают близкий характер зависимости энергии отталкивания от объема перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек. В этой связи удобнее пользоваться теорией Фишера для дисперсий, стабилизированных неионогенными полимерами.

3.3.4. СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕИОНОГЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Неионогенные поверхностно-активные вещества являются великолепными стабилизаторами гидрофобных дисперсных систем и поэтому находят широкое применение в синтезе латексов и при стабилизации дисперсий пигментов в водной среде. После формирования на поверхности частиц лиофильного слоя стабилизатора такие дисперсии становятся лиофилизированными и устойчивыми в присутствии больших количеств электролитов, вплоть до их концентрации в несколько кмоль/м³.

Проведенные Зонтагом расчеты значений постоянной Гамакера для частиц, на поверхности которых сформирован адсорбционный слой, показали, что энергия притяжения частиц изменяется незначительно при формировании адсорбционно-сольватных слоев этих стабилизаторов. В то же время электрокинетический потенциал после адсорбции неионогенных ПАВ снижается в результате смещения плоскости скольжения от поверхности дисперсной фазы в глубь раствора. Равновесная толщина адсорбционных слоев достигает величины от 10 до 20 нм в зависимости от степени оксиэтилирования стабилизатора и его концентрации в адсорбционно-сольватных слоях.

Применение уравнения Фишера для таких систем целесообразно только для случая полимерных стабилизаторов, для которых можно пренебречь первым вириальным членом разложения зависимости осмотического давления от концентрации адсорбированного вещества. Для низкомолекулярных неионогенных ПАВ уравнение Фишера дает большую погрешность в расчетах стерической энергии отталкивания частиц при их сближении.

Этому есть две причины:

- 1) идеальное приближение, лежащее в основе вывода формулы Фишера, исключает из рассмотрения разность осмотических давлений, возникающих вследствие различия концентраций растворенного вещества в объеме дисперсионной среды и в адсорбционно-сольватном слое;

2) определение второго вириального коэффициента методом светорассеяния и осмотического давления в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ характеризует в большей степени не параметр взаимодействия между растворителем (водой) и растворенным веществом, а форму мицелл.

Поэтому такой метод иногда дает отрицательное значение второго вириального коэффициента даже для растворов ПАВ с интенсивной гидратацией молекул и увеличение второго вириального коэффициента при снижении гидратации с ростом температуры. Естественно, что привлечение таких данных к расчету устойчивости дисперсных систем может привести только к искажению действительной картины и получению заведомо неверных результатов. Поэтому для характеристики устойчивости необходимо определять взаимодействие между ПАВ (стабилизатором) и дисперсионной средой непосредственно в адсорбционных слоях, что позволяет исключить эффект отклонения формы частиц от сферической.

Систематическое исследование гидратации неионогенных ПАВ в мицеллярных системах, адсорбционных слоях и непосредственно частиц с адсорбционными или локализованными химическим путем слоями стабилизатора позволило выявить важную роль гидратных оболочек в стабилизации дисперсных систем. Обширный экспериментальный материал позволил провести также количественную оценку стабилизирующего действия сольватных оболочек при различных условиях существования дисперсных систем — нагревании, введении электролитов. Для расчета молекулярной составляющей расклинивающего давления можно использовать уравнение, полученное в работах В. А. Волкова на основании представлений Ленгмюра об осмотической природе стабилизирующего действия тонких адсорбционно-сольватных слоев.

Если рассматривать системы из гидрофобных частиц в водной среде, стабилизированные неионогенными стабилизаторами без специфического взаимодействия гидрофильных групп стабилизатора с поверхностью частиц, то можно ограничиться случаем ориентации адсорбционно-

го слоя гидрофобными радикалами к поверхности частиц, а гидрофильными группами — в сторону водной дисперсионной среды.

При введении n молей поверхностно-активного вещества в водную фазу дисперсной системы произойдет распределение его между объемной фазой и поверхностью частиц таким образом, что $n_2^{(s)} = a_2^{(s)}V$ молей ПАВ будет оставаться в растворе, а $n_2^{(a)} = A/A_0N_A$ — на поверхности раздела фаз. Здесь a_2^s — активность ПАВ в водной фазе; V — объем дисперсионной среды; A — общая площадь поверхности частиц с избыточной удельной свободной энергией σ ; A_0 — площадь молекулы в адсорбционном слое; N_A — число Авогадро.

Очевидно, что концентрирование ПАВ на поверхности (адсорбция) будет протекать до тех пор, пока вся поверхность частиц не будет изолирована от водной среды. Процесс будет происходить до выравнивания химических потенциалов ПАВ и растворителя в различных частях системы.

При равновесии

$$\mu_1^{(s)} = \mu_1^{(a)}, \quad (2.3.91)$$

но

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad (2.3.92)$$

поэтому

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1^{(s)} = \mu_1^0 + RT \ln a_1^{(a)}. \quad (2.3.93)$$

Принимая за стандартное состояние «чистую» воду, т. е. при ($a_1 = 1$), записываем

$$RT \ln a_1^{(s)} = RT \ln a_1^{(a)} \quad (2.3.94)$$

или

$$\pi^{(s)} \bar{V}_1 = \pi^{(a)} \bar{V}_1, \quad (2.3.95)$$

так как

$$\pi^{(s)} \bar{V}_1^{(s)} = RT \ln a_1^{(a)} \quad (2.3.96)$$

и

$$\pi^{(a)} \bar{V}_1^{(a)} = RT \ln a_1^{(a)}, \quad (2.3.97)$$

где индексы (s) и (a) соответственно относятся к объемной и поверхностной фазам.

Для разбавленных растворов, т. е. для дисперсионной среды, ограничимся только первым членом разложения в ряд

$$\ln a_1^{(s)} = \ln(1 - x_2^{(s)}) = -x_2^{(s)}. \quad (2.3.98)$$

Поэтому

$$\pi^{(s)} V_1^{(s)} = RT x_2^{(s)} \quad (2.3.99)$$

или

$$\pi^{(s)} = RT \frac{x_2^{(s)}}{V_1^{(s)}} = RT \frac{C_2^{(s)}}{M_2}, \quad (2.3.100)$$

где $x_2^{(s)}$, $C_2^{(s)}$ — концентрация растворенного ПАВ, выраженная соответственно в молярных долях и в (г/см³); V_1 — парциальный молярный объем воды; M_2 — молекулярная масса растворенного вещества.

Для концентрированных растворов (адсорбционно-сольватных оболочек) с учетом взаимодействия между молекулами необходимо учитывать два члена разложения, поэтому

$$\pi^{(a)} = RT \left(\frac{C_2^{(a)}}{M_2} + B_2 (C_2^{(a)})^2 \right). \quad (2.3.101)$$

При осмотическом равновесии $\pi^{(s)} = \pi^{(a)}$, а так как $\bar{V}_1^{(s)} = \bar{V}_1^{(a)}$, то

$$RT \frac{C_2^{(s)}}{M_2} = RT \left(\frac{C_2^{(a)}}{M_2} + B_2 (C_2^{(a)})^2 \right) \quad (2.3.102)$$

или

$$RT \left(\frac{C_2^{(a)}}{M_2} - \frac{C_2^{(s)}}{M_2} \right) + RT B_2 (C_2^{(a)})^2 = 0. \quad (2.3.103)$$

Осмотическое равновесие может быть смещено при изменении условий.

1. При повышении температуры изменяется взаимодействие между молекулами в адсорбционном слое, т. е. изменяется второй вириальный коэффициент B_2 , что повлечет перераспределение растворителя между объемной и поверхностной фазами (раствором и адсорбционно-сольватными оболочками).

2. Введение дополнительных количеств ПАВ (сверх концентрации, соответствующей пределу адсорбции) или любого другого вещества в раствор, т. е. увеличение $C_2^{(s)}$, также вызовет смещение равновесия, причем для его восстановления при $B_2 = \text{const}$ потребуется увеличение $C_2^{(a)}$, а это возможно только в результате дегидратации частиц, так как адсорбция сверх предельной величины Γ_m невозможна. Поэтому добавление стабилизатора в концентрациях, превышающих равновесную при пределе адсорбции, должно приводить к уменьшению количества связанной в сольватные оболочки воды и, следовательно, к снижению стабильности дисперсной системы. Экспериментальные данные действительно указывают на такой эффект, когда добавление стабилизатора сверх предела насыщения поверхности частиц может приводить к снижению толщины гидратных оболочек. Аналогичный эффект должен наблюдаться при введении любого вещества, например электролита или низкомолекулярного неэлектролита.

Таким образом, в дисперсных системах с адсорбированными молекулами неионогенного ПАВ на поверхности частиц равновесная толщина стабилизирующей сольватной оболочки определяется температурой и концентрацией растворенного в дисперсионной среде вещества. Варьируя эти условия, можно сместить равновесие вплоть до полной дегидратации поверхности частиц и нарушения агрегативной устойчивости дисперсных систем, в которых в качестве стабилизатора использованы неионогенные ПАВ.

Коагуляция таких систем может протекать как при нагревании, так и при введении любых растворимых в воде веществ.

Слипание частиц в дисперсных системах с адсорбционно-сольватными оболочками возможно только в том случае, если целостность этих оболочек будет нарушена и частицы получат возможность образовывать непосредственный контакт. Если этот процесс проводить целенаправленно, то для этого надо совершить работу по смещению осмотического равновесия, описываемого уравнением (2.3.103). Рассматривая парное взаимодействие частиц,

эту работу можем выразить в соответствии с уравнением (2.3.87) как

$$-\delta W = U_s = 2 \int_0^{V_h} \pi_E dV, \quad (2.3.104)$$

где V_h — объем перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек при сближении частиц на расстояние $h < 2\Delta$; Δ — толщина адсорбционно-сольватной оболочки.

Следовательно, δW — это работа концентрирования раствора в элементе объема δV сольватных оболочек частиц. Эта работа будет направлена на преодоление избыточного осмотического давления π_E , но не на десорбцию стабилизатора ($n_2^{(a)} = \text{const}$). Тогда в соответствии с (2.3.103) энергия, которую следует затратить на сближение частиц, т. е. энергия отталкивания частиц при их равновесном сближении, будет

$$U_s = 2 \int_0^{V_h} \pi dV = RT \left\{ \left(\frac{C_a}{M_a} - \frac{C_j}{M_j} \right) + B_2 C_a^2 \right\}, \quad (2.3.105)$$

где C_a — концентрация стабилизатора в адсорбционно-сольватном слое; C_j — суммарная концентрация всех видов веществ в растворе.

Объем перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек V_h рассчитывают по следующим уравнениям:

- для сферических частиц одинакового размера (радиус частиц r):

$$V_h = (2/3)\pi(\Delta - h/2)^2(3r + 2\Delta + h/2); \quad (2.3.106)$$

- для сферической частицы радиуса r и бесконечной плоской частицы:

$$V_h = (\pi/3)(2\Delta - h)2(3r + \Delta + h); \quad (2.3.107)$$

- для взаимодействия двух плоских бесконечных пластин (в расчете на единицу площади поверхности):

$$V_h = 2(2\Delta - h), \quad (2.3.108)$$

где h — наименьшее расстояние между поверхностями частиц; Δ — толщина адсорбционно-сольватной оболочки частиц.

Из уравнения (2.3.105) следует, что расклинивающее давление адсорбционно-сольватных оболочек состоит из двух компонент:

1) концентрационной компоненты, связанной с разностью концентраций растворенного вещества в объеме перекрытия адсорбционно-сольватных оболочек и в объеме дисперсионной среды;

2) структурной компоненты, связанной с изменением интенсивности межмолекулярного взаимодействия ПАВ и воды при концентрировании адсорбированных молекул при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек.

Как мы уже отмечали выше, использование при расчете потенциальной энергии отталкивания второго вириального коэффициента, найденного для растворов неионогенных ПАВ с концентрацией, соответствующей таковой в адсорбционных слоях, может привести к неправильным результатам, поэтому с целью исключения неопределенности в расчетах проводят дальнейшее преобразование уравнения (2.3.105). Для этого используется соотношение между вторым вириальным коэффициентом и характеристической вязкостью, которое для хороших растворителей имеет вид

$$B_2 M_2 / [\eta] = 1,0. \quad (2.3.109)$$

Для незаряженных частиц справедливо уравнение

$$[\eta] = \nu(\bar{v}_2 + h_s \nu_1^0), \quad (2.3.110)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; ν — коэффициент формы частиц Симха — Эйнштейна (для сферических частиц $\nu = 2,5$); ν_1^0 — удельный объем воды; h_s — удельная гидратация частиц (г H_2O /г ПАВ); \bar{v}_2 — парциальный объем стабилизатора.

Таким образом,

$$B_2 M_2 = \nu(\bar{v}_2 + h_s \nu_1^0). \quad (2.3.111)$$

Поэтому

$$U_s = 2RT \left\{ \left(\frac{C_a}{M_a} - \frac{C_j}{M_j} \right) + 2,5 \frac{C_a^2}{M_a} \nu(\bar{v}_2 + h_s \nu_1^0) \right\} V_h. \quad (2.3.112)$$

Как было установлено, гидратация в мицеллах и адсорбционных слоях ПАВ одинакова, поэтому можно гидратацию выразить в удельных единицах по отношению к дисперсной фазе:

$$W_h = h_s W_e, \quad (2.3.113)$$

где W_h — удельная гидратация частиц [г H_2O /г полимера (дисперсной фазы)]; W_e — массовая доля стабилизирующего ПАВ в дисперсной фазе.

Так как в дисперсных системах, например, в латексах, полученных методом конденсации частицы, а следовательно, и адсорбционно-сольватные оболочки имеют сферическую форму, поэтому $\nu = 2,5$.

Тогда

$$U_s = 2RT \left\{ \left(\frac{C_a}{M_a} - \frac{C_j}{M_j} \right) + 2,5 \frac{C_a^2}{M_a} \left(\bar{\nu}_2 + \frac{W_h \nu_1^0}{W_e M_a} \right) \right\} V_h. \quad (2.3.114)$$

Из уравнения (2.3.114) с учетом, что $\nu_1^0 \approx 1$, и выражая среднюю массовую концентрацию стабилизатора C_a (г ПАВ/см³) в адсорбционно-сольватной оболочке как $C_a = 1/h_s = W_e/W_h$, получаем

$$U_s = 2RT \left\{ \left(\frac{W_e}{W_h M_a} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(1 + 2,5 \nu_1^0 + 2,5 \bar{\nu}_2 \frac{W_e}{W_h} \right) - \frac{C_s}{M_s} \right\} V_h. \quad (2.3.115)$$

При определении гидратации частиц по результатам изучения явлений переноса часто полагают, что $\bar{\nu}_2 = 1$, поэтому

$$U_s = 2RT \left\{ \left(\frac{W_e}{W_h M_a} \right) \left(3,5 + 2,5 \frac{W_e}{W_h} \right) - \frac{C_s}{M_s} \right\} V_h \quad (2.3.116)$$

или

$$U_s = 2RT \left\{ \left(\frac{W_e}{W_h M_a} \right) \left(3,5 + 2,5 \frac{W_e}{W_h} \right) - i C_s \right\} V_h, \quad (2.3.117)$$

где C_s — концентрация всех видов растворенных веществ в дисперсионной среде, моль/л; i — изотонический коэф-

фициент, который необходимо учитывать для растворов электролитов.

Условие $v_1^0 \approx 1$ для воды соблюдается в области температур до 263 К. Условие $v_2 = 1$ можно считать корректным для неионогенных ПАВ со степенью оксиэтилирования 10–20 в области температур до 350 К. Для неионогенных ПАВ со степенью оксиэтилирования меньше 10, $v_2 = 0,8–0,9$, поэтому в дисперсных системах с такими стабилизаторами при расчетах необходимо учитывать отклонение v_2 от единицы.

Совмещение уравнений (2.3.22) для энергии притяжения и (2.3.114) для энергии отталкивания при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек позволяет рассчитать сольватационную составляющую расклинивающего давления и общую потенциальную энергию взаимодействия частиц U_T .

Критерием устойчивости следует считать условие

$$U_T = U_s + U_m > 0, \quad (2.3.118)$$

где U_m — энергия притяжения, которая для сферических частиц может быть определена по уравнению (2.3.22):

$$U_m = -A^*r/12h, \quad (2.3.119)$$

где A^* — постоянная межмолекулярных сил притяжения Гамакера; r — радиус частиц; h — наименьшее расстояние между частицами.

3.4. КОАГУЛЯЦИЯ

Совокупность процессов, приводящих к нарушению агрегативной устойчивости и, как следствие, к нарушению устойчивости кинетической, завершающаяся выделением дисперсной фазы в осадок, если плотность дисперсной фазы больше, чем дисперсионной среды, называется коагуляцией. В случае если дисперсная фаза имеет плотность меньшую, чем дисперсионная среда, то выделившаяся макрофаза всплывает на поверхность.

Коагуляция может вызываться различными факторами в зависимости от способа стабилизации систем. Если

стабилизацию обеспечивали диффузионные ионные атмосферы вокруг частиц, то подавление диффузии ионов в двойных электрических слоях в результате введения электролитов в такие дисперсные системы способно вызвать коагуляцию. Этот процесс называют электролитной коагуляцией.

Нагревание дисперсных систем также может приводить к нарушению устойчивости, как в результате роста кинетической энергии частиц, стабилизированных двойными электрическими слоями, способных в активном состоянии преодолевать потенциальный барьер отталкивания, так и в результате десольватации стабилизирующего слоя полимера или неионогенного ПАВ. В этом случае говорят о температурной коагуляции.

Замораживание дисперсных систем, например латексов при транспортировке в зимнее время, часто сопровождается коагуляцией после размораживания. Это может происходить в результате того, что при замораживании дисперсионной среды, например воды, дисперсная фаза и сопутствующие вещества вытесняются растущими кристаллами льда в некоторые локальные зоны, которые после оттаивания подвергаются коагуляции вследствие высокой концентрации вероятных коагулянтов и нарушения целостности стабилизирующих слоев.

В ряде случаев добавление к дисперсной системе жидкостей, способных неограниченно смешиваться с водой и изменять адсорбционное равновесие, в результате чего происходит десорбция стабилизатора с поверхности частиц дисперсной фазы, также сопровождается коагуляцией. Такова, например, коагуляция латексов в присутствии достаточно большого количества спиртов.

Десорбция стабилизатора наблюдается при интенсивном механическом воздействии и подчас сопровождается коагуляцией. Этот тип коагуляции определяется прочностью связи стабилизатора с поверхностью частиц.

Наконец, введение в дисперсные системы, стабилизированные по осмотическому механизму, большого количества нейтральных веществ, способных изменить осмо-

тическое давление адсорбционных слоев и дисперсионной среды, также приводит к коагуляции.

Становится очевидным, что создать теорию, которая была бы способна предсказать не только характер, но и интенсивность процесса коагуляции дисперсных систем с различными стабилизаторами, не легче, а значительно сложнее, чем теорию устойчивости.

В настоящее время наиболее завершенной можно считать теорию электролитной коагуляции.

3.4.1. ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ НЕОБРАТИМАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

Критерий устойчивости дисперсных систем, стабилизированных двойными ионными слоями, можно получить из теории ДЛФО при рассмотрении зависимости полной потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Пример таких зависимостей приведен на рисунке 2.23.

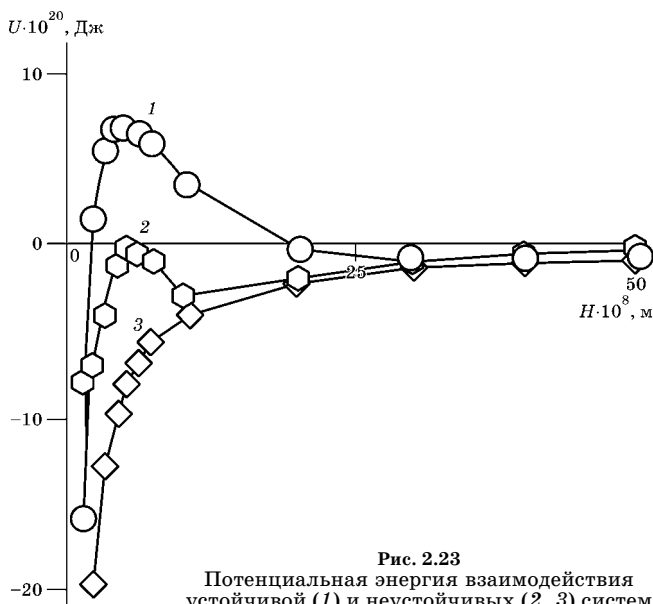


Рис. 2.23
Потенциальная энергия взаимодействия
устойчивой (1) и неустойчивых (2, 3) систем

Превышение энергии отталкивания по сравнению энергией притяжения на определенных расстояниях обуславливает возникновение энергетического барьера, при достаточной величине которого ($\Delta U_e \approx 10$ кТ) система будет находиться в устойчивом состоянии, характеризуемом малой вероятностью слипания частиц, так как преодоление этого барьера возможно только для очень активных частиц, обладающих кинетической энергией, большей ΔU_e . В присутствии электролитов, которые подавляют диффузию противоионов в двойном ионном слое и снижают избыточное осмотическое давление, в результате чего понижается потенциальный энергетический барьер, система переходит в неустойчивое состояние. Пример кривой потенциальной энергии взаимодействия частиц в такой астабилизированной системе приведен на рисунке 2.23 (кривые 2 и 3). Положение кривой суммарной потенциальной энергии взаимодействия в отрицательной области указывает на тот факт, что любое столкновение частиц способно привести к их слипанию. Таким образом, системы, для которых характерны потенциальные кривые этого типа, не могут существовать, так как в них протекает необратимый процесс коагуляции.

Уменьшение энергетического барьера возможно не только в результате подавления диффузии, но и при специфической адсорбции противоионов, нейтрализующих частично или даже полностью заряд поверхности. В связи с этим различают два типа электролитной коагуляции: концентрационную и нейтрализационную.

При рассмотрении устойчивости дисперсных систем величина энергетического барьера, препятствующего коагуляции, должна учитывать как потенциальный максимум, так и потенциальный минимум на кривой потенциальной энергии взаимодействия частиц. ΔU_{\max} считается равным сумме энергетического барьера отталкивания, расположенного на графике (рис. 2.23) в положительной области энергий, и глубины вторичного минимума потенциальной энергии взаимодействия, т. е.

$$\Delta U_{\max} = \Delta U_e + \Delta U_m. \quad (2.3.120)$$

Критическим считается значение $\Delta U_{\max} < 10kT$.

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

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

Рассмотрим изменение энергии взаимодействия частиц при добавлении электролитов, предполагая, что постоянная сил межмолекулярного притяжения (постоянная Гамакера) и потенциал на плоскости Штерна φ_S остаются неизменными при добавлении электролитов к дисперсной системе. Для простоты ограничимся также рассмотрением случая, когда $r \gg \kappa^{-1}$, т. е. будем рассматривать потенциальную энергию взаимодействия плоских частиц.

С увеличением содержания электролита в системе высота максимума на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними будет снижаться. Для устойчивой системы без добавок электролита характерным является потенциальная энергия взаимодействия, соответствующая линии 1 на рисунке 2.23. Если между частицами не будет даже малейших сил отталкивания, то таким системам присуща зависимость потенциальной энергии взаимодействия, описываемая кривой 3.

Условиями начала коагуляции будут

$$U_t = U_e + U_m = 0 \quad (2.3.121)$$

и

$$(dU_e/dh) + (dU_m/dh) = 0 \quad (2.3.122)$$

или

$$(hd \ln U_e / dh) = [d \ln(-U_m) / d \ln h]. \quad (2.3.123)$$

Этому условию на рисунке 2.23 соответствует кривая 2, у которой максимум соответствует $U = 0$. Очевидно, что первое условие возможно при равенстве энергий притяжения и отталкивания на некотором расстоянии, соответствующем критической толщине прослойки между частицами (h_c).

Используя для описания энергии отталкивания уравнение (2.3.41), а для энергии притяжения уравнение (2.3.21), можем записать условие равновесия энергий отталкивания и притяжения плоских частиц через прослойку толщиной h_c раствора электролита с концентрацией C_c :

$$\frac{64C_0RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} = \frac{A_{120}}{12\pi h_c^2} \quad (2.3.124)$$

и

$$64C_0RT \gamma^2 e^{-\kappa h} = \frac{A_{120}}{6\pi h_c^3}, \quad (2.3.125)$$

где γ описывается уравнением (2.3.42)

Из этих уравнений с учетом уравнения (2.3.123) следует, что

$$\kappa h_c \approx 2. \quad (2.3.126)$$

Очевидно, что снижение толщины диффузионной оболочки при введении электролитов, способное привести к соотношению (2.3.126), вызовет процесс коагуляции. С учетом уравнения (2.3.38) из уравнения (2.3.125) получаем выражение для порога коагуляции сильно заряженных частиц, когда $zF\phi_s \gg 2RT$,

$$C_c = \frac{B(\epsilon\epsilon_0)^3 (RT)^5}{z^6 F^6 A^6}, \quad (2.3.127)$$

где B — постоянная, слабо зависящая от валентности побочного иона, но зависящая от формы частиц.

Уравнение (2.3.127), известное как закон валентности коагулирующих ионов, было получено Дерягиным и Ландау. Это уравнение можно записать в форме

$$C_c = \text{const}/z^6. \quad (2.3.128)$$

Уравнение (2.3.128) дает теоретическое обоснование известным правилам электролитной коагуляции Шульце — Гарди.

Для слабо заряженных частиц критерий коагуляции имеет вид

$$C_c = \frac{B'(\epsilon\epsilon_0)^3 RT \phi_s^4}{z^2 F^2 A^2}, \quad (2.3.129)$$

где постоянная $B' \approx 0,42$.

Из уравнения (2.3.129) видно, что для коагуляции слабо заряженных частиц получается закон « z^2 »:

$$C_c = \text{const}/z^2. \quad (2.3.130)$$

Как показал И. Ф. Ефремов, если соблюдается это уравнение, то можно с уверенностью утверждать, что происходит процесс коагуляции с фиксированием частиц во втором потенциальном минимуме. Это, как правило, приводит к формированию пространственной коагуляционной структуры.

Критериальные уравнения (2.3.127) и (2.3.119) можно применять для процесса концентрационной коагуляции, когда в присутствии электролитов сжимается диффузионная обкладка двойного электрического слоя, но потенциал поверхности частиц остается неизменным.

Из приведенных выше уравнений следует, что коагуляция — процесс необратимого нарушения агрегативной устойчивости — происходит при введении электролитов вплоть до критической концентрации, называемой порогом коагуляции, когда вследствие сжатия диффузных оболочек двойного электрического слоя частиц до некоторой критической толщины энергия отталкивания частиц уравняется с энергией притяжения. После этого любое столкновение частиц приводит к их слипанию, а формирование больших агрегатов первичных частиц приводит к выпадению дисперсной фазы в осадок, т. е. нарушается и кинетическая устойчивость.

НЕЙТРАЛИЗАЦИОННАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

В случае, если в результате введения электролита происходит адсорбция ионов на поверхности частиц и снижается потенциал поверхности до некоторой критической величины, после достижения которой начинается процесс нарушения агрегативной устойчивости, говорят о нейтральной коагуляции. Адсорбционной способностью обладают ионы, способные дотраивать кристаллическую решетку частиц, или поливалентные ионы, обладающие специфическим адсорбционным потенциалом.

В работе Эйлера и Крофта (1940) было установлено эмпирическое правило, связывающее критическое значение электрокинетического потенциала ζ_c с дебаевским радиусом ионной атмосферы частиц κ_c при концентрации электролита, вызывающей коагуляцию:

$$\zeta_c / \kappa_c = \text{const}, \quad (2.3.131)$$

где индекс c обозначает критические значения электрокинетического потенциала и параметра Дебая, при которых начинается процесс коагуляции.

Физический смысл постоянной в правой части этого уравнения оставался неясным, и кроме того, его необходимо было определять опытным путем. Теоретические работы Дерягина позволили получить строгий критерий и для нейтрализационной коагуляции.

Этот критерий имеет вид

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_{sc}^2}{A \kappa_c} = 1. \quad (2.3.132)$$

Из сопоставления уравнений (2.3.131) и (2.3.132) становится очевидным, что постоянная в уравнении Эйлера и Крофта определяется отношением интенсивности межмолекулярного (дисперсионного) и электростатического взаимодействий.

Из уравнения (2.3.132) и для нейтрализационной коагуляции следует закон « z^2 » для порога коагуляции различными электролитами при условии, что критическое значение φ_{sc} для них остается неизменным.

ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ

Для вывода критериальных уравнений коагуляции сферических частиц одинакового или различного размера с различными потенциалами поверхности или для процесса нарушения устойчивости дисперсных систем вблизи бесконечной плоской поверхности поступают аналогичным описанному выше образом, т. е. приравнивают полную энергию взаимодействия нулю и находят производную полной энергии взаимодействия по расстоянию между частицами в точке $U_h = 0$.

В случае нарушения устойчивости в результате подавления энергии отталкивания сферических частиц различного размера с различным потенциалом поверхности при введении электролитов в дисперсные системы говорят о процессе гетерокоагуляции. Процесс осаждения частиц дисперсной фазы на бесконечной поверхности при нарушении агрегативной устойчивости дисперсий в результате введения электролитов называют гетероадагуляцией.

Если в смешанных дисперсных системах присутствуют частицы по крайней мере двух типов и энергия межмолекулярного взаимодействия вызывает их притяжение, то говорить об агрегативной устойчивости таких систем можно только в том случае, когда частицы имеют хотя бы и различный по величине, но одинаковый по знаку поверхностный потенциал. Если частицы несут на своей поверхности различный по знаку заряд, то электростатическое притяжение и межмолекулярное взаимодействие незамедлительно вслед за смешением двух дисперсных систем с различными частицами приведут к гетерокоагуляции. В этом разделе мы будем обсуждать процесс гетерокоагуляции только таких дисперсных систем, в которых у различных частиц знак заряда поверхности одинаковый.

Так же как и в случае гомокоагуляции, электролитная гетерокоагуляция может быть двух типов: концентрационная и нейтрализационная. При рассмотрении концентрационной гетерокоагуляции существенную роль играет факт различия величины потенциалов поверхности частиц. Если потенциалы у обеих взаимодействующих частиц высокие, то отличие между ними не может существенно повлиять на условия быстрого слипания и необратимой коагуляции. Для таких систем остается справедливым критериальное уравнение (2.3.127).

В случае если потенциал одной из частиц высокий, а у другой частицы потенциал поверхности мал, критериальное уравнение имеет вид, характерный для частиц с малым потенциалом:

$$\frac{A_{k_c}}{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_{sc}^2} \approx \frac{3}{4} \ln^3 \frac{8RT}{zF\varphi_{sc}}. \quad (2.3.133)$$

Из этого уравнения видно, что для систем с сильно различающимися потенциалами критерий устойчивости напоминает таковой для слабо заряженных частиц с той лишь разницей, что правая часть уравнения (2.3.133) не равна единице. Из этого следует, что критическое значение потенциала поверхности, при котором будет происходить слипание несимметричных частиц, будет меньше, чем у симметричных (при прочих равных условиях).

Если слипание частиц происходит в результате одновременного снижения потенциалов обеих частиц (случай низких потенциалов), то критериальное уравнение имеет вид

$$\frac{A\kappa_c}{\varepsilon\varepsilon_0\varphi_{s1}\varphi_{s2}} \approx \text{const}, \quad (2.3.134)$$

где постоянная в правой части уравнения зависит от соотношения $\varphi_{s1}/\varphi_{s2}$.

Так расчет показывает, что при $\varphi_{s1}/\varphi_{s2} = 1$ из уравнения (2.3.134) следует $(\kappa h)_c = 2$, что характерно для одинаковых частиц. При $\varphi_{s1}/\varphi_{s2} = 5$ следует $(\kappa h)_c = 2,6$, а при $\varphi_{s1}/\varphi_{s2} = 10$ получается $(\kappa h)_c = 3$. Из чего можно заключить, что критическое значение $(\kappa h)_c$ слабо зависит от соотношения потенциалов поверхностей слабо заряженных частиц.

Для практических расчетов, проводимых с целью определения критерия устойчивости при гетерокоагуляции и гетероадагуляции, целесообразно осуществлять численный расчет на ЭВМ полной энергии взаимодействия частиц различного размера и с различным потенциалом поверхностей.

КОАГУЛЯЦИЯ СТЕРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Для выявления условий коагуляции стерически стабилизированных дисперсных систем в рамках большинства теорий требуется проведение экспериментальных исследований влияния температуры или концентрации и молекулярной массы свободного полимера в растворе на параметры взаимодействия стабилизирующего высокомо-

лекулярного вещества с растворителем и соответственно на устойчивость дисперсий. Предсказать величину критической концентрации коагуляции электролитом или другим низкомолекулярным веществом неэлектролитной природы при нарушении устойчивости дисперсных систем, стабилизированных по стерическому механизму, не может ни одна из современных теорий. Это, конечно, снижает их ценность, ограничивая применение рамками объяснения механизма стабилизирующего действия полимеров и расчета потенциальной энергии парного взаимодействия частиц.

Критические условия коагуляции таких систем обычно определяют экспериментально. Их коагуляция может происходить при повышении температуры до значения верхней критической температуры смешения полимера с растворителем, если взаимодействие стабилизирующего вещества с дисперсионной средой ухудшается с ростом температуры. В этом случае говорят о верхней критической температуре коагуляции (ВКТК). Если взаимодействие стабилизатора с дисперсионной средой ухудшается при охлаждении, то коагуляция таких систем происходит при достижении нижней критической температуры смешения. Эта критическая температура обозначается символом (НКТК) и называется нижней критической температурой коагуляции.

Устойчивость стерически стабилизированных дисперсных систем резко ухудшается при снижении степени покрытия поверхности менее 0,7. Эта степень покрытия является критической. При высокой степени покрытия процесс коагуляции обычно бывает обратимым, что свидетельствует об образовании агрегатов частиц с фиксацией их на определенном расстоянии друг от друга через прослойку стабилизатора. В случае низких степеней покрытия поверхностей процесс коагуляции необратим. Это возможно в случае, если агрегаты частиц образуются при непосредственном контакте их поверхностей участками, не защищенными стабилизатором.

Ведение электролитов в водные дисперсии, стабилизированные полимерными веществами, оказывает коагу-

лирующее действие только при достаточно высоких концентрациях. Это связывают обычно с дегидратацией гидрофильных фрагментов макромолекул стабилизатора. Однако следует указать на тот факт, что последовательность в рядах коагулирующих ионов не соответствует их рядам гидратации, что указывает на более сложный механизм коагулирующего действия ионов на стерически стабилизированные дисперсии, чем простая дегидратация гидрофильных групп полимерных стабилизаторов.

КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕИОНОГЕННЫМИ ПАВ

Можно найти ряд сходных моментов в нарушении устойчивости дисперсных систем, стабилизированных неионогенными ПАВ, с коагуляцией стерически стабилизированных дисперсий. В частности, повышение температуры выше температуры помутнения водных растворов неионогенных ПАВ способно вызвать необратимый процесс коагуляции, например латекса, стабилизированного таким ПАВ. Этот процесс температурной коагуляции, связанный с дегидратацией оксиэтиленовых цепочек неионогенных ПАВ, подобен температурной коагуляции стерически стабилизированных систем.

Коагуляция под действием электролитов возможна не только в результате дегидратации, но и при изменении осмотического равновесия между дисперсионной средой и адсорбционно-сольватными оболочками частиц дисперсной фазы.

При теоретическом рассмотрении процесса коагуляции дисперсных систем, стабилизированных неионогенными ПАВ, можно использовать тот же принцип нарушения устойчивости, который мы использовали при обсуждении электролитной коагуляции, — равенство при коагуляции потенциальных энергий притяжения и отталкивания.

Очевидно, что условия $U_t = 0$ при $U_s = U_m$ и $dU_t/dh = 0$ будут соответствовать пороговым (критическим) значениям температуры и (или) концентрации коагулирующего вещества. При таких значениях температуры или концентраций (или одновременного действия обоих параметров)

будет происходить быстрая коагуляция систем с адсорбционно-сольватным фактором стабилизации.

В связи с тем, что количественной теории гидратации не существует и нельзя теоретически предсказать (а тем более количественно оценить) гидратацию при различных заданных значениях температуры и концентрации коагуляторов, приходится проводить экспериментальное исследование и выявлять зависимость чисел гидратации и толщины адсорбционно-сольватных оболочек частиц от природы стабилизатора, температуры, концентрации различных веществ электролитной и неэлектролитной природы.

Дисперсные системы с химически локализованным стабилизатором обычно более устойчивы, чем системы с адсорбционно-сольватными слоями. Коагуляция таких систем происходит при более высокой температуре и существенно более высоких концентрациях электролита. Эффективность локализованного стабилизатора оказывается выше, чем у адсорбированного неионогенного ПАВ с эквивалентным количеством оксиэтиленовых групп.

Это связано с тем, что локализованный стабилизатор не может смещаться по поверхности частиц и удаляться при их слипании, поэтому устойчивость таких систем определяется прочностью сольватных оболочек, а коагуляция может произойти при ослаблении и частичной или полной деструкции сольватного слоя под действием внешних факторов — нагревания, добавок электролитов и неэлектролитов.

Расчет энергии отталкивания сферических частиц по уравнению (2.3.117) для латексов, стабилизированных адсорбционно-сольватными слоями неионогенных ПАВ, и полной энергии взаимодействия полимерных частиц в латексах с учетом энергии притяжения приводит к зависимостям, пример которых показан на рисунке 2.24. Из приведенных данных видно, что потенциальная энергия отталкивания адсорбционно-сольватных слоев частиц при 25°C на 2–3 порядка превышает потенциальную энергию притяжения. Даже при степени гидрофиллизации поверхности $a = 0,6$ такие системы оказываются устойчивыми. Однако на расстояниях, больших двойной толщины гид-

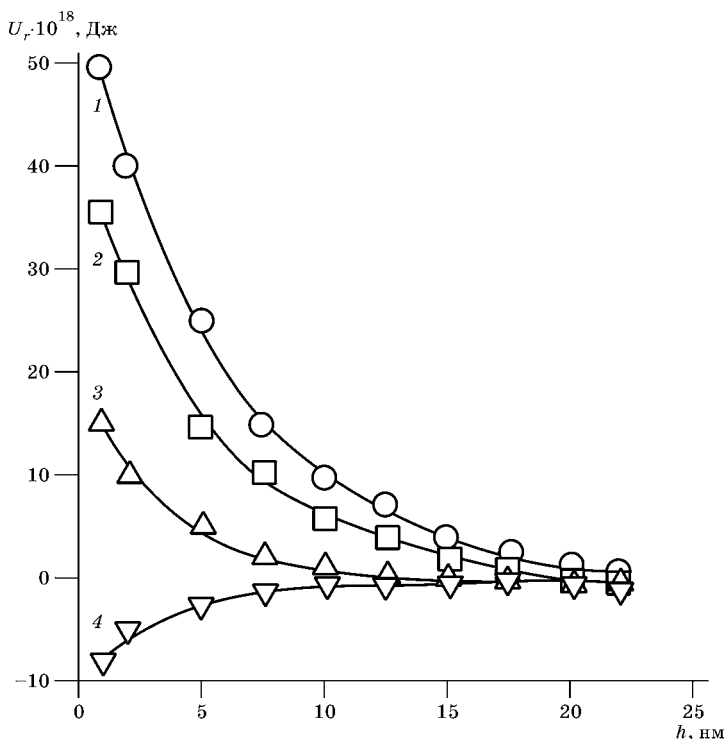


Рис. 2.24

Потенциальные кривые энергии взаимодействия частиц в дисперсии ПВА, стабилизированной неионогенным ПАВ-ОП-10: концентрация электролита $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,15; 4 — 0,2 кмоль/м³.

ратных оболочек, где проявляется лишь энергия притяжения частиц, возможна их фиксация во втором потенциальном минимуме, глубина которого составляет 2–4 kT .

Повышение температуры или введение сравнительно небольших количеств электролита несколько снижает потенциальную энергию отталкивания гидратных оболочек, однако она еще превышает энергию притяжения на 1–2 порядка. Поэтому нарушение устойчивости таких дисперсных систем происходит лишь при одновременном действии нагревания и введения достаточно больших количеств электролитов.

Критерий коагуляции дисперсных систем, стабилизированных неионогенными ПАВ, получают из предпосылки, что энергия отталкивания $U_s = 0$. Тогда из уравнения (2.3.117) следует

$$C_c = 3,5 \cdot 10^3 i W_e / (W_h M_e), \quad (2.3.135)$$

где C_c — критическая концентрация коагуляции (для электролитов выражается в г-экв/л).

Экспериментальная проверка показала, что уравнение (2.3.135) может с достаточной степенью достоверности предсказать критическую концентрацию коагулятора дисперсий (латексов), стабилизированных неионогенными ПАВ и даже стабилизированных гибкими линейными полимерными молекулами. В последнем случае при расчетах по уравнению (2.3.135) берут молекулярную массу не всей макромолекулы, а ее статистического сегмента.

3.5. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ

Процесс нарушения агрегативной устойчивости дисперсных систем, приводящий к агрегированию частиц и выделению дисперсной фазы, называют коагуляцией. Этот процесс проходит не моментально. Очевидно, что требуется какой-то промежуток времени для изменения под действием коагулирующего фактора структуры стабилизирующих слоев и формирования агрегатов частиц.

Если говорить об электролитной коагуляции, то в присутствии электролитов сжимаются двойные электрические слои и при этом снижается потенциальный энергетический барьер отталкивания частиц, препятствующий их слипанию при столкновении. В том случае, если потенциальный барьер отсутствует и любое столкновение частиц приводит к их слипанию, говорят о быстрой коагуляции. Если же остается некоторый потенциальный барьер отталкивания и не всякое столкновение способно привести к слипанию частиц, то такой процесс называют медленной коагуляцией.

При создании теории кинетики коагуляции необходимо было решить две задачи. Первая из них — определение частоты столкновений, вторая — определение эффективности столкновений.

3.5.1. ТЕОРИЯ БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ

Поскольку, как говорилось выше, при быстрой коагуляции любое столкновение оказывается эффективным, то разработка теории быстрой коагуляции оказалась более простой задачей, и именно такая теория была разработана М. Смолуховским в 1916 г.

При разработке своей теории он исходил из следующих предпосылок:

1) частицы дисперсной фазы сферические, а сами дисперсные системы являются монодисперсными, т. е. содержат частички одного размера;

2) скорость коагуляции определяется тремя факторами:

а) радиусом сферы сил притяжения частиц;

б) интенсивностью броуновского движения, которая определяет число столкновений в единицу времени и характеризуется коэффициентом диффузии D ;

в) начальной концентрацией частиц n_0 ;

3) между частицами существуют только силы притяжения.

Последняя предпосылка означает, что в какой-то момент времени, который можно обозначить как t_0 , внезапно и полностью исчезают силы, приводившие к отталкиванию частиц при их сближении. После этого времени любое столкновение частиц обязательно приведет к их агрегированию.

Смолуховский предложил рассматривать процесс коагуляции как попарное слипание частиц, чем формально уподобил процесс коагуляции химической реакции второго порядка. Считается, что вероятность одновременного столкновения трех частиц столь мала, что такие столкновения можно не учитывать.

Очевидно, что вначале будут образовываться агрегаты частиц, состоящие из двух первичных, затем первичная

частица может объединяться с агрегатом из двух первичных частиц и образуется новый агрегат, состоящий из трех первичных частиц. Затем к нему присоединится еще одна частица и будет сформирован агрегат из четырех частиц и т. д. Назовем число частиц в агрегате порядком агрегата и будем считать, что при коагуляции последовательно будут сформированы агрегаты второго n_2 , третьего n_3 , четвертого n_4 , пятого n_5 и т. д. порядков. В любой момент времени после начала коагуляции в дисперсной системе будет присутствовать набор агрегатов частиц, так что частичная концентрация будет определяться суммой всех агрегатов:

$$\sum_i n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \dots + n_i. \quad (2.3.136)$$

Выражая скорость коагуляции через уменьшение числа частиц в единице объема за единицу времени и учитывая, что общее число частиц может только уменьшаться, записываем

$$v = -dn/dt = kn^2, \quad (2.3.137)$$

где v — скорость коагуляции; k — постоянная скорости коагуляции; n — частичная концентрация, частиц/м³.

Выяснение физического смысла постоянной скорости коагуляции проводится при рассмотрении диффузионного механизма сближения частиц.

Вначале решают задачу диффузионного сближения произвольной частицы с некоторой закрепленной в пространстве центральной частицей. Столкновение этой неподвижной частицы с другой происходит каждый раз, когда частицы сближаются на расстояние, равное их двойному радиусу ($R = 2r$). Таким образом, рассматривается диффузия точечных частиц к сфере радиуса R . При этом концентрация единичных (первичных) частиц на поверхности такой сферы равна нулю, поскольку на этой поверхности частицы образуют агрегаты.

Распределение частичной концентрации в дисперсной системе находят решением дифференциального уравнения диффузии (второго закона Фика):

$$\frac{dn}{dt} = D\nabla n, \quad (2.3.138)$$

где ∇ — оператор Лапласа,

$$\nabla n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}. \quad (2.3.139)$$

В операторе Лапласа x, y, z характеризуют координаты точечной частицы относительно центра сферы радиуса R . Считается, что в начальный момент распределение частиц в объеме дисперсной системы можно принять равномерным, поэтому их концентрация относительно центра сферы определяется исключительно расстоянием до начала координат. Обозначим это расстояние h , тогда от полярных координат можно перейти к линейным и закон Фика в этом случае приобретает вид

$$\frac{dn}{dt} = D \left\{ \frac{\partial^2 n}{\partial h^2} + \frac{2}{h} \frac{\partial n}{\partial h} \right\} \quad (2.3.140)$$

или

$$\frac{d(nh)}{dt} = D \frac{\partial^2 (nh)}{\partial h^2}. \quad (2.3.141)$$

Граничные условия интегрирования уравнения (2.3.141) вытекают из соображений, что при $t = 0$ $n = n_0$, если $h > R$, а при $t > 0$ $n = 0$, если $h = R$.

Решение уравнения (2.3.138) при граничных условиях имеет вид

$$n = n_0 \left\{ 1 - \frac{R}{h} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \right\} \int_0^{(h-R)/2(Dt)^{1/2}} \exp(-x^2) dx. \quad (2.3.142)$$

В стационарном процессе частичная концентрация n на расстоянии h не зависит от времени коагуляции, поэтому вторым членом в уравнении (2.3.142) можно пренебречь. Тогда уравнение (2.3.142) приводят к виду

$$n = n_0 \{ 1 - (R/h) \}. \quad (2.3.143)$$

В стационарном процессе поток частиц к сфере радиуса R , т. е. число всех частиц, которые пересекают поверх-

ность этой сферы за 1 с согласно первому закону Фика, будет

$$j = DA \left(\frac{\partial n}{\partial h} \right)_{h=R} = 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial n}{\partial h} \right)_{h=R}, \quad (2.3.144)$$

где A — площадь поверхности сферы.

Производную $(\partial n / \partial h)_{h=R}$ находят дифференцированием уравнения (2.3.143):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial h} \right)_{h=R} = \frac{n_0}{R}. \quad (2.3.145)$$

Следовательно, для диффузионного потока

$$j = 4\pi R D n_0. \quad (2.3.146)$$

Поскольку в реальных условиях ни одну из частиц невозможно сделать неподвижной, то и центральная частица перемещается в пространстве подобно диффундирующим к ней частицам. Поэтому необходимо рассматривать не движение диффундирующих частиц к некоторой неподвижной центральной частице, а относительное движение двух подвижных частиц.

Поскольку частицы перемещаются независимо друг от друга, то постоянная диффузии будет складываться из постоянных диффузии различных частиц, т. е.

$$D_{12} = D_1 + D_2. \quad (2.3.147)$$

Если частицы имеют одинаковый размер, то

$$D_{12} = 2D_1. \quad (2.3.148)$$

Доказательство справедливости уравнений (2.3.147) и (2.3.148) проводят при рассмотрении относительного среднего сдвига частиц. Из теории броуновского движения известно, что

$$D = \frac{\bar{\Delta}^2}{2t}, \quad (2.3.149)$$

где $\bar{\Delta}^2$ — средний квадратичный сдвиг частицы.

Относительное смещение частиц будет

$$\overline{(\Delta_1 - \Delta_2)^2} = \bar{\Delta}_1^2 + \bar{\Delta}_2^2. \quad (2.3.150)$$

Поэтому

$$D_{12} = \frac{(\overline{\Delta_1 - \Delta_2})^2}{2t} = \frac{\overline{\Delta_1^2}}{2t} + \frac{\overline{\Delta_2^2}}{2t} = D_1 + D_2. \quad (2.3.151)$$

Для одинаковых частиц

$$D_{12} = \frac{\overline{\Delta_1^2}}{2t} + \frac{\overline{\Delta_2^2}}{2t} = D_1 + D_2. \quad (2.3.152)$$

Для потока j частиц через сферу радиуса R , движущуюся вместе с одной из них, подставляя вместо $D_{12} = 2D$, получаем

$$j = 8\pi R D n_0. \quad (2.3.153)$$

Поток j выражает скорость агрегирования по отношению к одной частице, для всех n_0 частиц в 1 м^3 она будет в n_0 раз больше, следовательно,

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi R D n_0^2 \quad (2.3.154)$$

или

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi R D n^2, \quad (2.3.155)$$

так как уравнение (2.3.154) справедливо для любой концентрации частиц в любой момент времени от начала коагуляции.

Таким образом, постоянная скорости коагуляции имеет физический смысл:

$$k = 8\pi R D. \quad (2.3.156)$$

Интегрирование уравнения (2.3.155) проводим в пределах от 0 до t и соответственно от n_0 до n . В результате интегрирования получаем

$$n_t = \frac{n_0}{1 + kn_0 t}. \quad (2.3.157)$$

Это уравнение может быть использовано для расчета кинетической кривой коагуляции, однако экспериментальное определение постоянной скорости коагуляции встречает определенные трудности. В процессе коагуляции

в результате слипания частиц происходит изменение их размера и, следовательно, коэффициента диффузии и радиуса сферы сил притяжения. При этом постоянная скорости коагуляции оказывается связанной с двумя неопределенными величинами. Поэтому кинетическое уравнение приводят к виду, не содержащему постоянной скорости коагуляции.

Прием, который применил Смолуховский, заключается в определении времени половинной коагуляции, когда

$$n_t = n_0/2. \quad (2.3.158)$$

Поэтому

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + \kappa n_0 \Theta}, \quad (2.3.159)$$

где Θ — время половинной коагуляции, определяемое по времени, в течение которого начальная частичная концентрация изменится в два раза.

Следовательно,

$$\kappa = \frac{1}{n_0 \Theta} = 8\pi RD. \quad (2.3.160)$$

Подставляя значение постоянной скорости коагуляции из уравнения (2.3.160) в уравнение (2.3.157), получаем

$$n_t = \frac{n_0}{1 + (t/\Theta)}. \quad (2.3.161)$$

Определение постоянной скорости коагуляции можно проводить графическим методом после построения графика в координатах линейной формы уравнения Смолуховского:

$$\frac{n_0}{n_t} = 1 + \kappa n_0 t. \quad (2.3.162)$$

В соответствии с этим уравнением постоянную скорости коагуляции можно определить по тангенсу угла наклона, если известна величина начальной частичной концентрации n_0 . Пример такой зависимости приведен на рисунке 2.25.

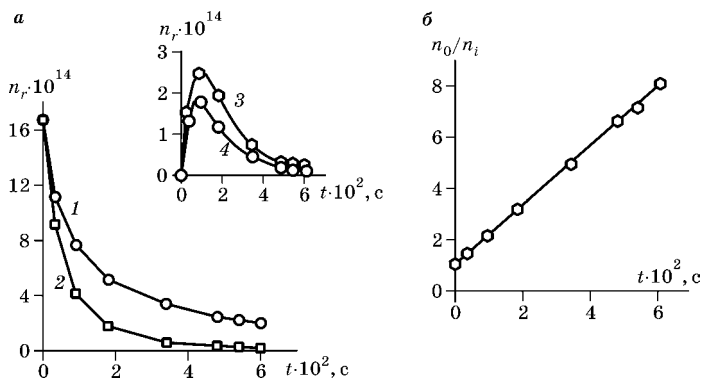


Рис. 2.25
Кинетические кривые коагуляции:

a — порядок частиц, *1* — суммарное число частиц, *2* — первый, *3* — второй, *4* — третий; *б* — кинетическая кривая, линейная форма уравнения Смолуховского.

В процессе коагуляции в результате слипания частиц происходит изменение их размера и, следовательно, коэффициент диффузии и радиуса сферы сил притяжения. При этом постоянная скорости коагуляции оказывается связанной с двумя неопределенными величинами. Поэтому кинетическое уравнение приводят к виду, не содержащему постоянной скорости коагуляции.

Для расчета концентрации агрегатов частиц любого порядка была получена формула

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\Theta} \right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\Theta} \right)^{i+1}}, \quad (2.3.163)$$

где *i* — порядок, т. е. число соединившихся в агрегат частиц.

Расчет кинетических кривых по уравнениям (2.3.161) и (2.3.163) приводит к зависимостям, показанным на рисунке 2.25а. На рисунке 2.25б приведена кинетическая кривая коагуляции в линейных координатах уравнения Смолуховского (2.3.162), используемая для определения постоянной скорости коагуляции.

Иногда расчеты постоянной скорости проводят теоретически, для чего используют уравнение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии и размер частиц:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (2.3.164)$$

где D — коэффициент диффузии; k — постоянная Больцмана; η — вязкость дисперсионной среды; r — радиус частиц.

При выводе выражения для постоянной скорости коагуляции принимаем, что столкновение и слипание частиц происходит при их сближении на расстояние $R = 2r$, поэтому

$$D = kT/3\pi\eta R. \quad (2.3.165)$$

Подставляя уравнение (2.3.165) в выражение для постоянной скорости (2.3.160), получаем

$$\kappa = 8kT/3\eta. \quad (2.3.166)$$

Из этого выражения видим, что постоянная скорости коагуляции не зависит от размеров частиц, а определяется лишь вязким сопротивлением среды и температурой системы.

Для времени половинной коагуляции из уравнений (2.3.160) и (2.3.166) получаем уравнение

$$\Theta = 1/\kappa n_0 = 3\eta/(8kTn_0). \quad (2.3.167)$$

Следовательно, время половинной коагуляции также не зависит от свойств частиц, а является функцией начальной частичной концентрации, вязкости среды и температуры.

3.5.2. ТЕОРИЯ МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ

Теория быстрой коагуляции, основанная на приложении к астабилизированным системам теории броуновского движения, не вносит каких-либо новых представлений об устойчивости дисперсных систем. Поскольку теория Смолуховского была создана в 1916–1918 гг., а современная теория устойчивости дисперсных систем получила развитие лишь спустя 25–30 лет, то работы Смолуховского

не смогли внести новых представлений в проблему стабилизации.

В связи с этим при рассмотрении медленной коагуляции Смолуховский предложил включить в кинетическое уравнение коагуляции некоторый формальный фактор замедления коагуляции α , показывающий долю эффективных столкновений частиц. При быстрой коагуляции $\alpha = 1$, а при медленной $\alpha < 1$.

С учетом фактора замедления кинетическое уравнение принимает вид

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \alpha(t/\Theta)}. \quad (2.3.168)$$

Величина фактора замедления α зависит от природы и концентрации электролита и связана с изменением потенциального барьера, который в области быстрой коагуляции полностью исчезает. До настоящего времени не существует теории, которая позволяла бы рассчитать фактор замедления коагуляции α и связать его величину с остаточным потенциальным барьером.

В 1934 г. Н. Фукс развил теорию коагуляции дымов и туманов, которая получила дальнейшее развитие в работах Дерягина в приложении к лиозолям, стабилизированным двойными электрическими слоями. В этой теории рассматривается диффузионный поток в силовом поле:

$$j = 4\pi R^2 \left(D \frac{\partial n}{\partial h} + \frac{n}{B} \frac{\partial U}{\partial h} \right)_{h=R}. \quad (2.3.169)$$

Это уравнение отличается от уравнения (2.3.144) дополнительным энергетическим членом, где $B = 6\pi\eta r$ — постоянная вязкого сопротивления среды; η — вязкость среды; r — радиус частиц; $U(h)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц, зависящая от расстояния между ними.

Решение уравнения (2.3.169), проводимое аналогично решению уравнения (2.3.144), но с раскрытием зависимости $U(h)$ от расстояния между частицами, приводит к весьма сложным зависимостям, которые мы рассматривать не будем, но отметим, что в первом приближении коэффициент замедления коагуляции приобретает вид

$$W \approx \frac{1}{\kappa r} \exp \frac{\Delta U_{\max}}{kT}, \quad (2.3.170)$$

где $W = \frac{v_0}{v} = \frac{(dn/dt)_{0,t \rightarrow 0}}{(dn/dt)_{t \rightarrow 0}}$; v_0, v — начальная скорость быстрой и медленной коагуляции.

Из уравнения (2.3.170) видно, что замедление коагуляции экспоненциально зависит от высоты потенциального барьера (энергии взаимодействия частиц). Теория предсказывает также, что фактор замедления имеет линейную зависимость от концентрации раствора электролита в координатах $\lg W = f(\lg C_e)$.

Из теории ДЛФО для лиофобных золей при электролитной коагуляции также следует, что для определения наклона этой зависимости можно записать уравнение

$$-\frac{d \lg W}{d \lg C_e} = 2,5 \cdot 10^5 \frac{r\gamma^2}{z^2}, \quad (2.3.171)$$

где λ рассчитывают по уравнению (2.3.42); z — заряд иона коагулятора.

Уравнение (2.3.171) с учетом уравнения для критической концентрации коагуляции (2.3.127) позволяет получить выражение для расчета постоянной межмолекулярных сил притяжения частиц Гамакера:

$$A^* = 132 \cdot 10^{-18} \frac{-d \lg W / d \lg C_e}{rzC_c}, \quad (2.3.172)$$

где C_c — критическая концентрация коагуляции электролита (порог коагуляции, который определяется экспериментально). Размерность постоянной Гамакера, найденная по этому уравнению, выражается в эргах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин, Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М.: Наука, 1986.
2. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М.: Наука, 1985.
3. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. — М.: Мир, 1986.



ГЛАВА 4

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В курсе «Коллоидная химия» разделу «Основы физико-химической механики» обычно отводится не основное место. Однако образование структур в растворах и дисперсиях полимеров, в композиционных материалах для колорирования и печатания тканей играет важную роль в технологических процессах получения текстильных и нетканых материалов и химических волокон. Формирование структуры прочных эластичных пленок шлихтующего материала на поверхности волокон определяет обрывность нитей при ткачестве. Структурирование печатной краски после нанесения ее на ткань оказывает непосредственное влияние на четкость контура рисунка. Обратимое разрушение структуры в растворах полимеров и дисперсных системах и затраты энергии, необходимой для этого разрушения при перемешивании, определяют энергоемкость процесса. Формирование волокон обязательно проходит через промежуточную стадию формирования первичной структуры в растворах и расплавах полимеров.

Образование нетканого материала и его характеристики во многом зависят от скорости восстановления структуры в пленках, образованных растворами полимеров, или в латексах, скрепляющих волокна.

В связи с этим знание законов структурообразования в дисперсных системах, правильное понимание сущности этого процесса и умение использовать его в своей будущей деятельности имеют большое значение для студента. Эта глава учебника позволит студентам изучить основы теории

физико-химической механики и заложит фундамент для получения практических знаний характеристик структурообразования в дисперсных системах и растворах полимеров.

4.1. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ И ВИСКОЗИМЕТРИЯ КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

4.1.1. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Вязкой называют жидкость, в которой между отдельными частицами (молекулами) существуют такие силы притяжения, которые при перемещении одной части жидкости относительно другой сдерживают движение слоев. Очевидно, что все жидкости должны быть вязкими, так как между реальными молекулами всегда существуют силы не только притяжения, но и отталкивания. Равновесие между этими силами и обуславливает равновесное состояние жидкости. Если один из слоев жидкости вывести из состояния равновесия и перемещать его с некоторой скоростью относительно другого, то силы притяжения частиц будут тормозить это движение.

При теоретическом описании вязкости жидкость рассматривают как непрерывную бесструктурную среду. В равновесном состоянии частицы (молекулы) будут располагаться таким образом, что равновесная сила (разность между силами притяжения и отталкивания) равна нулю. Если это не соблюдается, то молекулы будут перемещаться относительно друг друга до тех пор, пока вновь не наступит состояние равновесия. Если под действием какой-либо силы жидкость

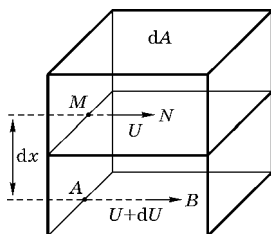


Рис. 2.26

Схема течения жидкости в капилляре:

площадь контакта слоев — dA , расстояние между слоями — dx .

привести в движение (как показано на рисунке 2.26) таким образом, что один из слоев, например AB , будет перемещаться с ускорением dU по отношению к слою MN , то между слоями возникнет сила трения, стремящаяся выравнять скорости движения слоев AB и MN и вернуть их в состояние равновесия. Можно ожидать, что сила трения F_f прямо пропорциональна относительной скорости движения dU и площади контакта слоев dA и обратно пропорциональна расстоянию между слоями dx (между центрами движущихся слоев).

Тогда

$$F_f = \eta dA dU / dx \quad (2.4.1)$$

или

$$F_f / dA = P = \eta dU / dx, \quad (2.4.1a)$$

где P — напряжение течения; η — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости или вязкостью; dU/dx — градиент скорости течения.

Уравнение (2.4.1) было получено Ньютоном в 1687 г. Вязкость при ламинарном течении является функцией исключительно сил межмолекулярного взаимодействия в жидкости, поэтому может служить характеристикой интенсивности этих сил и зависит от температуры.

По физическому смыслу вязкость соответствует силе (выраженной в ньютонах) при площади контакта слоев dA (1 м^2) и градиенте скорости (1 м/с), в системе СИ имеет размерность $\eta = [\text{Па}\cdot\text{с}]$. В честь ученого Пуазейля, который посвятил много работ изучению вязкости и предложил метод ее измерения, часто используется единица, называемая «пуаз», $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Жидкости, подчиняющиеся при течении закону Ньютона, называют ньютоновскими, или нормальными.

Из уравнения (2.4.1) вытекают два следствия.

1. При течении жидкости вдоль неподвижной стенки, прилегающий к ней, слой должен иметь наименьшую скорость течения, так как молекулы жидкости притягиваются к твердой поверхности. По мере удаления слоев жидкости от твердой стенки скорость течения будет увеличи-

ваться. Максимальная скорость будет у слоя жидкости, наиболее удаленного от твердой стенки. Поэтому при течении жидкости в ее объеме повсюду имеется градиент скорости. Во всем объеме жидкости коэффициент вязкости будет одинаковым, и лишь при перемещении слоя, прилегающего непосредственно к твердой стенке, коэффициент трения будет характеризовать межмолекулярное взаимодействие молекул жидкости и твердого тела, из которого сделана стенка. Эта сила при достаточном объеме жидкости обычно пренебрежимо мала.

2. Если рассматривать не движение жидкости относительно неподвижной стенки, а движение твердой частицы через стационарную жидкость, то картина будет такой: слой жидкости, прилегающей непосредственно к твердой частице, будет перемещаться с той же скоростью, что и частица. По мере удаления от поверхности частицы слои жидкости будут перемещаться со все меньшей скоростью. Жидкость должна двигаться вместе с частицей и общая сила трения будет складываться в основном из сил трения слоев жидкости друг о друга, а силой трения жидкости о частицу можно пренебречь.

В 1842 г. Пуазейль вывел уравнение, связывающее вязкость жидкости со скоростью ее истечения через капилляр из какого-либо сосуда. Схема капилляра показана на рисунке 2.27. Если течение жидкости происходит под давлением P , то жидкость движется ускоренно до тех пор, пока силы трения не уравновесят это давление. Такое течение носит название стационарного. По мере удаления от стенки капилляра скорость течения будет увеличиваться и достигнет наибольшего значения в его центре, а возле стенок — будет равна нулю. В промежуточных точках скорость будет зависеть только от расстояния до центра. Считается, что в стационарном режиме градиент скорости течения будет

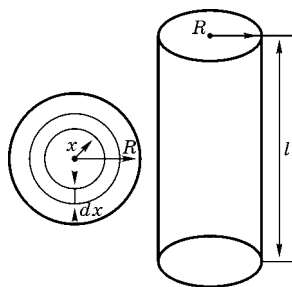


Рис. 2.27
Схема капилляра,
использованная при
выводе уравнения
Пуазейля

неизменным. Следовательно, через любое поперечное сечение капилляра должен всегда проходить один и тот же объем жидкости.

Рассмотрим элемент объема, заключенный между концентрическими цилиндрами, как показано на рисунке 2.27. Радиусы цилиндров различаются на малую величину dr . Один цилиндр отстоит от центра капилляра на расстоянии r , а другой $r + dr$. Элемент объема проходит вдоль всего капилляра длиной l . При ламинарном (пластинчатом) режиме течения этот элемент объема жидкости в капилляре не смешивается с другими. Площадь его соприкосновения с внутренним элементом объема составляет $2rl$, а с наружным — $2l(r + dr)$. Жидкость во внешнем элементе объема движется медленнее, а во внутреннем — быстрее выделенного нами элемента. Поэтому на условно выделенный нами объем действуют две силы: одна (со стороны внутреннего элемента) ускоряет движение, а другая (со стороны внешнего элемента объема) замедляет.

В стационарном режиме течения эти противоположные по направлению силы будут равны по величине и представляют собой произведение давления на элемент площади, т. е. $P(2\pi r dr)$.

Сила трения задается уравнением (2.4.1).

Тогда

$$P2\pi(r + dr) = -2\pi(r + dr)l\eta(dU/dx)_{x=r+dr} + 2\pi rl\eta(dU/dx)_{x=r}. \quad (2.4.2)$$

Знак «-» в правой части уравнения объясняется тем, что по внешней поверхности элемента жидкости движение будет затормаживаться, а «+» — тем, что по внутренней его поверхности движение ускоряется.

Разлагая в ряд Тэйлора правую часть уравнения (2.4.2) и учитывая, что dU/dx (при $x = r + dr$) равно dU/dx (при $x = r$) плюс $(d^2U/dr^2)dr$, и деля каждую часть уравнения (2.4.2) на $2\pi dr$, получаем

$$-rP/l\eta = (dU/dr) + r(d^2U/dr^2) = (d/dr)r(dU/dr), \quad (2.4.3)$$

где dU/dr — градиент скорости на расстоянии r от центра капилляра.

Первое интегрирование дает

$$rdU/dr = -r^2P/2l\eta + A_1, \quad (2.4.4)$$

где A_1 — постоянная интегрирования.

Второе интегрирование приводит к уравнению зависимости линейной скорости течения слоя жидкости от расстояния до центра капилляра

$$U = -r^2P/4l\eta + A_1\ln r + A_2, \quad (2.4.5)$$

где A_2 — постоянная второго интегрирования.

Постоянная $A_1 = 0$, что следует из уравнения (2.4.4) при условии, что $r = 0$. Физический смысл постоянной A_2 вытекает из уравнения (2.4.5) при условии, что при $r = R$ $U = 0$.

Тогда

$$A_2 = PR^2/(4l\eta), \quad (2.4.6)$$

поэтому

$$U = P(R^2 - r^2)/(4l\eta). \quad (2.4.7)$$

Это уравнение дает параболическое распределение скоростей течения жидкости в зависимости от расстояния до центра капилляра.

Более удобной для практического использования является объемная скорость течения, т. е. объем жидкости, протекающей через капилляр с радиусом поперечного течения r за одну секунду. Объем протекающей жидкости будет разным для каждого из элементов объема капилляра, зависит от линейной скорости U и будет равен произведению U на площадь поперечного сечения элемента объема:

$$V_i = U_i 2\eta r l dr. \quad (2.4.8)$$

Общий объем жидкости, протекающей за одну секунду, получают интегрированием по всем элементам объема:

$$v = \frac{P\pi}{2l\eta} \int_{x=0}^{x=r} (R^2 - r^2) r dr = \frac{R^4 P \pi}{8l\eta}. \quad (2.4.9)$$

Уравнение (2.4.9) известно как уравнение Пуазейля. Его часто записывают в форме

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} t, \quad (2.4.10)$$

где V — объем жидкости, вытекающей через капилляр длиной l и радиусом r за время t (с) под давлением P .

Уравнение Пуазейля используют при определении вязкости с помощью капиллярных вискозиметров. Пример наиболее популярного капиллярного вискозиметра Оствальда — Пинкевича приведен на рисунке 2.28. Здесь a и b — метки, ограничивающие объем A ; bc — длина капилляра; B — сосуд.

Если жидкость вытекает под действием собственной тяжести, то в капиллярных вискозиметрах фиксируется начальный h_1 и конечный h_2 уровень жидкости за промежуток времени от 0 до t . В капиллярных вискозиметрах давление P в процессе течения не остается постоянным, изменяясь от $P_0 = \rho g h_1$ до $P_t = \rho g h_2$, где ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения.

Общее время, необходимое для понижения уровня жидкости от h_1 до h_2 :

$$t = \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{V} = \frac{8\eta}{\pi g r^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{h}. \quad (2.4.11)$$

Интеграл в правой части уравнения (2.4.11) представляет собой постоянную вискозиметра, так же как r и l . Объединяя все

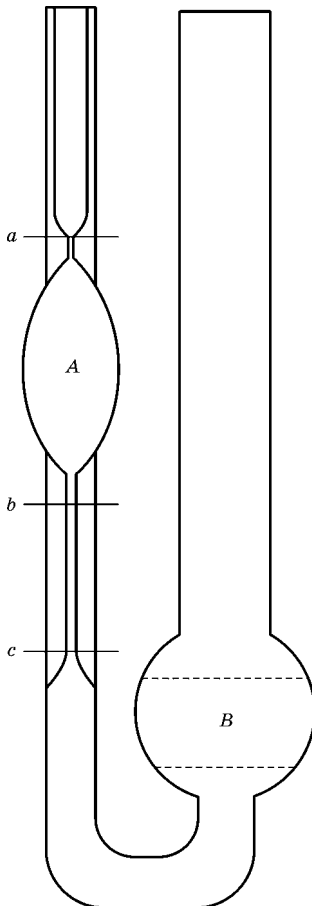


Рис. 2.28
Вискозиметр
Оствальда — Пинкевича

постоянные в одну, можем получить для каждого капиллярного вискозиметра:

$$t = \text{const} \eta / \rho. \quad (2.4.12)$$

Отношение η/ρ называют кинематической вязкостью. Постоянная вискозиметра определяется путем измерения времени истечения между метками на капилляре жидкости с известными значениями η и ρ .

Если скорость истечения жидкости из капилляра велика (т. е. мало время истечения), то необходимо учитывать поправку на разность кинетической энергии жидкости, входящей в капилляр и вытекающей из нее, так как часть давления $\Delta P = gr\Delta h$ приходится на ускорение жидкости.

Градиент скорости (или скорость) течения ньютоновских жидкостей линейно растет при повышении давления, приводящего жидкость в движение, до того критического значения $P_{кр}$, когда режим течения из ламинарного переходит в турбулентное.

Вязкость этих жидкостей не зависит от давления вплоть до той же величины $P_{кр}$. При турбулентном режиме течения η теряет свой смысл. Схема зависимости вязкости и градиента скорости от давления показана на рисунке 2.29.

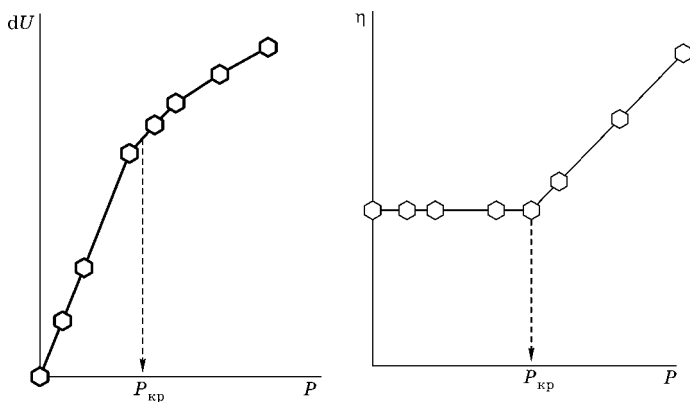


Рис. 2.29

Зависимость градиента скорости течения и вязкости ньютоновской жидкости от напряжения (схема)

4.1.2. ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Если в разбавленных дисперсных системах (при отсутствии взаимодействия между диспергированными частицами) размер частиц оказывается значительно большим, чем размер молекул жидкости, но намного меньшим, чем радиус капилляров, по которым такая жидкость течет, то макроскопическая вязкость, измеренная каким-либо методом, будет отличаться от вязкости чистой жидкости, хотя течение такой системы может быть описано законом Ньютона. Происходит это потому, что частица, по своим размерам намного превосходящая молекулы жидкости, искажает картину течения слоев жидкости.

Для сферических частиц расчет вязкого сопротивления потока жидкости, в котором находятся сферические частицы, был проведен Стоксом.

Для несжимаемых гладких сферических частиц, движущихся вдали от стенок капилляра так, что плоскость разрыва между частицей и жидкой фазой проходит в жидкости, сила, уравнивающая силу потока на неподвижную частицу, составит

$$F = BU_0 = 6\pi\eta rU_0, \quad (2.4.13)$$

где r — радиус частиц; U_0 — скорость движения частицы относительно жидкости; η — вязкость жидкости.

Сила трения и коэффициент вязкого сопротивления движению асимметричных частиц зависят от ориентации таких частиц в потоке жидкости. Существует ряд уравнений для расчета коэффициента трения B для частиц различной формы.

Влияние частиц дисперсной фазы на вязкое течение жидкостей будет состоять в том, что те слои, которые прилегают непосредственно к частицам, могут перемещаться только с той же скоростью, что и частицы. Этот эффект был рассчитан Эйнштейном (1906) для сферических частиц. Принимая, что на достаточном удалении от поверхности частицы поток имеет постоянную скорость, а сама частица перемещается вместе с потоком, Эйнштейн получил уравнение для вязкости дисперсной системы:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (2.4.14)$$

или

$$\eta/\eta_0 = \eta_{\text{отн}} = (1 + 2,5\varphi), \quad (2.4.15)$$

где η — вязкость дисперсной среды; φ — объемная доля частиц дисперсной фазы; 2,5 — коэффициент формы сферических частиц; $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$ — относительная вязкость.

Симха распространил метод Эйнштейна на дисперсии с частицами, имеющими форму, отличающуюся от сферической при низких градиентах скорости течения, когда частицы ориентированы длинной осью параллельно течению, и получил уравнение

$$\eta = \eta_0(1 + \upsilon\varphi), \quad (2.4.16)$$

где υ — коэффициент формы частиц, для асимметричных частиц всегда больше 2,5.

При больших градиентах скорости течения частицы могут располагаться беспорядочно, в том числе и поперек течения, что приводит к образованию локальных турбулентных областей, для таких дисперсий характерно неньютоновское течение.

Уравнение (2.4.16), известное как уравнение Симха — Эйнштейна, общее как для сферических, так и для несферических частиц, часто записывают в форме

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \upsilon\varphi, \quad (2.4.17)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость — безразмерная величина, показывающая приращение вязкости относительно вязкости дисперсионной среды, приходящееся на дисперсную фазу.

Можно отметить, что удельная вязкость зависит только от общего объема, занятого дисперсной фазой, и не зависит от размера частиц и их распределения по размерам.

Для разбавленных эмульсий, в которых сферические капли жидкости имеют вязкость η' , Тейлор получил уравнение

$$\eta_{\text{уд}} = 2,5 \varphi \frac{\eta' + 0,4\eta_0}{\eta' + \eta_0}. \quad (2.4.18)$$

Для дисперсных систем, где возможно парное взаимодействие частиц, приводящее к образованию ориентированных вдоль потока временных агрегатов частиц, Симха предложил уравнение, описывающее вязкость систем со сферическими частицами, в котором взаимодействие между частицами и возможные их столкновения при течении дисперсии учитываются дополнительным членом:

$$\eta_{уд} = 2,5\varphi + 12,6\varphi^2. \quad (2.4.19)$$

Более точным считается теоретическое уравнение Ванда, полученное для дисперсий, в которых образуются агрегаты из двух частиц. В нем не учитывается рассеивание энергии, возможное при столкновении частиц в потоке:

$$\eta_{уд} = 2,5\varphi + 7,34\varphi^2. \quad (2.4.20)$$

Это уравнение нашло экспериментальное подтверждение при изучении поведения стеклянных сфер в водно-глицериновой среде с высокой вязкостью. В водной среде был найден коэффициент для второго члена уравнения (2.4.19), равный от 9 до 13, что согласуется как с уравнением Ванда, так и с уравнением Симха.

В общем виде можно записать уравнение зависимости вязкости дисперсии от объемной концентрации дисперсной фазы в виде

$$\eta/\eta_0 = 1 + a\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + \dots$$

или

$$\eta_{уд} = a\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + \dots, \quad (2.4.21)$$

где $\eta/\eta_0 = \eta_{отн}$ — относительная вязкость дисперсной системы.

Это уравнение позволяет учесть все виды взаимодействий, возникающих при течении дисперсных систем. Можно отметить, что при концентрации дисперсной фазы менее 1% при расчете второго члена уравнения (2.4.21) относительная вязкость даже при наибольшем значении постоянной b вносит поправку не более 0,1% от найденной относительной вязкости, что находится в пределах экспериментальной погрешности. Естественно, что при более высокой концентрации дисперсной фазы необходимо учитывать второй член уравнения, а при необходимо-

сти высокой точности определения вязкости дисперсий — и третий.

Уравнение (2.4.21) можно использовать и для расчета вязкости несферических частиц в зависимости от концентрации.

Для таких систем уравнение зависимости вязкости от концентрации принимает вид

$$\eta/\eta_0 = 1 + K_1 a \varphi + K_2 a^2 \varphi^2 + K_3 a^3 \varphi^3 + \dots +, \quad (2.4.22)$$

где a — параметр, зависящий от формы частиц; K_1, K_2, K_3, \dots — безразмерные постоянные.

Постоянная a рассчитывается как отношение длинной оси несферических частиц к короткой.

Постоянные уравнений (2.4.21) и (2.4.22) зависят не только от формы частиц, но и от градиента скорости течения, так как при низких скоростях течения броуновское движение частиц создает большое сопротивление течению, особенно если асимметричные частицы ориентируются поперек потока. В связи с этим экспериментально найденная вязкость дисперсных систем с постоянной концентрацией уменьшается при повышении скорости сдвига даже в том случае, если в дисперсии не образуется пространственная структура. Приведенные выше уравнения справедливы для дисперсных систем, в которых на поверхности частиц не образуется двойной электрический слой или в которых не развита его диффузионная часть.

Если же на поверхности частиц образуется двойной ионный слой диффузионной структуры, то в процессе течения диффузионная обкладка может отрываться от частиц, в результате чего частицы приобретают нескомпенсированный заряд и течение может тормозиться в результате электростатического взаимодействия. Этот эффект, называемый электровязкостным, учитывается добавочным членом в уравнении Эйнштейна (2.4.14):

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5\varphi + 2,5\varphi \frac{(\varepsilon\zeta/2\pi r)}{k\eta_0}, \quad (2.4.23)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; ζ — электрокинетический потенциал; r — радиус частиц; k — удель-

ная электрическая проводимость среды; η_0 — вязкость дисперсионной среды.

Уравнение (2.4.23) в 1916 г. предложил Смолуховский для жестких ненабухающих частиц. При развитых диффузионных слоях для частиц с $r \approx 10^{-8}$ м при $\kappa \approx 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ поправочный член может быть на порядок больше основного.

При введении электролитов и следующим за этим сжатием двойного ионного слоя вязкость падает до некоторого предельного значения, не зависящего от вида добавленного электролита.

Экспериментальная проверка уравнения (2.4.23) показала, что найденные экспериментальные значения вязкости в 100 раз меньше рассчитанного по уравнению Смолуховского. В связи с этим были предложены другие уравнения, учитывающие электровязкостный эффект, в частности известное уравнение Буфа:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5\phi + 2,5\phi q(e\zeta/kT)^2(1 + \kappa r)f(\kappa r), \quad (2.4.24)$$

где q — постоянная, зависящая от температуры и природы электролита; e — элементарный заряд; κ — параметр Дебая, характеризующий толщину двойного ионного слоя; $f(\kappa r)$ — параметр, зависящий от размера частиц и толщины двойного ионного слоя.

Уравнение Буфа более точно учитывает электровязкостный эффект и теоретически предсказывает порядок величины вязкости. Рассчитанные по этому уравнению и найденные экспериментально значения вязкости имеют один порядок, но различаются по величине в 2–3 раза.

4.1.3. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

В отличие от коллоидных частиц, форма которых обусловлена способом получения и не изменяется в зависимости от температуры и концентрации дисперсной фазы, форма макромолекул зависит от многих факторов интенсивности межмолекулярного взаимодействия полимерных молекул с растворителем, зависящей от температуры,

концентрации полимера в растворе, внутримолекулярных взаимодействий и т. д.

Непосредственно перенести уравнения, полученные для дисперсных систем, на растворы полимеров можно только при соблюдении некоторых условий. В частности, уравнения, описывающие вязкость дисперсных систем, были получены при рассмотрении изменений потока жидкости около индивидуальной частицы, поэтому их можно применять только к разбавленным растворам полимеров, в которых не образуются ассоциаты макромолекул, или экстраполировать измеренные значения вязкости к нулевой концентрации. В связи с этим при изучении растворов полимеров часто оперируют величиной $\eta_{уд}/c = \eta_s$, называемой приведенной вязкостью:

$$\lim[\eta_{уд}/c]_{c \rightarrow 0} = [\eta], \quad (2.4.25)$$

где $[\eta]$ называют характеристической вязкостью.

Чаще всего рассматривают макромолекулу полимера как жесткую частицу, т. е. предполагают, что внутренние связи в макромолекуле не допускают перемещения отдельных ее частей при течении раствора. Естественно, что макромолекулы могут иметь в растворах самую разнообразную форму: сферы, эллипсоида, стержня и т. п. В растворах часть молекул растворителя прочно связана с макромолекулами и перемещается с ними как единая кинетическая единица.

Для характеристики сольватации макромолекул часто используется величина, выраженная в единицах массы связанного растворителя на единицу массы растворенного вещества, называемая числом сольватации и обозначаемая W_s . В частном случае, когда в качестве растворителя используется вода, эта характеристика называется числом гидратации, или удельной гидратацией, и обозначается W_h .

При течении раствора полимера свернутые в клубки макромолекулы перемещаются совместно с некоторым количеством растворителя, связанным с макромолекулой силами межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим при использовании методов, основанных на явлениях

переноса, обычно получают молекулярную массу полимера, отличающуюся от ее истинного значения на массу связанного растворителя. Ее следует учитывать при расчете массы гидродинамической частицы, каковой является молекула полимера в текущем растворе. При таком учете масса одной сольватированной молекулы:

$$m_s = M(1 + W_s)/N. \quad (2.4.26)$$

Экспериментальное определение числа сольватации W_s обычно представляет собой сложную задачу, так как различные методы позволяют найти лишь ту или иную часть растворителя, связанного с растворенным веществом. Один из наиболее распространенных методов изучения гидратации — вискозиметрия.

При расчетах сольватации из вискозиметрических данных объемную долю растворенного вещества заменяют концентрацией растворенных молекул:

$$\varphi_2 = v_{ef}C,$$

где φ_2 — объемная доля растворенного вещества; C — концентрация, г/см³, раствора; v_{ef} — эффективный объем макромолекул в растворе совместно с объемом связанного растворителя.

Если выделить некоторый объем V раствора, то он будет состоять из объема, занятого макромолекулами g_2v_2 , объема, занятого связанным растворителем $g_2W_s v_1$, и объема, занятого свободным растворителем $(g_1 - g_2W_s)v_1^0$:

$$V = g_2v_2 + g_2W_s v_1 + (g_1 - g_2W_s)v_1^0, \quad (2.4.27)$$

где v_2 — удельный объем сухого растворенного полимера; v_1 , v_1^0 — удельный объем связанного и свободного растворителя; g_2 — масса растворенного вещества.

Для очень разбавленных растворов, когда W_s уже не зависит от концентрации, можно перейти от объема раствора к парциальному удельному объему \bar{v}_2 растворенного вещества дифференцированием уравнения (2.4.27) по массе растворенного полимера:

$$\bar{v}_2 = v_2 + W_s v_1 - W_s v_1^0. \quad (2.4.28)$$

Объем одной сольватированной макромолекулы в растворе:

$$v_s = M(v_2 + W_s v_1) / N \quad (2.4.29)$$

или с учетом (2.4.28):

$$v_s = M(\bar{v}_2 + W_s v_1^0) / N. \quad (2.4.30)$$

Обычно парциальный удельный объем растворенного вещества находят методом измерения плотности раствора при изменении его концентрации, удельный объем растворителя — как $v_1 = 1/\rho_1$, объем сольватированной частицы находят по измеренной вязкости, а молекулярную массу полимера измеряют каким-либо независимым методом. После этого можно рассчитать W_s . Для нахождения числа гидратации определяют характеристическую вязкость, записывая уравнение (2.4.21) в форме

$$\eta_{уд} = av_{ef}c_2 + bv_{ef}^2c_2^2 + \dots \quad (2.4.31)$$

или

$$\eta_{уд} / c_2 = av_{ef} + bv_{ef}^2c_2 + \dots \quad (2.4.32)$$

и вводя обозначение $av_{ef} = [\eta]$:

$$\eta_{уд} / c_2 = [\eta] + K'[\eta]^2c_2. \quad (2.4.33)$$

Уравнение (2.4.33) называют уравнением Хаггинса, где K' — постоянная Хаггинса, для сферических макромолекул близкая к 2,0.

Таким образом, после экстраполяции к нулевой концентрации находят характеристическую вязкость $[\eta]$, размерность которой $\text{см}^3/\text{г}$, и затем рассчитывают сольватацию. Так как

$$v_{ef} = v_s M(v_2 + W_s v_1^0) / N, \quad (2.4.34)$$

поэтому

$$[\eta] = a(\bar{v}_2 + W_s v_1^0), \quad (2.4.35)$$

где $a = 2,5$ для сферических макромолекул.

Если форма макромолекул в растворах сильно отклоняется от сферической, что можно определить по постоянной Хаггинса, то коэффициент формы находят независимым методом, например по рассеянию света в растворах полимера под различным углом к падающему свету, и только после этого определяют сольватацию.

Существует ряд эмпирических и полуэмпирических формул, которые связывают характеристическую вязкость с молекулярной массой растворенного полимера. На основе этого существует необычайно простой метод определения молекулярной массы полимера по вязкости его разбавленных растворов, требующий предварительной калибровки постоянных расчетного уравнения по значениям молекулярной массы, измеренной предварительно каким-либо независимым методом.

Эмпирическое уравнение, впервые предложенное Марком и Хаувинком (1940), связывающее молекулярную массу и характеристическую вязкость, имеет вид

$$[\eta] = KM^a, \quad (2.4.36)$$

где K и a — постоянные, зависящие от природы полимера, растворителя и температуры. Постоянная a для гибких макромолекул изменяется в небольших пределах (от 0,5 до 0,8). Жесткие стержнеобразные молекулы имеют $a = 1,8$.

Молекулярная масса, определяемая вискозиметрическим методом, может быть как среднечисленной, так и среднемассовой, в зависимости от того, каким методом определена молекулярная масса полимера при калибровке постоянных K и a . Более того, если использовать различные методы предварительного определения молекулярной массы, то и постоянные для одного и того же полимера будут различными даже при одной температуре.

4.1.4. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ЛАТЕКСАХ

Гидратацией называют количество воды, связанной с адсорбционным поверхностным слоем стабилизатора латекса и перемещающейся вместе с частицей полимера как единая кинетическая единица. Для ее определения необходимо найти разность объемной доли гидратированных φ и негидратированных φ_0 частиц полимера в латексе:

$$\varphi_h = \varphi - \varphi_0, \quad (2.4.37)$$

где φ_h — объемная доля воды, связанной с адсорбционным слоем стабилизатора латекса.

Удельную гидратацию W_h (г воды/г полимера) можно рассчитать, допустив, что плотность связанной воды и полимера стремится к единице.

Тогда

$$W_h = \varphi_h \rho_h / (\varphi_0 \rho_0) = (\varphi - \varphi_0) / \varphi_0. \quad (2.4.38)$$

Объемную долю негидратированных частиц определяют по массе сухого остатка, так как

$$\varphi = V_0 / V, \quad (2.4.39)$$

где V_0 и V — объемы абсолютно сухого остатка и латекса, взятого для анализа.

Но

$$V_0 = Q_0 / \rho_0, \quad (2.4.40)$$

где Q_0 — масса абсолютно сухого остатка.

Поэтому при $\rho_0 = 1$

$$\varphi_0 = Q_0 / V. \quad (2.4.41)$$

Объем негидратированных частиц полимера в единице объема латекса, например в 1 см^3 :

$$V_0 = \varphi_0 = (4/3)\pi r_0^3 n, \quad (2.4.42)$$

где r_0 , n — радиус негидратированных частиц и их число в единице объема.

Масса всех негидратированных частиц в единице объема латекса:

$$Q_0 = V_0 \rho_0 = (4/3)\pi r_0^3 n \rho_0 = (4/3)\pi r_0^3 n. \quad (2.4.43)$$

Обозначим радиус гидратированных частиц R_h , толщину гидратной оболочки — $\Delta = R_h - r_0$. Объем гидратной оболочки выразим как

$$v_h = (4/3)\pi(R_h^3 - r_0^3). \quad (2.4.44)$$

При условии, что $\rho_h = 1 \text{ г/см}^3$, масса гидратной оболочки:

$$Q = V \rho = (4/3)\pi(R_h^3 - r_0^3). \quad (2.4.45)$$

Следовательно, удельную гидратацию можно рассчитать как

$$W_h = Q_h / Q_0 = (R_h / r_0)^3 - 1. \quad (2.4.46)$$

Учитывая уравнение (2.4.38), получаем

$$(\varphi/\varphi_0) - 1 = (R_h/r_0)^3 - 1. \quad (2.4.47)$$

Но

$$R_h = r_0 + \Delta.$$

Поэтому

$$\varphi/\varphi_0 = (r_0 + \Delta)^3 / r_0^3. \quad (2.4.48)$$

Откуда

$$\Delta = r_0[(\varphi/\varphi_0)^{1/3} - 1] \quad (2.4.49)$$

или

$$\Delta = R_h[(\varphi/\varphi_0)^{1/3} - 1]/(\varphi/\varphi_0)^{1/3}. \quad (2.4.50)$$

Обозначим $(\varphi/\varphi_0) = K_h$ и назовем его коэффициентом гидратации. Тогда можно записать

$$\Delta = R_h(K_h^{1/3} - 1)/K_h^{1/3}. \quad (2.4.51)$$

Следовательно, для расчета как удельной гидратации, так и толщины сольватной оболочки необходимо определить объемную долю гидратированных частиц φ_h . Эта величина определяется путем измерения вязкости и расчета φ_h , для чего чаще всего используется уравнение Ванда (2.4.20). Радиус гидратированных частиц определяют по интенсивности рассеянного света (метод Геллера).

4.2.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

При повышении концентрации дисперсной фазы в дисперсных системах (или концентрации растворенных полимеров) возможно образование таких агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), которые вызывают отклонение течения таких систем от законов Ньютона и Пуазейля. Такие жидкости называют аномально вязкими, а концентрацию, при которой происходит качественное изменение свойств системы, — критической концентрацией структурообразования. При достижении критической концентрации дисперсной фазы в дисперсной системе

самопроизвольно возникает пространственная структура из взаимодействующих между собой частиц.

К образованию прочной структуры, называемой кристаллической, приводит непосредственный контакт между частицами, т. е. такой контакт, при котором граница раздела фаз между частицами исчезает. Этот процесс наблюдается при формировании дисперсной системы методом конденсации, когда отдельные кристаллы срастаются: при отвердении бетона, при формировании бумажного полотна или нетканого материала, образовании пространственных сеток при полимеризации и т. д. Взаимодействие частиц через тонкую прослойку жидкой фазы приводит к формированию коагуляционных контактов. После разрушения эти контакты обратимо восстанавливаются. Это свойство называется тиксотропия. Такие контакты возможны в пастах пигментов, в керамических массах, растворах и дисперсиях полимеров. На способности обратимо восстанавливать структуру после снятия нагрузки основаны действие шлихтующих препаратов и загустителей в печатных красках при колорировании текстильных материалов, а также склеивание латексом волокон при получении нетканых материалов, сохранение формы керамических изделий, удерживание лаков, красок и эмалей на вертикальных стенках и т. д.

Коагуляционные структуры характеризуются относительно низкими энергиями взаимодействия и в большинстве случаев возникают при частичном снижении устойчивости дисперсных систем. В таких структурах среднее расстояние между частицами соответствует равновесной толщине пленок жидкости и характеризуется первым или вторым минимумом на кривых потенциальной энергии парного взаимодействия частиц.

В соответствии со способом образования коагуляционных структур частицы могут располагаться на расстояниях $H_1 \approx 10^{-9}$ м или $H_2 \approx 10^{-7}$ м.

Энергия взаимодействия в первом потенциальном минимуме на два порядка превышает энергию взаимодействия во втором потенциальном минимуме (потенциальной яме). На практике чаще встречается структурообра-

зование с фиксированием частиц во втором потенциальном минимуме.

Объемная доля дисперсной фазы, при которой происходит образование коагуляционной структуры, зависит от формы частиц. Асимметричные частицы могут образовывать структуру при значительно меньшей концентрации, чем сферические. Асимметричная форма частиц характерна для гидроксидов железа и алюминия, для глины и некоторых пигментов. Прочность структуры характеризуют напряжением, необходимым для разрушения пространственной структуры.

Структурированные жидкости не подчиняются законам течения Ньютона и Пуазейля. Различают два типа структурированной жидкости: с жидкообразной и твердообразной структурой.

Жидкости с жидкообразной структурой характеризуются реологическими кривыми течения, у которых отсутствует критическое напряжение сдвига, а присутствуют два линейных участка псевдоньютоновского течения.

Твердообразные структуры должны быть разрушены прежде, чем начинается течение. Иными словами, такая структура до разрушения обладает свойствами твердого тела.

Область коллоидной химии, занимающаяся изучением закономерностей образования и разрушения структуры в дисперсных системах и в растворах полимеров, называется реологией. В реологии оперируют такими понятиями, как деформация, т. е.

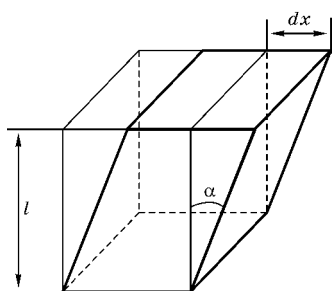


Рис. 2.30
Схема деформации тела
при сдвиге

относительное смещение части системы без нарушения ее целостности. Деформация может быть упругой и остаточной. При упругой деформации форма тела восстанавливается после снятия напряжения.

На рисунке 2.30 показана схема однородного сдвига куба с длиной ребра l , условно выделенного из изучаемой

системы, под действием касательного напряжения P . Мерой сдвига служит отношение смещения x к первоначальной длине ребра куба l , т. е. высота, на которой происходит смещение:

$$x/l = \operatorname{tg}\alpha = \gamma, \quad (2.4.52)$$

где α — угол смещения элемента структуры.

Мерой скорости деформации служит градиент скорости смещения:

$$\dot{\gamma} = \frac{dU}{dx}. \quad (2.4.53)$$

Реология оперирует тремя идеализированными зависимостями между P и γ (или $\dot{\gamma}$) для описания трех структурных свойств (упругости, вязкости и пластичности) и использует комбинации этих зависимостей для описания более сложных процессов, протекающих в структурированных дисперсных системах.

Упругая деформация (или упругость) пропорциональна напряжению сдвига:

$$P = E\dot{\gamma}, \quad (2.4.54)$$

где E — модуль Юнга.

Уравнение (2.4.54) носит название закона Гука. Зависимость, которая описывается уравнением (2.4.54) для идеального упругого тела, показана на рисунке 2.31а. Физическую модель идеального упругого тела Гука избоб-

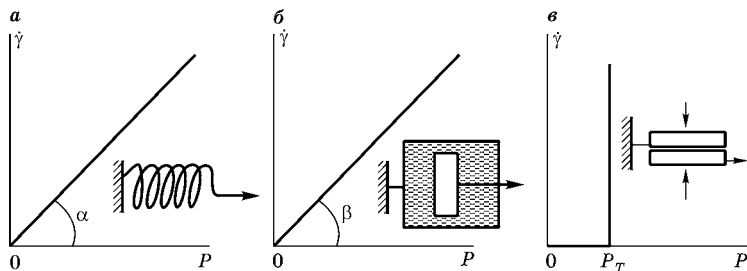


Рис. 2.31

Модель и зависимость деформации от напряжения:

a — идеально упругого тела (Гука); b — идеально вязкой жидкости (Ньютона); $в$ — идеально пластического тела (Кулона).

ражают обычно в виде спиральной пружины, закрепленной за один из концов и растягиваемой за другой.

Мерой упругости служит модуль Юнга, определяемый как σ/α зависимости, приведенной на рисунке 2.31а. Эта зависимость для идеального тела линейна. Физический смысл упругой деформации заключается в изменении межатомных расстояний при создании напряжения и стремлении тела вернуть атомы в исходное равновесное состояние, характеризуемое минимумом свободной энергии. В связи с этим идеальное упругое тело восстанавливает свою форму и размеры практически мгновенно после снятия напряжения. Для восстановления первоначальных размеров и формы в реальных упругих телах требуется некоторое незначительное время.

Вязкое течение описывают уравнением Ньютона (2.4.1а) в форме $P = \dot{\gamma}\eta$. Схема модели вязкого течения и зависимость градиента скорости смещения от напряжения приведены на рисунке 2.31б. Вязкость жидкости определяется как $\sigma/\dot{\gamma}$. В качестве механической модели идеальной вязкой ньютоновской жидкости служит поршень в цилиндре, между которыми возможно перетекание.

Физическая модель вязкого течения связана с термически активируемым процессом перестройки взаимодействующих друг с другом молекул. Естественно, что при действии напряжения одни связи между молекулами жидкости разрываются, а другие — образуются вновь. В истинно вязкой ньютоновской жидкости коэффициент вязкости остается постоянным от очень малых нагрузок вплоть до напряжений, при которых ламинарный режим течения переходит в турбулентный. В ряде случаев при изучении вязкого течения используют величину, обратную вязкости, которую называют текучестью.

Пластичность, или пластическое течение, не является линейной функцией напряжения. В качестве модели пластической деформации используют твердое тело, лежащее на плоскости (рис. 2.31в) и удерживаемое на месте силами сухого трения вплоть до некоторого напряжения, способного преодолеть это сухое (кулоновское) трение. Такое течение возможно, например, в пастах пигментов, когда

происходит последовательное разрушение-восстановление контактов между частицами, которые фиксируются в пространстве через некоторую прослойку жидкой фазы. В том случае, если в системе образуется кристаллическая структура при непосредственном контакте между частицами, течение начнется только после необратимого разрушения таких контактов и критическое напряжение будет соответствовать их прочности.

Конечно, в практическом приложении структурообразования и разрушения (например, при разрушении структуры в загущенных полимерах печатных красках при перемешивании и в процессе ее нанесения на ткань и при восстановлении структуры в том рисунке, который нанесен на ткань, или при нанесении раствора полимера — шлихтующего препарата — на нити) одновременно могут проявляться и различные виды деформаций: упругая деформация, затем вязкое или пластическое течение и последующее структурирование.

Если в системе внешнее напряжение расходуется на преодоление упругой деформации и вязкого течения, то используют модель, предложенную Максвеллом, из последовательно соединенных элементов моделей Гука и Ньютона (рис. 2.32а). В таких системах типично проявление релаксации напряжения, описываемого уравнением

$$P_0(t) = P_0 \exp(t/t_p), \quad (2.4.55)$$

где $P_0 = E_0 \gamma_0$ — начальное напряжение; $t_p = \eta/E$ — время релаксации.

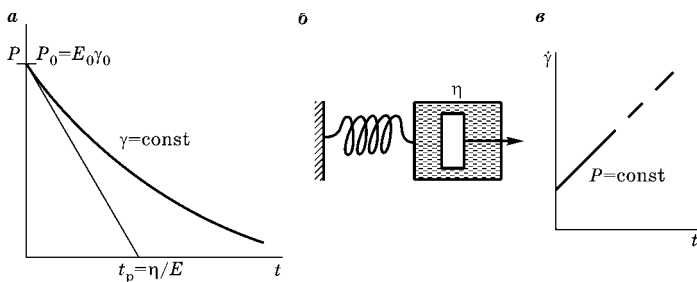


Рис. 2.32
Зависимость напряжения (а) и деформации (в) от времени
и модель Максвелла (б)

При $t < t_p$ система ведет себя как твердое тело. При $t \gg t_p$ модель Максвелла соответствует жидкоподобному течению. Явление релаксации связано с тем, что для перестройки структуры при относительно невысоком напряжении требуется определенное время. Поэтому при кратковременном (мгновенном) приложении напряжения в системе возникают постепенно снижающиеся внутренние напряжения. Возможно, что снятие внутреннего напряжения будет реализовано при $t \rightarrow \infty$. Для жидкости, описываемой моделью Максвелла, характерна необратимость деформации.

Таким образом, свойства системы (твердое тело или жидкость) зависят от времени релаксации, определяемого по пересечению касательной к начальному участку деформационной кривой с осью абсцисс (рис. 2.32а).

Если в системе наблюдается нарастание деформации во времени при постоянном напряжении и полный спад деформации в течение определенного времени после снятия нагрузки, то такие системы описываются моделью Кельвина — Фойгта, состоящей из соединенных параллельно элементов моделей Гука и Ньютона (рис. 2.33). Эта модель характерна для механически обратимого твердообразного структурированного тела. Для такой структуры обычно используют уравнение при $P = \text{const}$:

$$\gamma(t) = P_0[1 - \exp(-t/t_p)]/E. \quad (2.4.56)$$

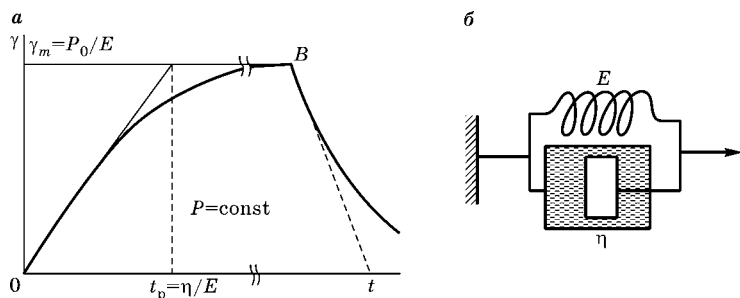


Рис. 2.33

Зависимость напряжения от времени (а) и модель вязкоупругого течения (б) Кельвина — Фойгта

Это уравнение описывает восходящую ветвь кривой на рисунке 2.33. Нисходящая ветвь (при $P = 0$) описывается уравнением

$$\gamma = \gamma_m \exp(-t/t_p). \quad (2.4.57)$$

Наиболее точной для описания поведения реальных систем следует считать модель из соединенных параллельно элементов моделей Ньютона и Кулона, предложенную Бингамом. Схема модели и деформационная кривая показаны на рисунке 2.34.

При напряжениях, меньших напряжения текучести P_T , система обладает упругими свойствами. После достижения этого напряжения начинается пластическое течение, для описания которого Бингам предложил уравнение

$$\dot{\gamma} = \frac{P - P_T}{\eta_{ef}}. \quad (2.4.58)$$

Такое вязкопластическое течение характерно для многих коагуляционных структур — пигментированных расплавов и растворов полимеров, печатных красок, глинистых растворов, концентрированных эмульсий и т. д. Часто увеличение напряжения приводит к дополнительному разрушению структуры. В таких системах следует говорить об «эффективной» вязкости η_{ef} , уменьшающейся при увеличении напряжения до некоторого предельного значения, соответствующего полному разрушению структуры в системе.

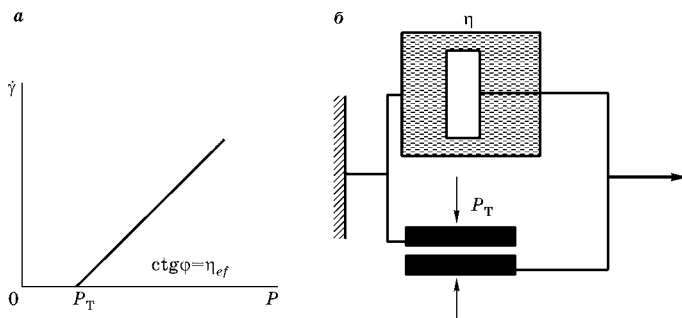


Рис. 2.34

Зависимость деформации от напряжения (а)
и модель вязкопластического течения (б) Бингама

4.3. КОАГУЛЯЦИОННОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Как уже говорилось выше, коагуляционная структура в дисперсных системах образуется при взаимодействии частиц через прослойки жидкой фазы. На рисунке 2.35 показана типичная кривая потенциальной энергии парного взаимодействия частиц дисперсной фазы. Считается, что фиксация частиц в первичном потенциальном минимуме (коагуляция) будет предотвращена, если величина барьера, препятствующего коагуляции, $\Delta U_m = \Delta U_{\max} + \Delta U_{\min}$, или будет больше 10 кТ. ΔU_{\max} , ΔU_{\min} — высота потенциального барьера и глубина вторичного потенциального минимума энергии взаимодействия частиц.

При глубине вторичного потенциального минимума энергии взаимодействия частицы $\Delta U_{\min} \approx (2-3)$ кТ возможна фиксация частиц на далеких расстояниях. Образованию таких коагуляционных структур будет способствовать повышение концентрации дисперсной фазы, увеличение размера частиц, отклонение формы частиц от сферической. На рисунке 2.36 показаны схемы возможного взаимного расположения частиц различной формы при образовании коагуляционных структур.

В системах с моодисперсными сферическими частицами наиболее вероятно регулярное расположение частиц в пространстве, если их объемная концентрация выше критической. В полидисперсных системах мелкие частицы будут преимущественно располагаться вокруг более крупных. Как показывает расчет парного взаимодействия эллипсоидов вращения, эллиптические частицы при наличии высокого барьера потенциальной энергии отталкивания и глубокого вторичного потенциального минимума располагаются в коагуляционных структурах параллельно друг другу (рис. 2.36г) и их малые оси симметрии не совпадают. Если частицы проявляют анизотропные силы притяжения (дипольные или анизотропные молекулярные), то их фиксация может происходить так, как показано на рисунке 2.36г, д. Анизотропные силы взаимодействия

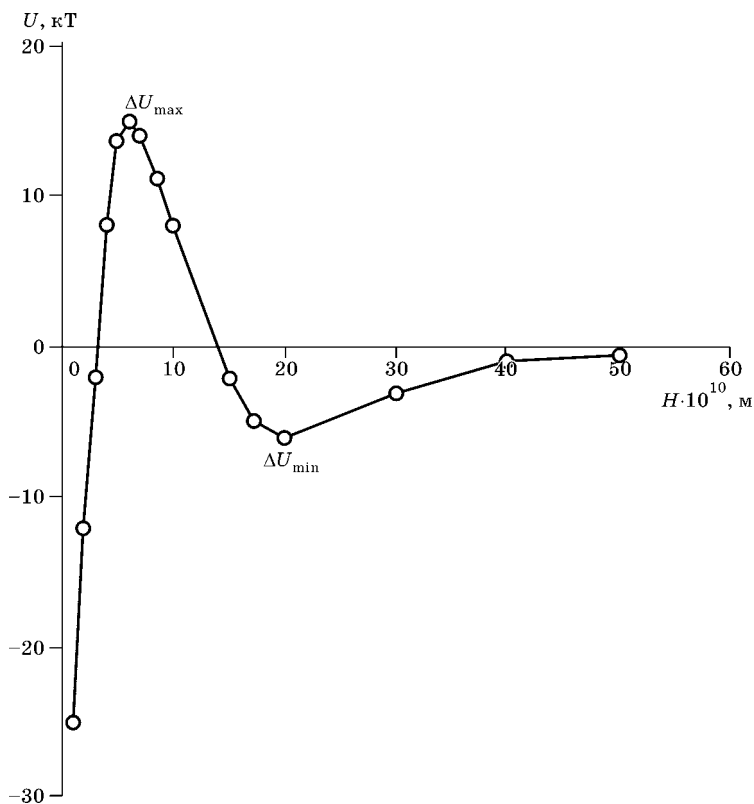


Рис. 2.35

Потенциальная энергия взаимодействия сферических частиц

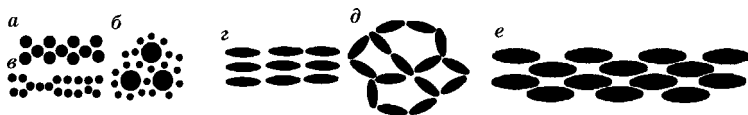


Рис. 2.36

Схема возможного взаимного расположения частиц в структурированной дисперсной системе:

a, б, в — сферические частицы; *г, д, е* — эллипсоидные частицы.

сферических частиц могут привести к образованию структур, изображенных на рисунке 2.36е.

Силы притяжения жестких и индуцированных диполей зависят от размера и формы частиц. В том случае если аддитивный дипольный момент возникает при гидратации частиц, то его величина зависит от формы поверхности. Длинные тонкие палочкообразные частицы, продольная ось которых совпадает с осью диполя, способны к образованию коагуляционной структуры при очень малой их объемной концентрации.

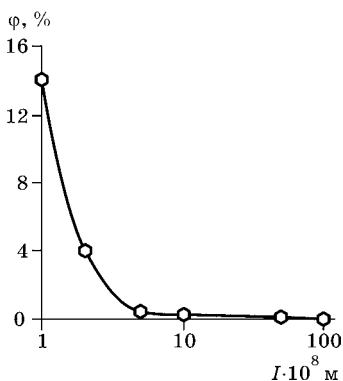


Рис. 2.37

Зависимость критической концентрации структурообразования от длины палочкообразных частиц поперечного сечения 10^{-16} м²

При той же величине удельной поверхности частиц объемная доля сферических частиц, необходимых для образования структуры, будет тем больше объемной доли палочкообразных частиц, чем они тоньше. Следовательно, с увеличением степени асимметрии частиц необходимая для структурообразования их объемная доля будет меньше.

На рисунке 2.37 приведена теоретическая зависимость критической концентрации структурообразования палочкообразных частиц от их длины при постоянной толщине. Для сферических частиц радиусом $5 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-7}$ м критическая концентрация структурообразования составила 6,56% по объему. С увеличением асимметрии частиц их критическая концентрация структурообразования резко снижается.

Экспериментальные исследования подтверждают теоретические расчеты. Так, например, было установлено, что для образования коагуляционной структуры в таких системах, как глинистые суспензии, дисперсии оксида железа, оксида ванадия и др., у которых тонкие длинные частицы имеют палочкообразную или пластинчатую форму, достаточно концентрации, равной десятым и даже сотым долям объемного процента дисперсной фазы.

В дисперсных системах, частицы которых стабилизированы диффузным двойным электрическим слоем, добавки электролитов приводят не только к снижению потенциального барьера, но и к увеличению глубины потенциального минимума на зависимости энергии взаимодействия от расстояния между взаимодействующими частицами, как показано на рисунке 2.38. Можно отметить, что при концентрациях электролитов, меньших порога коагуляции, углубление потенциального минимума будет способствовать образованию структуры в дисперсных системах при относительно высокой температуре, но только в том

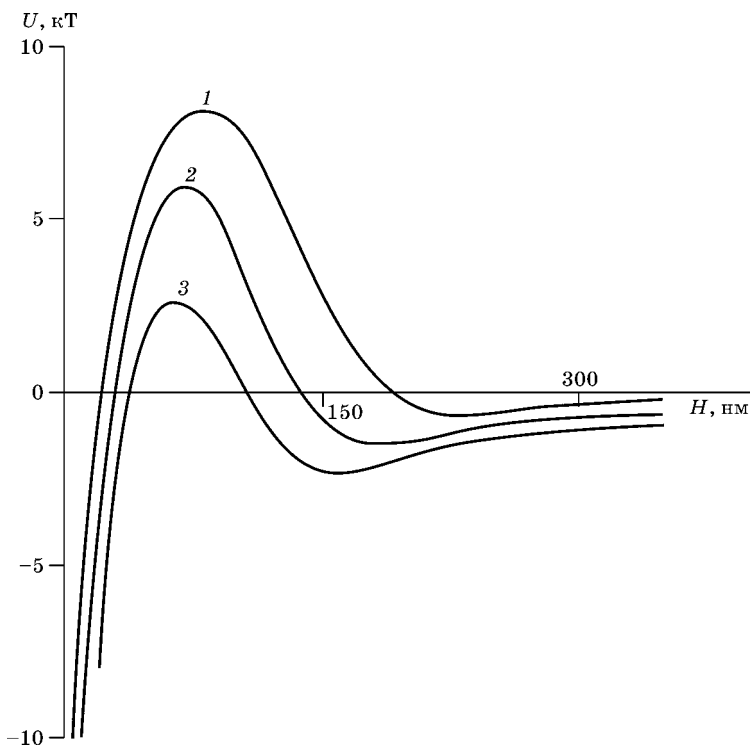


Рис. 2.38

Потенциальные кривые взаимодействия частиц полимера в латексе полистирола:

1 — без добавок электролита; 2 — с 0,07 Na_2SO_4 моль/л; 3 — с 0,2 Na_2SO_4 моль/л.

случае, если повышение кинетической энергии частиц не приведет к нарушению их взаимодействия через прослойку жидкости. При разрушении коагуляционной структуры в дисперсной системе (в случае механического перемешивания, вибрации, облучения или нагревания) она может восстанавливаться через некоторое время после снятия разрушающего воздействия. Этот процесс обратимого разрушения-восстановления структуры носит название *тиксотропия*. Тиксотропные превращения тем сильнее, чем больше глубина минимума на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Особенно четко явление тиксотропии проявляется в дисперсных системах с асимметричными частицами.

Следовательно, время восстановления структуры будет зависеть от ее начальной прочности. Это можно видеть из данных Ребиндера по тиксотропному структурообразованию глинистой суспензии (рис. 2.39). Предельное напряжение сдвига в зависимости от времени тиксотропного ее восстановления описывается уравнением параболы и стремится к некоторому максимальному значению, которое достигается при очень длительном восстановлении

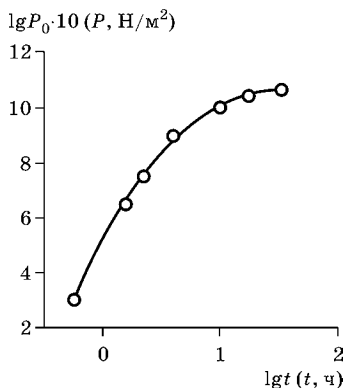


Рис. 2.39
Взаимосвязь между напряжением сдвига и временем восстановления структуры глинистой суспензии

структуры. Вместе с тем следует отметить, что структура может тиксотропно восстанавливаться не только после снятия напряжения, но и в процессе течения, что объясняет наличие зависимости эффективной вязкости структурированных дисперсных систем от напряжения.

В случае течения структурированных жидкостей при малых напряжениях возможна ориентация частиц, приводящая к повышению энергии их взаимодействия, что вызывает увеличение эффективной

вязкости, подчас значительное. Это явление получило название *дилатансия*. Дилатансия — структурообразование при взаимодействии ориентированных потоком частиц дисперсной фазы — иногда приводит к тому, что система теряет текучесть. Это явление иногда используют для создания пространственной структуры в дисперсиях, частицы которых обладают магнитными свойствами. Если такую систему поместить в магнитное поле, то ориентированные в нем частицы формируют прочную структуру. Этот эффект положен в основу гидромагнитных затворов.

4.4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ЖИДКО- И ТВЕРДООБРАЗНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При рассмотрении результатов исследования реологических свойств структурированных систем можно выделить два характерных типа полных реологических кривых для систем:

- с жидкообразной структурой, у которых течение начинается вслед за приложением напряжения (рис. 2.40);
- с твердообразной структурой, течение которых начинается только после некоторого предельного напряжения (рис. 2.41).

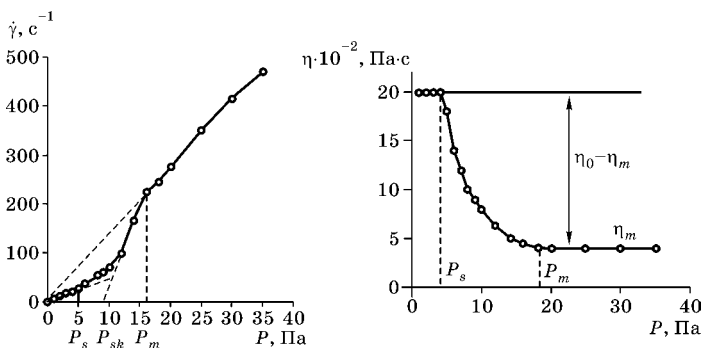


Рис. 2.40
Полные реологические кривые течения жидкообразной структурированной системы

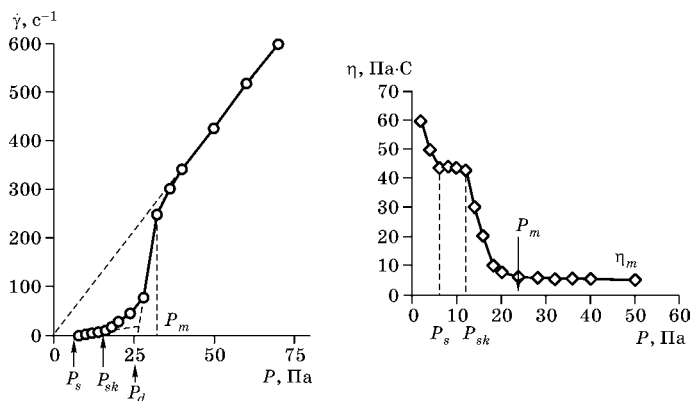


Рис. 2.41
 Полные реологические кривые твердообразной структурированной системы

Полные реологические кривые характерны для течения относительно разбавленных растворов полимеров, поверхностных слоев ПАВ, некоторых тиксотропных дисперсий. В таких системах образуются жидкообразные структуры. При постоянном напряжении сдвига, время действия которого больше периода релаксации, устанавливается стационарное течение. При небольшом напряжении сдвига система течет без разрушения структуры с высокой вязкостью η_0 (участок $0-P_s$ на рисунке 2.40). Отмеченное на оси значение P_s , называемое статическим напряжением сдвига, является критическим напряжением, которое необходимо для разрушения структуры, образовавшейся в системе в статических условиях. При этом первом критическом напряжении сдвига начинается частичное обратное разрушение структуры.

При напряжении P_{sk} разрушение структуры завершается. Следовательно, P_{sk} — то критическое напряжение сдвига, которое необходимо для полного разрушения структуры, образовавшейся в стационарных условиях. Если бы в системе не восстанавливалась обратимо тиксотропная структура, то при $P > P_{sk}$ система обладала бы свойствами истинной ньютоновской жидкости.

Однако для течения жидкой структурированной системы часть работы будет расходоваться на разрушение

этой тиксотропно восстанавливающейся структуры, а P_m — напряжение, после которого жидкость приобретает свойства ньютоновской жидкости, т. е. то критическое максимальное напряжение, необходимое для полного разрушения структуры, образовавшейся в статических условиях и восстанавливающейся в динамических. Все критические значения напряжения сдвига можно выявить только на полной реологической кривой в координатах $\gamma-P$. При выражении полной реологической кривой в координатах $\eta_{ef}-P$ можно достаточно четко выделить P_s и P_m , т. е. критические значения напряжения начала и завершения разрушения структуры. Можно отметить два значения вязкости: в области напряжений $(0-P_s)$ — вязкость, эффективная для жидкости с неразрушенной структурой, и в области $P > P_m$ — вязкость ньютоновской жидкости с полностью разрушенной структурой. В промежуточной области напряжений (P_s-P_m) вязкость монотонно уменьшается от величины η_0 до η_m .

При достижении критического статического напряжения сдвига P_s , необходимого для разрушения твердообразной структуры, образовавшейся в статических условиях, система начинает необратимо деформироваться и наблюдается пластическое течение с переменной вязкостью вплоть до напряжений P_d , после чего пластическое течение происходит с постоянным динамическим (тиксотропным) восстановлением структуры. Этот участок кривой описывают уравнением Бингама и говорят о бингамовской вязкости дисперсной системы η_{\min} .

На участке $P_{sk}-P_d$ эффективная (кажущаяся) вязкость изменяется в очень широких пределах, иногда различие составляет два и более порядка. Участок реологической кривой с постоянной вязкостью η_{\max} характерен для так называемой шведовской жидкости, которая характеризуется пластично-вязким течением. Уравнение Шведова для описания этого участка имеет вид

$$P = P_s + \eta_{\max}^* \dot{\gamma}, \quad (2.4.59)$$

где η_{\max}^* — пластическая эффективная (шведовская) вязкость.

Участок напряжений $P_d - P_m$ характеризуется уравнением Бингама в форме

$$P = P_s + \eta_{\min}^* \dot{\gamma}, \quad (2.4.60)$$

где η_{\min}^* — пластическая эффективная (бингамовская) вязкость.

Построение полных реологических кривых течения позволяет определить ряд постоянных для описания структурно-механических свойств дисперсных систем.

В области от P_s до P_m эффективная вязкость зависит от доли обратимо (тиксотропно) восстанавливающихся связей между частицами, и эта зависимость для жидкообразных структур имеет вид

$$\eta(P) = \eta_m + \alpha(\eta_0 - \eta_m). \quad (2.4.61)$$

Уравнение (2.4.61) предложил П. А. Ребиндер.

Для твердообразных структур это уравнение будет иметь вид

$$\eta(P) = \eta_m + \alpha(\eta_0^* - \eta_m^*). \quad (2.4.62)$$

Как показал М. Кросс, для жидкообразных структур степень восстановления структуры:

$$\alpha = 1/(1 + K\dot{\gamma}^{2/3}), \quad (2.4.63)$$

где $K = k_i/k_0$ — постоянная относительной скорости разрушения структуры; k_i, k_0 — постоянные скорости разрушения при градиенте скорости, соответственно $\dot{\gamma}$ и $\dot{\gamma} = 0$.

Уравнение (2.4.61) с учетом уравнения (2.4.63) можно привести к линейной форме, если использовать величину, обратную вязкости, т. е. $1/\eta$, называемую текучестью:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_m} + \frac{1 + K\dot{\gamma}^{2/3}}{\eta_0 - \eta_m}. \quad (2.4.64)$$

Если $\eta_m \ll \eta_0$, то

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_m} + \frac{1 + K\dot{\gamma}^{2/3}}{\eta_0} = C + \frac{1 + K\dot{\gamma}^{2/3}}{\eta_0}. \quad (2.4.65)$$

Постоянная C зависит от концентрации растворов, температуры, химической природы и молекулярной массы полимеров.

4.5. РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Как в практической деятельности человека, так и в технологических процессах возможны три основных направления, связанных с образованием пространственной структуры в дисперсных системах и в растворах полимеров:

- управление образованием структуры и предотвращением ее разрушения;
- управление разрушением структуры и предотвращением ее образования;
- управление разрушением структуры и тиксотропным ее восстановлением после разрушения.

Первое направление воздействия на структурирование дисперсных систем может быть иллюстрировано формированием структуры в почвах, особенно глинистых, с целью предотвращения фильтрации воды из оросительных каналов и прудов накопителей, а также формированием ориентированной структуры раствора или расплава полимера перед образованием волокна.

Второе направление (предотвращение структурообразования) — при диспергировании пигментов с целью снижения энергоемкости процесса получения тонкодисперсных пигментированных систем.

Третье направление особенно ярко проявляется при нанесении лакокрасочных покрытий: когда структурированные пигментированные или окрашенные красителями растворы пленкообразующих веществ или загустителей перемешиваются для разрушения структуры, которая после нанесения на соответствующую поверхность должна восстановиться, иначе лакокрасочный материал не будет удерживаться, например на вертикальной поверхности, а рисунок на ткани или бумаге не будет иметь четкого контура.

4.5.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕМ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Имеется определенная аналогия между предельным разрушением структуры в дисперсных системах с помощью внешних воздействий и самопроизвольным диспергированием при получении коллоидных систем.

Самопроизвольное диспергирование происходит в том случае, если кинетическая энергия частиц компенсирует свободную энергию образования новой поверхности. Критерий такого диспергирования, предложенный П. А. Ребиндером, имеет вид

$$\sigma dA \leq \gamma PdV + \gamma' kT, \quad (2.4.66)$$

где σ — межфазовое натяжение; dA — увеличение межфазовой поверхности при отделении элемента объема dV ; P — интенсивность напряженного состояния в элементе объема dV ; γ и γ' — безразмерные коэффициенты.

При рассмотрении процесса разрушения структуры в дисперсных системах по аналогии с уравнением (2.4.66) используют уравнение

$$\sigma dA \leq \gamma PdV + \gamma' kT + mv^2/2 + \Sigma\tau, \quad (2.4.67)$$

где $mv^2/2$ — средняя кинетическая энергия, сообщаемая частице массой m внешними механическими воздействиями; v — скорость движения частицы относительно контактирующих с ней; $\Sigma\tau$ — суммарная энергия воздействия внешних силовых полей, например магнитного, электрического и т. д.

Вклад в разрушение структуры кинетической энергии, а также внешних силовых полей может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какие изменения произойдут в напряженности контактов между частицами при внешнем воздействии.

При разрыве контактов между частицами в единице объема изменение энергии Гиббса составит

$$dG = n\sigma dA, \quad (2.4.68)$$

где n — число контактов между частицами в единице объема дисперсной системы.

Если рассматривать структурированную систему, образованную из сферических частиц, то

$$n = (3/2)Z\varphi/(\pi\delta^2), \quad (2.4.69)$$

где Z — координационное число (число частиц, взаимодействующих с заданной частицей); φ — объемная доля дисперсной фазы; δ — характеристический размер частицы (диаметр, длина ребра куба и т. д.).

После интегрирования уравнения (2.4.68) с учетом уравнения (2.4.69) получаем

$$\Delta G = \sigma\Delta A(3/2)Z\varphi/(\pi\delta^2). \quad (2.4.70)$$

Учитывая (2.4.67) и (2.4.70), можем записать для различных видов работы, которую следует затратить для разрушения структуры:

$$\sigma\Delta A(3/2)Z\varphi/(\pi\delta^2) \leq E_p + E_k + E_c + E_s, \quad (2.4.71)$$

где E_p — потенциальная энергия взаимодействия частиц в единице объема; E_k — суммарная энергия теплового движения частиц в единице объема; E_c — кинетическая энергия частиц, сообщаемая всем частицам в единице объема внешним воздействием (перемешивание, вибрация, ультразвук и т. д.); E_s — энергия воздействия на все частицы магнитного или электрического поля.

В левой части соотношения (2.4.71) при постоянной концентрации дисперсной фазы и неизменности размера частиц при разрушении структуры в дисперсной системе и с учетом того, что ΔA и Z также определяются концентрацией и размером частиц, единственной переменной величиной оказывается межфазовое натяжение. Учитывая это, можно наметить следующие пути управления структурированием и деструкцией в коллоидных системах:

1) снижение межфазового натяжения при введении ПАВ, что способствует разрушению структуры;

2) увеличение энергии взаимодействия частиц, например при флокуляции частиц полимерными молекулами, что повышает прочность структуры;

3) повышение энергии теплового движения (т. е. рост температуры), что снижает прочность структуры;

4) внешнее воздействие при определенной интенсивности, соизмеримой с энергией потенциального минимума, что разрушает коагуляционные контакты, а при энергии, соизмеримой с величиной потенциального барьера энергии отталкивания частиц, приводит к упрочнению структуры;

5) воздействие внешних полей, энергия которых также может вносить как положительный, так и отрицательный вклад в изменение прочности структуры в зависимости от изменений напряженности контактов и средней кинетической энергии частиц, вызываемых этими полями.

4.5.2. СНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ПАВ

Как мы видели выше, прочность структуры характеризуется энергией притяжения частиц, которая на определенных расстояниях будет преобладать над энергией их отталкивания. В связи с этим во всех методах управления структурообразованием в дисперсных системах лежит направленное изменение энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы или глобул полимеров.

В гидрофобных дисперсных системах, стабилизированных двойными электрическими слоями, для управления структурообразованием можно использовать электролиты, изменяющие баланс энергий отталкивания и притяжения. В гидрофильных системах, когда на поверхности частиц сформируются полимолекулярные слои связанной воды, управление структурообразованием возможно путем изменения количества связанной воды при введении веществ, подавляющих или усиливающих гидратацию частиц, или путем нагревания и охлаждения.

Управление структурообразованием возможно при адсорбции ПАВ или полимерных веществ на поверхности частиц дисперсной фазы.

На рисунке 2.42 показана схема различных типов контактов между частицами дисперсной фазы по классификации, предложенной П. А. Ребиндером.

Структурированные дисперсные системы с коагуляционными контактами (рис. 2.42*а*) между частицами при длительном выдерживании в водной среде способны переходить в состояние, при котором могут возникать более прочные точечные контакты (рис. 2.42*б*), соответствующие непосредственному взаимодействию частиц с поверхностью контакта размером в несколько атомов или размером элемента кристаллической решетки. При длительном выдерживании в насыщенном растворе вещества, составляющего частицы, или при высушивании точечные контакты способны переходить в конденсационно-кристаллизационные контакты срастания или спекания (рис. 2.42*в*). Этот процесс характерен, например, для структурообразования в почвах.

Пористые частицы пигментов сохраняют большое число открытых пор, поэтому удельная поверхность у таких дисперсных систем изменяется незначительно. После высушивания этих дисперсий остаются точечные контакты между частицами, что приводит к образованию сростков частиц и снижению степени дисперсности. Схема образования сростков частиц при коагуляционном структурообразовании и их уплотнения после разрушения показана на рисунке 2.43. Разрушение пространственной коагуляционной сетки из частиц (рис. 2.43*а*) возможно при использовании ПАВ или при механическом разрушении контактов, например при вибрации. После разрушения пространственной структуры дисперсная система уплотняется.

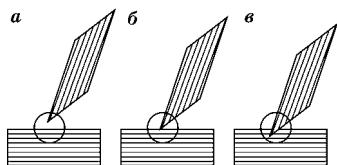


Рис. 2.42

Схема возможных контактов между частицами:

а — коагуляционный; *б* — псевдоконденсационный (точечный); *в* — конденсационно-кристаллизационный контакт срастания (фазовый).

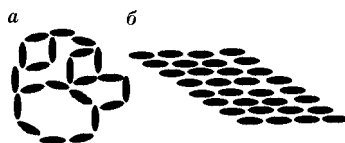


Рис. 2.43

Схема уплотнения коагуляционных структур после механической обработки:

а — рыхлая; *б* — уплотненная после разрушения первичной структуры.

При термическом воздействии, например при высокотемпературном высушивании и спекании, точечные контакты переходят в очень прочные фазовые (рис. 2.42*а*). В связи с этим высушенный пигмент очень трудно редицергировать и восстановить его первоначальную дисперсность. Если между частицами остались точечные контакты, то редицергирование с нарушением прочности структуры возможно при использовании ПАВ. Для лиофильных частиц (оксиды, гидроксиды и т. д.) поверхностно-активными свойствами обладает вода. В неполярных растворителях для редицергирования пигментов обычно используют органорастворимые ПАВ. Адсорбционные слои ПАВ или воды мигрируют по поверхности и создают двухмерное давление, которое на границах адсорбционного слоя обычно оказывается выше прочности точечных контактов, в результате чего система переходит в уплотненное состояние с коагуляционными контактами (рис. 2.42*б*). Образование фазовых контактов приводит к тому, что даже большие затраты энергии не позволяют достичь прежней степени дисперсности системы. Поэтому дисперсии пигментов обычно предпочитают не высушивать, а хранить во влажном состоянии в виде паст. При необходимости сушки и при образовании фазовых контактов между частицами в процессах редицергирования используют эффект Ребиндера — адсорбционное понижение прочности. В дисперсных системах с фазовыми контактами ПАВ образуют адсорбционные слои на доступной для них поверхности, проникая при этом в микротрещины и дефекты структуры и создают локальные зоны с повышенным давлением, приводящим к частичному или полному разрушению структуры. Такое давление называется раскливающим.

При адсорбции на поверхности микродефекта молекул воды или других дипольных молекул возникают дополнительные силы отталкивания электростатической природы. На рисунке 2.44 показана зависимость прочности структуры при взаимодействии спрессованных в таблетки частиц гидроксида магния от содержания воды, являющейся для этих систем ПАВ. Введение небольшого ко-

личества (до 1% массы твердой фазы) воды приводит к нарушению непосредственных контактов между частицами и формированию коагуляционных контактов через водную прослойку. Переход от монослоя воды к полимолекулярным слоям с искривленной поверхностью вызывает появление капиллярного давления. Это давление, зависящее от радиуса кривизны поверхности и краевого угла смачивания Θ (для гидрофильных поверхностей $\Theta < 90^\circ$), может при тонких прослойках жидкости между частицами усиливать их взаимное притяжение. Последующее увеличение количества жидкой фазы вплоть до такого содержания, когда среднее расстояние между частицами будет больше, чем расстояние, соответствующее положению потенциальной ямы, приведет к переходу от объемной структуры (рис. 2.36а) к линейным агрегатам частиц (рис. 2.36в) и соответствующему понижению прочности структуры в дисперсной системе. В соответствии с этим кривая зависимости прочности структуры от содержания дисперсионной среды проходит через минимум (монослой жидкости) и через максимум (коагуляционная структура с фиксацией частиц во втором потенциальном минимуме).

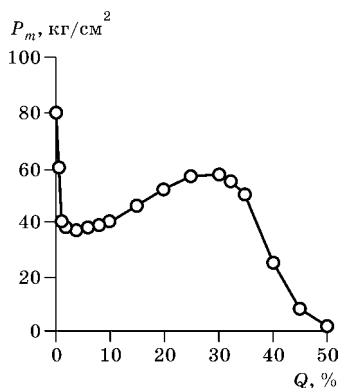


Рис. 2.44
Влияние содержания воды на прочность структуры в дисперсии $Mg(OH)_2$

4.5.3. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ ЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ И ФЛОКУЛЯЦИИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ

Адсорбционные слои ПАВ могут изменять не только интенсивность, но и характер взаимодействия частиц с дисперсионной средой и между собой. Поэтому наиболее часто именно ПАВ используют для управления прочностью структуры в дисперсных системах. Особенно часто

для этой цели применяют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ). Действие этих веществ основано на двух возможных эффектах:

1) на усилении взаимодействия частиц дисперсной фазы при одновременной адсорбции полимерной молекулы на различных частицах (флокулянты);

2) на повышении эффективной вязкости дисперсионной среды (загустители).

Механизм флокуляции полимерами состоит в том, что молекулы полимера адсорбируются одним концом на поверхности одной частицы, а другим — на поверхности другой. В результате этого частицы оказываются как бы связанными между собой. Этот эффект проявляется только в определенной области концентраций, так как в разбавленных растворах макромолекулы адсорбируются в виде петель только на поверхности одной из частиц, а в относительно концентрированных растворах макромолекулы сворачиваются в клубки и также взаимодействуют только с поверхностью одной частицы. Область концентраций, соответствующая флокуляции, зависит от молекулярной массы и концентрации полимера, объемной доли и удельной поверхности дисперсной фазы и обычно находится только эмпирическим путем.

Дисперсии органических или неорганических пигментов применяют для печатания рисунка на тканях или при крашении синтетических волокон в массе полимера перед формованием. Дисперсии пигментов должны быть устойчивы в растворах или расплавах полимеров. Устойчивость таких дисперсий определяется не только высокой структурной вязкостью растворов или расплавов полимеров, препятствующей броуновскому движению частиц, что создает условия для высокой кинетической устойчивости этих дисперсий, но и формированием адсорбционных оболочек полимерных молекул и их одновременной адсорбцией на поверхностях различных частиц (флокуляцией), что придает дисперсиям агрегативную устойчивость. Следовательно, образование пространственной структуры в растворах и расплавах полимеров играет важную роль для стабилизации дисперсий пигментов. Не менее важным

оказывается и флокулирующее действие макромолекул, в результате чего резко возрастает структурирование дисперсной системы. Такое структурообразование сказывается на технологических свойствах печатной краски: снижается укрывистость, но одновременно с этим улучшается четкость контура при печатании, пигмент не осаждается и краска не расслаивается. Особое значение приобретает флокуляция при формировании структуры почвы для улучшения ее фракционного состава, для предотвращения пылеобразования и ветровой эрозии.

На рисунке 2.45 дан характерный пример зависимости прочности коагуляционной структуры глины (бентонита) от концентрации поливинилового спирта при различном содержании дисперсной фазы. Можно видеть, что уже при незначительной добавке ПВС (1–2%) происходит многократное повышение прочности структуры в результате флокуляции частиц.

Последующее увеличение содержания полимера в дисперсии разрыхляет структуру вплоть до полной ее деструкции при содержании 4% полимера.

При последующем увеличении содержания полимера в дисперсной системе прочность структуры вновь возрастает в результате формирования пространственной сетки из макромолекул.

Таким образом, используя адсорбцию ПАВ и полимеров, можно управлять прочностью структуры в дисперсных системах, повышая или снижая ее в зависимости от технологических задач.

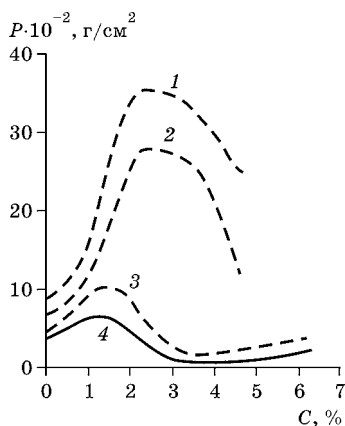


Рис. 2.45

Влияние концентрации C ПВС (% от массы дисперсной фазы) на прочность P коагуляционной структуры бентонита при различном содержании дисперсной фазы бентонита ϕ : 1 — 55%; 2 — 50%; 3 — 45%; 4 — 40%.

4.5.4. МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАК ФАКТОР РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

В ряде случаев технологические процессы связаны с разрушением структурированных дисперсных систем и восстановлением структуры в заданный момент времени на соответствующем этапе технологического процесса. К таким процессам относятся, например, нанесение печатных красок на текстильный материал, нанесение лакокрасочного материала на окрашиваемую поверхность, нанесение аппретирующего материала на основе растворов полимеров или латексов на ткань и т. д. В таких случаях для создания условий течения дисперсных систем проводят временное разрушение структуры путем перемешивания или вибрации. Естественно, что энергетическая интенсивность такого механического воздействия должна соответствовать прочности пространственной структуры — глубине второго потенциального минимума на кривых зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния, но не превышать барьера потенциальной энергии перехода из второго потенциального минимума в первый, иначе вместо разрушения структуры произойдет ее упрочнение при переходе от коагуляционных контактов к точечным псевдоконденсационным.

В качестве примера можно указать на слабое перемешивание при перевозке бетона на автомобилях во вращающихся емкостях, что предотвращает упрочнение пространственной структуры в бетоне. После доставки бетона и заливки его в соответствующую форму для изготовления строительной детали уплотнение производят вибрационным методом с подводом механической энергии такой мощности, которая предотвращает образование пространственных структур (пример которых приведен на рисунке 2.43а) и приводит к переходу от коагуляционных контактов к точечным фазовым, переходящим затем в результате переконденсации в конденсационно-кристаллизационные. Такое воздействие позволяет повысить в несколько раз прочность бетонных конструкций.

Механическое воздействие (перемешивание, вибрация, действие ультразвука и т. д.) для разрушения или предотвращения образования структуры можно комбинировать с физико-химическим воздействием путем модифицирования поверхности частиц с помощью ПАВ, а если поверхность частиц заряжена, то изменять плотность заряда путем введения электролитов или других веществ, нейтрализующих заряд при ионном обмене или хемосорбции.

4.5.5. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ

Помещенные в электрическое поле частицы способны ориентироваться в результате поляризации двойного электрического слоя на их поверхности и образовывать линейные агрегаты. При этом в электрическом поле можно наблюдать уплотнение дисперсных систем, например покрытий из лакокрасочных материалов. Способность к тиксотропному восстановлению разрушенной структуры в электрическом поле усиливается. Такие эффекты проявляются не только в постоянном, но и в переменном электрическом поле. Высокая интенсивность напряженности поля способна заменить структурирующее действие диспергирующим.

Результаты исследований И. Ф. Ефремова по влиянию напряженности электрического поля на критическое напряжение сдвига 10% (по объему) дисперсии полиакрилонитрила в метаноле показаны на рисунке 2.46. Наложение внешнего электрического поля вызывает поляризацию двойного ионного слоя (ДИС) и усиление прочно-

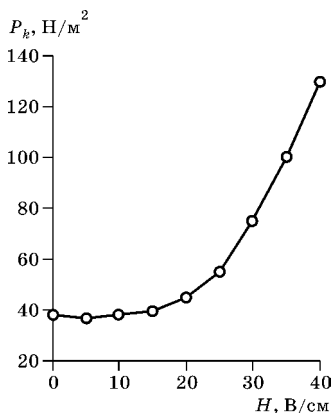


Рис. 2.46
Влияние напряженности электрического поля на прочность структуры дисперсий в метаноле при концентрации дисперсной фазы 0,1%

сти структуры в несколько раз. После снятия поля дисперсия самопроизвольно возвращается в исходное состояние, характеризуемое τ_{k0} . Это свидетельствует о том, что характер коагуляционной структуры, т. е. взаимодействие частиц через прослойку жидкости, не изменяется в электрическом поле. При более высокой напряженности электрического поля структура разрушается и частицы осаждаются на электродах. Такой процесс называют электрокоагуляцией. В результате электрокоагуляции из структурированных дисперсных систем формируются агрегаты частиц, взаимодействующих между собой в первом минимуме потенциальной энергии.

Напряженность поля, при которой структурирующий эффект переходит в коагулирующий, называют критической напряженностью. Она обычно снижается в присутствии поливалентных электролитов, оказывающих влияние на строение двойного ионного слоя.

Внешнее электрическое поле можно использовать для уплотнения осадков, формирования плотных лакокрасочных покрытий.

Если частицы дисперсной фазы обладают ферромагнитными свойствами, то при воздействии магнитного поля на такие дисперсии возможно как усиление, так и разрушение структуры в зависимости от интенсивности магнитного поля. Выключение магнитного поля возвращает дисперсные системы в первоначальное состояние. Ряд исследований показал, что магнитное воздействие на такие природные дисперсные системы, как глины и керамические массы, а также бетоны, позволяет регулировать их прочность.

4.5.6. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ

Структурированные растворы полимеров, обладающие тиксотропными свойствами, находят широкое применение при изготовлении печатных красок на основе пигментов, в качестве шлихтующих и аппретирующих материалов,

как загустители при печатании рисунков на тканях пигментами и красителями. Тиксотропные свойства растворов полимеров необходимы для формирования структурированных пленок на поверхности волокон.

Степень разрушения α и тиксотропного восстановления $(1 - \alpha)$ структуры можно охарактеризовать по вязкости:

$$\alpha = (\eta_0 - \eta) / (\eta_0 - \eta_m), \quad (2.4.72)$$

где η_0, η_m — наибольшая и наименьшая вязкости течения растворов полимеров без разрушения и при полностью разрушенной структуре; η — эффективная вязкость при заданном напряжении течения.

Многочисленные исследования А. В. Сенахова показали, что подавляющее большинство загусток для печатных красок подчиняется уравнению (2.4.65) течения растворов с жидкообразной структурой. Он установил связь размыывания контура рисунка со способностью к восстановлению структуры печатных красок.

На рисунке 2.47 показаны кривые течения некоторых загусток в координатах уравнения (2.4.65). Отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\gamma \rightarrow 0$, соответствует величине $(1/\eta_0)$, т. е. текучести без разрушения структуры.

Для каждого полимера существует некоторая критическая концентрация структурообразования (ККС), ниже которой раствор ведет себя как ньютоновская жидкость, а выше — возникает пространственная сетка из макромолекул полимера. Эта критическая концентрация, так же как и другие характеристики течения структурированных растворов полимеров, зависит от молекулярной массы, температуры, конформации макромолекул в растворе, взаимодействия полимерных молекул с растворителем и др. Например, для карбоксиметилцеллюлозы в 0,1 н. растворе хлорида натрия с молекулярной массой $M = 3,6 \cdot 10^6$ при температуре 25°C ККС = 0,6% (по массе).

При использовании их при шлихтовании нитей обычные технологические концентрации растворов полимеров составляют 2–6%, а для загусток — 8–15%, т. е. лежат значительно выше ККС.

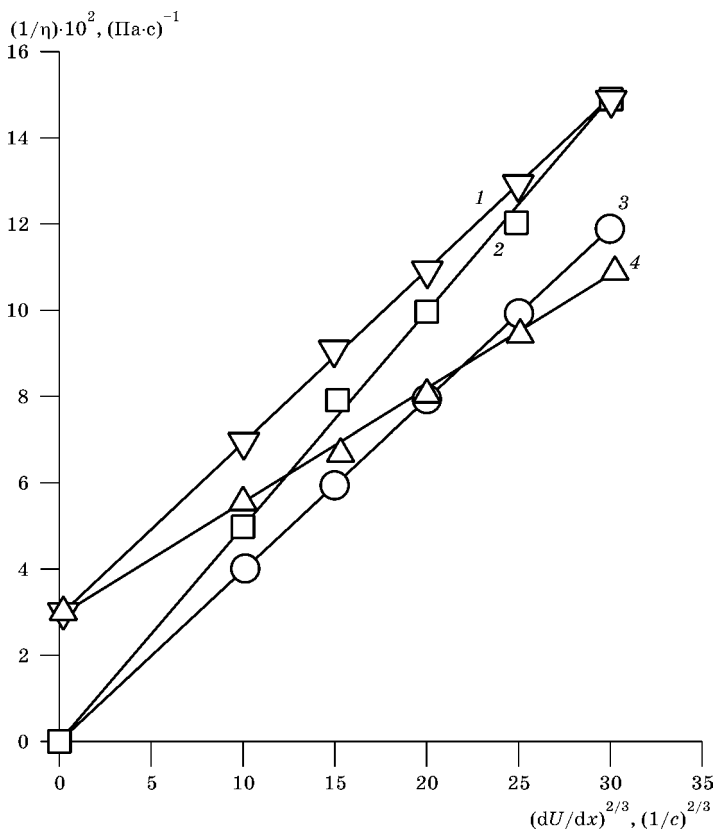


Рис. 2.47

Зависимость текучести растворов полимеров от градиента скорости течения для различных концентраций полимеров:

1 — 13% крахмала; 2 — 12% сольватозы; 3 — 85% ПАА; 4 — 13% КМЦ.

Проводятся исследования возможного снижения эффективной концентрации технологических растворов полимеров, основанные на использовании некоторых веществ, регулирующих структурообразование при изменении равновесия межмолекулярного взаимодействия макромолекул между собой и растворителем. Один из возможных путей такого регулирования — использование смесей полимеров.

4.6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Приборы для измерения вязкости называют вискозиметрами. Обычно используют капиллярные, ротационные и шариковые вискозиметры. Наиболее распространенные капиллярные вискозиметры применяют для определения вязкости неструктурированных и слабоструктурированных жидкостей. Схема *капиллярного вискозиметра* была приведена на рисунке 2.28. Основным элементом этих вискозиметров является капилляр. Определение вязкости проводят путем измерения времени t течения жидкости от метки a до метки b . Напряжение деформации может задаваться извне путем присоединения штуцера к моностату, в котором создается давление (или разрежение) P_m . Жидкость может вытекать также под действием гидростатического давления:

$$P_r = \rho gh, \quad (2.4.73)$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения; h — среднее расстояние между уровнями жидкости в резервуарах А и В.

Вязкость рассчитывают по уравнению Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} t, \quad (2.4.74)$$

где V — объем жидкости, вытекающей из капилляра за время t ; P — давление, под действием которого жидкость течет; r — радиус капилляра; l — длина капилляра.

В капиллярном вискозиметре объем жидкости в резервуаре всегда постоянный, поэтому уравнение (2.4.74) приводят к виду

$$\frac{1}{t} = K \frac{P}{\eta}, \quad (2.4.75)$$

где K — постоянная вискозиметра, которую находят при использовании стандартной ньютоновской жидкости.

В *ротационных вискозиметрах* с колоколообразным статором исследуемая жидкость находится в зазорах как с внешней, так и с внутренней стороны статора. Обычно

оба зазора между статором и ротором одной ширины δ . Сила сдвига слоев структурированной жидкости измеряется по углу закручивания упругого подвеса с известной упругостью. Если диаметр статора D вискозиметра много больше толщины его стенки и зазора, то скорость сдвига будет одинаковой как во внешнем, так и во внутреннем зазорах и градиент скорости составит

$$\dot{\gamma} = \pi DN\delta, \quad (2.4.76)$$

а напряжение:

$$\tau = \frac{M}{\pi D^2 H}, \quad (2.4.77)$$

где N — частота вращения ротора, с^{-1} ; $M = dG_k$ — крутящий момент, действующий на статор; H — глубина погружения статора в исследуемую жидкость.

Силой трения торца статора о жидкость пренебрегают.

Ротационный вискозиметр с колоколообразным статором используют при низкой и умеренной частоте вращения, когда во внутреннем зазоре отсутствуют нарушения однородности течения.

При высокой частоте вращения используют приборы со сплошным статором. Для такого вискозиметра

$$\tau = \frac{2M}{\pi D^2 H}. \quad (2.4.78)$$

Для уменьшения сопротивления торца статора между ним и дном ротора оставляют расстояние $A \gg \delta$. Если сделать $A \approx \delta$, то придется вводить поправку, учитывающую сопротивление сдвигу в этой части прибора. Для исключения введения этой поправки иногда статор делают коническим.

Для измерения вязкости структурированных тиксотропных систем существует группа простых ротационных вискозиметров, в которых статор неподвижен, а измеряется регистрируемая частота вращения ротора под действием постоянной заданной силы. Схема такого прибора приведена на рисунке 2.48. В этом вискозиметре исследуемую жидкость заливают также в зазор между коаксиальными цилиндрами (ротор 4 и статор 5). Ротор прибора свя-

зан со шкивом 2, приводимым во вращение под действием грузов, которые помещают на чашки, закрепленные на капроновом шнуре. Эти чашки можно поднимать, не вращая ротор, что позволяет измерять вязкость структурированных систем без нарушения целостности структуры на подготовительном этапе опыта. На одной оси с ротором закреплен лимб 1, по которому проводят отсчет оборотов вращения ротора. Лимб зафиксирован стопорным винтом 3, при опускании которого чашечки начинают опускаться и вращать ротор совместно с лимбом. Статор прибора установлен на подъемной площадке 6 и зафиксирован винтом 7. Суспензию заливают во внешний цилиндр (статор), который поднимают с помощью подъемного устройства 9, вращая маховик 8, 10 до тех пор, пока верхние торцы ротора и статора не установятся в одну плоскость. Суспензия должна заполнить весь объем между статором и ротором.

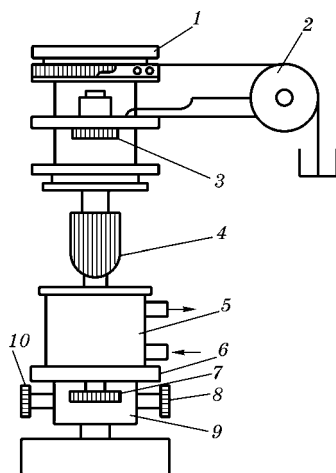


Рис. 2.48
Схема простейшего ротационного вискозиметра

Напряжение сдвига находят по формуле

$$\tau = K_1 m, \quad (2.4.79)$$

где K_1 — постоянная прибора, зависящая от зазора между цилиндрами; m — масса груза.

Эффективную вязкость исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K_2 \tau}{N} t = \frac{K m}{N} t, \quad (2.4.80)$$

где K_2 — постоянная, зависящая от сопротивления узлов трения прибора; N — частота вращения ротора за время t .

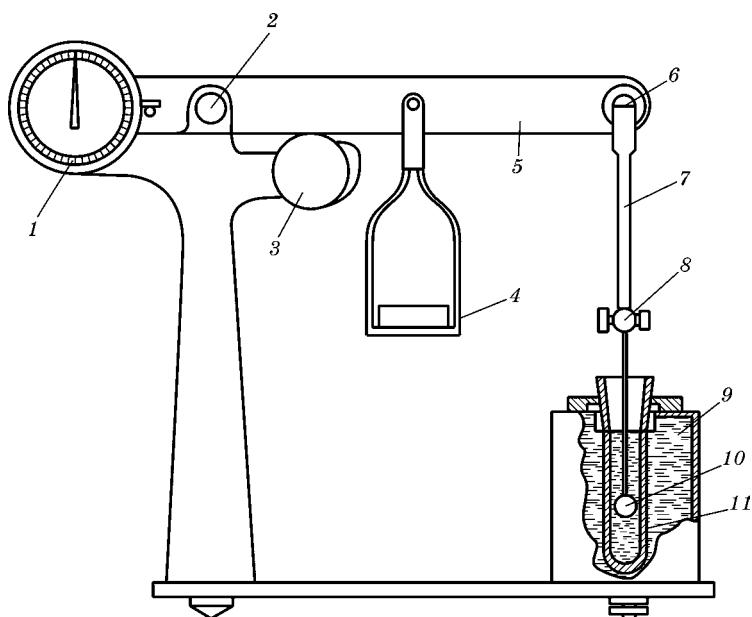


Рис. 2.49
Схема реовискозиметра Хепплера

Для сравнительных исследований различных композиционных тиксотропных материалов можно использовать *шариковые реовискозиметры*, например реовискозиметр Хепплера, схема которого показана на рисунке 2.49. Основным элементом прибора является шарик 10, который через шарнир 6 с помощью зажима 8 на штанге 7 крепится на рычаге 5. Рычаг поворачивается вокруг шарнира 2 под действием груза 4 и перемещает шарик 10 в исследуемой жидкости 9, находящейся в термостатируемом сосуде. Перемещение рычага регистрируется индикатором 1. Перед измерением рычаг устанавливают в верхнее положение арретиром 3. Для точной регулировки усилия на рычаге установлен подвижный груз 4. Измерительный сосуд помещается в термостатируемую ячейку 11.

Напряжение, под действием которого жидкость протекает между шариком и стенкой сосуда:

$$\tau = \frac{4mg l_1}{\pi d^2 l_2}, \quad (2.4.81)$$

где m — масса груза; l_1 и l_2 — длины плеч рычага и подвески груза; d — диаметр шарика; g — ускорение свободного падения.

Если зазор ($D-d$) между шариком и стенкой внутреннего сосуда диаметром D много меньше, чем диаметр шарика d , то средняя скорость в самой узкой части зазора:

$$U_m = \frac{Ud}{4(D-d)}, \quad (2.4.82)$$

а объемная скорость течения:

$$v = \pi U d^2 / 4, \quad (2.4.83)$$

где $U = S/t$ — линейная скорость опускания шарика; S — число делений индикатора за время t ; $K = l_2/l_1$.

Следует помнить, что полученные на реовискозиметре Хепплера количественные данные относятся к конкретному использованному прибору. Поэтому приборы калибруют по стандартным жидкостям. В частности, для расчета вязкости жидкостей используют уравнение

$$\eta = Km/t, \quad (2.4.84)$$

где m — масса груза; t — время перемещения шарика; K — постоянная прибора, найденная по стандартным жидкостям для определенной пары «шарик — сосуд (пробирка)».

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Рибиндер, П. А.* Избранные труды. Физико-химическая механика. — М.: Наука, 1979.
2. *Урьев, Н. Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980.
3. *Круглицкий, Н. Н.* Очерки по физико-химической механике. — Киев: Наукова думка, 1988.
4. *Сенахов, А. В.* Физико-химические основы процесса печатания текстильных материалов. — М.: Легпромбытиздат, 1986.



ГЛАВА 5

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хотя уже почти 50 лет как физическая химия высокомолекулярных веществ и их растворов выделилась в самостоятельную науку и во многих высших учебных заведениях на химико-технологических факультетах читается курс «Физикохимия полимеров», в курсе «Коллоидной химии» традиционно рассматриваются элементарные основы физической химии растворов высокомолекулярных веществ. Связано это не только с тем, что на заре своего зарождения растворы полимеров считались типичными коллоидными системами и даже дали название этой науке, но и с тем, что размер и форма полимерных молекул в растворах во многом аналогичны коллоидным частицам. Поэтому многие свойства растворов высокомолекулярных соединений и коллоидных систем во многом подобны. Мы уже рассмотрели в соответствующих разделах учебника вязкость растворов полимеров и структурообразование в них, осмотическое давление и светорассеяние в растворах полимеров. Поэтому глава 5 посвящена классификациям высокомолекулярных веществ и особенностям образования их растворов, отличающим их как от растворов низкомолекулярных веществ, так и от коллоидных — дисперсных систем.

Естественно, что изучать раствор невозможно без предварительного, хотя бы краткого знакомства со строением полимерных веществ и их классификацией.

Понятие «молекула», означающее по-латыни «маленькая масса», было введено в науку еще в начале XVII в.

Однако до конца XVIII в. рассуждения о молекулах носили форму догадок. Лишь после развития количественных методов физики и химии, открытия закона кратных соотношений между массами реагирующих веществ (Дальтон) и объемами реагирующих газов (Авогадро) утвердились понятия «атом» и «молекула». В 1860 г. Бутлеров сформулировал понятие о химической структуре молекул, определяющейся валентными связями. Он же предложил написание структурных формул молекул, в которых ковалентная связь изображается штрихом. Теория Бутлерова легла в основу всей современной химии.

Понятие «макромолекула», что дословно означает «большая маленькая масса», рождалось в жестких научных спорах в 1920–1930-х гг. Слишком непривычным для обычных, уже установившихся понятий и представлений об атомах и молекулах было само понятие «макромолекула». Приходилось отказаться от представлений о постоянстве строения и размеров молекул. Основное, ставшее привычным для обычных низкомолекулярных веществ понятие «молекула» для подавляющего большинства высокомолекулярных соединений становилось неопределенным. Поэтому следует дать формулировку понятия «макромолекула».

Впервые представления о макромолекулах как химически связанных между собой остатках маленьких бифункциональных молекул (мономеров) ввел Штаудингер, который в 1920-х гг. в полном одиночестве отстаивал свои взгляды. Подавляющее большинство ученых того времени стояли на позициях теории «малых блоков», предложенной Гессом. В сути теории Гесса лежали представления о необычайно сильной способности маленьких молекул ассоциироваться в растворах с образованием агрегатов — лиофильных коллоидных систем (мицелл). В основе этой теории лежали ошибки определения молекулярной массы полимеров. Обычно использовался метод Раста, связанный с измерением температуры плавления кристаллических веществ (камфары, резорцина, фенола). Но при нагревании эти вещества совместно с растворенными в них

полимерами подвергались деструкции и экспериментально определялась молекулярная масса «малых блоков», как мы сейчас знаем — осколков больших (макро-) молекул, возникающих в результате разрушения определенных химических связей.

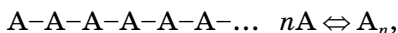
Штаудингер детально изучил полимеризацию многих мономеров — формальдегида, окиси этилена, стирола и др. — и получил соответствующие полимеры (полиоксиметилен, полиоксиэтилен, полистирол), доказав тем самым, что реакция полимеризации заключается в *химическом* соединении маленьких бифункциональных молекул в длинные цепи, так называемые цепи главных валентностей. Штаудингер впервые ввел и понятие *степени полимеризации*, т. е. числа мономерных единиц, из которых построена макромолекула. Кроме того, Штаудингер установил, что свойства полимеров зависят от степени полимеризации. Он впервые показал, что, проводя полимеризацию до разной степени соединения мономерных звеньев, можно менять физические свойства полимеров, не изменяя их химического строения. Штаудингер ввел также представления о полимерах как о статистических наборах полимергомологов и обосновал статистический смысл молекулярной массы полимеров. Победа идей Штаудингера (1940-е гг.) означала, что полимеры представляют собой новый, качественно отличный от прежних, известных ранее, класс веществ. Последующие годы ознаменовались чрезвычайно сильным развитием методов синтеза в области высокомолекулярных соединений. Особенно крупный вклад в развитие химии высокомолекулярных соединений внес С. В. Лебедев, изучивший полимеризацию диеновых мономеров, что привело к созданию отечественной промышленности синтетических каучуков. Крупным достижением было развитие безупречного метода определения молекулярной массы полимеров с помощью ультрацентрифуги Сведберга.

К 1940 г. понятие макромолекулы окончательно сформулировалось и получило всеобщее признание, а представление о растворах полимеров как о коллоидных — мицеллярных — системах было окончательно отвергнуто.

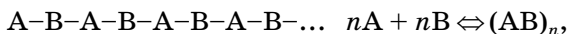
5.1. КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Макромолекулы большинства полимерных соединений построены из многократно повторяющихся элементарных звеньев — повторяющихся групп атомов.

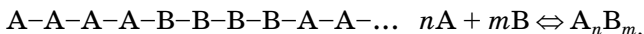
Например,



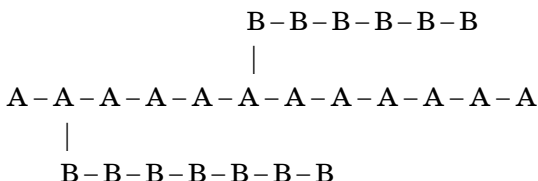
где n — число элементарных звеньев, характеризует степень полимеризации; A — молекула мономера; A_n — полимер.



где A, B — молекулы мономеров; $(AB)_n$ — сополимер.



где A_nB_m — блок-сополимер.



— привитой сополимер.

Естественно, что в процессах получения полимерных веществ возможно одновременное образование молекул с различным числом элементарных звеньев, поэтому следует говорить о средней степени полимеризации и соответственно о средней молекулярной массе.

$$\bar{M} = \bar{P}M_1, \quad (2.5.1)$$

где M_1 — молекулярная масса элементарного звена макромолекулы (условное понятие); \bar{P} — средняя степень полимеризации, $\bar{P} = \bar{M} / M_1$, определяемая как отношение среднего экспериментального значения молекулярной массы полимера \bar{M} к молекулярной массе элементарного звена.

Вследствие того, что синтетический полимер всегда представляет собой набор молекул с различным значением молекулярной массы, мы должны учитывать возможность изменения свойств высокомолекулярных веществ и соответственно сформированных из них волокон, клеевых соединений или полимерных покрытий, при изменении фракционного состава. Для характеристики фракционного состава используется понятие *степени полидисперсности*, позволяющей оценить широту распределения полимеров по молекулярной массе фракций.

В связи с тем, что свойства полимеров — прочность пластмассы, волокна, клеевой или лаковой пленки, вязкость раствора (клея, загустителя), эластичность покрытия — зависят от молекулярной массы, то присутствие низкомолекулярных фракций всегда несколько ухудшает показатели изделий и покрытий. Поэтому следует стремиться к синтезу и применению наименее полидисперсных полимеров.

В соответствии с классификацией Штаудингера условимся называть *высокомолекулярными соединениями* полимеры с молекулярной массой более 10^4 . Вещества, имеющие меньшую массу, но состоящие из нескольких элементарных звеньев, будем называть *олигомерами*. Исходные вещества, из которых получены олигомеры и полимеры, называют *мономерами*.

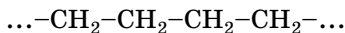
5.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО СТРОЕНИЮ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Чтобы органические соединения были способны к химическим превращениям с образованием полимерных молекул, т. е. чтобы их можно было использовать в качестве мономеров, в них необходимо присутствие ненасыщенных связей, неустойчивых (напряженных) циклов, функциональных групп, причем не менее двух на одну молекулу мономера. Химическая реакция, в которой молекулы мономера соединяются в полимерную молекулу без образования побочных низкомолекулярных веществ, называется *реакцией полимеризации*. Если при химическом взаи-

модействии мономерных веществ наряду с полимером образуются низкомолекулярные продукты, которые необходимо удалять в процессе получения полимера, то такую реакцию называют *поликонденсацией*.

5.1.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

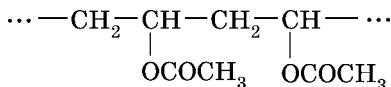
Простейшими типами макромолекул являются синтетические органические полимеры, состоящие из длинных неразветвленных цепей, в которых содержатся маленькие однотипные звенья или два-три типа звеньев. Примером может служить полиметилен, получаемый из диазومتана:



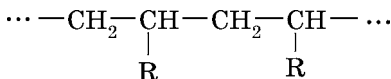
Аналогичную структуру имеет полимер, получаемый из этилена и называемый полиэтилен.

При полимеризации стирола получают полистирол.

Полимеризацией винилацетата получают поливинилацетат:

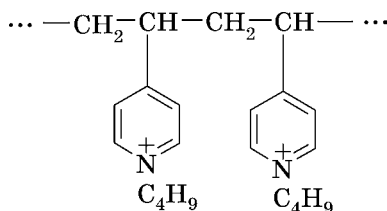


В общем виде можем записать формулу линейного полимеризационного высокомолекулярного соединения как

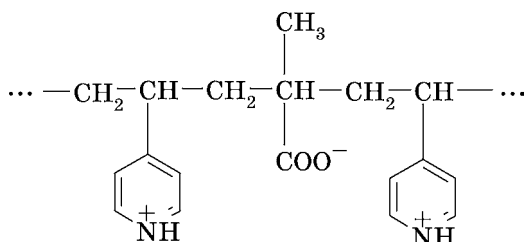


Если основная цепь полимерной молекулы состоит только из атомов углерода, такой полимер называют *гомоцепным*. Если же наряду с углеродом в основной цепи присутствуют другие атомы, например, кислорода, азота, серы, фосфора и т. д., то такие полимеры называют *гетероцепными*.

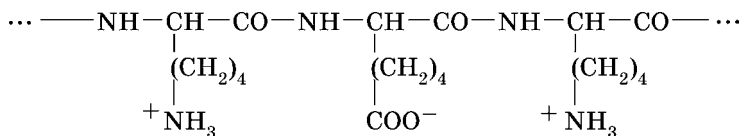
или соли поли-N-бутил-винилпиридиния:



Синтетические полиэлектролиты могут быть амфолитной природы, заряд которых зависит от pH среды, например, сополимер винилпиридина и метакриловой кислоты:



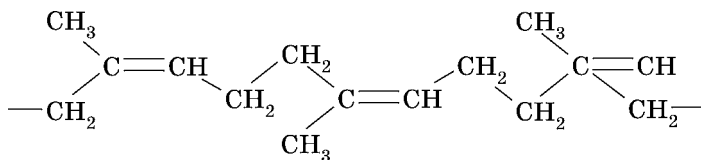
и полипептид-сополимер L-лизина и L-глутаминовой кислоты:



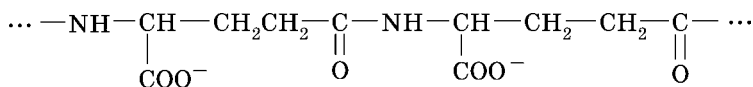
5.1.4.

ПРОСТЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Некоторые природные полимеры по простоте строения и по полимолекулярности цепей похожи на синтетические. Примерами могут служить натуральный каучук:

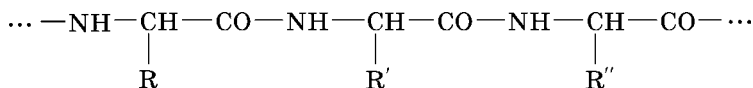


и бактериальный полипептид-поли- γ -*D*-глутамат:



БЕЛКИ

Белки — это природные полимеры, макромолекулы которых состоят из одной или нескольких полипептидных аминокислот и имеют структурную формулу:

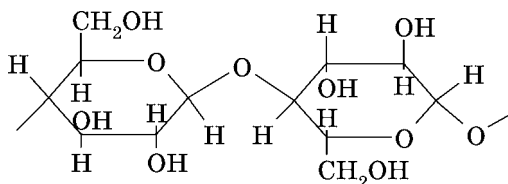


где R, R', R'' и т. д. обозначают боковые группы аминокислотных остатков, входящих в макромолекулы. Эти боковые группы могут быть неполярными (например, $-\text{CH}_3$), полярными, но не заряженными (например, $-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$), отрицательно заряженными (например, $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) или положительно заряженными (например, $-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$). Большинство белков содержит в различном соотношении все возможные типы боковых групп.

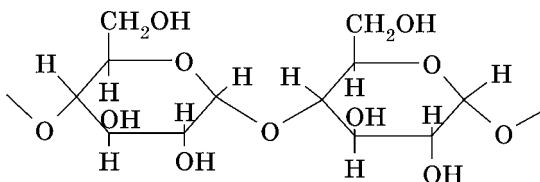
5.1.5. ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды — один из наиболее известных типов природных высокомолекулярных веществ. Это — целлюлоза и крахмал, длинноцепные полимеры простых сахаров. Остатки глюкозы в целлюлозе связаны β -гликозидными связями, а в крахмале — α -гликозидными связями, как это показано ниже.

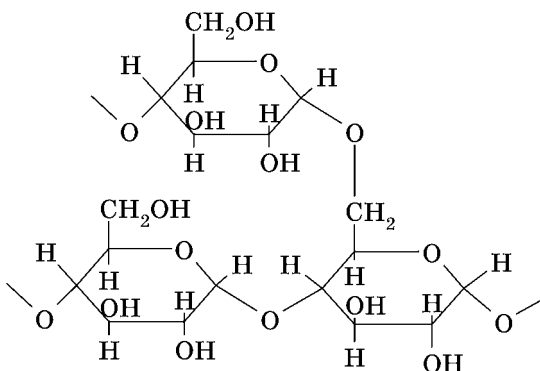
Элементарное звено молекулы целлюлозы:



Элементарное звено молекулы амилозы крахмала:



Элементарное звено молекулы амилопектина крахмала:



Целлюлоза — основной компонент растительных волокон (хлопок — это почти чистая целлюлоза). Молекулярная масса большинства образцов целлюлозы превышает миллион. Однако целлюлоза подвержена деструкции, и поэтому отсутствуют однозначные данные о том, какова молекулярная масса совершенно недеструктурированной целлюлозы.

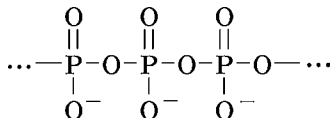
Известны производные целлюлозы, так называемые искусственные полимеры — ацетат целлюлозы, вискоза, нитрат целлюлозы.

Крахмал — основная составляющая часть картофеля, зерен пшеницы, кукурузы и др. Он является основным источником углеводов. Крахмал широко применяется в текстильной промышленности для шлихующих препаратов. В природных продуктах крахмал существует в двух видах: в виде амилозы — линейного полимера с молеку-

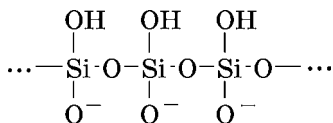
лярной массой от 10 000 до 400 000, и амилопектина — разветвленного полимера с более высокой молекулярной массой. Обе составляющие крахмала при выделении подвергаются деструкции и возможно, что крахмал в зерне — это одна огромная молекула.

5.1.6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

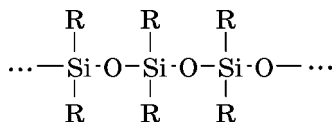
Все макромолекулы, о которых шла речь выше, относятся к классу органических веществ. Известно также некоторое количество неорганических полимеров. О любом кристалле, естественно, можно сказать, что это одна очень большая молекула, однако термин «макромолекула» обычно применяется тогда, когда большие размеры молекулы сохраняются в различных условиях, например, не только в твердом состоянии, но и в растворе. Некоторые неорганические вещества являются действительно высокомолекулярными соединениями. К ним относятся полифосфаты:



и полисиликаты:



которые существуют в виде полимерных макроионов в растворе. В результате реакции между NH_4Cl и PCl_5 образуется неорганический полимер $(\text{PNCl}_2)_n$. Наиболее известны среди неорганических полимеров полисилоксаны, имеющие строение:



где R — органические группы (например, метиленовые, этиленовые и др.).

Они применяются в текстильной промышленности для гидрофобизации тканей.

Способ классификации полимеров по химическому строению основной цепи макромолекулы наиболее общий и употребительный, однако он не может дать сведений о свойствах полимеров, так как характеризует лишь химическую структуру молекул. Поэтому возможны и другие способы классификации, в основе которых лежат иные признаки полимерных молекул.

5.1.7. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Водорастворимые полимеры имеют огромное значение в технологии текстильного производства. Это и шлихтующие препараты, и различного рода аппреты, это полимерные регуляторы скорости распада пероксидов и антиресорбенты для отмывания загрязнений от тканей, это, наконец, загустители для печатных красок.

Знание основных водорастворимых полимеров и свойств их водных растворов, несомненно, имеет большое значение для студентов. Наиболее употребительные в текстильной промышленности (наряду с модифицированным крахмалом) водорастворимые полимеры приведены в таблице 2.2.

5.1.8. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

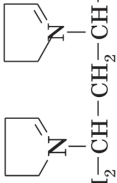
Целлюлоза является одним из важнейших природных высокомолекулярных веществ, на основе которого создается большое количество материалов различного назначения. Ввиду того, что в природе происходит постоянное воспроизведение этого полимера, и при разумном отношении к окружающей среде запасы его могут быть неисчерпаемыми, многие отрасли промышленности ориентируются на применение целлюлозы и ее производных. Возможность целенаправленного синтеза полимерных веществ с заранее заданными свойствами при модификации целлюлозы открывает новые перспективы ее использования в качестве промежуточного продукта.

Таблица 2.2

Водорастворимые полимеры в текстильной промышленности

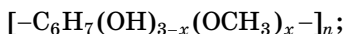
№ п/п	Формула элементарного звена	Наименование	Применение
1	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_x \left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_y$	Поливиниловый спирт	Шлихтование, клей
2	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_x \left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \\ \text{O---CHR---O} \end{array} \right]_y \left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_z$	Ацеталь	Шлихтование, клей
3	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \\ \text{O---CH}_2\text{---O} \end{array} \right]_x$	Формаль	Шлихтование, клей
4	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \\ \text{O---CH---O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_x$	Этилаль	Шлихтование, клей

Продолжение табл. 2.2

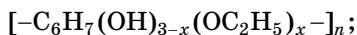
№ п/п	Формула элементарного звена	Наименование	Применение
5	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{O} \\ \qquad \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_x$	Бутираль	Шлихтование, клей
6	$\dots \text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \dots$	Полиэтилен-гликоль	Регулятор отбеливания
7	$\dots \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \dots$ 	Поливинил-пирролидон	Стабилизатор пероксида водорода
8	$\dots \left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right)_y \dots$	Эмукрил М	Загуститель

Ниже приведены основные водорастворимые эфиры целлюлозы.

1) метилцеллюлоза



2) этилцеллюлоза



3) оксиэтилцеллюлоза



4) оксипропилцеллюлоза



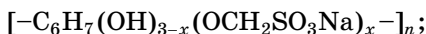
5) карбоксиметилцеллюлоза



6) карбоксиэтилцеллюлоза



7) метилсульфоцеллюлоза



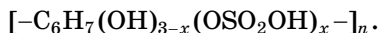
8) этилсульфоцеллюлоза



9) пропилсульфоцеллюлоза



10) сульфат целлюлозы



Все эфиры целлюлозы растворяются в воде, причем их растворимость зависит от степени замещения. Они применяются в качестве загустителей, препаратов для шлицтования нитей, аппретирования тканей, антиресорбентов в синтетических моющих средствах, стабилизаторов эмульсий и дисперсий полимеров в процессе эмульсионной и

суспензионной полимеризации. Здесь мы не будем подробно рассматривать свойства этих веществ. Для подробного ознакомления с ними можно обратиться к специальной литературе.

5.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

5.2.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРОВ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Все синтетические полимерные вещества, независимо от химического способа получения, отличаются полидисперсностью. Рост каждой отдельной молекулы полимера при полимеризации, поликонденсации или в каком-либо другом химическом процессе получения полимеров может прекратиться в любой момент в зависимости от условий проведения данного процесса. Поэтому длина каждой молекулы полимера в конечном продукте химической реакции оказывается произвольной, а образец полимера представляет собой смесь макромолекул различной длины. По этой причине обычно говорят, что полимер обладает полимолекулярностью. Величину каждой молекулы можно характеризовать степенью полимеризации P , числом элементарных звеньев N в макромолекуле или молекулярной массой M . В случае, когда элементарное звено представляет собой остаток одного мономера, $N = P$.

В связи с тем, что любое свойство полимеров обычно определяется усредненно для всех молекул данного типа, рассчитанное значение молекулярных характеристик также будет иметь некоторую среднюю величину \bar{P} , \bar{N} , \bar{M} . Наиболее часто для характеристики макромолекул используют \bar{M} . В зависимости от способа определения средняя молекулярная масса также может различаться. Это связано с тем, что измеренная интенсивность того или иного свойства полимера зависит от длины молекул, их

массы или объема. Поэтому существует несколько групп методов, позволяющих определить различные значения молекулярной массы.

Среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n используется для всех стехиометрических и термодинамических расчетов. Она определяется экспериментальными методами, основанными на измерении интенсивности свойств, связанных с числом молекул. Для определения \bar{M}_n используются различные методы.

Методы концевых групп.

1. Химические методы, основанные на химическом взаимодействии специально подобранного реагента с химически активными концевыми группами.

2. Спектроскопические методы используются в тех случаях, когда концевые группы имеют оптическую активность.

3. Радиационные методы основаны на определении радиоактивности при введении специальных меток — радиоактивных концевых групп.

Термодинамические методы:

- 1) эбуллиоскопический метод;
- 2) криоскопический метод;
- 3) метод изотермической дистилляции;
- 4) метод определения давления пара над растворами;
- 5) метод осмотического давления.

Все эти методы основаны на определении активности растворенного вещества и крайне чувствительны к присутствию низкомолекулярных фракций и посторонних низкомолекулярных веществ (например, к остаткам катализатора и др.) и, как правило, несколько занижают истинное значение средней молекулярной массы. Кроме того, как методы концевых групп, так и термодинамические методы, исключая метод осмотического давления, ограничены в применении чувствительностью существующих приборов лишь областью молекулярных масс в несколько тысяч единиц. Даже специальные приспособления для высокотемпературной криоскопии и полупроводниковые приборы для определения температуры кипения и замораживания растворов полимеров не позволяют рекомендовать

эти методы для определения молекулярной массы свыше 40–50 тыс. Лишь метод осмотического давления позволяет определить среднечисленное значение молекулярной массы полимера в пределах от 10^4 до 10^6 .

Среднечисленным значением молекулярной массы называют отношение массы полимера к числу молекул в данном образце:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}, \quad (2.5.2)$$

где $n_i = n_1, n_2, n_3 \dots$ и $M_i = M_1, M_2, M_3$ — число и молекулярная масса соответствующих фракций молекул.

Весовая доля ω_i молекул с массой M_i может быть выражена как

$$\omega_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}. \quad (2.5.3)$$

Если расчет вести на 1 г полимера, т. е. положить, что $\sum_i n_i M_i = 1$, то

$$n_i = \omega_i / M_i, \quad (2.5.4)$$

откуда

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}}. \quad (2.5.5)$$

Поэтому при определении значения среднечисленной массы полимеров концентрацию растворов всегда выражают в $\text{г}/\text{см}^3$.

Среднемассовая (средневесовая) *молекулярная масса* \bar{M}_w представляет собой сумму масс отдельных фракций:

$$\bar{M}_w = \omega_1 M_1 + \omega_2 M_2 + \omega_3 M_3 + \dots \quad (2.5.6)$$

С учетом (2.5.3):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}. \quad (2.5.7)$$

Среднемассовая масса полимера определяется методами, чувствительными к массе отдельных молекул. К этим методам можно отнести метод светорассеяния, метод диффузии и метод ультразвуковой седиментации (ультрацентрифугирования).

Среднемассовое значение молекулярной массы синтетических полимеров всегда выше среднечисленного значения.

Степень неоднородности (полимолекулярности) полимера определяется по отношению средних значений \bar{M}_w и \bar{M}_n как

$$u = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1. \quad (2.5.8)$$

Для мономолекулярного образца полимера или для очень узких фракций $u = 0$, так как $\bar{M}_w = \bar{M}_n$.

z — средняя молекулярная масса \bar{M}_z определяется методом равновесного ультрацентрифугирования, при котором устанавливается равновесие диффузии макромолекул и их седиментации в поле ультрацентрифуги.

Для расчета среднего значения молекулярной массы \bar{M}_z используется формула

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}. \quad (2.5.9)$$

В общем случае для расчета молекулярной массы можем записать выражение

$$\bar{M}_q = \frac{\sum_i n_i M_i^q}{\sum_i n_i \bar{M}_i^{q-1}}. \quad (2.5.10)$$

Величина q может быть как целым числом, так и дробным, чем выше q , лежащее в пределах от 1 до 3, тем более чувствителен метод к присутствию высокомолекулярных фракций и тем выше рассчитанное значение молекулярной массы.

Средневязкостная молекулярная масса \bar{M}_v (\bar{M}_η) рассчитывается из измерений вязкости растворов полимеров по уравнению, которое мы рассмотрели в главе 4 второй

части курса, $[\eta] = KM^a$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; K и a — постоянные, $a = 0,5-1$.

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{a+1}}{\sum n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}. \quad (2.5.11)$$

Обычно \bar{M}_v отличается от \bar{M}_w не более чем на 20%, а при $a = 1$ $\bar{M}_v = \bar{M}_w$.

Метод вискозиметрии основан на определении объема молекулы в растворе.

Так как плотность полимера обычно мало отличается от 1 г/см³, то определение \bar{M}_v позволяет достаточно четко охарактеризовать величину среднемассовой молекулярной массы полимера. Затруднения возникают вследствие изменения формы макромолекул в растворах, что отражает постоянная a .

5.2.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ПО СВОЙСТВАМ РАСТВОРОВ

Свойства растворов. Наиболее часто среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n полимеров находят методом осмотического давления, который основан на изучении явления осмоса — одностороннего проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, не пропускающую молекулы полимера. Количественной характеристикой явления осмоса служит осмотическое давление, пропорциональное числу молекул в единице объема раствора.

Молекулярная масса определяется как коэффициент, связывающий весовую и частичную концентрации:

$$C = \frac{M}{N_A} \sum_i n_i = M \cdot m, \quad (2.5.12)$$

где C — весовая концентрация, г/см³; $\sum_i n_i$ — суммарная частичная концентрация, молекул/см³; $m = \frac{\sum_i n_i}{N_A}$ — молярная концентрация, моль/см³.

Таким образом, задача сводится к определению мольной концентрации раствора известной весовой концентрации.

Стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению через мембрану определяется разностью химических потенциалов растворителя в частях системы, разделенных перегородкой, причем $\mu_1 > \mu_1^0$, так как из химической термодинамики известно, что для растворов

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \cdot \ln a_1,$$

где μ_1 , μ_1^0 — химический потенциал раствора при активности раствора a и стандартный химический потенциал.

Осмотическое давление раствора:

$$\pi = -\Delta\mu_1 / \bar{V}_1, \quad (2.5.13)$$

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя; π служит количественной мерой сродства между компонентами раствора.

Связь между осмотическим давлением и весовой концентрацией растворов описывается следующими уравнениями:

1) для растворов низкомолекулярных веществ (уравнение Вант-Гоффа):

$$\pi = c_2 / MRT; \quad (2.5.14)$$

2) для растворов полимеров:

$$\pi = RT \left(\frac{1}{M} c_2 + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots \right)$$

или

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M} + A_2 RT c_2 + \dots, \quad (2.5.15)$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем и форму макромолекул в растворе, обычно $A_3 \rightarrow 0$.

Величина π/c_2 носит название приведенного осмотического давления. На рисунке 2.50 показан пример зависимости приведенного осмотического давления для растворов

полимера в различных растворителях. Чем больше наклон прямых, тем сильнее проявляется взаимодействие между компонентами раствора и тем больше величина

$$A_2 = \frac{1/2 - \kappa}{V_1 \rho_2^2}, \quad (2.5.16)$$

где κ — параметр взаимодействия; ρ_2 — плотность полимера в растворе; V_1 — мольный объем растворителя.

При $\kappa = 0,5$ $A_2 = 0$ и раствор ведет себя как идеальный. Таким образом, определяя наклон зависимости $\pi/c_2 = fc_2$, можно охарактеризовать сродство компонентов раствора. Величина молекулярной массы определяется как

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \left[\frac{\pi}{c_2} \right] = \frac{RT}{M_n}. \quad (2.5.17)$$

Найденная из измерений осмотического давления молекулярная масса характеризует M_n .

Метод светорассеяния. Среднемассовая молекулярная масса \bar{M}_w . Явление светорассеяния в растворах полимеров наблюдается в том случае, если размер макромолекул менее $\lambda/2$ — половины длины волны проходящего света. Существуют различные теории рассеяния света, положенные в основу расчетных уравнений экспериментальных методов определения молекулярной массы. При условии, что размер молекул полимера меньше $\lambda/2$, для растворов полимеров справедлива теория рассеяния света Эйнштейна.

Если рассеяние света происходит на сферических частицах, то интенсивность рассеяния будет одинаковой во всех направлениях. Обозначим угол, под которым по отношению к падающему лучу определяется интенсивность

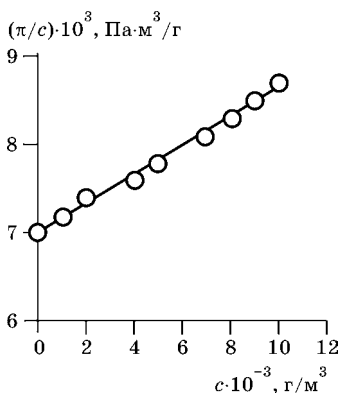


Рис. 2.50
Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации раствора полиизобутилена в циклогексане

рассеянного света, Θ . Рассеивающая способность характеризуется коэффициентом рассеяния R :

$$R_{\Theta} = \frac{I_{\Theta}}{I_0} \frac{l^2}{v}, \quad (2.5.18)$$

где I_{Θ} , I_0 — интенсивность рассеянного и падающего света; l — расстояние, на котором наблюдается рассеянный свет от рассеивающего объема; v — рассеивающий объем.

В практике определения интенсивности рассеянного света наиболее часто определяется R_{90} , т. е. рассеяние света под углом 90° , хотя с помощью современных приборов, особенно использующих в качестве источника света лазер, можно определять интенсивность рассеянного света от $\Theta = 4^\circ$.

Для расчета молекулярной массы полимеров используется уравнение Дебая:

$$\frac{Kc}{R_{\Theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c, \quad (2.5.19)$$

где c — весовая концентрация, г/см³; K — оптическая постоянная, зависящая от коэффициента преломления среды (n_0), концентрационного инкремента коэффициента преломления раствора (dn/dc) и длины волны света λ ,

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}. \quad (2.5.20)$$

Таким образом, для определения молекулярной массы следует измерять угловое рассеяние света, коэффициент преломления среды. Особенно тщательно следует определять (dn/dc), так как эта величина обычно чрезвычайно мала. Следует привлекать приборы, позволяющие определить коэффициент преломления с точностью до 6-го знака.

По аналогии с поглощением света можем записать для интенсивности рассеяния:

$$I = I_0 e^{-\tau v}, \quad (2.5.21)$$

где τ — мутность, $\tau = -\ln(I/I_0)$ при $v = 1$; I — интенсивность света, прошедшего через раствор после рассеяния.

Мутность связана с коэффициентом рассеяния соотношением

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R_{\Theta}. \quad (2.5.22)$$

Поэтому, с учетом уравнения (2.5.19), можно проводить расчет молекулярной массы по уравнению

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c, \quad (2.5.23)$$

где H — оптическая постоянная, $H = 16\pi K/3$.

Для расчета молекулярной массы определяется величина

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w}.$$

По углу наклона можно определить значение A_2 и охарактеризовать взаимодействие компонентов раствора. Изменение температуры, замена растворителя могут вызвать изменение межмолекулярного взаимодействия компонентов раствора и формы макромолекул в растворе.

Молекулы могут приобретать и асимметрическую форму. В этом случае рассеяние света под разными углами к падающему лучу будет неравномерным и найденное значение молекулярной массы содержит погрешность. Поэтому необходимо вводить поправку на внутреннюю интерференцию света, появляющуюся в результате рассеяния света с некоторой разностью фаз от различных участков молекул. Для введения поправок существуют два основных метода: метод Дебая и метод Зимма.

Метод Дебая основан на измерении интенсивности рассеянного света при значении углов рассеяния, равных 135° и 45° , соответственно R_{45} и R_{135} . Отношение интенсивности равно отношению поправок P и называется коэффициентом асимметрии:

$$z = R_{45}/R_{135} = P_{45}/P_{135}. \quad (2.5.24)$$

Величина z зависит от концентрации раствора, так как форма макромолекул в растворе может изменяться с увеличением концентрации. Для определения истинного значе-

ния z строят зависимость $1/(z - 1) = fc$ и определяют $1/([z] - 1) = \lim_{c \rightarrow 0} 1/(z - 1)$.

Зная z , по существующим таблицам находят величину P , которую вводят в расчетное уравнение:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w P_\Theta} + 2A_2c. \quad (2.5.25)$$

Метод Зимма основан на построении специальной диаграммы, на которой по оси абсцисс откладывается и концентрация, и угол рассеяния света. Линии на диаграмме образуют два семейства параллельных (практически прямых) линий. Более крутые линии представляют собой зависимость рассеяния света от концентрации растворов. Более пологие — зависимость рассеяния света от угла определения. Нижняя линия соответствует рассеянию света при $c = 0$, крайняя левая — дает совокупность точек при $\sin\Theta/2 = 0$. Обе прямые пересекаются с осью ординат в точке, характеризующей $1/M_w$. Этот метод более точный, чем метод Дебая и позволяет рассчитать молекулярную массу полимера, не определяя и не постулируя форму макромолекул в растворе.

Комбинированный метод измерения диффузии и вязкости. Для определения молекулярной массы полимеров можно измерять коэффициент диффузии растворенного вещества. Если представить, что макромолекулы имеют узкое распределение по молекулярной массе и каждая молекула не взаимодействует с другими молекулами полимера, то для молекулы, перемещающейся вдали от стенки сосуда, сила трения со средой может быть описана выражением

$$F = fu, \quad (2.5.26)$$

где F — сила трения; u — скорость перемещения молекулы; $f = \pi\eta_0 r$ — коэффициент трения сферических частиц; η_0 — вязкость растворителя; r — радиус макромолекулы в растворе.

Уравнение (2.5.26) справедливо при скорости перемещения макромолекул $u \gg \eta_0/2r\rho_0$, где ρ_0 — плотность растворителя.

Предполагая применимость уравнения Эйнштейна для диффузии полимерных молекул в растворе, запишем

$$D = \frac{\kappa T}{f} = \frac{\kappa T}{6\pi\eta_0 r}. \quad (2.5.27)$$

Молекулярная масса сферических макромолекул определяется как масса 1 моля полимера:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_2 N_A. \quad (2.5.28)$$

Сочетание (2.5.27) и (2.5.28) дает

$$M = \frac{\rho_2}{162(N_A \pi)^2} \left(\frac{RT}{D\eta_0} \right)^3. \quad (2.5.29)$$

Существенную ошибку может внести в расчет использование в качестве ρ_2 значения плотности полимера, так как в растворе плотность макромолекул может значительно отличаться от плотности «сухого» полимера. Поэтому следует использовать значение $v_{ef} = 1/\rho_2$, которое можно определить из измерений вязкости.

Тогда

$$M = K/D^3 v_{ef}, \quad (2.5.30)$$

где v_{ef} — это тот удельный объем, который занимают макромолекулы в растворе, $\text{см}^3/\text{г}$, учитывающий взаимодействие макромолекул в растворителе.

Вискозиметрический метод определения v_{ef} и \bar{M}_w . Существуют несколько уравнений, связывающих вязкость растворов полимеров с их концентрацией. Уравнение Симха для сферических частиц связывает удельную вязкость с объемной концентрацией полимера:

$$\eta_{уд} = 2,5\phi + 12,6\phi^2, \quad (2.5.31)$$

где ϕ — объемная доля, занимаемая полимером, $\phi = (v_2/M_2)c_2$; c_2 — массовая концентрация, $\text{г}/\text{см}^3$; v_{ef} — эффективный объем одного моля полимера.

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1,$$

где η_0 — вязкость растворителя; η — вязкость раствора; (η/η_0) — относительная вязкость.

Поэтому

$$\eta_{уд} = 2,5(v_{ef}/M_2)c_2 + 12,6(v_{ef}/M_2)^2 c_2^2. \quad (2.5.32)$$

В общем виде

$$\eta_{уд}/c = \eta_{пр} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (2.5.33)$$

где $[\eta] = [av_{ef}/M_2]$ — характеристическая вязкость; a — коэффициент Эйнштейна формы макромолекул в растворе.

Уравнение (2.5.33) носит название уравнения Хаггинса, K' — постоянная Хаггинса, характеризующая форму макромолекул в растворе. Для сферических макромолекул $K' = 2$, для эллипсоидных — $K' = 2-10$; для игольчатых форм — $K' < 2$ и может быть даже отрицательной.

Для определения v_{ef} строится зависимость $\eta_{пр}$ от концентрации раствора (рис. 2.51). Из значения $[\eta]$ находится величина v_{ef} , которая затем подставляется в уравнение (2.5.30).

Расчет молекулярной массы из вискозиметрических данных (рис. 2.52) проводится по эмпирическому уравне-

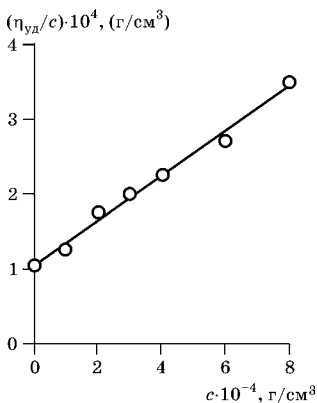


Рис. 2.51
Зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации нитрата целлюлозы

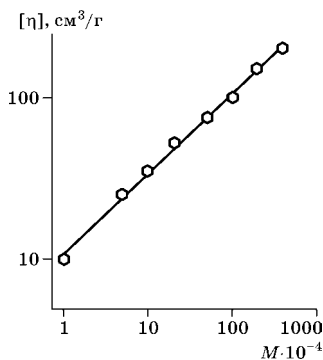


Рис. 2.52
Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полиизобутилена в бензоле

нию Марка — Хаувинка — Куна $[\eta] = KM^a$. Расчет молекулярной массы по этому уравнению можно проводить только в том случае, если постоянные K и a откалиброваны, для чего на ряде фракций данного полимера предварительно изучается зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы.

Для этого уравнение приводят к линейному виду:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M. \quad (2.5.34)$$

По этой зависимости определяют постоянные a и K . Для многих полимеров эти постоянные приведены в справочниках по полимерам. Следует помнить, что постоянные приводятся при заданной температуре и для определения молекулярной массы следует использовать тот же растворитель, для которого найдены эти постоянные. Если в процессе синтеза могут образовываться разветвленные молекулы, то степень разветвления также сказывается на точности определения молекулярной массы полимеров этим методом, так как постоянные a и K зависят от формы макромолекул, а последняя изменяется при разветвлении. При калибровке постоянных уравнения Марка — Хаувинка — Куна следует определять характеристическую вязкость не менее чем пяти относительно однородных фракций полимера.

Последующие определения молекулярной массы вискозиметрическим методом удобны и просты. Однако следует всегда помнить о возможных погрешностях применимости этого метода.

Метод седиментации — один из наиболее точных методов определения молекулярной массы полимеров. Для анализов используется ультрацентрифуга, которую разработал шведский ученый Уве Сведберг в 1926 г. Он же предложил метод расчета молекулярной массы полимеров по скорости осаждения. За эти разработки он был удостоен Нобелевской премии.

Если предположить, что макромолекулы имеют узкое распределение по молекулярной массе (а в идеальном случае — монодисперсны), то сила, действующая на молекулу в центробежном поле:

$$F = \omega^2 x (m_h - v_h \rho_0), \quad (2.5.35)$$

где F — сила, действующая на молекулу полимера; $\omega^2 x$ — ускорение центробежного поля; ω — угловая скорость вращения; x — расстояние от молекулы до центра вращения; m_h — масса одной сольватированной молекулы; v_h — объем одной молекулы; ρ_0 — плотность растворителя; $v_h \rho_0$ — поправка на выталкивающую силу.

Масса одной сольватированной молекулы в соответствии с концепцией сольватированной частицы Онслея определяется как

$$m_h = \frac{\bar{M}_w}{N_A} (1 - h_s), \quad (2.5.36)$$

где h_s — число сольватации макромолекул (г/г).

Объем одной сольватированной макромолекулы:

$$v_h = \frac{\bar{M}_w}{N_A} (\bar{v}_2 - h_s v_1^0), \quad (2.5.37)$$

где v_2 — парциальный удельный объем макромолекул, $\text{см}^3/\text{г}$; $h_s v_1^0$ — поправка на объем связанного растворителя; $v_1^0 = 1/\rho_0$ — удельный объем растворителя, $\text{см}^3/\text{г}$.

С учетом (2.5.36) и (2.5.37) запишем уравнение (2.5.35) в виде

$$F = \frac{\bar{M}_w}{N_A} \omega^2 x (1 - v_2^0 \rho_0). \quad (2.5.38)$$

Можно видеть, что величина сольватации h_s исключается из расчетного уравнения. Сила трения, уравновешивающая центробежную силу в стационарном режиме,

$$F' = f u = f \frac{dx}{d\tau}. \quad (2.5.39)$$

Из условия стационарности $F = F'$, следовательно:

$$f \frac{dx}{d\tau} = \frac{\bar{M}_w}{N_A} \omega^2 x (1 - \bar{v}_2 \rho_0). \quad (2.5.40)$$

Для перехода от дифференциальной формы уравнения к интегральной Сведберг предложил использовать понятие постоянной седиментации:

$$S = \frac{dx/d\tau}{\omega^2 x}, \quad (2.5.41)$$

характеризующей скорость осаждения макромолекул под действием единицы центробежного поля. Эта постоянная зависит только от свойств макромолекул.

Коэффициент трения может быть определен из измерения коэффициента диффузии по уравнению Эйнштейна:

$$f = \frac{RT}{N_A D},$$

поэтому

$$\bar{M}_w = \frac{RTs}{D(1 - \bar{v}_2 \rho_0)}. \quad (2.5.42)$$

Уравнение (2.5.42) носит название уравнения Сведберга. Коэффициент диффузии D и коэффициент седиментации s определяются независимо. Для исключения эффекта взаимодействия макромолекул значение s экстраполируют к бесконечно малой концентрации и в расчетах используют значение s_0 .

Метод седиментации позволяет наиболее точно определить значение молекулярной массы полимера, так как здесь не надо определять или предполагать форму макромолекул, а величина сольватации исключается из расчетного уравнения. Экспериментально установлено, что

$$s_0 = KM^{1-b}, \quad (2.5.43)$$

где K и b — постоянные, для многих полимеров приведенные в таблицах. Поэтому после калибровки постоянных уравнение (2.5.43) можно использовать для определения молекулярной массы без привлечения диффузионных измерений.

Определение средней молекулярной массы методом диффузионно-седиментационного равновесия. По этому методу не проводят осаждения полимера, а ведут процесс только до установления равновесия между седиментацией и диффузией.

Для седиментационного потока:

$$i_s = c \frac{(1 - \bar{v}_2 \rho_0) M}{f N_A} \omega^2 x. \quad (2.5.44)$$

Для диффузионного потока:

$$i_D = D \frac{dc}{dx}. \quad (2.5.45)$$

При седиментационно-диффузионном равновесии $i_D = i_s$, следовательно:

$$c \frac{(1 - \bar{v}_2 \rho_0) M}{f N_A} \omega^2 x = D \frac{dc}{dx}. \quad (2.5.46)$$

После преобразования с учетом $D = kT/f$ и $kN_A = R$ получаем

$$\frac{dc/dx}{cx} = \frac{(1 - \bar{v}_2 \rho_0) \omega^2}{RT} M. \quad (2.5.47)$$

Откуда после интегрирования

$$M_z = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}_2 \rho_0) \omega^2} \frac{\ln(c_2/c_1)}{(x_2^2 - x_1^2)}. \quad (2.5.48)$$

Таким образом, достаточно определить значения концентрации раствора в двух точках кюветы, чтобы рассчитать значение M_z . Этот метод носит название метода Арчибалда. Можно проводить расчет и по неустановившемуся равновесию, что значительно сокращает время эксперимента, но усложняет расчет.

Кроме определения молекулярной массы, метод седиментационного ультрацентрифугирования в сочетании с вискозиметрией позволяет охарактеризовать форму макромолекул в растворе, определяя фактор Шераги — Манделькерна β , который для сферических частиц равен $\beta = 2,12 \cdot 10^6$.

Расчет проводится по формуле

$$\beta = \frac{N_A s_0 [\eta]^{1/3} \eta_0}{M^{2/3} (1 - \bar{v}_2 \rho_0)}, \quad (2.5.49)$$

где s_0 — коэффициент седиментации, экстраполированный к бесконечному разбавлению; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; η_0 — вязкость растворителя.

5.3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

5.3.1. СПОСОБЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Физические свойства полимеров, их растворов и полимерных композиций зависят не только от величины средней молекулярной массы, но и от молекулярно-массового распределения. Так как состав подавляющего большинства высокополимеров неоднороден по молекулярной массе, то в условиях эксплуатации возможно самопроизвольное изменение состава и ухудшение свойств изделий.

Поэтому часто бывает необходимым характеризовать молекулярно-массовое распределение полимеров. Одним из приближенных способов характеристики ширины распределения служит выявление фактора неоднородности u по отношению молекулярных масс: $\bar{M}_w / \bar{M}_n = \bar{M}_z / \bar{M}_w = u + 1$.

Чем больше это отношение, тем более неоднороден образец полимера. Однако нахождение фактора неоднородности не всегда достаточно полно характеризует полимер. Поэтому для изучения молекулярно-массового распределения проводят фракционирование. В этом случае выделяются из образца полимера сравнительно однородные фракции с более однородным составом по молекулярной массе. Можно отделить фракции от общей массы полимера и определять весовую долю или измерять интенсивность изменения какого-либо свойства в момент выделения небольшой фракции полимера.

В соответствии с этим методы фракционирования можно разделить на два класса: *препаративные* методы — когда фракции отделяются и затем подвергаются последующему изучению для определения молекулярной массы каждой фракции; *аналитические* методы, в которых выделяется небольшое количество (по массе) фракции и определяются свойства системы в момент выделения фракций. В этом случае последующее изучение фракций не проводят.

Аналитическое фракционирование характеризует только вид молекулярно-массового распределения (ММР). Оно проще, занимает меньше времени и для изучения лишь ММР более эффективно. В том случае, когда наряду с определением ММР требуется выявить зависимость каких-либо свойств полимеров от величины молекулярной массы, необходимо проводить препаративное фракционирование.

Можно выделить четыре основные группы способов фракционирования.

5.3.2. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ДРОБНЫМ (ИЛИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ) ОСАЖДЕНИЕМ

Осаждение дробным добавлением осадителя. Полимер растворяют в подходящем растворителе так, чтобы образовался прозрачный раствор. При постоянной температуре и интенсивном перемешивании добавляют жидкость, в которой полимер не растворяется, но которая неограниченно смешивается с растворителем. После появления устойчивого помутнения перемешивание прекращается, раствор выдерживают при постоянной температуре до выделения осадка. После отделения осадка фракцию подвергают исследованию. Аналогично проводят выделение следующей фракции. Желательно выделение по возможности наибольшего числа фракций, с учетом необходимого для исследований количества каждой фракции.

Осаждение повышением температуры. Этот способ применяют для полимеров, имеющих на кривых смешения с выбранным растворителем нижнюю критическую температуру смешения (НКТС). При ступенчатом повышении температуры выделяются, как правило, фракции с большими молекулярными массами. Как разновидность этого метода может использоваться осаждение из раствора, где растворитель представляет собой смесь двух жидкостей, одна из которых более летучая и испаряется из раствора при нагревании. При этом состав растворителя изменяется таким образом, что фракции полимера начинают выпадать из раствора (дробное выпаривание).

Осаждение при понижении температуры. Если растворимость полимера ухудшается при понижении температуры, то ступенчатое охлаждение позволит выделить ряд фракций с различными молекулярными массами. Этот способ применим для систем с верхней критической температурой смешения (ВКТС).

5.3.3. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ДРОБНЫМ (ИЛИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ) РАСТВОРЕНИЕМ

Последовательная экстракция. Полимолекулярный образец полимера подвергается последовательной экстракции бинарной смесью жидкостей, растворяющая способность которой постепенно возрастает. В этом способе возможно неполное растворение соответствующей фракции в результате медленной диффузии полимерных молекул из объема образца и лишь поверхностного растворения. В связи с этим более удобно проводить экстракцию фракций из пленки, так как снижается доля молекул, находящихся в объеме. Нанесение полимера на поверхность стеклянных капилляров или шариков значительно увеличивает площадь поверхности контакта полимера с экстрагирующими смесями и позволяет улучшить фракционирование и сократить время разделения.

Экстракция из раствора или расплава. Принципиально не отличается от предыдущего способа, но обладает преимуществом по сравнению с ним в том, что облегчается диффузия молекул полимера.

При экстракции из раствора экстрагирующая жидкость не должна смешиваться с растворителем. Это подчас приводит к образованию устойчивых эмульсий, затрудняющих ведение процесса экстракции.

Дробное растворение из коацервата. Используется явление коацервации — разделение раствора полимера на две фазы: разбавленного раствора полимера с меньшей молекулярной массой и концентрированного раствора полимера с большей молекулярной массой. Такая система образуется в результате изменения свойств растворителя, например для водных растворов в присутствии электро-

литов. Отделяя разбавленный раствор полимера, можно выделить необходимое число фракций с постепенно возрастающей молекулярной массой.

Дробное растворение в колонках с программированным градиентом температуры. Использование этого метода позволяет осуществлять многократное растворение-осаждение полимера при пропускании раствора через колонку. Как результат этого — получение узких фракций полимера.

5.3.4. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

В основе группы методов, основанных на распределении полимера между двумя несмешивающимися жидкостями, лежит растворимость полимера в этих жидкостях от величины их молекулярной массы. Одна из жидкостей может быть взята в виде пленки, нанесенной на твердую поверхность.

5.3.5. АДСОРБЦИОННОЕ (ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ) ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

При адсорбционном (хроматографическом) фракционировании полимер наносится на инертный материал с высокой удельной поверхностью (насадка) и помещается в колонку. Через колонку с насадкой и адсорбированным полимером пропускается элюирующая смесь, состоящая из двух жидкостей — растворителя и нерастворителя. Из колонки вымывается первая фракция, обладающая минимальной адсорбционной способностью, обычно это фракция с наименьшей молекулярной массой. Последовательное отделение порций элюирующей смеси позволяет выделить до 20–30 фракций полимера.

Как разновидность адсорбционного хроматографического метода фракционирования применяется *метод гелепроникающей хроматографии*, когда насадка в виде геля имеет калиброванные поры. Колонка составляется из секций, содержащих гель с различными порами. Раствор

полимера пропускается через колонку и макромолекулы с меньшей молекулярной массой, способные проникать в поры, остаются на насадке, а неспособные (с большей массой) проходят между частицами и вымываются. Подбирая соответствующим образом адсорбенты, можно отделить даже в олигомерных фракциях димеры от тримеров и т. д. В этом заключается одно из основных преимуществ гель-проникающей хроматографии.

5.3.6.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Принципиальная основа методов аналитического фракционирования не отличается от перечисленных выше способов разделения полимеров на фракции. Наиболее часто в основе методов лежит либо дробное осаждение, либо дробное растворение. Среди наиболее употребительных экспериментальных методов можно выделить ультрацентрифугирование и турбидиметрическое титрование.

5.3.7.

УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Если полимер полидисперсен, то центробежная сила, зависящая от массы молекул, заставляет большие молекулы двигаться соответственно с большей скоростью. Поэтому при перемещении фронта, отделяющего раствор от растворителя, происходит размывание границы. Определяя величину концентрации раствора в зависимости от расстояния до центра вращения в различные моменты времени, получаем кривую, характеризующую интегральное распределение полимерного образца по молекулярной массе. Дифференцирование этой зависимости позволяет выявить дифференциальную форму распределения полимера по молекулярной массе.

В тех случаях, когда полимер имеет бимодальное распределение, на интегральной кривой появляется перелом, а на дифференциальной — два максимума. Появление таких зависимостей обычно свидетельствует о течении реакции образования полимера параллельно по двум механизмам с различной скоростью.

5.3.8. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Турбидиметрическое титрование более доступно для широкого применения при изучении ММР полимеров, так как не требует специального дорогостоящего оборудования (ультрацентрифуг), а может подчас проводиться на обычном фотокolorиметре. При титровании раствора полимера с различной молекулярной массой специально подобраным осадителем происходит выделение фракций, которое контролируется по мутности раствора. Зависимость мутности раствора от количества осадителя носит название турбидиметрической кривой. Интегральная кривая показывает, что осаждение начинается, как правило, после добавления некоторого количества осадителя $V_{кр}$. Полимеры с узким ММР имеют интегральные кривые с крутым подъемом мутности. Чем шире ММР, тем более пологие кривые турбидиметрического титрования. Дифференциальная форма турбидиметрической кривой характеризует дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения. Если провести предварительное изучение турбидиметрического титрования образца полимера известного фракционного состава, то последующие эксперименты по титрованию позволят не только выявить вид кривой распределения, но и рассчитать молекулярную массу полимера и построить кривую молекулярно-массового распределения.

5.3.9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

При изучении молекулярно-массового распределения полимеров самым прямым методом является фракционирование. Разделение полимера на сравнительно узкие фракции и изучение их позволяет построить функцию распределения полимера в целом. Успех этого метода определяется правильным выбором условий фракционирования, позволяющих провести разделение полимолекулярного образца на возможно более узкие, не перекрывающиеся фракции. Физический принцип любого эксперименталь-

ного метода фракционирования полимеров основан на зависимости их растворимости в так называемой критической области от величины молекулярной массы. Рассмотрим принцип выбора условий фракционирования на примере дробного осаждения.

Полимер растворяют в «хорошем» растворителе (способном растворять все фракции), затем ухудшают растворитель введением второй жидкости, не способной растворять полимер. По мере «порчи» растворителя выделяются фракции полимера. Таким образом, основная идея фракционирования заключается в изменении межмолекулярного взаимодействия компонентов раствора. Ухудшать качество растворителя можно и путем изменения температуры.

При рассмотрении термодинамических закономерностей процесса фракционирования следует учитывать два типа взаимодействия:

- взаимодействие «полимер — растворитель»;
- взаимодействие «полимер — полимер».

Разница в энергии взаимодействий «полимер — полимер» и «полимер — растворитель», зависящая от величины макромолекул, и позволяет проводить фракционирование.

В соответствии с теорией растворов полимеров Флори — Хаггинса можем записать для изменения химического потенциала растворителя в растворе полимера по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{z}\right) \varphi_2 + \kappa \varphi_2^2 \right], \quad (2.5.50)$$

где φ_2 , $\varphi_1 = (1 - \varphi_2)$ — объемные доли полимера и растворителя, $\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 z}$ и $\varphi_2 = \frac{n_2 z}{n_1 + n_2 z}$, где z — число звеньев в макромолекуле (для гибких полимеров z соответствует степени полимеризации, $z = P$); n_1 , n_2 — число молей растворителя и полимера; κ — параметр Флори — Хаггинса, характеризующий разность энергий взаимодействия «полимер — полимер» и «полимер — растворитель».

Нарастание параметра k вплоть до некоторого критического значения $k_{кр}$ приводит к ограниченной растворимости полимера. При этом значении параметра взаимодействия начинается формирование второй фазы и при $k > k_{кр}$ раствор разделяется на две сосуществующие фазы. Такая критическая точка (экстремум) должна характеризоваться условиями:

$$\frac{\partial \Delta\mu}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (2.5.51)$$

(как любая экстремальная точка).

Учитывая условия (2.5.51) после двойного дифференцирования уравнения (2.5.50) можем получить для параметра

$$k_{кр} = \frac{1}{2}(1 + 1/\sqrt{z}). \quad (2.5.52)$$

Уравнение (2.5.52) показывает зависимость критического параметра взаимодействия от степени полимеризации, т. е. условия, необходимые для выпадения полимера из раствора с ухудшением качества растворителя определяются молекулярной массой полимера.

При $z \rightarrow \infty$ $k \rightarrow 0,5$. Это условие для так называемого Θ -растворителя, который является критическим для полимера с бесконечно большой степенью полимеризации. По мере уменьшения молекулярной массы $k_{кр}$ снижается, поэтому прежде всего из раствора будут выделяться фракции с большей молекулярной массой, а при экстракции будут растворяться фракции с меньшей молекулярной массой. При фракционировании выделение гомогенных продуктов невозможно, но получают фракции с более узким ММР.

При добавлении осадителя (или изменении соответствующим образом температуры) по мере ухудшения качества растворителя раствор разделяется на две фазы. Все молекулы полимера с различной молекулярной массой равномерно распределяются между этими двумя слоями. Один из слоев представляет собой разбавленный раствор

полимера, другой — насыщенный. Распределение полимерных молекул между двумя растворами можно описать уравнением экспоненциального распределения Бренстеда — Шульце:

$$\varphi' / \varphi = e^{\sigma P}, \quad (2.5.53)$$

где φ , φ' — объемные доли полимера в разбавленном и концентрированном растворах; P — степень полимеризации распределенного полимера; σ — сложная функция постоянной Флори — Хаггинса k , температуры, концентрации и т. д.

При рассмотрении равновесных объемов сосуществующих фаз было получено уравнение, используемое для расчета эффективности фракционирования:

$$\varphi_P = \frac{V_\varphi}{(V_\varphi + V_{\varphi'})} = \frac{1}{\left(1 + R \frac{\varphi'}{\varphi}\right)}, \quad (2.5.54)$$

где φ_P — доля молекул полимера со степенью полимеризации P , остающихся в разбавленном растворе; V_φ , $V_{\varphi'}$ — соответственно объемы разбавленного и концентрированного растворов; φ , φ' — объемная доля полимера в разбавленном и концентрированном растворе; $R = V_{\varphi'} / V_\varphi$.

С учетом уравнения Бренстеда — Шульце (2.5.52) можем записать

$$\varphi_P = 1 / (1 + R e^{\sigma P}). \quad (2.5.55)$$

Это уравнение позволяет оценить эффективность фракционирования и выявить ее зависимость от степени полимеризации (молекулярной массы).

Кроме того, анализ уравнений (2.5.53), (2.5.54) позволяет сформулировать некоторые общие рекомендации по фракционированию.

1. Доля полимера в разбавленном растворе тем больше, чем меньше отношение объемов осадка и раствора. Для качественного разделения необходимо снижать R . Например, при $R = 2,5 \cdot 10^{-2}$ полимер нельзя разделить более чем на пять фракций; при $R = 2,5 \cdot 10^{-3}$ — на десять и т. д. В то же время величина $R \approx 10^{-3}$ показывает, что фракциони-

рование надо вести из раствора объемом 4–5 л при начальной концентрации 0,5–1%.

2. В осадок преимущественно будут накапливаться фракции с наибольшей молекулярной массой, так как чем больше R , тем меньше φ_p .

Однако это не означает, что другие фракции не будут переходить в осадок. Поэтому качественное разделение может быть достигнуто при повторном фракционировании первичных фракций.

1. Для лучшего фракционирования следует применять минимальную концентрацию растворов (как правило, не более 1%).

2. При выборе системы «растворитель — осадитель» необходимо подбирать такие компоненты, чтобы они смешивались во всех соотношениях и во всем диапазоне рабочих температур. Необходимо следить, чтобы малые добавки осадителя не изменяли сильно качества растворителя и не выделяли больших количеств полимера.

Практически невозможно дать универсальную методику дробного осаждения или растворения, поэтому для каждого полимера следует экспериментально подбирать состав компонентов смеси.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров. — М. : Химия, 1978. — 544 с.
2. Генфорд, Ч. Физическая химия полимеров. — М. : Химия, 1965. — 772 с.
3. Моравец, Г. Макромолекулы в растворе. — М. : Мир, 1967. — 400 с.



ГЛАВА 6

РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ)

6.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

При рассмотрении поверхностных явлений, протекающих на поверхности раздела водного раствора с воздухом, мы выделили особую группу веществ, способных снижать поверхностное натяжение воды, и назвали их поверхностно-активными или сокращенно ПАВ. Все поверхностно-активные вещества содержат в своей молекуле группы атомов, резко различающиеся по своим свойствам. Углеродородные группы обладают сродством к неполярным жидкостям, собирательно называемым «масла», и антагонистичны по отношению к воде. Поэтому такие группы называют гидрофобными. Вместе с тем молекулы ПАВ обязательно содержат группы, обеспечивающие их взаимодействие с молекулами воды и растворимость в ней. Такие группы называют гидрофильными. К ним относят гидроксильные, карбоксильные, сульфатные, сульфонатные, фосфатные, фосфонатные, оксиэтиленовые и многие разнообразные другие группы, содержащие атомы азота, серы, фосфора, кислорода. Гидрофобная часть молекул может состоять из линейной или разветвленной алифатической углеводородной цепи, или ароматического или нафталинового циклов, в которых один или два атома водорода замещены короткими углеводородными цепочками. В гидрофобной части молекул ПАВ атомы водорода частично или полностью могут быть замещены фтором или

хлором, что повышает гидрофобность молекул и придает им особые свойства, вследствие чего такие вещества способны снижать поверхностное натяжение не только воды, но и многих углеводородных жидкостей. Подробная классификация ПАВ была приведена в главе 1 первой части курса.

Молекулы ПАВ в водном растворе могут распадаться на ионы, и тогда такие вещества называют ионогенными. Если ПАВ содержит в молекуле полярные группы, диссоциирующие в водном растворе с образованием отрицательно заряженных длинноцепочечных органических ионов, определяющих его поверхностную активность, то такие вещества называют анионоактивными. Если же при диссоциации ПАВ образуются длинноцепочечные катионы, то их называют катионоактивными. В том случае, если ПАВ растворяется в воде без образования ионов, а растворимость его определяется наличием в молекуле нескольких полярных групп, имеющих сильное сродство к воде, то такие вещества называют неионогенными (нПАВ). Существует особая группа ПАВ с несколькими полярными группами, которые в водном растворе (в зависимости от условий, в основном от величины рН) могут быть ионизированы с образованием длинноцепочечных анионов или катионов, что придает им свойства анионных или катионных веществ, называемых амфотерными или амфолитными.

Для характеристики равновесия свойств, придаваемых молекулам ПАВ одновременным присутствием гидрофобных и гидрофильных групп, используют понятие гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). ГЛБ выражают некоторым безразмерным числом, позволяющим оценивать относительную роль отдельных частей дифильной молекулы ПАВ (гидрофильных групп и неполярной углеводородной или фторуглеродной цепи) в проявлении сродства молекулы в целом к внешней среде — воде или органическим жидкостям.

Растворы поверхностно-активных веществ, содержащих в углеводородном радикале не менее 8 атомов углерода, при концентрациях, больших некоторой критической величины, приобретают свойства коллоидных систем.

Концентрацию ПАВ, при которой в его растворе возникает большое количество мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Мицеллами ПАВ называют агрегат из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов, образующихся самопроизвольно в их растворах выше ККМ, зависящей от природы полярной группы (групп) и особенно от длины цепи молекулы. В водных растворах ассоциация части молекул (ионов) происходит в результате сцепления цепей, в неводных (неполярных) средах — за счет сцепления полярных групп.

Агрегация молекул и образование мицелл в растворах этих веществ происходит самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы. Образовавшиеся системы имеют высокую степень дисперсности и термодинамически равновесны и устойчивы.

Одной из основных характеристик ПАВ является способность снижать поверхностное натяжение (σ) воды — поверхностная активность (G):

$$G = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad (2.6.1)$$

где c — концентрация раствора.

Эти вещества всегда поверхностно-активны на границе раздела «воздух — вода» и «вода — углеводород (масло)». Однако они часто оказываются активными и на поверхности «твердое тело — раствор». Как правило, поверхностная активность в основном определяется длиной углеводородного радикала, т. е. гидрофобностью данного ПАВ.

Между поверхностными и объемными свойствами растворов ПАВ существует самая тесная связь. Например, как показал Ребиндер, поверхностную активность можно рассматривать как предельное понижение поверхностного натяжения, отнесенное к критической концентрации мицеллообразования:

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{крит}}}{c_{\text{крит}}}, \quad (2.6.2)$$

где $\sigma_{\text{крит}}$ — наименьшее значение поверхностного натяжения, наблюдаемое, как правило, после достижения критической концентрации мицеллообразования $c_{\text{крит}}$.

Предельное понижение поверхностного натяжения $(\sigma - \sigma_{\text{крит}})$ для различных ПАВ имеет примерно постоянную величину, так как $\sigma_k \approx (25 \div 30 \text{ мДж/м}^2)$, поэтому

$$\Delta\sigma = (\sigma - \sigma_{\text{крит}}) \approx (73 - 28) = 24 \text{ мДж/м}^2. \quad (2.6.3)$$

Такое понижение связано с образованием адсорбционного слоя ПАВ, ориентированного углеводородными радикалами в газовую фазу с образованием двумерной углеводородной пленки, для которой $\sigma_{\text{крит}} \approx (25-30) \text{ мДж/м}^2$.

Но значения ККМ для различных ПАВ могут иметь величины, отличающиеся на 2–3 порядка. Таким образом, очевидно, что поверхностная активность, рассчитанная по уравнению (2.6.2), целиком определяется объемными свойствами растворов ПАВ.

Оценка поверхностной активности по критической концентрации мицеллообразования имеет огромное экономическое значение, определяя минимальный расход ПАВ, необходимый для наиболее эффективного их действия в различных технологических процессах.

Как правило, найденная каким-либо методом критическая концентрация мицеллообразования — это некоторая средняя концентрация той концентрационной области, в которой происходит переход из молекулярного состояния растворенного вещества к мицеллярному. При этом образуется высокодисперсная система, состоящая из двух фаз.

Переход из одного состояния системы в другое происходит в достаточно узкой концентрационной области, причем многие свойства растворов претерпевают явно выраженные, подчас скачкообразные, изменения. Изменение концентрации единичных (неассоциированных) c_1 и ассоциированных c_m молекул в зависимости от общей концентрации раствора c_0 приведено на рисунке 2.53.

Концентрация единичных (неассоциированных) молекул в зависимости от общей концентрации раствора увеличивается линейно вплоть до первой граничной концентрации $c_{гр1}$, при которой начинается образование мелких предассоциатов, содержащих 3–5 молекул (ионов) ПАВ. Затем в достаточно узкой области концентраций происходит рост предассоциатов и при второй граничной концентрации $c_{гр2}$ формирование мицелл завершается.

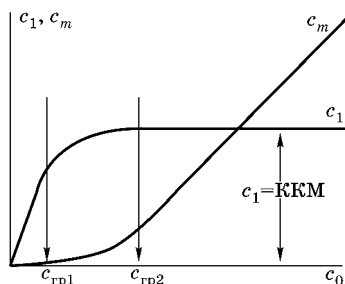


Рис. 2.53
Зависимость концентрации неассоциированных молекул (c_1) и мицелл (c_m) от общей концентрации ПАВ

Считается, что после завершения формирования мицелл концентрация единичных (неассоциированных) молекул остается примерно постоянной, а все введенное сверх ККМ вещество переходит в мицеллы. Концентрацию мицелл c_m можем рассчитать как

$$c_m = (c_0 - c_{\text{крит}})/m, \quad (2.6.4)$$

где m — среднее число агрегации мицелл, т. е. число молекул, ассоциированных в одной мицелле.

6.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Прежде чем перейти непосредственно к обсуждению мицеллообразования, необходимо хотя бы кратко рассмотреть влияние температуры на растворимость различных ПАВ.

Современные тенденции использования тканей из смесей волокон и необходимость создания энергосберегающей технологии облагораживания тканей и стирки изделий заставляют разрабатывать такие композиции моющих

средств, которые были бы эффективными при низких температурах моющей ванны. Это приводит к тому, что в качестве активных компонентов ТВВ и СМС могут быть использованы лишь те ПАВ, которые хорошо растворяются при сравнительно низких температурах.

В процессах облагораживания тканей из хлопка в технологических процессах на текстильных предприятиях обычно проводят нагревание пропитанных технологическими растворами тканей до температуры $\approx 100^\circ\text{C}$. Существует ряд неионогенных ПАВ, которые при этой температуре выделяются из раствора, так как этот класс ПАВ обладает способностью к снижению растворимости при нагревании в результате дегидратации оксиэтиленовых цепочек. Поэтому нас будет интересовать влияние температуры на растворимость ПАВ как в холодной, так и в горячей воде.

Многие ПАВ, как ионные, так и неионогенные, имеют кривые растворимости с верхней критической температурой смешения. Растворимость неионогенных ПАВ, кроме того, ограничена также кривой с нижней критической температурой смешения. Область температур, в которой ПАВ растворяются в концентрациях, достаточных для использования их в составе моющих композиций, зависит от длины углеводородного радикала, природы полярных групп анионоактивных веществ и степени оксиэтилирования неионогенных. Растворимость ионогенных веществ обычно характеризуют точкой Крафта ($T_{\text{крит}}$), т. е. такой температурой, выше которой ПАВ начинает растворяться практически неограниченно. Такая же характеристика может быть использована и для неионогенных ПАВ с невысокой степенью оксиэтилирования. Повышение температуры растворов, приводящее к дегидратации молекул неионогенных ПАВ, вызывает выделение растворенных молекул в виде отдельной макрофазы. Температуру, выше которой неионогенные ПАВ выделяются из растворов, можно характеризовать точкой (температурой) помутнения $T_{\text{п}}$. Обычно температуру помутнения с достаточной точностью можно определить визуально по резкому возрастанию мутности растворов при постепенном нагревании. Следует

помнить, что процесс разделения фаз в растворах ПАВ носит релаксационный характер и экспериментальные значения T_n зависят от скорости нагревания.

Еще в 1896 г. Крафт при изучении растворения мыл в воде установил необычную температурную зависимость их растворимости.

Последующие многочисленные исследования показали, что такая зависимость характерна для многих коллоидных поверхностно-активных веществ. В частности, Мэррей и Гартли показали, что растворимость длинноцепочечных коллоидных анионоактивных ПАВ, например цетилсульфоната натрия, также изменяется с повышением температуры необычным образом. Незначительная при низких температурах растворимость их с повышением температуры увеличивается незначительно и монотонно, а затем в довольно узком критическом интервале температур возрастает очень резко, скачкообразно. Аналогичные исследования были проведены на ряде других катион- и анионоактивных коллоидных ПАВ.

Интенсивное увеличение растворимости, сказывающееся в резком перегибе кривых, имеет место в том интервале температур и концентраций, где начинается образование мицелл, т. е. соответствует критической области мицеллообразования. Это указывает на относительно малую растворимость ионов в сравнении с «растворимостью» мицелл. Следует, однако, отметить, что, так как мицелла является частицей коллоидных размеров, подобное сопоставление «растворимости» с растворимостью отдельных ионов или молекул не имеет строгого характера. Однако если не вдаваться в существо процесса, резкое увеличение растворимости твердой фазы указывает на то, что переход последней в раствор происходит независимо от степени агрегирования.

Растворимость типичных ионогенных ПАВ, состоящих из углеводородного радикала и гидрофильной ионной группы, зависит от числа углеродных атомов в гидрофобной части молекулы. Некоторое влияние оказывает природа ионной группы, а также сопутствующий катион — противоион. Обычно эти вещества плохо растворимы

в холодной воде и выделяются из раствора при охлаждении до определенной температуры.

Для многих ионных ПАВ, имеющих практическое значение, такая температура находится в пределах 30–50°C. Снизить ее можно, либо смешивая анионоактивные вещества с неионогенными, либо вводя оксиэтиленовые группы в молекулы анионоактивных веществ.

Сульфатирование ПАВ позволяет получить *перспективный класс* веществ. Введение оксиэтиленовых групп приводит к улучшению растворимости при низких температурах, снижению точки Крафта, а наличие ионной гидрофильной группы придает этому классу ПАВ хорошую растворимость при повышенных температурах.

После определения координат точки Крафта, температурной зависимости растворимости и температурной зависимости ККМ строят диаграмму состояния системы «ПАВ — вода». Пример такой диаграммы приведен на рисунке 2.54.

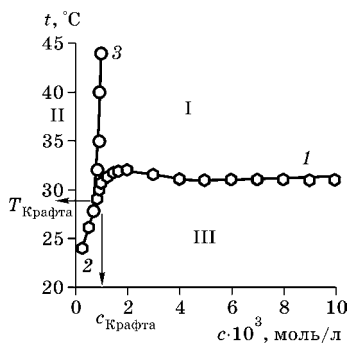


Рис. 2.54

Диаграмма состояния ионогенного ПАВ (на примере цетилпиридиний бромид):

стрелками показаны координаты точки Крафта. Области на диаграмме: I — мицеллы ↔ молекулы, II — молекулы, III — кристаллы. Линии равновесия: 1 — кристаллы ↔ мицеллы, 2 — кристаллы ↔ молекулы, 3 — молекулы ↔ мицеллы.

Неионогенные ПАВ растворяются в воде в результате гидратации эфирных атомов кислорода оксиэтиленовых групп. Их растворимость определяется балансом энергий взаимодействия:

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} - E_{22} > 0,$$

где E_{11} — энергия взаимодействия молекул воды; E_{12} — энергия взаимодействия молекул воды с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовой цепочки ПАВ; E_{22} — энергия взаимодействия молекул ПАВ в кристаллах.

При повышении температуры все три вида энергии уменьшаются, но интенсивность их изменения такова,

что при низких температурах будет преобладать энергия взаимодействия E_{22} , в результате чего неионогенное ПАВ будет растворяться ограниченно и в равновесии с кристаллами ПАВ будет разбавленный молекулярный раствор. Присутствие полиэтиленгликолей, образующихся как примесь при синтезе неионогенных веществ методом оксиэтилирования, в образцах ПАВ исключает образование кристаллов.

Таким образом, снижение растворимости неионогенных ПАВ при понижении температуры раствора ниже некоторой критической приводит к выделению растворенного вещества. При этом система разделяется на две несмешивающиеся фазы, одна из которых представляет водный раствор неионогенного ПАВ, а другая — кристаллогидрат этого вещества. Установлено, что кристаллы неионогенных ПАВ имеют типичную для кристаллов мыл игольчатую форму.

Если повышать температуру раствора, то кристаллогидраты начинают растворяться и система из гетерогенной переходит в гомогенную. Эта температура, подобно температурной границе точки Крафта будет характеризовать фазовое превращение — растворение кристаллов ПАВ.

Дальнейшее нагревание раствора приводит к тому, что система вновь разделяется на две несмешивающиеся фазы — раствор неионогенного ПАВ и выделившееся дегидрированное вещество. Начало этого фазового разделения характеризуется резким возрастанием мутности раствора. При последующем увеличении температуры мутность увеличивается и после достижения некоторого максимального значения происходит уменьшение мутности вследствие выделения капелек неионогенного ПАВ и образования макрофазы. Температура этого фазового разделения может определяться визуально.

Таким образом, растворимость неионогенных веществ в воде имеет две ярко выраженные температурные границы: нижнюю границу растворения, связанную с недостаточной кинетической энергией молекул ПАВ, и верхнюю границу растворения, связанную с уменьшением гидратации эфирного кислорода оксиэтиленовых групп.

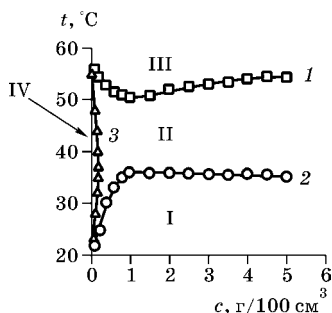


Рис. 2.55
Фазовая диаграмма водного раствора неионогенного ПАВ (на примере ДС-7):

1 — зависимость температуры помутнения растворов от концентрации, 2 — зависимость температуры растворения от концентрации, 3 — зависимость ККМ от температуры; I — кристаллы \leftrightarrow молекулы, II — мицеллы \leftrightarrow молекулы, III — эмульсия ПАВ \leftrightarrow молекулы, IV — молекулярный раствор.

Увеличение концентрации растворенного вещества смещает нижнюю температурную границу растворения в сторону более высоких значений температуры. При этом фазовый переход проявляется более четко в растворах с высокой концентрацией.

Температура помутнения имеет экстремальную зависимость от концентрации растворенного вещества. Такое влияние концентрации растворенного неионогенного ПАВ должно быть связано с изменением в мицеллярной структуре раствора при изменении концентрации.

На рисунке 2.55 показана типичная диаграмма состояния раствора неионогенного ПАВ (на примере ДС-7).

Очень часто в технологической практике и в быту используются технические неионогенные ПАВ, в образцах которых присутствуют примеси полиэтиленгликолей, препятствующие образованию кристаллов. Они растворяются при низких температурах, но выделяются при нагревании. Поэтому на диаграммах состояния у них присутствует только кривая равновесия с нижней критической температурой смешения.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЯ

Определение ККМ может осуществляться при изучении практически любого свойства растворов в зависимости от изменения их концентрации. Наиболее часто в исследовательской практике используются зависимости мут-

ности растворов, поверхностного натяжения, электрической проводимости, коэффициента преломления света и вязкости от общей концентрации растворов. Примеры получающихся зависимостей приведены на рисунке 2.56.

Критическую концентрацию мицеллообразования определяют по той точке, которая соответствует излому на кривых зависимостей свойств растворов от концентрации. Считается, что при концентрациях, меньших ККМ, в растворах ПАВ присутствуют лишь молекулы и зависимость любого свойства определяется именно концентрацией молекул. При образовании мицелл в растворах свойство будет претерпевать резкое изменение в связи со скачкообразным увеличением размера растворенных частиц. Так, например, молекулярные растворы ионогенных ПАВ проявляют электрические свойства, характерные для сильных электролитов, а мицеллярные — характерные для слабых электролитов. Это проявляется в том, что эквивалентная электрическая проводимость в растворах ионогенных ПАВ при концентрациях ниже ККМ в зависимости от корня квадратного из концентрации растворов оказывается линейной, что характерно для сильных электролитов, а после ККМ — зависимость ее оказывается типичной для слабых электролитов.

Аналогичное изменение наблюдается и на зависимостях практически любого свойства растворов ПАВ от их концентрации.

Водные растворы многих поверхностно-активных веществ обладают особыми свойствами, отличающими их как от истинных растворов низкомолекулярных веществ, так и от коллоидных систем. Одной из отличительных особенностей растворов ПАВ является возможность существования их как в виде молекулярно-истинных растворов, так и в виде мицеллярных — коллоидных.

Переход из молекулярного состояния в мицеллярное происходит, как правило, в достаточно узкой области концентраций, ограниченной так называемыми граничными концентрациями. Впервые наличие таких граничных концентраций обнаружил шведский ученый Экваль. Он установил, что при граничных концентрациях многие свойства

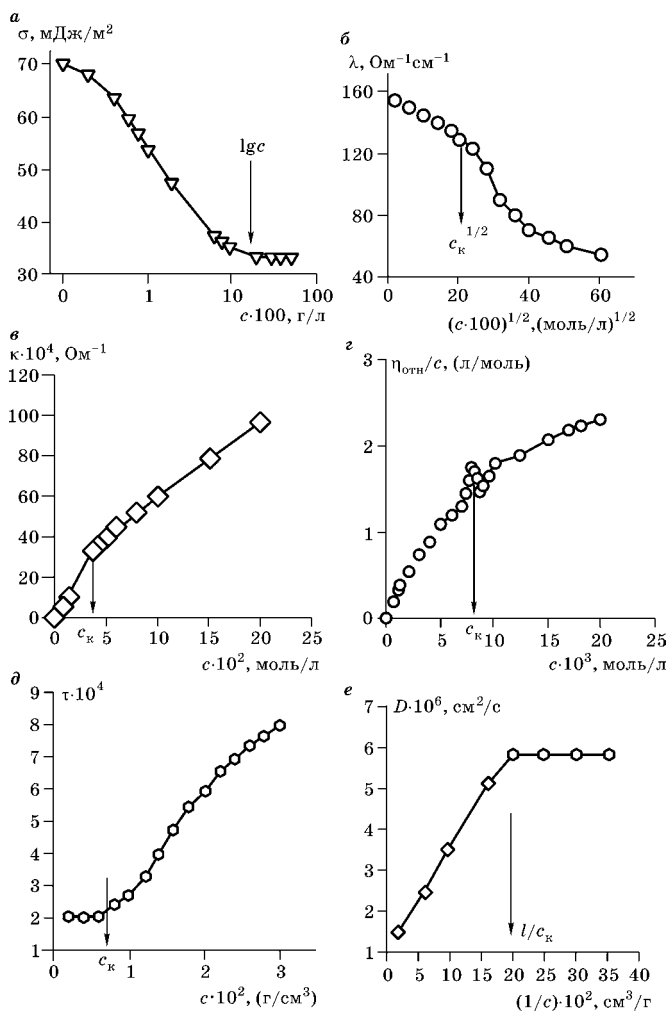


Рис. 2.56

Зависимость свойств растворов ПАВ от концентрации:

свойство: *a* — поверхностное натяжение (σ) растворов додецилсульфата натрия при 25°C; *б* — эквивалентная электрическая проводимость (λ) растворов децилтриметиламмоний бромида при 40°C; *в* — удельная электрическая проводимость (κ) растворов децилсульфата натрия при 40°C; *г* — вязкость ($\eta_{\text{отн}}/c$) растворов додецилсульфата натрия при 30°C; *д* — мутность (τ) растворов 6-оксиэтилированного октанола при 20°C; *е* — коэффициент диффузии растворов оксидиметилдодециламина при 30°C (D).

растворов резко меняются. Эти граничные концентрации лежат ниже и выше средней ККМ; только при концентрациях, меньших минимальной граничной концентрации, растворы ПАВ аналогичны истинным растворам низкомолекулярных веществ.

В принципе, исследование любого свойства растворов ПАВ от его концентрации позволяет определить среднюю концентрацию, при которой система совершает переход в коллоидное состояние. К настоящему моменту описано более сотни разнообразных методов определения критической концентрации мицеллообразования; некоторые из них, кроме ККМ, позволяют также получать богатую информацию о структуре растворов, величине и форме мицелл, их гидратации и т. д. Мы остановимся только на тех методах определения ККМ, которые используются наиболее часто.

Для определения ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ часто используются методы максимального давления в газовом пузырьке, сталагмометра, отрыва кольца или уравнивания пластины, измерения объема или формы висящей или лежащей капли, взвешивания капель и др.

Определение ККМ этими методами основано на прекращении изменения поверхностного натяжения раствора при предельном насыщении адсорбционного слоя на поверхности раздела «вода — воздух», «углеводород — вода», «раствор — твердая фаза».

Наряду с определением ККМ эти методы позволяют найти величину предельной адсорбции, поверхностную активность, минимальную площадь, приходящуюся на молекулу в адсорбционном слое. На основании экспериментальных значений поверхностной активности на границе «раствор — воздух» и предельных площадей, приходящихся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое, может быть определена также длина полиоксиэтиленовой цепи неионогенных ПАВ и величина углеводородного радикала. Определение ККМ при различных температурах часто используют для расчета термодинамических функций мицеллообразования.

Исследования показывают, что наиболее точные результаты получаются при измерении поверхностного натяжения растворов ПАВ методом уравнивания пластины. Достаточно хорошо воспроизводятся результаты, найденные сталогмометрическим методом. Менее точные, но достаточно корректные данные получаются при использовании метода отрыва кольца. Плохо воспроизводятся результаты чисто динамических методов.

При определении ККМ вискозиметрическим методом экспериментальные данные выражают обычно в виде зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов ПАВ. Вискозиметрический метод также позволяет определить наличие граничных концентраций мицеллообразования и гидратацию мицелл по характеристической вязкости. Этот метод особенно удобен для неионогенных ПАВ в связи с тем, что у них отсутствует электровязкостный эффект.

Определение ККМ по светорассеянию основано на том, что при образовании мицелл в растворах ПАВ резко возрастает рассеяние света частицами и увеличивается мутность системы. По резкому изменению мутности раствора и определяют ККМ. При измерении оптической плотности или светорассеяния растворов ПАВ часто наблюдают аномальное изменение мутности, особенно в том случае, если ПАВ содержит некоторое количество примесей. Данные светорассеяния используют для определения мицеллярной массы, чисел агрегации мицелл и их формы.

Определение ККМ по диффузии проводят, измеряя коэффициенты диффузии, которые связаны как с размером мицелл в растворах, так и с их формой и гидратацией. Обычно значение ККМ определяют по пересечению двух линейных участков зависимости коэффициента диффузии от разведения растворов. Определение коэффициента диффузии позволяет рассчитать гидратацию мицелл или их размер. Совмещая данные измерения коэффициента диффузии и коэффициента седиментации в ультрацентрифуге, можно определить мицеллярную массу. Если измерить гидратацию мицелл независимым методом, то по коэффициенту диффузии можно определить форму

мицелл. Наблюдение за диффузией проводится обычно при введении в растворы ПАВ дополнительного компонента — метки мицелл, поэтому метод может дать искаженные результаты при определении ККМ, если произойдет смещение мицеллярного равновесия. В последнее время коэффициент диффузии измеряют при использовании радиоактивных меток на молекулах ПАВ. Такой способ не смещает мицеллярного равновесия и дает наиболее точные результаты.

Определение ККМ рефрактометрическим методом основано на изменении коэффициента преломления растворов ПАВ при мицеллообразовании. Этот метод удобен тем, что не требует введения дополнительных компонентов или применения сильного внешнего поля, которые могут сместить равновесие «мицеллы — молекулы», и оценивает свойства системы практически в статических условиях. Он требует, однако, тщательного термостатирования и точного определения концентрации растворов, а также необходимости учета времени эксперимента в связи с изменением коэффициента преломления стекла за счет адсорбции ПАВ. Метод дает хорошие результаты для неионогенных ПАВ с невысокой степенью оксиэтилирования.

В основе определения ККМ ультразвуковым методом лежит изменение характера прохождения ультразвука через раствор при образовании мицелл. При изучении ионогенных ПАВ этот метод удобен даже для весьма разбавленных растворов. Растворы неионогенных веществ труднее поддаются характеристике этим методом, особенно если растворенное вещество имеет малую степень оксиэтилирования. С помощью ультразвукового метода можно определить гидратацию молекул ПАВ как в мицеллах, так и в разбавленных растворах.

Широко распространенный кондуктометрический метод ограничен только растворами ионогенных веществ. Кроме ККМ, он позволяет определить степень диссоциации молекул ПАВ в мицеллах, что необходимо знать для корректировки мицеллярных масс, найденных по светорассеянию, а также для введения поправки на электро-

вязкостный эффект при расчете гидратации и чисел ассоциации методами, связанными с явлениями переноса.

Иногда используются такие методы, как ядерный магнитный резонанс или электронный парамагнитный резонанс, которые дают возможность, кроме ККМ, измерять «время жизни» молекул в мицеллах, а также как ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия, которые позволяют выявить расположение молекул солюбилирата в мицеллах.

Полярографические исследования, так же как и измерения рН растворов, часто связаны с необходимостью введения третьего компонента в систему, что, естественно, искажает результаты определения ККМ. Методы солюбилизации красителя, солюбилизационного титрования и хроматографии на бумаге, к сожалению, оказываются недостаточно точными для измерения ККМ, но зато позволяют судить о структурных изменениях мицелл в относительно концентрированных растворах.

6.4. МЕХАНИЗМ МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПАВ

Процесс мицеллообразования обычно рассматривают с двух позиций: либо как процесс, подчиняющийся закону действующих масс, либо как фазовое разделение.

При рассмотрении мицеллообразования подобно процессу, описываемому законом действующих масс, т. е. аналогично химической реакции, в которой мономерные молекулы соединяются с образованием некоторого подобия полимера, этот процесс описывают уравнением



где m — число агрегации молекул ПАВ в мицелле.

Закон действующих масс предполагает равновесие между молекулами ПАВ в растворе и мицеллах. При этом предполагается, что все мицеллы идентичны, т. е. содержат

вполне определенное постоянное число молекул независимо от концентрации растворов и температуры.

Другая распространенная точка зрения на мицеллообразование как на фазовое разделение рассматривает образование мицелл подобно конденсации, а мицеллы рассматривают как новую фазу. Считается, что мицеллообразование происходит лишь при достижении концентрации насыщения молекулярного раствора; причем если проводить дальнейшее увеличение концентрации раствора ПАВ, то все добавленное сверх ККМ вещество переходит в мицеллы и увеличения числа свободных молекул не наблюдается.

Оба эти подхода имеют как достоинства, так и недостатки. Например, при рассмотрении мицеллообразования с позиций фазового превращения мицеллообразование более просто описывается теоретически и для термодинамических расчетов появляется возможность использовать простые уравнения.

В поддержку представлений о мицеллообразовании как о фазовом превращении говорят рассмотренные выше изменения эквивалентной электрической проводимости растворов ионогенных ПАВ при изменении их концентрации, представленные на рисунке 2.56б. Такая зависимость позволяет сделать вывод, что резкое падение эквивалентной электрической проводимости связано именно с образованием новой фазы, не являющейся переносчиком электричества в системе, в то время как до критической концентрации мицеллообразования эта зависимость подобна таковой для молекулярных систем — растворов сильных электролитов. Кроме того, изменение многих свойств растворов ПАВ — например, коэффициента сжимаемости, теплоемкости, вязкости и мутности — имеет зависимость от концентрации, характеризующуюся аномальными изменениями в области мицеллообразования, что также подтверждает фазовый механизм образования мицелл.

Поскольку сжимаемость является обратной величиной коэффициента механической устойчивости системы, следовательно, прохождение сжимаемости через максимум

свидетельствует о наличии состояния с пониженной устойчивостью. Такие аномальные изменения свидетельствуют о фазовом переходе второго рода. Поэтому было высказано предположение о механизме мицеллообразования как о фазовом переходе второго рода. Это позволяет сделать вывод, что молекулы ПАВ в мицеллах и в разбавленных растворах различаются незначительно и переход из молекулярного состояния в мицеллярное является флуктуационным.

В настоящее время можно считать механизм фазового перехода второго рода наиболее хорошей моделью мицеллообразования в растворах ПАВ. Процесс ассоциации в растворах ПАВ можно представить следующим образом: вблизи критической концентрации мицеллообразования (первая граничная концентрация) образуются флуктуации концентрации, роль которых могут играть мелкие мицеллы-предассоциаты, содержащие только несколько молекул ПАВ. Эти предассоциаты служат центрами конденсации при дальнейшем формировании мицелл. Наличие таких мицелл постулировал еще Мак-Бен при объяснении данных по электрической проводимости растворов ПАВ. Максимум флуктуаций должен наблюдаться при концентрации, соответствующей максимуму сжимаемости, вязкости или мутности. Это и будет средняя критическая концентрация мицеллообразования. Последующий рост мицелл приводит к более или менее упорядоченному расположению углеводородных цепей, завершению образования гидратной оболочки вокруг мицелл и стабилизации всей системы. Фазовый переход с образованием ультрамикрорегерогенной системы завершается при второй граничной концентрации.

Естественно, что любая молекула ПАВ «живет» в мицелле короткий промежуток времени. Между мицеллами происходит постоянный обмен молекулами. При этом переход молекул из одной мицеллы в другую может осуществляться только через неассоциированное состояние. Поэтому в системе сосуществуют неассоциированные молекулы и мицеллы различного размера.

6.5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

Обычно рассматривают два основных фактора, влияющих на мицеллообразование, — взаимодействие углеродородных радикалов между собой, способствующее ассоциации, и электростатическое отталкивание полярных ионизированных групп.

Следует помнить, что характер взаимодействия у ионных и неионогенных веществ с растворителем (водой) различный, что придает их растворам различные свойства. Наличие диссоциирующей в водном растворе ионной группы, непосредственно связанной с углеродородным радикалом, и относительно свободных противоионов, способных разрушать структуру воды, наряду со структурирующими воду метиленовыми группами в гидрофобной части одной молекулы приводит к антагонистическому воздействию отдельных частей одной молекулы на состояние растворителя в разбавленных растворах ионогенных ПАВ. Кроме того, при определенном пространственном расположении молекул этих веществ между заряженными группами может проявляться электростатическое взаимодействие. Однако необходимо учитывать и возможность образования ионных двойников из поверхностно-активных ионов и противоионов и, следовательно, нейтрализацию заряда ионизированных молекул ПАВ.

Неионогенные ПАВ свободны от структурного антагонизма, но, с другой стороны, они, как правило, отличаются от ионогенных веществ значительным размером молекул, поскольку для придания им растворимости на каждые две метиленовые группы следует вводить не менее одной оксиэтиленовой группы в гидрофильную часть. В результате, например, уже у 6-этокси-додеканола длина молекулы почти вдвое больше, чем у додецилсульфата натрия, причем около двух третей молекулы приходится на гидрофильную оксиэтиленовую цепочку.

Таким образом, при одинаковой молярной концентрации молекулам неионогенных ПАВ потребуется значи-

тельно больший объем для размещения в структуре растворителя и, следовательно, у них концентрация насыщения раствора должна быть меньше, чем у ионогенных веществ с той же длиной углеводородного радикала.

Водные растворы дифильных веществ, содержащих гидрофобные радикалы и гидрофильные оксиэтиленовые группы, можно представить как совокупность областей, в которых молекулы растворителя — воды — могут находиться в одном из следующих состояний:

1) невозмущенные молекулы, образующие структуру, типичную для воды при данной температуре;

2) молекулы воды, связанные с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовых групп, т. е. сольватная часть растворителя;

3) молекулы структурных образований вокруг гидрофобных углеводородных радикалов.

В соответствии с моделью водных растворов О. Я. Самойлова можно считать, что растворение неионогенных ПАВ идет по механизму внедрения-замещения, когда углеводородный радикал располагается в больших пустотах первичной структуры воды, частично занимая вакантные места, частично вытесняя «гидрофобные» полостные молекулы воды, а возникновение водородных связей между эфирными кислородными атомами оксиэтиленовых групп и молекулами воды приводит к образованию новых структурных образований, по своим свойствам лишь незначительно отличающихся от льдоподобной структуры.

Способность углеводов стабилизировать структуру воды впервые была предположена в работе Фрэнка и Эванса, в последующем доказана различными учеными, в частности в работах Шераги, и в настоящее время является общепризнанной. По результатам спектроскопических исследований было установлено, что введение дифильных веществ, имеющих достаточно развитый углеводородный радикал, приводит к более резкому проявлению полосы поглощения, характерной для льда. По спектроскопическим данным эффект добавок таких веществ аналогичен понижению температуры и исчезает при переходе системы из молекулярного раствора в ассоциированное — мицел-

лярное, т. е. когда исчезает контакт между углеводородными радикалами и водой.

Расчет гидратации неионогенных ПАВ в мицеллах (при выражении в количестве связанных молекул воды одной оксиэтиленовой группой) показывает, что, независимо от строения молекул (степени оксиэтилирования и размера углеводородного радикала), эта величина примерно постоянна. При 25°C она составляет около четырех молекул воды на каждую оксиэтиленовую группу. Такие результаты позволяют сделать заключение, что в мицеллах углеводородные цепи не стабилизируют структуру воды.

Гидратация молекул в разбавленных растворах зависит от строения углеводородного радикала. При увеличении числа метиленовых групп возрастает число стабилизированных молекул воды. Молекулы с относительно коротким углеводородным радикалом и низким значением степени оксиэтилирования оказывают слабое воздействие на структуру окружающего растворителя, стабилизируя и связывая незначительное количество молекул воды. Это говорит о способности таких молекул в определенной мере приспособливаться к окружающей структуре воды, что возможно при размещении метиленовых групп углеводородных радикалов в больших первичных пустотах квазикристаллической решетки воды. Увеличение длины углеводородного радикала, и особенно переход от линейного к разветленно-циклическому, приводит к резкому возрастанию числа стабилизированных молекул воды. Это свидетельствует о том, что в растворах этих веществ происходит образование новой льдоподобной структуры воды вокруг углеводородных радикалов, не способных к размещению в уже имеющихся пустотах.

Повышение температуры в большей степени сказывается на гидратации молекул растворенного вещества в разбавленных растворах, чем в мицеллах. Это связано с кооперативностью водородных связей в разбавленных молекулярных растворах, когда отсутствует контакт и взаимодействие между молекулами растворенного вещества. В мицеллах при непосредственном контакте ассоцииро-

ванных молекул ПАВ кооперативность водородных связей встречает стерические препятствия.

На основании результатов исследования гидратации и строения молекулярных растворов ПАВ можно предположить следующий механизм ассоциации молекул ПАВ. Дифильные молекулы, окруженные льдоподобной структурой растворителя вокруг углеводородных радикалов и гидратной оболочкой полярных групп, будут находиться преимущественно в некотором фиксированном положении, около которого смогут совершать лишь колебательное движение. Для выхода из этого положения потребуются разрушить экранирующую углеводородный радикал льдоподобную оболочку, т. е. затратить работу на разрыв определенного числа водородных связей. В некоторые моменты экранирующая оболочка может быть ослаблена в результате процесса обмена молекулами между различными структурными образованиями воды. Тогда наиболее «активные» молекулы растворенного вещества окажутся способными преодолеть этот энергетический барьер и произойдет их переход в новое равновесное положение.

Если в момент выхода из равновесного положения встретятся две «активные» молекулы, то возможна их ассоциация за счет проявления вандерваальсова притяжения углеводородных радикалов. Однако в разбавленных растворах время жизни таких ассоциатов должно быть невелико, так как их образование энергетически невыгодно в связи с тем, что единичные молекулы способны в некоторой степени приспосабливаться к окружающей структуре воды, располагаясь углеводородными радикалами в готовых пустотах, тогда как вокруг объединенных углеводородных цепей потребуется образование новой структурной формы воды. Поэтому образование ассоциатов должно происходить при достижении определенной критической концентрации, когда вакантные места в пустотах структуры растворителя будут отсутствовать, т. е. критическая концентрация — это предельная концентрация насыщения вакантных мест в структуре растворителя, предел насыщения молекулярных растворов. Кроме того, количество растворенных молекул должно быть таким,

чтобы среднее расстояние между ними соответствовало протяженности действия сил притяжения, и, наконец, достаточным, чтобы при объединении в ассоциаты углеводородные цепи растворенного вещества были изолированы от контакта с водой. Естественно, что переход из молекулярного состояния в ассоциативное будет осуществляться в определенной области концентраций растворов, в которой возможно неустойчивое состояние системы с незавершенной структурой ассоциатов — мицелл.

Факторы, способствующие предразрушению структуры воды и снижающие стабилизирующее действие углеводородных радикалов и гидратацию гидрофильных групп, должны снижать энергетический барьер ассоциации и способствовать объединению молекул растворенного вещества в мицеллы.

Наибольший вклад в развитие учения о строении растворов коллоидных ПАВ внесли Мак-Бен, Ребиндер, Хартли, Дебай и ряд других видных ученых.

В соответствии с представлениями, развитыми Мак-Беном, в растворах ионогенных ПАВ первоначально возникают небольшие сильно заряженные агрегаты молекул (предмицеллы), состоящие всего из нескольких (3–5) молекул. Такие мелкие агрегаты в настоящее время называют предассоциатами. Затем эти предассоциаты будут увеличиваться в результате включения новых молекул (ионов) ПАВ, что приводит к формированию сферических мицелл, существование которых впервые постулировали Ребиндер и почти одновременно с ним Хартли. Такие мицеллы могут содержать от нескольких десятков до сотен и даже тысяч молекул ПАВ. Мицеллы представляют собой динамические образования, непрерывно обменивающиеся молекулами (ионами) ПАВ с молекулярным раствором. Схема образования мицелл показана на рисунке 2.57.

Если мицеллы образованы из ионов ПАВ, то вокруг них формируется двойной ионный слой. Кроме того, в результате взаимодействия полярных групп молекул (ионов) ПАВ и молекул воды вокруг мицелл образуется гидратная оболочка. Ядро мицелл ПАВ состоит из углеводородных цепей. Эти гидрофобные цепи вытесняются из воды

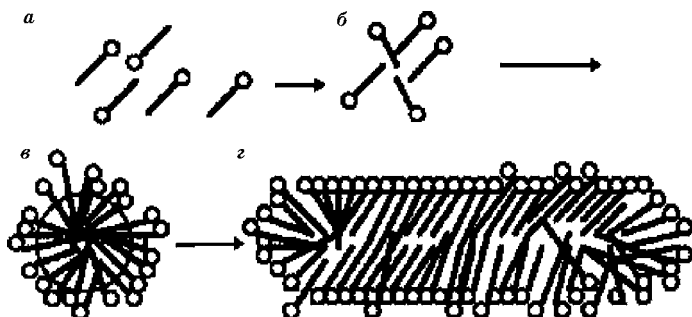


Рис. 2.57

Схема образования и трансформации мицелл в водных растворах ПАВ:

а — молекулярный раствор; *б* — преассоциат молекул ПАВ; *в* — сферическая мицелла Ребиндера — Хартли; *г* — асимметричная мицелла Дебая — Мак-Бена.

в ядро мицеллы аналогично тому, как они вытесняются из объема раствора на поверхность при образовании адсорбционного слоя. При этом оказываются справедливыми те же общие закономерности, которые приводят к линейной зависимости логарифма критической концентрации мицеллообразования от числа атомов углерода в гидрофобной углеводородной цепочке молекул ПАВ. Логарифм ККМ в водных растворах линейно снижается при увеличении числа метиленовых групп в углеводородных цепочках.

Эта зависимость может быть описана уравнением

$$c_{\text{крит}} = A \exp\{-(\Delta W/RT)n_C\}, \quad (2.6.6)$$

где A — некоторая постоянная для гомологического ряда ПАВ величина, характеризующая взаимодействие полярных групп с водой и между собой в мицеллах; ΔW — работа переноса одной метиленовой группы из водной среды в ядро мицеллы (величина, слабо зависящая от природы ионогенных групп); n_C — число атомов углерода в линейных углеводородных радикалах молекул ПАВ.

При дальнейшем увеличении концентрации растворов ПАВ сферические мицеллы становятся асимметричными, по форме напоминающими сфероцилиндр, схема разреза

которого показана на рисунке 2.57г. Образование таких мицелл впервые постулировал Дебай. Доказал их существование Мак-Бен при изучении асимметрии рассеяния света в растворах ПАВ после некоторой критической концентрации, которая была названа второй критической концентрацией мицеллообразования. Вторая критическая концентрация мицеллообразования больше первой ККМ, как правило, на один-два порядка в зависимости от природы молекул ПАВ. Мак-Бен предложил называть такие асимметричные мицеллы «сосидж»-мицеллами.

Асимметричные мицеллы могут также расти в результате поглощения новых порций ПАВ, и при достаточно высоких концентрациях происходит переход к пластинчатым мицеллам. Образование таких мицелл, по своим свойствам аналогичных жидким кристаллам, при высоких концентрациях растворов ПАВ было предсказано Дебаем и доказано Штауффом при исследованиях дифракции рентгеновских лучей. Схема такой мицеллы показана на рисунке 2.58.

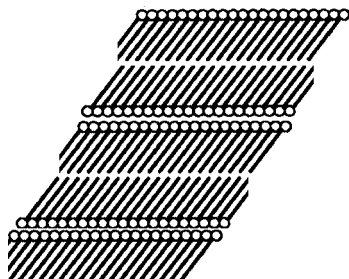


Рис. 2.58

Схема пластинчатой мицеллы Штауффа (фрагмент разреза)

Если в качестве растворителя взята не вода, а какой-либо углеводород, то образование мицелл ПАВ также возможно, однако они будут иметь обратную ориентацию молекул — полярная часть ориентирована внутрь мицеллы, а углеводородные цепи — в сторону растворителя. Ядро таких мицелл должно быть гидратированным, т. е. содержать некоторое количество молекул воды, образующих как бы центр мицеллизации.

В последнее время теория мицеллообразования в водных растворах ПАВ, основанная на термодинамическом подходе к проблеме, была развита в работах А. И. Русанова. Вместе с тем следует отметить, что общей теории мицеллообразования и мицеллярных равновесий в растворах ПАВ в настоящее время не существует.

Одна из первых попыток теоретического обоснования мицеллообразования была сделана Дебаем. Основной предпосылкой теории Дебая являлось рассмотрение электростатических сил отталкивания ионизированных полярных групп в поверхностном слое мицелл. Однако этого оказалось недостаточно и теория Дебая не выдержала проверки временем. С получением класса неионогенных ПАВ (в 1940–1950-е гг.) оказалось, что эти вещества склонны к мицеллизации еще в большей степени, чем типичные анионоактивные или катион-активные коллоидные ионогенные ПАВ (коллоидные электролиты). К растворам неионогенных ПАВ теория Дебая оказалась неприменимой. Теории мицеллообразования, которые существуют в настоящее время, позволяют объяснить причину и механизм возникновения мицелл, но не дают возможности теоретически предсказать критические концентрации мицеллообразования в растворах ПАВ различного строения. Поэтому был предложен ряд способов расчета ККМ по групповым числам, аналогично расчету гидрофильно-липофильного баланса молекул ПАВ, о чем будет рассказано ниже.

6.6. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПАВ

При рассмотрении основных термодинамических закономерностей мицеллообразования мы ограничимся только переходом молекулярных растворов в те коллоидные, в которых образуются сферические мицеллы.

Непосредственные измерения изменений энтальпии при мицеллообразовании с помощью калориметра весьма затруднены в связи с длительностью процессов растворения ПАВ и низкими значениями изменений энтальпии. Поэтому для расчета стандартных изменений термодинамических функций при равновесном мицеллообразовании используют значения ККМ, найденные при различных температурах.

При рассмотрении мицеллообразования в растворах ПАВ используют два основных подхода. В приложении закона действующих масс процесс мицеллообразования рассматривают в соответствии с уравнением (2.6.5). Термодинамические рассуждения приводят к выражению для изменения энергии Гиббса при мицеллообразовании в расчете на 1 моль ПАВ:

$$\Delta G_m^0 = RT\{[1 - (1/m)]\ln x^{(1)} - f(m)\}, \quad (2.6.7)$$

где $x^{(1)}$ — концентрация (молярная доля) единичных молекул в равновесном мицеллярном растворе, равная критической концентрации мицеллообразования; m — среднее значение числа агрегации мицелл (числа молекул ПАВ в мицеллах); $f(m)$ — функция числа агрегации, связанная со свободной энергией мицеллообразования.

Такой подход предполагает существование только одного типа мицелл-ассоциатов, так как закон действующих масс может быть применен к химическому равновесию, в котором реагенты и продукты реакции определяются стехиометрически без какой-либо двусмысленности. Эта модель не способна объяснить изменение чисел агрегации молекул в мицеллах с изменением температуры и концентрации растворов ПАВ.

Формальное рассмотрение процесса мицеллообразования как фазового перехода имеет то преимущество, что этот подход позволяет рассматривать мицеллярные растворы с любым числом компонентов при различных числах агрегации. Принимая состояние молекул в мицеллах за стандартное и предполагая неизменность концентрации единичных молекул выше ККМ в растворах с различной общей концентрацией ПАВ, получаем

$$\Delta G_m^0 = -RT \ln K_f = RT \ln C_{\text{крит}}, \quad (2.6.8)$$

где ΔG_m^0 — стандартное изменение энергии Гиббса при мицеллообразовании; K_f — постоянная фазового равновесия; $C_{\text{крит}}$ — ККМ, выраженная в молярных долях; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

При рассмотрении мицеллообразования как фазового перехода изменение энергии Гиббса недвусмысленно определяется критической концентрацией мицеллообразования, которая рассматривается как концентрация насыщения водных растворов, равновесных с соответствующей завершённой ассоциированной фазой — мицеллами. Некоторая неопределённость такого подхода состоит в недостаточности обоснованности применения понятия «фаза» к мицеллам.

Для расчёта изменений энтальпии при мицеллообразовании используют уравнение

$$d \ln C_{\text{крит}} / dT = -\Delta H_m^0 / RT^2, \quad (2.6.9)$$

где ΔH_m^0 — стандартное изменение энтальпии при мицеллообразовании.

Для практического определения ΔH_m^0 чаще всего используют интегральную форму уравнения, которую получают после интегрирования уравнения (2.6.9) в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от $C_{\text{крит}1}$ до $C_{\text{крит}2}$, т. е.

$$\ln(C_{\text{крит}1} / C_{\text{крит}2}) = (\Delta H_m^0 R)(1/T_2 - 1/T_1) \quad (2.6.10)$$

или после построения графика в координатах $\ln C_{\text{крит}} - f(1/T)$ находят ΔH_m^0 по углу наклона полученной зависимости.

Так как в соответствии с уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0, \quad (2.6.11)$$

то из уравнения (2.6.10) получается

$$\ln C_{\text{крит}} = (\Delta H_m^0 / RT) - \Delta S_m^0 / R. \quad (2.6.12)$$

После определения ΔH_m^0 по уравнению (2.6.10) и ΔG_m^0 по уравнению (2.6.8) можно рассчитать стандартное изменение энтропии мицеллообразования ΔS_m^0 по уравнению (2.6.11) или определить ΔH_m^0 по углу наклона зависимости $\ln C_{\text{крит}}$ от величины, обратной температуре, а ΔS_m^0 — по отрезку, отсекаемому на оси ординат такого графика при $(1/T) \rightarrow 0$.

Кинетика мицеллообразования практически не изучена в связи с тем, что процесс перехода молекул ПАВ в мицеллы протекает очень быстро. Мицеллы представляют собой достаточно устойчивые образования, однако установлено, что время пребывания каждой отдельно взятой молекулы в мицелле составляет 10^{-8} – 10^{-10} с. Это свидетельствует о постоянном обмене мицелл молекулами ПАВ, которые переходят из одной мицеллы в другую через молекулярную форму раствора.

6.7.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПАВ НА ККМ

При объяснении результатов изучения влияния строения молекул ПАВ и состава растворов на критическую концентрацию мицеллообразования ККМ часто связывают со свойствами мицелл, например, в растворах ионогенных ПАВ с плотностью заряда на их поверхности. Такой подход нельзя считать корректным уже хотя бы потому, что до ККМ мицеллы практически отсутствуют и, таким образом, плотность заряда может оказать влияние лишь на числа ассоциации, но не на ККМ.

Критическая концентрация мицеллообразования должна определяться структурным состоянием растворителя (воды) в молекулярных растворах, с одной стороны, и линейными размерами молекул ПАВ с другой. Процесс мицеллообразования связан с преодолением («расплавлением») льдоподобной экранирующей углеводородный радикал оболочки, и поэтому любой эффект, сопровождающийся предразрушением структуры воды, должен способствовать мицеллообразованию.

6.7.1.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА НА ККМ

Приведенное выше уравнение (2.6.6) устанавливает зависимость ККМ от длины углеводородного радикала линейных (алифатических) молекул ПАВ. Любой другой фрагмент молекул ПАВ также оказывает влияние на вели-

чину ККМ. Влияние структуры молекул ПАВ на ККМ с термодинамических позиций фазового равновесия в растворах рассмотрел А. И. Русанов. В качестве основных критериев влияния углеводородного радикала и полярных групп он рассматривал работу переноса соответствующих фрагментов молекул ПАВ из водной фазы в мицеллы и электрическую работу взаимодействия ионизированных полярных групп, зависящую от степени связывания противоионов в поверхности мицелл. Такая идея использовалась и ранее для объяснения влияния структуры молекул ПАВ на ККМ и размер мицелл, но она имеет тот недостаток, что не позволяет дать объяснение различию в мицеллообразовании при замене противоионов ионогенных ПАВ, например ионов натрия на ионы калия или лития.

Взаимосвязь между ККМ и числом метиленовых групп в углеводородных радикалах была одной из первых эмпирических закономерностей, установленных при изучении растворов ПАВ. Экспериментальные исследования показали, что критическая концентрация мицеллообразования экспоненциально снижается при возрастании длины углеводородного радикала и неизменности природы полярных ионизирующихся групп или величины оксиэтиленовых цепочек. В общем виде такую зависимость можно записать как

$$\ln C_{\text{крит}} = A - Bn_C, \quad (2.6.13)$$

где A и B — постоянные, характерные для гомологического ряда, зависящие от количества оксиэтиленовых групп в молекулах ПАВ или от вида ионизирующихся полярных групп, а также от температуры; n_C — число метиленовых групп в углеводородном радикале данного гомолога.

Обычно предполагается, что постоянная B определяется работой перехода одной метиленовой группы из водного окружения в углеводородный объем мицеллы и остается примерно постоянной для различных гомологических рядов. Постоянная A индивидуальна для каждого гомологического ряда. Однако оказалось, что и постоянная B также изменяется при переходе от одного гомологического ряда к другому. Пример зависимостей ККМ от числа

Рис. 2.59
Влияние длины углеводородного радикала на ККМ различных гомологических рядов ПАВ при 25°C:

- 1 — R_xOSO_3Na ;
 2 — $R_x(OC_2H_4)_2OSO_3Na$;
 3 — $R_x(OC_2H_4)_6OH$;
 4 — $R_xM(C_2H_4O)_2CH_3$,
 M = $-O(O)C-CH=CH-C(O)-O-$.

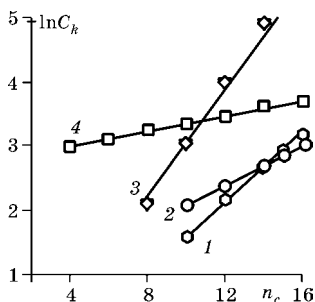


Таблица 2.3

**Параметры уравнения зависимости ККМ
от длины углеводородного радикала ПАВ при 25°C**

Гомологический ряд ПАВ	A	B
$C_nH_{2n+1}OSO_3Na$	1,05	0,263
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_2OSO_3Na$	-0,48	0,156
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_6OH$	1,60	0,470
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)MCH_3$	-2,78	0,057
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)M(CH_2)_3CH_3$	-2,93	0,051
$C_nH_{2n+1}M(OC_2H_4)(CH_2)_{11}CH_3$	-3,67	0,079
Обозначение M-остаток малеинового ангидрида M = $-O(O)C-CH=CH-C(O)-O-$		

метиленовых групп в различных гомологических рядах приведен на рисунке 2.59. Из приведенных на этом рисунке данных видно, что наклон зависимостей зависит от природы полярной группы ПАВ.

Найденные для некоторых гомологических рядов ПАВ значения постоянных уравнения зависимости ККМ от длины углеводородного радикала приведены в таблице 2.3.

6.7.2.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ

По аналогии с зависимостью ККМ от длины углеводородного радикала получено уравнение, связывающее критическую концентрацию мицеллообразования со степенью оксиэтилирования неионогенных ПАВ:

$$\ln c_{\text{крит}} = A + Bn_e, \quad (2.6.14)$$

где A и B — эмпирические постоянные, зависящие от длины углеводородного радикала и температуры; n_e — степень оксиэтилирования ПАВ.

Для оксиэтилированных нонилфенолов при 25°C эта зависимость выражается уравнением $\ln c_{\text{крит}} = 3,87 + 0,056n_e$. Здесь $c_{\text{крит}}$ выражена в микромолях на 1 л раствора.

Для этоксидиоктилфенола (ОП) влияние степени оксиэтилирования на ККМ эта зависимость описывается уравнением

$$\ln c_{\text{крит}} = -3,1 + 0,041n_e.$$

Здесь $c_{\text{крит}}$ выражена в молях на 1 л раствора.

Интересно отметить, что некоторые исследователи наблюдали нулевые и даже отрицательные значения постоянной B . Такая зависимость наблюдалась для оксиэтилированных спиртов, содержащих в углеводородном радикале большое количество метиленовых групп.

Уравнение (2.6.14) справедливо как для индивидуальных веществ, так и для смесей полимергомологов лишь до определенного значения степени оксиэтилирования, после чего эта зависимость не соблюдается. П. Бехер предложил несколько иную форму для выражения зависимости ККМ от количества присоединенных к молекуле ПАВ остатков окиси этилена. Это уравнение имеет вид

$$\ln c = A + BW, \quad (2.6.15)$$

где W — массовая доля окиси этилена в молекулах ПАВ, т. е.

$$W = (44n_e/M) = [44n_e/(M_R + 44n_e)],$$

где n_e — степень оксиэтилирования; M_R — молекулярная масса гидрофобной составляющей молекулы; M — молекулярная масса ПАВ; 44 — молекулярная масса одной группы окиси этилена.

Следует отметить, однако, что это уравнение выражает зависимость не столько от степени оксиэтилирования, сколько от гидрофильно-липофильного баланса ПАВ.

Выражая весовую долю окиси этилена через количество метиленовых групп в углеводородном радикале (n_C) и количество оксиэтиленовых групп в гидрофильной части молекул (n_e):

$$W = [44n_e / (12n_C + 44n_e)],$$

получаем

$$c_{\text{крит}} = A' \exp\left(B' \frac{bn_e}{an_C + bn_e}\right)$$

или

$$c_{\text{крит}} = A' \exp\left(-B'K \frac{n_C}{n_e} + 1\right),$$

откуда

$$\ln c_{\text{крит}} = A - Bn_C/n_e. \quad (2.6.16)$$

Таким образом, получаем обобщенное выражение, совмещающее зависимости типа (2.6.13) и (2.6.14) и отражающее влияние величины как гидрофильной, так и гидрофобной частей молекул ПАВ. Кроме того, в этом уравнении учитывается известное противоречие в действии оксиэтиленовой цепочки на мицеллообразование — с одной стороны, увеличивающей гидрофильность ПАВ и, следовательно, повышающей ККМ, с другой — приводящей к росту длины молекулы, что должно вызывать снижение ККМ.

Если продифференцировать уравнение (2.6.14), то можно определить изменение в значении ККМ, приходящееся на одну группу окиси этилена:

$$B = (1/c_{\text{крит}})(dc_{\text{крит}}/dn_e). \quad (2.6.17)$$

Расчеты показывают, что при изменении степени оксиэтилирования на единицу величина ККМ изменяется незначительно. Обычно это изменение составляет от одного до трех процентов значения ККМ. Естественно, что выражение (2.6.17) справедливо для ограниченного числа членов гомологического ряда, так же как и уравнение

(2.6.14). Для более широкого ряда можно воспользоваться зависимостью

$$B \frac{n_C}{n_e} = \frac{1}{c_{\text{крит}}} \frac{dc_{\text{крит}}}{dn_e}, \quad (2.6.18)$$

которая получается после дифференцирования выражения (2.6.16). Видно, что вклад одной группы окиси этилена в изменение ККМ обратно пропорционален квадрату степени оксиэтилирования и поэтому быстро убывает с ростом последней, увеличение количества метиленовых групп в углеводородном радикале повышает инкремент группы окиси этилена. Приведенные на рисунке 2.60 данные могут служить иллюстрацией этого уравнения. Для инкремента одной метиленовой группы получаем из (2.6.16) выражение

$$-\frac{B}{n_e} = \frac{dc_{\text{крит}}}{dn_C} \frac{1}{c_{\text{крит}}}, \quad (2.6.19)$$

показывающее, что влияние длины углеводородного радикала снижается с ростом оксиэтиленовой цепочки.

Для сложных ПАВ, содержащих наряду с оксиэтиленовой цепочкой заряженную ионную группу, также оказывается справедливым уравнение (2.6.16), связывающее ККМ со строением молекул. Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 2.59, показывают, что введение оксиэтиленовых групп, действительно, ослабляет влияние числа метиленовых групп в гидрофобной части молекул ПАВ на ККМ, как это предсказывается уравнением (2.6.19). В результате получается гомологический ряд с совершенно новыми параметрами уравнения (2.6.16).

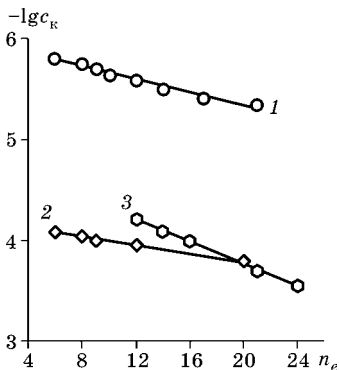


Рис. 2.60

Влияние степени оксиэтилирования на ККМ неионогенных ПАВ:

- 1 — $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_xOH$;
 2 — $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$;
 3 — $(C_8H_{17})_2C_6H_3(OC_2H_4)_xOH$.

6.8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ МАСС

6.8.1. РАЗМЕР МИЦЕЛЛ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЧИСЛА АГРЕГАЦИИ

Многие технологические процессы невозможны без применения мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ. Так, например, повышение растворимости дисперсных красителей (солюбилизация) или эмульсионная полимеризация происходят только в том случае, если в системе присутствуют мицеллы поверхностно-активного вещества (эмульгатора). Именно в мицеллах зарождается и растет цепь полимера. Процесс отмывки различных поверхностей от загрязнений, кроме эмульгирования, также может включать стадию поглощения водонерастворимых веществ мицеллами.

Во всех подобных случаях огромное значение имеет солюбилизационная емкость мицелл, которая, как правило, определяется их размером. Таким образом, определение размеров мицелл представляет не только теоретический, но и прикладной интерес. О размере мицелл можно судить по величине мицеллярных масс или по числу молекул ПАВ, входящих в мицеллу, т. е. по числу агрегации, которое определяется по отношению мицеллярной массы к молекулярной массе ПАВ. Так как определение чисел агрегации имеет для характеристики растворов ПАВ принципиальное значение, а любой метод определения мицеллярной молекулярной массы связан с некоторыми предпосылками, упрощениями и допущениями, рассмотрим подробно методы и возможный источник погрешностей в определении чисел агрегации.

Мицеллярные массы могут быть измерены любым из методов, которые обычно используются при исследовании растворов высокомолекулярных веществ. Однако для растворов ПАВ могут привлекаться и специфические методы, совершенно не пригодные для растворов полимеров.

6.8.2. МЕТОД СВЕТОРАССЕЯНИЯ

В растворах ПАВ светорассеивающие частицы — мицеллы — образуются выше определенной критической концентрации мицеллообразования.

В этой области концентрация молекулярно-растворенного ПАВ считается примерно постоянной. Учитывая вклад свободных молекул ПАВ в светорассеяние, необходимо вводить поправку в расчетные уравнения.

В соответствии с теорией рассеяния света, развитой применительно к растворам полимеров Дебаем, для разбавленных растворов, содержащих сферические частицы с размером, меньшим $1/20$ длины волны падающего света, справедливо соотношение

$$\frac{Kc}{R_{\Theta}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2bc, \quad (2.6.20)$$

где $K = \frac{2\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$; R_{Θ} — интенсивность светорассеяния под углом Θ ; n_0 , n — показатели преломления растворителя и раствора; c — концентрация раствора, г/см^3 ; N_A — число Авогадро; λ — длина волны падающего света; \bar{M}_w — среднемассовая мицеллярная молекулярная масса; b — второй вириальный коэффициент.

Для малых сферических частиц интенсивность рассеянного света не зависит от угла измерения. Однако измерения проводятся обычно при одном заданном значении угла. Наиболее часто определяют рассеяние света под углом 90° — R_{90} .

Показатели преломления раствора и растворителя, входящие в значение постоянной K , должны определяться при той же длине волны, при которой производят измерение интенсивности светорассеяния. Особо тщательно должен определяться инкремент коэффициента преломления dn/dc , для чего необходимо использовать дифференциальный рефрактометр или интерферометр.

Возможен также другой экспериментальный метод определения мицеллярной массы, состоящий в измерении

уменьшения интенсивности падающего луча света в результате рассеяния, т. е. потери интенсивности света при прохождении светового луча через единицу объема раствора, что справедливо только для неокрашенных систем, не поглощающих световую энергию. Аналогично абсорбционной спектроскопии:

$$I = I_0 e^{-\tau x}, \quad (2.6.21)$$

где τ — мутность раствора; x — объем раствора, через который прошел свет; I_0 , I — интенсивность падающего и проходящего света соответственно.

Из уравнения (2.6.21) находим $\tau = \ln(I/I_0)$, если объем раствора, через который прошел свет, равен 1 см^3 .

Мутность раствора находится в определенном соотношении с угловым рассеянием света:

$$\tau = (16\pi/3)R_\Theta. \quad (2.6.22)$$

Учитывая соотношение (2.5.22), получаем уравнение

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w} + 2bc, \quad (2.6.23)$$

где $H = 16\pi K/3$.

Обычно величина τ чрезвычайно мала, так что непосредственно замерить ее невозможно, однако экспериментальные результаты часто выражают именно в виде зависимости (Hc/τ) от концентрации, даже если измеряемой величиной являлось угловое рассеяние света.

В растворах ПАВ светорассеивающие частицы — мицеллы — образуются выше определенной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В этой области концентрация молекулярно-растворенного ПАВ считается практически постоянной. Учитывая вклад свободных молекул ПАВ в светорассеяние, необходимо вводить поправку в расчетные уравнения, поэтому

$$\frac{K(c - c_{\text{крит}})}{R_\Theta - R_{\Theta\text{крит}}} = \frac{H(c - c_{\text{крит}})}{\tau - \tau_{\text{крит}}} = \frac{1}{M_w} + 2b(c - c_{\text{крит}}), \quad (2.6.24)$$

где $c_{\text{крит}}$ — ККМ; $\tau_{\text{крит}}$ — мутность раствора при ККМ; $R_{\Theta\text{крит}}$ — рассеяние света при ККМ.

Определив точку пересечения с ординатой и наклон кривой зависимости $\frac{K(c - c_{\text{крит}})}{R_{\Theta} - R_{\Theta\text{крит}}}$ или $\frac{H(c - c_k)}{\tau - \tau_k}$ от $(c - c_k)$, можно рассчитать мицеллярную массу и второй вириальный коэффициент. Значение $c_{\text{крит}}$ определяется по зависимости R_{Θ} от концентрации или используется величина ККМ, полученная любым другим независимым методом. Следует отметить, что такой прием использования уравнения (2.6.24) возможен только при допущении, что мицеллярная масса при изменении концентрации остается постоянной. Если мицеллярная масса даже слабо изменяется с концентрацией раствора, то наклон кривой, т. е. кажущееся значение b , изменяется значительно.

При достаточно высоких температурах, особенно вблизи температуры помутнения растворов неионогенных ПАВ, образуются большие асимметричные мицеллы, поэтому в расчетное уравнение (2.6.24) необходимо ввести поправку, учитывающую дифракцию света от мицелл — P_{Θ} . Если мицеллы малы по сравнению с длиной волны света и сферичны, то $P_{\Theta} = 1$.

Для больших асимметричных мицелл уравнение (2.6.24) принимает вид

$$\frac{K(c - c_{\text{крит}})}{R_{\Theta} - R_{\Theta\text{крит}}} = \frac{H(c - c_{\text{крит}})}{\tau - \tau_{\text{крит}}} = \frac{1}{M_w P_{\Theta}} + 2b(c - c_{\text{крит}}). \quad (2.6.25)$$

Величину P_{Θ} можно определить методом диссимметрии (метод Дебая), измеряя интенсивность рассеянного света под двумя углами, симметричными по отношению к углу 90° (например, под углами 45° и 135°).

В этом случае

$$(R_{45^{\circ}} / R_{135^{\circ}}) = (P_{450^{\circ}} / P_{135^{\circ}}) = z,$$

где z носит название коэффициента асимметрии.

Значение z определяют при нескольких концентрациях растворов и экстраполируют к нулевой концентрации. Для расчета поправок $P_{90^{\circ}}$ пользуются таблицами, в которых имеются значения z и $P_{90^{\circ}}$.

Исходя из предпосылки о форме асимметричных мицелл (вытянутый или сплюснутый эллипсоид), можно определить их размер, так как z является мерой длины большой полуоси мицеллы.

Метод дисимметрии имеет однако меньшую точность, чем метод Зимма, основанный на измерении интенсивности рассеяния света при различных концентрациях в широком диапазоне углов от 30 до 150°. В последнее время появилась возможность определять интенсивность светорассеяния, начиная от углов порядка 1°, если использовать необычайно узкий и интенсивный пучок света, диаметр которого измеряется микронами. Такой пучок получается, если в качестве источника света применять непрерывно действующий газовый гелиево-неоновый лазер.

Значение углового рассеяния для раствора определенной концентрации экстраполируют к нулевому углу. При этом для растворов различных концентраций получают серию прямых. Прямая, соответствующая нулевому углу, экстраполируется к нулевой концентрации, что позволяет точно определить мицеллярную массу. Однако для такого метода требуется весьма сложное аппаратное оформление эксперимента, поэтому экспериментаторы предпочитают использовать метод Дебая.

Основные экспериментальные затруднения метода светорассеяния возникают вследствие необходимости тщательной очистки растворов от загрязняющих частиц или пылинок, способных рассеивать свет, что создает недопустимый световой фон. Очистка проводится обычно путем фильтрации через стеклянные фильтры или центрифугирования.

При этом контакт раствора со стеклом приводит к некоторому изменению концентрации раствора из-за адсорбции ПАВ. В результате адсорбции ПАВ на стекле возможна также погрешность при измерении коэффициента преломления раствора и, что особенно важно, инкремента коэффициента преломления (dn/dc).

Тем не менее метод светорассеяния является наиболее употребительным при изучении мицеллярных растворов ПАВ.

6.8.3. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ

Вторым по широте применения (после метода светорассеяния) является комбинированный метод измерения диффузии и вязкости.

Если считать, что мицелла перемещается как самостоятельная кинетическая единица в ньютоновской жидкости, то сила внутреннего трения пропорциональна скорости:

$$F = fU. \quad (2.6.26)$$

Здесь коэффициент пропорциональности f носит название коэффициента трения.

Для сферических мицелл, перемещающихся на большом расстоянии от стенок сосуда, справедливо соотношение Стокса:

$$f = 6\pi\eta_0 r, \quad (2.6.27)$$

где η_0 — вязкость растворителя; r — радиус мицеллы.

Уравнение (2.6.27) справедливо при скорости перемещения сферических мицелл $U \ll \eta_0/2r\rho$, где ρ — плотность растворителя.

Коэффициент трения связан с коэффициентом диффузии уравнением Эйнштейна:

$$D = kT/f \quad (2.6.28)$$

или

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r}. \quad (2.6.29)$$

Если мицелла имеет сферическую форму, то ее объем $v = (4/3)\pi r^3$.

Умножив объем одной мицеллы на плотность ПАВ и число Авогадро, получаем «мицеллярную» молекулярную массу:

$$M = (4/3)\pi r^3 \rho_2 N_A,$$

откуда

$$r^3 = \frac{3M}{4\pi\rho_2 N_A}. \quad (2.6.30)$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (2.6.29), получаем

$$M = \frac{\rho_2}{162(\pi N_A)^2} \left(\frac{RT}{\eta_0 D} \right)^3. \quad (2.6.31)$$

Использование этого уравнения для определения мицеллярной молекулярной массы, однако, затруднено вследствие того, что плотность мицелл может существенно отличаться от плотности ПАВ в конденсированном состоянии. Поэтому в уравнение (2.6.31) необходимо ввести величину эффективной плотности или эффективного гидродинамического удельного объема v_{ef} , тогда

$$M = \frac{1}{162(\pi N_A)^2 v_{ef}} \left(\frac{RT}{\eta_0 D} \right)^3. \quad (2.6.32)$$

Эффективный объем растворенного вещества можно определить из вискозиметрических данных. Используя уравнение Симха для сферических частиц:

$$\eta_s = 2,5\varphi_2 + 12,6\varphi_2^2, \quad (2.6.33)$$

где η_s — удельная вязкость; φ_2 — объемная доля растворенного вещества, и выражая концентрацию растворенного вещества c_2 в граммах на кубический сантиметр, найдем выражение для объемной доли, $\varphi_2 = V_{ef}c_2/M_2$, где M_2 — молекулярная масса растворенного вещества. Учитывая это соотношение, уравнение (2.6.33) может быть записано в виде

$$\eta_s = 2,5(V_{ef}/M_2)c_2 + 12,6(V_{ef}/M_2)^2 c_2^2, \quad (2.6.34)$$

где V_{ef} — эффективный гидродинамический мольный объем.

Если применять обычные обозначения, то

$$\eta_s/c_2 = [\eta] + K'[\eta]^2 c_2, \quad (2.6.35)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, см³/г; K' — постоянная Хаггинса.

Для сферических мицелл постоянная Хаггинса K' должна иметь значение, близкое к 2,0. Возникновение асимметричных мицелл может привести к увеличению или уменьшению постоянной K' .

Таким образом, задача сводится прежде всего к определению формы мицелл, для чего по зависимости приведенной вязкости η_s/c_2 от концентрации определяется постоянная Хаггинса. После этого находится значение удельного эффективного гидродинамического объема, так как согласно уравнениям (2.6.34) и (2.6.25) для сферических частиц $[\eta] = 2,5(V_{ef}/M_2) = 2,5v_{ef}$.

Затем, используя уравнение (2.6.32), по известной постоянной диффузии рассчитывается мицеллярная молекулярная масса.

Таким образом, использование комбинированного метода измерения диффузии и вязкости ограничено растворами ПАВ, содержащими сферические мицеллы.

Кроме того, для получения достаточно корректных результатов необходимо вводить поправки на присутствие молекулярно-растворенного ПАВ.

6.8.4. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ МЕТОД

Если предположить, что в растворах ПАВ достаточно малой концентрации мицеллы имеют узкое распределение по размерам, и считать их в первом приближении монодисперсными, можно записать выражение для суммарной силы, действующей на мицеллу в центробежном поле:

$$F = \omega^2 x(m_h - \rho_0 v_h), \quad (2.6.36)$$

где ω — угловая скорость вращения ротора центрифуги; x — расстояние от мицеллы до центра вращения ротора центрифуги; m_h — масса гидратированной мицеллы; v_h — объем гидратированной мицеллы; ρ_0 — плотность растворителя.

Масса гидратированной мицеллы m_h может быть определена как

$$m_h = \frac{M(1+h_1)}{N_A}, \quad (2.6.37)$$

где M — мицеллярная масса негидратированных мицелл ПАВ; h_1 — гидратация, выраженная в граммах воды на 1 г ПАВ.

Далее, привлекая концепцию сольватированной частицы Онсли, имеем для объема гидратированной мицеллы:

$$v_h = \frac{M}{N_A}(\bar{v}_2 + h_1 v_1^0), \quad (2.6.38)$$

где \bar{v}_2 — парциальный удельный объем ПАВ; v_1^0 — удельный объем растворителя.

Совмещая уравнения (2.6.36)–(2.6.38), получаем

$$F = \frac{M}{N_A} \omega^2 x (1 - \rho_0 \bar{v}_2). \quad (2.6.39)$$

Видим, что неизвестное число гидратации h_1 исключается и не входит в расчетное уравнение.

В уравнении (2.6.39) член $(1 - \rho_0 \bar{v}_2)$ отражает влияние подъемной силы среды, в которой распределены мицеллы.

Скорость оседания мицелл в поле ультрацентрифуги с учетом силы трения выразится как

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{F}{f} = \frac{M}{N_A f} \omega^2 x (1 - \bar{v}_2 \rho_0), \quad (2.6.40)$$

где f — коэффициент трения осаждающихся мицелл.

Вводя постоянную седиментации Сведберга:

$$s = \frac{dx/d\tau}{\omega^2 x} = \frac{M(1 - \bar{v}_2 \rho_0)}{N_A f} \quad (2.6.41)$$

и учитывая, что коэффициент трения можно выразить через коэффициент диффузии по уравнению Эйнштейна как $f = RT/N_A D$, получаем

$$M = \frac{RTs}{D(1 - \bar{v}_2 \rho_0)}. \quad (2.6.42)$$

Таким образом, при помощи совместного измерения коэффициентов седиментации и диффузии можно определить мицеллярную молекулярную массу.

Обычно коэффициент седиментации, так же как и коэффициент диффузии, определяют в нескольких растворах с различной концентрацией и затем экстраполируют полученные результаты как функцию концентрации к значению ККМ.

Метод этот, однако, связан с использованием дорогостоящих ультрацентрифуг со скоростью вращения ротора около 70 тыс. об/мин, у которых центробежное ускорение достигает 350 тыс. g , где g — ускорение поля земного тяготения.

Существует также несколько иной прием использования центрифуги для определения мицеллярной массы. По этому методу не проводят седиментацию растворенного вещества на дно кюветы, а ведут процесс только до установления равновесия между седиментацией и диффузией, т. е. до момента, когда скорость осаждения будет иметь тот же порядок, что и скорость диффузии.

Для такого метода достаточно иметь центрифугу с более слабым центробежным полем, имеющим ускорение порядка $10^4 g$.

Мицеллярная масса в этом случае рассчитывается по уравнению Арчибальда:

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}_2 \rho_0)} \frac{\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}, \quad (2.6.43)$$

где c_1 и c_2 — концентрация раствора на расстоянии x_1 и x_2 от центра вращения ротора центрифуги.

Следовательно, достаточно определить концентрацию при равновесном распределении в нескольких точках кюветы для того, чтобы рассчитать мицеллярную массу. Этот метод, тем не менее, имеет существенный недостаток, связанный со значительным временем установления седиментационно-диффузионного равновесия (недели и даже месяцы) и необходимостью в течение всего предварительного периода эксперимента тщательно поддерживать постоянство температуры и скорости вращения ротора.

Метод седиментации, так же как и метод седиментационно-диффузионного равновесия, имеет достаточно широкое применение для определения мицеллярных масс ПАВ. Кроме того, комбинируя данные седиментации и вискозиметрии, можно охарактеризовать форму мицелл, определяя фактор Шераги — Манделькерна, который для сферических частиц равен $\beta = 2,12 \cdot 10^6$.

Расчет проводится по формуле

$$\beta = \frac{N_A s_0 [\eta]^{1/3}}{M^{2/3} (1 - \bar{v}_2 \rho_0)}, \quad (2.6.44)$$

где s_0 — коэффициент седиментации, экстраполированный к бесконечному разбавлению (ККМ); $[\eta]$ — характеристическая вязкость; η_0 — вязкость растворителя.

6.8.5. МЕТОД СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НЕРАСТВОРИМОГО В ВОДЕ КРАСИТЕЛЯ

Мицеллярная молекулярная масса может быть определена способом, специфическим только для мицеллярных растворов ПАВ, — солюбилизации нерастворимого в воде красителя оранжевого ОТ. Этот метод был предложен Г. Шоттом. Метод основан на двух наблюдениях:

- 1) при концентрации раствора ниже ККМ краситель не солюбилизирован или солюбилизирован незначительно;
- 2) в растворах, насыщенных красителем оранжевым ОТ, только одна молекула красителя солюбилизирована мицеллой.

Экспериментальный процесс состоит из насыщения красителем водных растворов ПАВ известной концентрации, отделения избытка красителя и измерения поглощения света. Исходя из этих данных, определения коэффициента молярного погашения красителя и ККМ поверхностно-активного вещества, можно легко вычислить мицеллярную массу.

Такой метод экспериментально и теоретически менее сложен, чем метод рассеяния света, ультрацентрифугирования и др. Кроме того, нет необходимости определять или предполагать форму мицелл, присутствующих в растворе.

Согласно закону Ламберта — Беера:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl} \quad (2.6.45)$$

или

$$-\lg \frac{I}{I_0} = D = \epsilon cl. \quad (2.6.46)$$

Определяя зависимость оптической плотности растворов с солюбилизированным красителем от концентрации растворенного ПАВ, по величине dD/dc можно рассчитать мицеллярную массу.

Если известен коэффициент молярного погашения света раствором красителя, то

$$M = \frac{\varepsilon}{dD/dc}, \quad (2.6.47)$$

где c — концентрация поверхностно-активного вещества в г/л; l — длина кюветы в см; ε — коэффициент молярного погашения света раствором красителя, л/моль·см; D — оптическая плотность при данной длине волны света. Значение dD/dc находится графическим путем.

Обозначая $1/(dD/dc)$ через b , имеем

$$M = b\varepsilon l. \quad (2.6.48)$$

Г. Шотт исследовал растворы ряда образцов ионогенных и неионогенных ПАВ методом солюбилизации красителя, светорассеяния и седиментации в поле ультрацентрифуги. Сравнение результатов измерений трех методов указало, что солюбилизированный краситель не оказывает влияния на степень агрегации мицелл неионогенных ПАВ.

Метод солюбилизации красителя имеет более высокую точность определения мицеллярных молекулярных масс, чем другие методы. Однако область его применения ограничена неионогенными веществами и не распространяется на растворы ионных ПАВ с длинным углеводородным радикалом. Для таких систем солюбилизационный предел может отклоняться от единицы. Было найдено, что мицеллярная масса некоторых ионогенных ПАВ, например децилсульфата натрия, найденная по солюбилизации красителя, в несколько раз больше, чем представляется по данным рассеяния света. Несмотря на то что значения мицеллярной молекулярной массы (МММ), найденные по светорассеянию, несомненно, занижены, так как не было сделано коррекции на заряд мицелл, маловероятно, что поправка на заряд может значительно изменить величину МММ. Возможны два источника ошибок при сравнении МММ, найденных по светорассеянию и солюбилизации:

1) значительные отклонения найденных по светорассеянию величин от действительных как результат отклонения мицелл от сферичности и отсутствия поправок на заряд;

2) отклонения солюбилизационного предела от единицы.

Первый источник ошибок устраняется путем введения больших количеств нейтрального электролита, что подавляет диффузию противоионов, но наряду с этим изменяет также число агрегации мицелл. Кроме того, солюбилизационный предел может зависеть от концентрации добавленного электролита.

В воде и разбавленных растворах электролитов краситель имеет очень малую растворимость (менее $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л), но умеренно переходит в раствор, содержащий большое количество электролита. Это может привести к изменению солюбилизационного предела.

Тем не менее растворимость красителя в углеводородном ядре мицелл значительно выше, чем в водной среде, и поэтому наиболее вероятна локализация молекул красителя в мицеллах, без контакта с водной фазой. Можно предполагать, что молекулы красителя даже служат зародышами мицеллообразования. Естественно, что мицеллы находятся в динамическом равновесии, флуктуируя около некоторого среднего значения числа агрегации.

Когда мицелла, содержащая краситель, диссоциирует, возможно, несколько молекул ПАВ остаются в контакте с молекулой красителя и этот агрегат служит затем ядром для образования новой мицеллы. В случае большого количества зародышей в системе возможно некоторое занижение МММ. Однако нельзя полностью исключить вероятность выхода молекул красителя из мицелл, так что часть их может оказаться пустыми. Если доля пустых мицелл будет достаточно велика, возможно некоторое завышение значений МММ. Трудно установить, какой из этих двух возможных случаев имеет на практике доминирующее значение.

В некоторых случаях и мицеллы неионогенных ПАВ способны поглотить более одной молекулы красителя.

Такое явление наблюдалось, например, в растворах 18-оксиэтилированного октадецилового спирта, что связано с большим размером углеводородного ядра мицелл этого ПАВ, в котором могут разместиться несколько молекул красителя.

Таким образом, следует применять метод солюбилизации красителя с известной осторожностью, избегать использования его для растворов ионогенных веществ, а также неионогенных ПАВ, содержащих в углеводородном радикале более 16 атомов углерода.

6.8.6. НЕСООТВЕТСТВИЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕМАССОВОЙ И СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ МАССЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Японский исследователь Ш. Икеда определял седиментационным методом в поле ультрацентрифуги зависимость среднечисленной и среднемассовой мицеллярной молекулярной массы оксиэтилированного октилфенола с содержанием 20 молей окиси этилена в молекуле от концентрации ПАВ в растворе.

Среднемассовую мицеллярную массу он рассчитывал по уравнению (2.6.25), а среднечисленную — по уравнению, предложенному Дансингом и Крамером:

$$\bar{M}_n = \left\{ \frac{c}{\sum_i \frac{c_i(a)}{M_i} + \frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)}{2RT} \int_{x=a}^x cd(x^2)} \right\}, \quad (2.6.49)$$

где $c_i(a)$ — концентрация i -го компонента в мениске при $x = a$.

Общая молярная концентрация раствора может быть рассчитана как

$$\frac{\sum_i c_i(a)}{M_i} = \frac{c_1(a)}{M_1} + \frac{c_m(a)}{M_m}, \quad (2.6.50)$$

где c_1 — концентрация отдельных молекул; c_m — концентрация мицелл в мениске (при $x = a$); M_1 и M_m — молекулярная и мицеллярная масса ПАВ соответственно.

Данные исследования приведены на рисунке 2.61.

Можно отметить, что среднечисленная мицеллярная масса значительно ниже среднемассовой. Это вполне понятно, так как концентрация отдельных молекул ПАВ сильнее сказывается именно на значении среднечисленной мицеллярной массы.

Использование коллигативных свойств, в частности метода измерения понижения упругости паров для определения мицеллярной молекулярной массы дает, как правило, значения мицеллярной массы значительно ниже, чем величины, найденные другими методами, например по светорассеянию. Этого можно было ожидать, так как

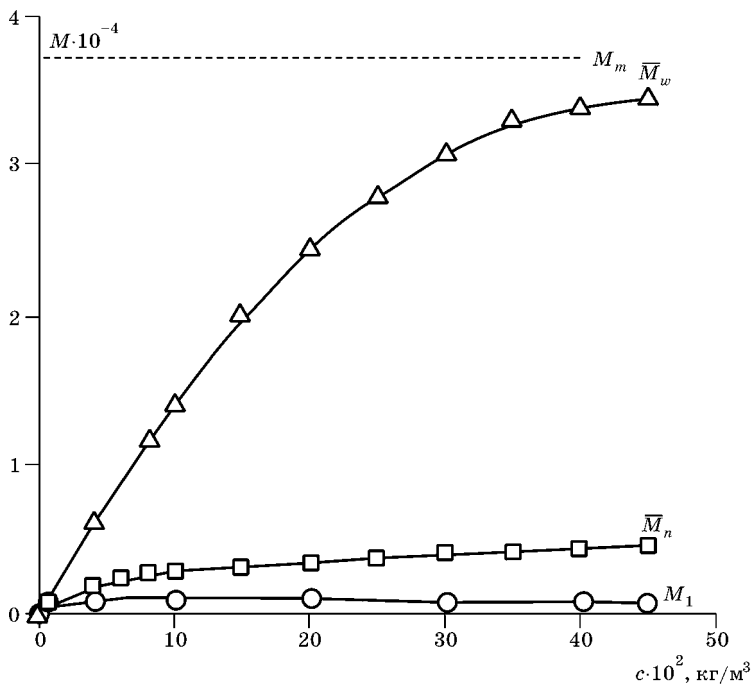


Рис. 2.61

Зависимость мицеллярной молекулярной массы от концентрации растворов ПАВ (на примере оксиэтилированного октилфенола):

M_1 — молекулярная масса ПАВ; \bar{M}_n , \bar{M}_w , M_m — среднечисленная, среднемассовая и предельная мицеллярная масса.

хорошо известно, что метод светорассеяния дает значение среднемассовой мицеллярной массы, в то время как изучение коллигативных свойств приводит к определению среднечисленной мицеллярной массы. Только в идеальных монодисперсных системах эти два значения средних масс могут соответствовать друг другу; во всех остальных случаях среднемассовая мицеллярная масса больше среднечисленной.

Отношение среднемассовой к среднечисленной мицеллярной массе в растворах ПАВ оказывается более высоким, чем можно было допустить на основании предположения о полидисперсности мицелл.

Если допустить (хотя бы в первом приближении), что мицеллы монодисперсны или имеют достаточно узкое распределение, то среднее число агрегации m будет величиной постоянной. Теперь, если обозначить через n общее число молекул ПАВ в системе, а через x — долю молекул, образующих мицеллы, число свободных единичных молекул будет

$$n_1 = (1 - x)n, \quad (2.6.51)$$

а количество мицелл:

$$n_m = nx/m \quad (2.6.52)$$

и, следовательно,

$$n = n_1 + mn_m. \quad (2.6.53)$$

Подставляя выражение (2.6.53) в уравнения для среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс, получаем зависимость мицеллярных масс доли связанных в мицеллы молекул ПАВ, т. е. от x :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{mM_1}{[m - x(m - 1)]}; \quad (2.6.54)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = [1 + x(m - 1)]M_1, \quad (2.6.55)$$

где \bar{M}_n , \bar{M}_w — среднечисленная и среднемассовая мицеллярные массы.

Разделив обе части уравнений (2.6.54), (2.6.55) на M_1 , получаем

$$\bar{m}_n = \frac{m}{[m - x(m-1)]} \quad (2.6.56)$$

и

$$\bar{m}_w = [1 + x(m-1)]M_1, \quad (2.6.57)$$

где \bar{m}_n , \bar{m}_w — среднечисленное и среднемассовое числа агрегации соответственно.

Эти уравнения дают зависимость средних чисел агрегации от концентрации растворов ПАВ.

На рисунке 2.62 показана зависимость чисел агрегации \bar{m}_w и \bar{m}_n (1', 2', 3', 4') от логарифма концентрации

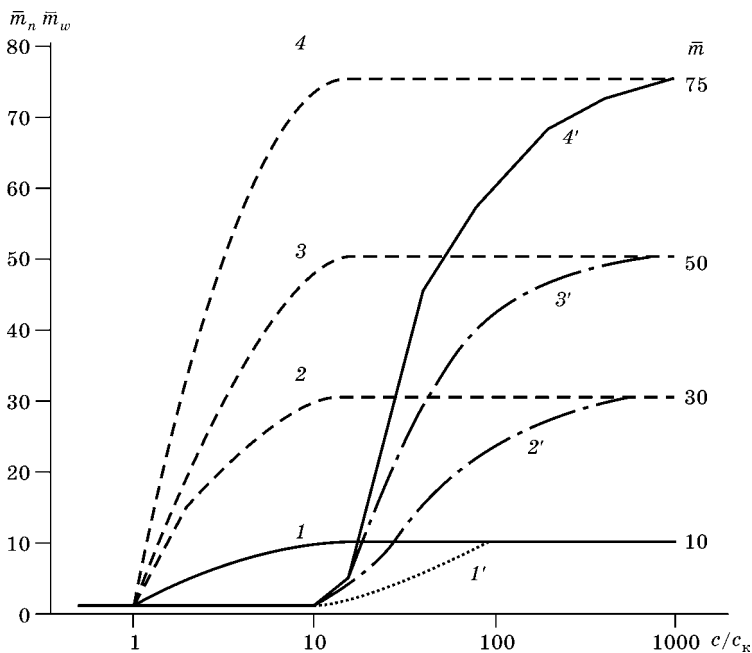


Рис. 2.62
Различие между среднемассовыми \bar{m}_w и среднечисловыми \bar{m}_n числами агрегации мицелл:

\bar{m} — значение среднего числа агрегации.

раствора ПАВ для ряда значений m . Результаты получены расчетным путем с помощью электронно-вычислительной машины. Для удобства построения и наглядности на оси абсцисс отложены значения $c/c_{\text{крит}}$.

Приведенные на этом рисунке данные наглядно показывают различия, которые наблюдаются в обоих методах определения мицеллярных масс — среднее число агрегации асимптотически приближается к определенному (истинному) значению, однако среднемассовое число растёт значительно интенсивнее, в то время как среднечисленное значение числа агрегации \bar{m}_n сначала изменяется слабо и достигает предела при очень высоких отношениях $c/c_{\text{крит}}$.

Сопоставление рисунков 2.61 и 2.62 показывает, что ход расчетных кривых великолепно согласуется с экспериментальными данными.

Параметром применимости того или иного метода может служить концентрация, при которой среднее число агрегации \bar{m} будет составлять некоторую долю от истинного числа m . Разумно выбрать значение, равное $\bar{m} \approx 0,9m$, поскольку погрешность измерения мицеллярной массы в большинстве методов имеет величину порядка 10%.

Для растворов ПАВ, содержащих в мицеллах десять молекул, такая концентрация для \bar{m}_w имеет величину $9 c_{\text{крит}}$, в то время как для \bar{m}_n составляет $84 c_{\text{крит}}$. При $m = 110$ концентрация, при которой $\bar{m}_w \approx 0,9m$, возрастает только до $9,9 c_{\text{крит}}$, а для $\bar{m}_n \approx 0,9m$ эта концентрация увеличивается вплоть до $1000 c_{\text{крит}}$.

Из этого можно заключить, что измерения среднечисленных мицеллярных масс возможны только при очень высоких концентрациях, когда система значительно отклоняется от идеальной. Это особенно важно для растворов неионогенных ПАВ, где обычные методы определения отклонения от идеальности почти неприменимы и поэтому введение поправок на неидеальность невозможно. Таким образом, становится очевидным, что способы определения мицеллярной массы, основанные на среднечисленных методах, вообще неприемлемы.

6.9. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Одним из наиболее характерных свойств мицеллярных растворов ПАВ можно считать их способность растворять нерастворимые в воде вещества. Такое свойство по предложению Мак-Бена получило название «солюбилизация». Поскольку солюбилизация может проявляться не только в водных, но и в неводных растворах, то по определению Мак-Бена, данному им в 1948 г., солюбилизация — это растворение под действием ПАВ нерастворимых в данной жидкости веществ. Процесс солюбилизации можно рассматривать как распределение труднорастворимого вещества между истинным раствором и мицеллами ПАВ. Очевидно, что абсолютно нерастворимые вещества не будут и солюбилизоваться, так как их переход от частиц или капель в мицеллы должен происходить через молекулярный раствор.

Для водных растворов характерна солюбилизация маслоподобных гидрофобных веществ — углеводов, дисперсных красителей и других веществ, которые хорошо растворяются в углеводородных жидкостях и трудно растворяются в воде. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях характерна солюбилизация воды и водных растворов различных веществ.

Подобные коллоидные растворы аналогичны высокодисперсным эмульсиям прямого (м/в — масло в воде) и обратного (в/м — вода в масле) типов. Однако, в отличие от эмульсий, которые представляют собой грубодисперсные системы с четко выраженной поверхностью раздела фаз, обладают избыточной поверхностной свободной энергией и требуют для своего получения затраты работы, мицеллярные растворы ПАВ с солюбилизованным веществом обладают термодинамической устойчивостью, хотя и являются двухфазными системами.

Следует отметить, что такие системы представляют собой классический пример лиофильных коллоидных систем, которые образуются самопроизвольно, избыток свободной поверхностной энергии в которых столь мал, что поверхность раздела фаз не выражена четко и некоторый

рост при образовании мицелл компенсируется изменением энтропии системы.

Практические аспекты применения явления солюбилизации необычайно широки. Здесь можно отметить, что в текстильной промышленности это прежде всего повышение растворимости дисперсных и кубовых красителей в воде, что необходимо для качественного осуществления процесса колорирования с применением таких красителей. Особенно важно явление солюбилизации в фармакологии, когда ряд лекарственных веществ переводят именно в солюбилизированное состояние.

В 1946 г. А. И. Юрженко установил, что процесс эмульсионной полимеризации в технологии производства полимерных материалов зарождается и протекает именно в мицеллах ПАВ с последующим образованием дисперсии полимера-латекса. Угледород — мономер — солюбилизуется, и затем уже внутри мицелл протекает процесс полимеризации. Образовавшаяся частичка полимера стабилизируется молекулами или ионами ПАВ и образуется устойчивый латекс синтетического полимера. Такое применение солюбилизации является наиболее широким.

Солюбилизация водонерастворимых веществ происходит и в организме человека и многих животных, что обеспечивает транспорт таких веществ по кровеносной системе между различными частями организма.

Изотермы солюбилизации чаще всего имеют вид, приведенный на рисунке 2.63. Это кривая, не проходящая через начало координат, так как солюбилизация возможна только после образования мицелл. Солюбилизацию выражают либо по аналогии с раствором

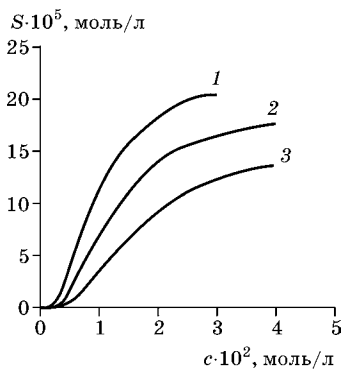


Рис. 2.63

Изотерма солюбилизации красителя оранжевого-ОТ растворами неионогенных ПАВ:

- 1 — $C_{11}H_{23}(OC_2H_4)_7OH$;
- 2 — $C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$;
- 3 — $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_5OH$.

мостью как количество вещества в единице объема раствора ПАВ, т. е. моль/л, либо относят к одному молю мицеллярного ПАВ (тогда говорят о молярной солюбилизации, ее размерность будет моль солюбилизата/моль ПАВ). Последнее выражение солюбилизации позволяет проследить за мицеллярными переходами, так как солюбилизационная емкость меняется при трансформации формы мицелл, например от сферической к сфероцилиндру и затем к пластинчатым (ламеллярным) мицеллам.

Для описания изотермы солюбилизации Волков предложил уравнение

$$S = (n/m)(c - c_{\text{крит}}), \quad (2.6.58)$$

где S — солюбилизация, выраженная, моль/л; n — средняя солюбилизационная емкость мицелл (число солюбилизированных молекул в одной мицелле); m — число агрегации мицелл (среднее число молекул ПАВ в мицелле).

При $n/m = \text{const}$ изотерма принимает линейный вид. Если $n/m \neq \text{const}$, то изотерма солюбилизации отклоняется от линейности.

Молярная солюбилизация изменяется скачкообразно при переходе от одной формы мицелл к другой. Типичная зависимость молярной солюбилизации от концентрации раствора ПАВ приведена на рисунке 2.64.

Отметим, что солюбилизация начинает проявляться только после того, как в растворе ПАВ образуются первые мицеллы. После этого в определенной, подчас узкой, области концентраций молярная солюбилизация растет вследствие того, что в этой области концентраций увеличивается как число мицелл, так и их размер. После завершения формирования сферических мицелл (точка А) моляр-

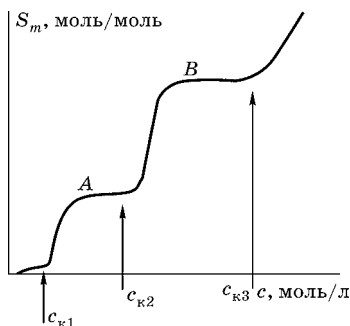


Рис. 2.64
Изотерма молярной солюбилизации (схема)

ная солюбилизация остается постоянной вплоть до той концентрации, когда при второй критической концентрации мицеллообразования $c_{\text{крит}2}$ сферические мицеллы не начнут перестраиваться в сфероцилиндрические, у которых солюбилизационная емкость выше, чем у сферических мицелл.

После завершения образования таких мицелл (точка B) их солюбилизационная емкость также остается постоянной в некоторой области концентраций до тех пор, пока эти мицеллы не начнут перестраиваться в ламеллярные при третьей критической концентрации мицеллообразования. В слоистых мицеллах нет предела солюбилизации, так как солюбилизированное вещество располагается между слоями ПАВ в области их углеводородных радикалов, где может располагаться неограниченное количество солюбилизата. Таким образом, измерение солюбилизации и выражение в молярных единицах позволяет определять как первую критическую концентрацию мицеллообразования, так и вторую и третью ККМ, характеризующие переход от одной формы мицелл к другой.

Величина солюбилизации зависит от химической природы ПАВ — длины углеводородного радикала, замещения атомов водорода в углеводородной цепи другими атомами и группами атомов, характера углеводородного радикала (линейный, разветвленный, содержащий бензольный или нафталиновый циклы и т. д.), природы, положения и числа гидрофильных групп. В первую очередь эти факторы оказывают влияние на размер мицелл — их числа агрегации, объем внутренней углеводородной части или периферийной полярной области мицелл. Чем больший внутренний объем имеет мицелла, тем больше способность данного ПАВ к солюбилизации гидрофобных веществ. Обычно соединения с разветвленной углеводородной цепью обладают значительно большей солюбилизующей способностью, чем алифатические соединения с эквивалентной длиной цепи.

Введением в растворы ПАВ различных добавок, способных изменить размер мицелл, например солей (электролитов), низших и высших спиртов и т. д., можно регу-

лиривать солюбилизующую способность. Введением низших спиртов можно произвести даже инверсию фаз, аналогично тому, как это происходит в эмульсиях. За этим превращением можно наблюдать, измеряя, например, электрическую проводимость растворов ионогенных ПАВ.

Повышение температуры обычно способствует солюбилизации, хотя известны случаи более сложного влияния температуры на солюбилизацию, особенно в растворах неионогенных ПАВ.

6.10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

На современном этапе развития технологических процессов в промышленности поверхностно-активные вещества используются во многих производствах. Некоторые из них, например текстильное производство, просто невозможны без применения ПАВ. Отметим некоторые из наиболее употребительных приложений коллоидных ПАВ.

6.10.1. МОЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ — ОЧИСТКА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В текстильной промышленности это — пятновыводка, расшлихтовка, отварка. В быту — стирка. В машиностроении и приборостроении:

- удаление загрязнений с твердых поверхностей, например перед нанесением лакокрасочных покрытий, перед ремонтом моторов и т. д.;
- стабилизация или, наоборот, разрушение суспензий и эмульсий, в том числе нефтяных;
- получение и стабилизация дисперсий полимеров или наполненных полимерных материалов;
- флотация;
- улучшение свойств смазочных материалов и т. д.

Хотя человечество каждый день в течение многих столетий пользуется мылом как моющим средством, а сейчас

многообразными синтетическими моющими средствами, до сего времени не создано общей теории моющего действия. Ряд ученых, в том числе Ребиндер, Корецкий, Демченко, Ланге и др., внесли свой вклад в развитие представлений о механизме моющего действия. Сейчас стало очевидным, что моющее действие ПАВ обусловлено комплексом как поверхностных (смачивание, адсорбция, диспергирование, эмульгирование), так и объемных (мицеллообразование, солюбилизация) свойств их растворов.

В моющих процессах обычно приходится иметь дело со многими различными по своей природе загрязнениями, поверхностями, водой, электролитами, моющими веществами, специальными добавками. Поэтому наряду с рассмотрением основных свойств растворов ПАВ следует рассматривать и влияние различных добавок на коллоидную структуру их растворов.

Процесс отмыывания загрязнений от различных поверхностей весьма сложен и окончательно не выяснен. Его можно представить в виде трех основных стадий:

1) *смачивание* водным раствором ПАВ поверхности загрязненного материала;

2) *удаление загрязнения с поверхности* путем эмульгирования, солюбилизации, диспергирования, раскливающего давления на границе раздела «твердая поверхность — загрязнение»;

3) *удержание загрязнения в объеме раствора* (стабилизация), предотвращение его осаждения на очищаемой поверхности (антиресорбция) и удаление его из системы (из моющей ванны) в солюбилизированном, диспергированном или эмульгированном виде.

Положительное влияние на процесс отмыывания загрязнений оказывает механическое перемешивание, вибрация и ультразвук. Для обеспечения высокой эффективности процесса удаления загрязнений необходимо, чтобы все стадии процесса были оптимальными.

Долгое время в качестве основного моющего средства для различных практических целей использовали лишь мыла — соли высших жирных кислот. Сейчас имеются тысячи различных синтетических поверхностно-актив-

ных веществ, которые используются в качестве основы синтетических моющих средств (СМС). В композицию моющих средств, помимо основного вещества — ПАВ, вводят различные добавки, усиливающие моющую способность СМС.

Обычно состав таких композиций подбирается эмпирическим путем, на основании результатов пробных стирок или удаления иного загрязнения, для отмыывания которого создается данное средство. Пробные стирки проводят с использованием стандартного искусственного загрязнения.

Эмульгирующая, смачивающая, пенообразующая, загущающая способность и ряд других свойств ПАВ, так же как и моющая способность, до сих пор определяются эмпирическим путем, причем зачастую с недостаточной точностью. Это приводит к тому, что нет возможности однозначно решить вопрос об эффективности того или иного препарата.

На основании результатов ряда работ можно сделать вывод, что между критической концентрацией мицеллообразования, солюбилизацией и моющей способностью существует корреляция. Поэтому, исследуя те или иные добавки, оказывающие влияние на ККМ и солюбилизацию в растворах ПАВ, можно в некоторой степени подобрать условия, регулирующие моющее действие растворов ПАВ.

Введение в углеводородные радикалы ПАВ гидрофильных групп сопровождается увеличением ККМ и уменьшением солюбилизующей способности и, как правило, моющего действия. В ряде работ было показано, что бинарные смеси и сложные многокомпонентные системы на основе ПАВ обладают более высокой моющей способностью и другими свойствами по сравнению с индивидуальными ПАВ, входящими в состав смесей, т. е. наблюдается явление взаимного улучшения свойств компонентов смеси, названное синергизм. Если же происходит ухудшение свойств, то говорят об антагонизме.

П. А. Демченко предложил классификацию ПАВ, независимо от их химического строения, по значениям ККМ

и солюбилизирующей способности. В соответствии с этой классификацией все ПАВ делятся на три группы.

Первая группа содержит те ПАВ, у которых моющая и солюбилизирующая способности выражены слабо. Это, как правило, вещества, содержащие в своем составе мало-развитые углеводородные радикалы, включающие гидрофильные группы и гетероатомы. Такие вещества обладают типичными свойствами смачивателей, диспергаторов, стабилизаторов и других ПАВ, не образующих мицеллярных растворов или образующих их при сравнительно высоких концентрациях. Значение ККМ для этой группы ПАВ выше 7 г/л. Такие ПАВ хорошо растворимы в воде и других полярных растворителях.

Ко второй группе относят типичные моющие вещества, эмульгаторы и солюбилизаторы, образующие мицеллы в растворах при средних концентрациях. Их ККМ находится в пределах от 0,2 до 7 г/л.

К третьей группе относят ПАВ с высокоразвитыми углеводородными радикалами, труднорастворимые в воде при обычных температурах, но растворимые в маслах. Их ККМ ниже 0,2 г/л. Такие ПАВ обладают значительной растворимостью в углеводородах, образуют эмульсии типа вода в масле, загущают масла и образуют системы типа консистентных смазок; углеводородные растворы их солюбилизируют воду и другие полярные вещества. Ввиду малой растворимости таких ПАВ они не могут применяться в качестве самостоятельных моющих веществ, но их рационально применять в оптимальных количествах в композициях поверхностно-активных материалов в качестве понизителя ККМ.

Приведенная выше классификация ПАВ основана на коллоидно-химических свойствах растворов ПАВ и ее можно использовать для практических целей при составлении композиций поверхностно-активных веществ, например для моющих средств и текстильно-вспомогательных веществ. Вполне достаточно простых измерений, чтобы решить вопрос о том, к какой из групп отнести данное ПАВ или их смесь, и определить область его рационального использования.

Свойства материалов и систем, получаемых на основе ПАВ, можно регулировать не только изменением химического строения их молекул, но и взаимным влиянием в смесях, в которых компоненты взяты в различных соотношениях, а также при помощи добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы и неорганических веществ — электролитов.

Например, прибавление к ПАВ, отнесенным к первой группе, различных веществ, вызывающих понижение ККМ, сопровождается повышением их моющей и солюбилизирующей способности. Если к ПАВ, отнесенным к третьей группе, прибавлять полярные вещества и низшие гомологи, не образующие мицеллярных растворов, или различные ПАВ, отнесенные к первой группе, то растворимость этих веществ (ПАВ третьей группы) увеличивается и процесс мицеллообразования в системе сдвигается в сторону более высоких концентраций. Свойства систем можно изменять таким образом до значений, присущих веществам, отнесенным ко второй группе, и обладающих высокой моющей и солюбилизирующей способностью.

6.10.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Влияние ПАВ на свойства поверхностей раздела фаз позволяет использовать их в химии и технологии получения высокополимерных материалов во всех тех случаях, когда эти материалы применяются в виде дисперсных систем — латексов или наполненных полимеров. К таким системам относятся прежде всего полимеры, содержащие высокодисперсные наполнители — пигменты, например, резины, а также водные полимерные дисперсии (эмульсии и латексы, большей частью также содержащие твердую фазу). В таких системах ПАВ используются как модификаторы поверхности твердых частиц, повышающие их совместимость с полимерами, так и эмульгаторы (стабилизаторы), обеспечивающие агрегативную устойчивость системы. В связи с этим ПАВ нашли широкое применение в технологии получения лакокрасочных материалов, полимербетонов и резин.

Для придания механической прочности полимерам часто пользуются методом наполнения, т. е. совмещения высокомолекулярного соединения (ВМС) с каким-либо твердым веществом. Обычно наполнителями полимеров служат минеральные вещества, гидрофильные по своей природе и поэтому малоактивные в отношении полимера. Введение ПАВ способствует совместимости полимера и наполнителя вследствие ориентированной адсорбции на поверхности частиц, снижения скачка полярностей и усиления межмолекулярного взаимодействия на границе раздела «поверхность частиц наполнителя — полимерная среда».

Высокая эмульгирующая способность ПАВ позволяет использовать их при полимеризации в эмульсиях в технологии получения латексов. В последнее время широкое распространение в этой области получили неионогенные ПАВ в связи с тем, что они являются более эффективными стабилизаторами по сравнению с ионогенными соединениями. Такое специфическое действие объясняется отсутствием электростатического взаимодействия ПАВ в двойных ионных слоях, что делает дисперсии полимеров, стабилизированные неионогенными ПАВ, устойчивыми даже при снижении электрокинетического потенциала вплоть до нуля.

Очевидно, что дисперсии в этом случае являются устойчивыми за счет стерической стабилизации и структурно-механического барьера в форме надмолекулярных структур, т. е. многослойных образований, связанных в структуру адсорбционным слоем ПАВ.

6.10.3. РАЗРУШЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Проблема деэмульгирования нефтяных эмульсий в нашей стране возникла примерно в середине 1920-х гг., когда стали разрабатывать месторождения высокопарафинистых нефтей, которые не могли разрушаться самопроизвольно в прудах-отстойниках. Большая устойчивость нефтяных эмульсий определяется высокой прочностью (структурно-механическими свойствами) межфазовых слоев сложного состава и строения на поверхности капель

заэмульгированной воды. В состав таких слоев входят природные ПАВ (жирные кислоты, соли поливалентных металлов этих жирных кислот), микрокристаллы парафина, частицы углерода в виде суспензий, низкомолекулярные смолы и т. д. Межфазовые гелеобразные слои обладают высокой структурной вязкостью, упругостью, сопротивлением напряжению сдвига и поэтому механически препятствуют коагуляции и коалесценции капель замульгированной воды в нефти.

П. А. Ребиндер установил, что эффективным деэмульгирующим действием обладают сильно поверхностно-активные вещества, растворимые преимущественно в углеводородной фазе нефти, например неионогенные ПАВ с низкой степенью оксиэтилирования. Эти вещества действуют по механизму адсорбционного вытеснения и, образуя адсорбционные слои, не обладающие высокой механической прочностью, не защищают капли воды в нефти от коагуляции и коалесценции.

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, наиболее успешно разрушаются введением смачивателей, обеспечивающих полное смачивание одной из жидкостей частиц стабилизатора.

Более подробно механизм стабилизации и разрушения и принципы подбора стабилизаторов эмульсий и деэмульгаторов будут рассмотрены в разделе, посвященном эмульсиям.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Волков, В. А. Поверхностно-активные вещества в синтетических моющих средствах и усилителях химической чистки. — М. : Легпромбытгиздат, 1985. — 200 с.
2. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. — СПб. : Химия, 1992. — 280 с.
3. Поверхностно-активные вещества : справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. — Л. : Химия, 1979. — 376 с.
4. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. — М. : Химия, 1982. — 749 с.

ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Грубодисперсные системы, к которым относятся суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли, различающиеся по фазовому составу дисперсной фазы и дисперсионной среды, рассматриваются в одном разделе курса коллоидной химии благодаря общности таких свойств, которые определяются размером частиц дисперсной фазы. Вместе с тем каждая из этих систем обладает и присущими только ей свойствами. В связи с этим в данной главе свойства каждого типа систем рассматриваются самостоятельно.

В технологии текстильного производства и в процессах получения химических волокон широко распространено применение грубодисперсных систем. Так, суспензии пигментов применяют для колорирования тканей и окрашивания волокон в массу, прямые эмульсии масла в присутствии поверхностно-активных веществ и растворенных полимеров используют в качестве авиважных препаратов при получении химических волокон и в качестве замасливателей шерсти и некоторых синтетических волокон в процессе получения текстильных материалов. Пенные технологии беления и колорирования текстильных материалов в настоящее время представляются наиболее прогрессивными, так как при этом снижаются затраты энергии, экономятся материалы и резко уменьшаются водопотребление и сброс загрязненных сточных вод. Пенный способ очистки сточных вод от поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ позволяет проводить удаление загрязнений без высоких энергетических затрат. Любые вещества в аэрозольном состоянии обладают комплексом таких свойств, которые не присущи им в монолите. Например, многим аэрозолям присуща взрывоопасность. При осуществлении технологических

процессов в производстве часто образуются аэрозоли, которые должны быть разрушены, иначе может произойти загрязнение воздушного бассейна.

Все изложенное выше указывает на важность изучения грубодисперсных систем в том курсе коллоидной химии, который предлагается студентам, будущая специальность которых связана с производством химических волокон и текстильных материалов.

7.1. СУСПЕНЗИИ

Суспензии — это грубодисперсные системы, в которых дисперсная фаза — твердое тело, а дисперсионная среда — жидкость. Размер частиц в суспензиях — 10^{-6} – 10^{-5} м.

Суспензии имеют большое практическое значение, даже значительно большее, чем золи. Только лакокрасочная, полиграфическая и текстильная промышленность потребляют огромное количество суспензий пигментов и красящих веществ, диспергированных в воде или углеводородах. Угольные и графитовые суспензии широко применяются для предотвращения образования накипи в котлах. Здесь частички используются как центры кристаллизации солей. Бурение скважин сопровождается закачкой в них глинистых суспензий. Концентрированные суспензии (пасты) — основа технологического использования цементов, керамики, кирпичного производства и производства других строительных материалов. Сельское хозяйство также связано с использованием суспензий, так как почвы с водой дают типичные суспензии. Препараты для обработки семян и растений в борьбе с вредителями также часто применяются в виде суспензий.

7.1.1. СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ

В связи с большим размером частиц у суспензий практически не проявляются такие свойства, как диффузия, осмос, броуновское движение частиц. Именно поэтому кинетическая устойчивость суспензий очень низка. При хранении даже агрегативно устойчивой суспензии за отно-

сительно короткий промежуток времени происходит разделение системы на две фазы и выделяется плотный осадок.

Для придания агрегативной устойчивости частицам в суспензии можно использовать как ионно-сольватный, так и адсорбционно-сольватный факторы стабилизации, если дисперсионной средой служит вода или другая высокополярная жидкость. Если в качестве дисперсионной среды используется углеводородная жидкость (масло), то на первое место выходит адсорбционно-сольватный механизм стабилизации.

При недостаточности сольватации и интенсивном взаимодействии углеводородных частей молекул стабилизирующего слоя ПАВ может происходить двухслойная адсорбция и флокуляция частиц дисперсной фазы.

7.1.2. ВЯЗКОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Вязкость суспензий состоит из двух слагаемых:

$$\eta = \eta_n + \eta_{\text{стр}}, \quad (2.7.1)$$

где η_n — ньютоновская вязкость; $\eta_{\text{стр}}$ — структурная составляющая, связанная со взаимодействием частиц дисперсной фазы на далеких расстояниях и возникновением потенциальной ямы на кривой потенциальной энергии.

Оптические свойства суспензий, закономерности седиментации дисперсной фазы и использование этого процесса для определения размера частиц описаны в главе 2 этой части учебника «Свойства дисперсных систем и определение размера частиц».

7.2. ЭМУЛЬСИИ

При диспергировании одной жидкости в другой получается дисперсная система, называемая эмульсией. В большинстве случаев эмульсии — это грубодисперсные системы, содержащие капли от 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-5}$ м. Такие капли жидкости можно легко рассмотреть при помощи обычного микроскопа. Однако можно получить эмульсии и коллоидной дисперсности — так называемые критические.

Эмульсии имеют большое практическое применение. Целый ряд пищевых продуктов — молоко, масло, маргарин и пр. — это эмульсии. Огромное значение в последнее время приобрели эмульсии для охлаждения и облегчения деформаций при механической обработке металлов. Кроме того, процесс полимеризации различных мономеров часто проводится именно эмульсионным методом. Такой метод облегчает регулирование скорости процесса и отвод тепла реакции. Сущность его состоит в следующем: углеводородный мономер эмульгируется в воде, затем в эмульсию вводятся инициатор и катализатор, вызывая таким образом процесс полимеризации. Реакция зарождается в мицеллах эмульгатора, а завершается в полимерно-мономерных частицах. Возможна полимеризация и непосредственно в каплях мономера. Соответственно различают латексную и суспензионную полимеризацию, так как в результате процесса получается латекс или суспензия полимера, используемые непосредственно, или из них выделяется полимер путем коагуляции.

Эмульсии находят широкое применение и в других отраслях промышленности — например, в бумажной, при производстве заменителей кожи, в текстильной промышленности для импрегнирования, аппретирования и другой заключительной отделки тканей, в фармакологии и др. Нефть — это тоже эмульсии и ее часто приходится разрушать. Все это убеждает нас в необходимости знать, как готовятся и разрушаются эмульсии.

7.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ

Так как в процессе диспергирования участвуют две жидкости — вода и углеводород, то существует возможность получения эмульсии как углеводорода в воде, так и воды в углеводороде. Поэтому по качественному составу фаз различают эмульсии двух типов: прямые эмульсии — «масло в воде» (м/в) и обратные эмульсии — «вода в масле» (в/м). При обозначении типа эмульсии в числителе дроби ставится индекс дисперсной (внутренней) фазы,

в знаменателе — дисперсионной среды (внешней фазы). Та жидкость, которая находится в раздробленном состоянии, называется дисперсной или внутренней фазой; жидкость, в которой осуществляется диспергирование, носит название дисперсионной среды или внешней (непрерывной) фазы. Термином «масло» собирательно обозначается любая маслоподобная углеводородная жидкость. Если жидкость не имеет углеводородной природы, то для обозначения эмульсии применяется специальное название, например «ртуть в воде».

Эмульсии различают также по количественному соотношению фаз. По этому показателю эмульсии классифицируют на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Разбавленными считаются такие эмульсии, у которых капельки не способны взаимодействовать между собой. Как правило, такие эмульсии не могут содержать более 0,1% дисперсной фазы по объему. Концентрированными называют эмульсии, у которых капельки могут взаимодействовать, но остаются недеформированными, т. е. сохраняют сферическую форму. Мелкие монодисперсные капельки эмульсии при максимально плотной упаковке, но не деформируясь, занимают 74,02% объема эмульсии. Поэтому эмульсии считаются концентрированными, если дисперсная фаза занимает от 0,1 до 74%. Выше 74% капельки дисперсной фазы деформируются, они принимают пентаэдрическую форму, подобную газовым пузырькам в пенах, и поэтому высококонцентрированные эмульсии часто называют пенообразными или спумоидными. Известны, например, эмульсии, в которых содержится около 99% дисперсной фазы и только 1% дисперсной среды. Таковы эмульсии парафина, получаемые в растворе олеата калия.

Были получены даже такие концентрированные эмульсии бензола в растворе желатины, когда 140 мл бензола эмульгировались в 1 мл раствора желатины. Эмульсии такого типа обычно чрезвычайно вязки и в определенной степени обладают свойствами твердого тела. Их, например, можно резать ножом и они не изменяют своей формы после снятия деформирующего напряжения.

7.2.2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ

Если взять примерно одинаковое количество масла и воды и механическим путем, например при перемешивании, приготовить эмульсию, то после этого произойдет быстрое расслоение. Мелкие капли эмульгированной жидкости будут сливаться в более крупные — т. е. система стремится уменьшить свободную энергию за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Еще в 1898 г. Доннан указал, что устойчивость эмульсий должна зависеть от величины межфазного натяжения. Для снижения межфазного натяжения (или удельной межфазной свободной энергии) можно использовать поверхностно-активные вещества. Эти вещества, снижая межфазное натяжение, облегчают эмульгирование и поэтому называются эмульгаторами. После эмульгирования они располагаются на поверхности раздела фаз, образуя адсорбционный слой, препятствующий слиянию капель. Вещество, препятствующее слиянию капель, называется стабилизатором. Часто в роли стабилизатора выступают эмульгаторы. Однако есть вещества, не облегчающие эмульгирование, не обеспечивающие устойчивость получающейся эмульсии. Таковы, например, высокомолекулярные соединения и твердые порошкообразные стабилизаторы. По предложению П. А. Ребиндера все стабилизаторы были разделены на две группы:

1) стабилизаторы первого рода — поверхностно-активные вещества (эмульгаторы) и высокомолекулярные соединения;

2) стабилизаторы второго рода — порошки.

Механизм получения устойчивых эмульсий со стабилизаторами первого и второго рода принципиально отличен. Однако существует и общий принцип выбора стабилизатора: необходимо, чтобы он имел сродство к дисперсионной среде — смачивался ей или растворялся в ней.

Стабилизаторы первого рода — поверхностно-активные вещества или высокомолекулярные соединения должны адсорбироваться на поверхности раздела фаз и обеспе-

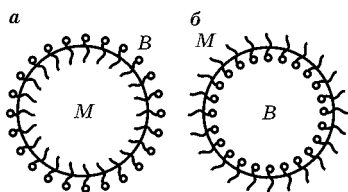


Рис. 2.65
 Схема капель эмульсии:
 а — прямая; б — обратная.

чивать структурно-механическую стабилизацию, т. е. на поверхности капелек должен возникать механически прочный гелеобразный адсорбционный слой. Схема капель эмульсии со стабилизирующим слоем ПАВ приведена на рисунке 2.65.

Стабилизаторы второго рода — твердые порошки — должны смачиваться дисперсионной средой. Размер частичек твердого стабилизатора должен быть значительно меньше размера капель эмульгированной жидкости. П. А. Ребиндер назвал порошки «бронирующими стабилизаторами», так как частицы твердой фазы создают как бы броню на поверхности капельки, защищая ее от слияния с другими. Эта броня, по-видимому, не монослойна, а состоит из нескольких слоев.

Устойчивость эмульсий зависит от следующих факторов:

- 1) наличия стабилизатора, способного существенно понизить свободную энергию на границе раздела фаз;
- 2) степени покрытия поверхности капель эмульсии адсорбированными молекулами ПАВ или высокомолекулярного соединения.

Устойчивыми становятся эмульсии, поверхность капель в которых покрыта адсорбционным слоем стабилизатора не менее чем на 60%.

Предельно устойчивые эмульсии получают при полном насыщении адсорбционного слоя и механической прочности адсорбционной пленки или слоя бронирующего стабилизатора.

На практике для стабилизации эмульсий обычно используют ПАВ или высокомолекулярные соединения, хотя природные эмульсии (например, нефть) могут быть стабилизированы твердыми частицами.

Разбавленные эмульсии, адсорбционный слой эмульгатора в которых ионизирован, в результате чего возникает двойной электрический слой, подчиняются теории

устойчивости ДЛФО, которую мы рассмотрели в главе «Устойчивость и коагуляция дисперсных систем».

Для характеристики устойчивости эмульсий используют ряд методов. Наиболее распространенным методом оценки устойчивости эмульсий является определение времени их «жизни», т. е. того периода времени, в течение которого система сохраняет микрогетерогенность и неизменность распределения капель дисперсной фазы по размерам. Использование этого метода затрудняется тем, что многие эмульсии могут существовать длительное время — в течение месяцев и даже лет. Поэтому часто пользуются модификацией метода, состоящей в определении времени выделения определенной части дисперсной фазы. Этот метод, как видим, сравнительный и не позволяет объективно характеризовать устойчивость эмульсий.

Более строгой характеристикой устойчивости разбавленных и умеренно концентрированных эмульсий является постоянная скорости коалесценции. Поскольку капли коалесцируют (коагулируют) всегда попарно, то постоянная скорости коалесценции k должна рассчитываться по уравнению второго порядка. Согласно уравнению теории кинетики быстрой коагуляции Смолуховского:

$$k = x / [\tau n_0 (n_0 - x)], \quad (2.7.2)$$

где n_0 — начальное число капель в единице объема; x — число слияний (коалесценции) к моменту времени t .

В соответствии с факторами, определяющими устойчивость эмульсии, постоянная скорости k является функцией природы стабилизатора и зависит от работы десорбции стабилизатора с поверхности раздела фаз W_d , степени покрытия поверхности капли эмульсии адсорбционным слоем ($\gamma = \Gamma/\Gamma_m$), величины объема капли (v_1) и температуры системы.

Зависимость постоянной скорости от температуры описывается уравнением

$$k = Ae^{(-\Delta E/RT)}, \quad (2.7.3)$$

где $\Delta E = f(W_d, \Gamma/\Gamma_m, v_1, T)$ — потенциальный энергетический барьер отталкивания; A — предэкспоненциальный

множитель; Γ — равновесная адсорбция; Γ_m — предельная адсорбция.

В координатах $k = f(1/T)$ зависимость постоянной скорости коалесценции имеет линейный характер.

7.2.3.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ

Все методы получения эмульсий, как и любой другой дисперсной системы, можно разделить на конденсационные и диспергационные. Конденсационные методы связаны с образованием капелек эмульсии из отдельных молекул. Таким образом получают критические эмульсии при выделении капель новой фазы из раствора вблизи критической температуры смешения.

В промышленности и лабораторной практике эмульсии получают диспергированием одной жидкости в другой. В свою очередь, диспергационные методы можно разделить на методы, в основе которых лежит взбалтывание, и методы перемешивания. Диспергирование взбалтыванием производится при возвратно-поступательном движении либо сосуда, в котором находится смесь жидкостей, либо специального приспособления, например спиральной пружины, находящейся внутри жидкости. Методы перемешивания основаны на использовании лопастных или пропеллерных мешалок. Иногда для приготовления эмульсии используют коллоидные мельницы.

Общим для приготовления любой эмульсии является очередность смешения фаз. Всегда к жидкости, которая должна стать дисперсионной средой, постепенно прибавляется вторая жидкость. Для получения устойчивой эмульсии во внешней фазе уже должен присутствовать стабилизатор. Для облегчения диспергирования следует вводить эмульгатор, причем его можно растворять как в масляной, так и в водной фазе.

Наиболее частой ошибкой при получении эмульсий является неправильный выбор интенсивности механического воздействия. Часто считают, что эмульгирование происходит тем лучше, чем сильнее перемешивается (взбалтывается) смесь жидкостей. В действительности существует

некоторая оптимальная интенсивность механического воздействия, выше которой происходит не диспергирование, а наоборот, коалесценция.

Связано это с тем, что, как мы видели выше, устойчивые эмульсии получаются только в присутствии стабилизатора на поверхности капелек и выше определенной критической степени насыщения адсорбционного слоя. Адсорбция, как известно, происходит не мгновенно, и для формирования адсорбционного слоя требуется определенный промежуток времени. Если поверхность капель не успевает адсорбировать стабилизатор, то при столкновении капель происходит их слияние. Таким образом, интенсивное перемешивание, сопровождающееся образованием новой поверхности, не имеющей адсорбционного слоя, не способствует эмульгированию. Кроме того, при интенсивном перемешивании возможно разрушение образовавшегося адсорбционного слоя и, следовательно, снижение потенциального барьера коалесценции, в то время как кинетическая энергия капель растет. Все это необходимо учитывать для приготовления устойчивой эмульсии.

Прямые эмульсии из неструктурированных — ньютоновских жидкостей, например бензола или толуола, можно получить путем ритмичного встряхивания их с водными растворами эмульгатора в закрытом сосуде или способом, основанным на возвратно-поступательном движении спирали в смеси жидкостей. Таким способом можно получить даже высококонцентрированные — предельные — эмульсии. Предельные эмульсии этих жидкостей с использованием лопастных мешалок получить практически невозможно. Зато этот способ, при умеренной скорости вращения мешалок (80–100 об/мин), может с успехом применяться для приготовления эмульсий неструктурированных высоковязких жидкостей, например смол или высокомолекулярных кремнийорганических жидкостей.

При малых градиентах скорости потока усилие передается всем капелкам, они ориентируются вдоль потока, постепенно вытягиваются и деформируются, после чего происходит разрыв с образованием капель меньшего размера. Постепенное образование новой поверхности способ-

ствует насыщению адсорбционного слоя, препятствующего слиянию капель. Крупные капли при этом диспергируются до более мелких с образованием практически монодисперсной эмульсии.

Приготовленную механическим путем грубую эмульсию часто подвергают гомогенизации, для чего ее облучают ультразвуком или продавливают под большим давлением через малые отверстия, пропускают через гомогенизатор, работающий по принципу парового свистка. При гомогенизации получают эмульсию с однородными по величине каплями мелкого размера, обладающую высокой кинетической устойчивостью. При гомогенизации также следует выбирать оптимальные условия, иначе можно разрушить эмульсию.

В последнее время пристальное внимание привлекает самопроизвольное эмульгирование в результате массопереноса эмульгатора через поверхность раздела макрофаз. В этом случае используется такой эмульгатор, который обладает растворимостью в обеих жидкостях, но лучше растворим во внешней фазе. Готовится раствор эмульгатора в той жидкости, которая предполагается к эмульгированию, и затем раствор приводится в соприкосновение с внешней фазой. Эмульгатор диффундирует через границу раздела фаз, захватывая мелкие капли внутренней фазы. Получаются очень устойчивые мелкодисперсные или ультрамикроскопические эмульсии. Подобные эмульсии получают также при изменении температуры эмульсий, стабилизированных неионогенными ПАВ. При низкой температуре эти вещества лучше растворяются в воде и стабилизируют прямые эмульсии, а при высокой температуре их растворимость в углеводороде выше и они стабилизируют обратные эмульсии. Существует определенная температура, зависящая от строения неионогенного ПАВ, выше которой образуется обратная эмульсия, а ниже — прямая. Изменением температуры, таким образом, можно вызвать миграцию стабилизатора из одной фазы в другую, что приведет к образованию ультрамикрoэмульсии. Граничная температура носит название температуры инверсии или обращения фаз. При многократной инверсии

фаз можно получить многократные эмульсии, когда капли одной фазы будут включать в себя более мелкие капли другой, а те, в свою очередь, могут содержать еще более мелкие капли. Известны, например, пятикратные эмульсии. Такие многократные эмульсии используют для экстракции ценных веществ из мелких капель, например сточных вод в крупные капли чистой воды через масляную пленку в эмульсиях типа «вода — масло — вода» (в/м/в).

7.2.4. ВЫБОР ЭМУЛЬГАТОРА И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПАВ

Если взять примерно одинаковое количество воды и углеводорода, например бензола, и путем взбалтывания приготовить эмульсию, то получим одновременно как эмульсию прямого типа — м/в, так и эмульсию обратного типа — в/м. Однако обе эти эмульсии будут неустойчивы и разрушаются практически мгновенно. Если в систему ввести соль жирной кислоты щелочного металла, растворимую в воде, то получим эмульсию прямого типа. Если взять соль жирной кислоты щелочноземельного металла, лучше растворимую в углеводородной фазе, то получим обратную эмульсию. Таким образом, первым условием для выбора эмульгатора или стабилизатора является их лучшая растворимость в той жидкости, которую предполагается сделать внешней фазой.

Вторым условием, определяющим выбор стабилизатора, следует рассматривать хорошую адсорбционную способность на границе раздела двух выбранных жидкостей. Стабилизатор должен стремиться на поверхность раздела и располагаться преимущественно между фазами, а не в объеме любой из них. Следовательно, стабилизатор должен иметь дифильное строение, т. е. содержать группы, обладающие сродством к обоим фазам. В результате адсорбции стабилизатор должен снижать разность полярностей фаз и уменьшать свободную энергию системы.

Однако высокая адсорбционная способность еще не обеспечивает устойчивости эмульсий. Например, использование солей щелочных металлов низших жирных кислот

не позволяет получить устойчивых эмульсий, хотя эти вещества обладают высокой поверхностной активностью и, кроме того, создают двойной слой на поверхности раздела фаз. Очевидно, для получения устойчивых эмульсий недостаточно снижения свободной энергии системы или образования двойного ионного слоя. Только соли высших жирных кислот, соли сульфокислот или неионогенные ПАВ, обладающие развитым углеводородным радикалом, способны придавать устойчивость эмульсиям. Это позволило предположить, что молекулы стабилизатора должны иметь такую длину, что образовавшийся со стороны внешней фазы адсорбционный слой не допустит сближения капель на расстояния, где начинается преобладание вандерваальсова притяжения. Это является третьим условием для выбора стабилизатора.

Как мы видели выше, в процессе эмульгирования устойчивые эмульсии образуются только в том случае, если эмульгатор способен достаточно быстро заполнять адсорбционный слой и в дальнейшем залечивать дефекты адсорбционного слоя при его нарушении. Это приводит к тому, что высокомолекулярные мыла подчас оказываются худшими стабилизаторами, чем гомологи с меньшим числом метиленовых групп в углеводородном радикале. Следовательно, стабилизатор должен обладать определенной подвижностью в адсорбционных слоях.

И наконец, стабилизатор должен иметь способность к образованию тиксотропной структуры в адсорбционном слое, т. е. адсорбционный слой должен быть гелеподобным, с определенным пределом прочности и способностью быстро восстанавливать структуру межфазовой пленки после ее разрушения. Ряд исследований показали, что в устойчивых эмульсиях адсорбционный слой стабилизатора имеет структуру жидкого кристалла.

Таким образом, хороший стабилизатор обладает полным комплексом свойств. Неспособность стабилизатора удовлетворить хотя бы одному из указанных требований приведет к образованию неустойчивой эмульсии.

Теория эмульгирования и устойчивости эмульсий еще не разработана и поэтому приходится опытным путем под-

бирать эмульгатор и стабилизатор для каждого конкретного случая. Известную пользу приносят эмпирические характеристики эмульгатора, например гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), показывающий баланс между действием полярной и неполярной частей молекул. Эта характеристика хотя и не имеет под собой строгой теоретической основы, позволяет заранее предсказать тип получаемой эмульсии, но не характеризует ее устойчивость, так как одному значению ГЛБ может соответствовать различное строение молекул ПАВ, особенно неионогенных. Согласно шкале Гриффина, все поверхностно-активные вещества можно разделить на группы по значению ГЛБ (табл. 2.4).

Следует подчеркнуть, что ГЛБ ПАВ зависит от присутствия в растворе солей и неэлектролитов, а также от температуры. Поэтому стабилизирующее действие будет меняться под влиянием этих факторов.

Для неионогенных ПАВ ГЛБ можно рассчитать по формулам, предложенным Гриффином. Эти формулы связывают степень оксиэтилирования и ГЛБ. Для оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов расчет проводится по формуле

$$\text{ГЛБ} = \frac{44P}{5(M + 44P)} 100, \quad (2.7.4)$$

где 44 — молекулярная масса одной группы окиси этилена; P — степень полимеризации (оксиэтилирования);

Таблица 2.4

**Области применения в зависимости
от гидрофильно-липофильного баланса**

ГЛБ	Область применения
3–6	Эмульгаторы эмульсий в/м
7–8	Смачиватели
8–15	Эмульгаторы эмульсий м/в
12–15	Моющие вещества
15–18	Солубилизаторы

M — молекулярная масса гидрофобного радикала. Уменьшение ГЛБ указывает на преобладание гидрофобной части молекул ПАВ.

Существует ряд методов определения ГЛБ например, из диэлектрических измерений, газожидкостной хроматографии и т. д. Величина ГЛБ способна лишь указать на тип эмульсии, образуемой с данным эмульгатором, но не говорит о способности ПАВ стабилизировать эмульсию. Эмульгирующее действие ПАВ часто оценивается по максимальному объему фаз, диспергированному в заданном количестве раствора эмульгатора. Эта характеристика также недостаточно объективна, так как количество эмульгированной фазы часто зависит от условий и метода приготовления эмульсии.

Более объективной оценкой следует считать максимальную площадь межфазовой поверхности предельной высококонцентрированной эмульсии, полученной с заданным количеством эмульгатора (A_m). Еще одна характеристика, используемая для оценки эмульгирующей способности, — минимальная концентрация эмульгатора, при которой данное ПАВ еще способно стабилизировать эмульсию.

Для объективной оценки эмульгирующей способности ПАВ следует сопоставлять:

- 1) устойчивость (прочность) защитных слоев, для чего необходимо определять постоянную коалесценции;
- 2) величину поверхности, которую способна стабилизировать единица объема раствора ПАВ;
- 3) нижний предел концентрации эмульгатора, при которой еще происходит стабилизация.

7.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЭМУЛЬСИИ

Как мы видели выше, если есть две жидкости, то при диспергировании могут получиться два типа эмульсии. Определение типа эмульсии имеет большое практическое значение, но часто оказывается непростым делом.

Для определения типа эмульсии используются следующие методы.

1. *Метод разбавления.* Этот простой качественный метод состоит в добавлении небольшого количества одной из жидкостей, образующих эмульсию. Та жидкость, которая представляет собой внешнюю фазу, легко разбавляет эмульсию, в то время как внутренняя фаза не может ее разбавлять. Например, если эмульсия масла разбавляется водой, то это эмульсия прямого типа. Если вода не разбавляет ее, а остается на поверхности в виде отдельного слоя, то это обратная эмульсия.

2. *Метод окраски.* Всегда можно подобрать такой краситель, который бы растворялся только в одной из жидкостей. В этом методе определения типа эмульсии берут два красителя, один — водорастворимый, а другой — маслорастворимый, и помещают их на поверхность эмульсии. Если растворяется водорастворимый краситель, то это прямая эмульсия, если маслорастворимый — обратная.

3. *Метод электропроводности.* Этот метод основан на значительном различии электропроводности воды и масла. Масло, как известно, является хорошим диэлектриком. Поэтому прямая эмульсия достаточно хорошо проводит электрический ток, а обратная — не проводит. Измеряя электропроводимость, можно определить не только тип эмульсии, но и момент обращения фаз, например, при изменении температуры эмульсии, стабилизированной неионогенным ПАВ.

7.2.6.

РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

Разрушение эмульсий происходит в результате нарушения строения адсорбционных слоев стабилизатора или при снижении их стабилизирующей способности. Часто разрушение эмульсии происходит в результате недостаточной кинетической устойчивости, связанной с размером капелек. В последнем случае разрушение происходит в два этапа.

На первом этапе эмульсия разделяется на две — концентрированную и разбавленную. Концентрированная эмульсия (сливки) всплывает или осаждается в зависимости от плотности дисперсной фазы, если размер капель достаточно велик, чтобы преодолеть броуновское движение.

На втором этапе крупные капли при сближении проявляют вандерваальсово притяжение, часто преодолевающее структурно-механический барьер стабилизирующего слоя. В результате этого происходит коалесценция. Таков механизм самопроизвольного разрушения эмульсий.

Преднамеренное разрушение эмульсий связано, как правило, с разрушением адсорбционных слоев стабилизатора, в результате чего исчезает препятствие, сдерживающее коагуляцию (коалесценцию).

На практике используют следующие методы.

1. *Деэмульгирование*. В эмульсию вводят такое вещество, которое обладает высокой поверхностной активностью и вытесняет молекулы стабилизатора с поверхности раздела фаз, но не способное к образованию механически прочного гелеобразного слоя. В результате при столкновении капель происходит разрушение такого слоя и слияние капель. К деэмульгаторам относят вещества с неразвитым углеводородным радикалом и маленькой полярной частью — например, низшие спирты или их эфиры с окисью этилена. Этот метод часто используют для удаления воды из нефти.

2. *Химическое разрушение* связано с химическим изменением стабилизатора, например при введении кислот. Образующийся продукт не способен служить стабилизатором и поэтому эмульсия становится неустойчивой.

3. *Тепловое разрушение* эмульсии основано на понижении адсорбционной способности стабилизатора и прочности тиксотропной структуры адсорбционного слоя при повышении температуры.

4. *Электрофорез*. Если капли эмульсии стабилизируются за счет образования двойного ионного слоя, то такую эмульсию можно разрушить с помощью электрического тока. Происходит электрофорез, капли разряжаются на соответствующем электроде, что приводит к их коалесценции.

5. *Механическое воздействие* — сепарация, центрифугирование, ультразвук — связано с механическим удалением адсорбционного стабилизирующего слоя и коалес-

ценции лишенных защиты капель или с приданием каплям такой кинетической энергии, которая превышает потенциальный барьер коалесценции.

6. *Разрушение эмульсий с помощью фильтров*, хорошо смачивающихся дисперсионной средой, но не смачивающихся внутренней — дисперсной фазой, остающейся на фильтре.

7. *Инверсия фаз*. Введение веществ, изменяющих растворимость стабилизатора, способствует переходу его молекул с поверхности раздела в объем фаз. Например, добавлением солей щелочноземельных металлов к эмульсиям прямого типа, стабилизированным солями жирных кислот щелочных металлов, можно изменить устойчивость эмульсии. При этом увеличивается растворимость стабилизатора в углеводородной жидкости и происходит разрушение эмульсии. Однако если добавить значительное количество ионов щелочноземельных металлов, то может произойти переход от эмульсии прямого типа к эмульсии типа «вода в масле». Это явление, так же как и в случае изменения типа эмульсии при повышении температуры, если эмульсия стабилизирована неионогенным стабилизатором, носит название инверсии фаз и может наблюдаться по электропроводимости или по вязкости.

7.2.7. СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

Некоторые свойства дисперсных систем, характерные и для эмульсий, например светорассеяние, электрофорез и др., мы уже затронули выше. Но эти свойства не представляют большого интереса, так как не определяют ни устойчивости, ни сферы применения эмульсий. Значительно более важным свойством является вязкость. Некоторые эмульсии применяют в качестве гидравлических жидкостей в шахтном хозяйстве. Для таких эмульсий необходимо, чтобы вязкость находилась в заданных пределах. Вязкость разбавленных эмульсий, в которых капли не взаимодействуют между собой и в них не возникает

периодических коллоидных структур, а вязкость внутренней жидкости значительно превышает вязкость внешней, может быть описана известным уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (2.7.5)$$

где φ — объемная доля внутренней фазы; α — коэффициент формы частиц; η_0 — вязкость внешней фазы.

Для эмульсий, у которых вязкость внешней и внутренней фаз различаются незначительно и поэтому возможно изменение формы капель при течении, в уравнение Эйнштейна следует вводить поправочные коэффициенты. Имеется ряд уравнений, учитывающих влияние вязкости внутренней жидкости. Концентрирование эмульсии, вызывающее взаимодействие между каплями, приводит к отклонению вязкости эмульсии не только от уравнения Эйнштейна, но и от более сложных уравнений, обсуждение которых было проведено в главе 4. Более того, в таких эмульсиях возможно образование сплошной гелеобразной структуры с определенной механической прочностью, характеризующейся напряжением сдвига. Высококоцентрированные эмульсии имеют большие значения напряжения сдвига. В текстильной промышленности такие эмульсии применяют в качестве загустителей печатных красок.

Молекулярно-кинетические свойства эмульсий проявляются слабо вследствие больших размеров капель. Для анализа фракционного состава эмульсий с успехом применяют седиментационные методы, обычно используемые для систем с твердой дисперсной фазой. Для расчета размеров капелек по скорости осаждения или всплывания (в зависимости от плотности внутренней фазы) может быть использовано уравнение Стокса, если вязкость внутренней фазы существенно больше вязкости внешней. Если вязкости внутренней и внешней фаз близки, то в уравнение Стокса следует вводить поправки, как и в уравнение Эйнштейна. Эти свойства подробно обсуждены в главе «Свойства дисперсных систем и определение размера частиц».

7.2.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КАПЕЛЬ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ. МИКРОСКОПИЯ

Микроскопическое определение гранулометрического состава капель эмульсии представляет собой один из наиболее традиционных методов анализа. Метод с использованием оптического микроскопа ограничен размером частиц $5 \cdot 10^{-7}$ м в связи с тем, что меньшие частицы уже не отражают свет. Электронный микроскоп применяют для частиц размером 10^{-9} – 10^{-5} м. Размер более крупных капель измеряют с помощью оптического микроскопа. Обычно для проведения микроанализа берут пробу разбавленной исследуемой эмульсии с добавками ПАВ. Пробу-порошок помещают на предметное стекло и измеряют размеры капель с помощью окулярной сетки или шкалы. Обычно измеряют все капли, находящиеся в поле зрения. Число измеренных капель определяется заданной точностью анализа. Очевидно, что чем больше охарактеризовано капель, тем точнее результат.

Точность микроскопического анализа зависит от двух факторов: один из них — субъективные ошибки, другой обусловлен статистическим характером измерений. Достаточная точность измерений достигается при подсчете размера около 1000 капель каждой фракции. Поэтому точность определения размера крупных капель, которых обычно мало в поле микроскопа, как правило, невелика. В то же время, если капли имеют размер на границе разрешающей способности микроскопа или даже за нею, то определить их размер, а тем более содержание, практически невозможно. В связи с этим для анализа эмульсий с каплями таких размеров применяют электронный микроскоп.

Обычно размер капель характеризуют их диаметром. Для капель разбавленной эмульсии, которые имеют правильную сферическую форму, диаметр точно характеризует все остальные параметры: объем, поверхность, удельную поверхность. В связи с тем, что капли в эмульсиях

имеют, как правило, достаточно широкое распределение по размерам, говорят о некотором среднем диаметре.

Точность измерения повышается при использовании проецирующих микроскопов или приборов с телевизионной приставкой. Высокая точность подсчета характерна для микроскопов с автоматическим измерением числа частиц и их размера. Такие приборы в настоящее время не являются дефицитными.

Результаты измерения числа капель и их размера выражают в виде некоторой средней величины, в качестве которой наиболее часто используют:

1) средний арифметический диаметр \bar{d}_1 :

$$\bar{d}_1 = \Sigma n_i d_i / \Sigma n_i, \quad (2.7.6)$$

где d_i — средний диаметр капель в интервале числа капель n_i ; Σn — общее число подсчитанных капель;

2) средний квадратичный (средний по поверхности) размер капель \bar{d}_2 :

$$\bar{d}_2 = (\Sigma n d_i^2 / \Sigma n_i)^{1/2}; \quad (2.7.7)$$

3) средний кубичный (средний по объему или массе) размер капель \bar{d}_3 :

$$\bar{d}_3 = (\Sigma n_i d_i^3 / \Sigma n_i)^{1/3}. \quad (2.7.8)$$

Для наиболее полной характеристики эмульсий используют распределение капель по размерам в дифференциальной или интегральной форме. Для этого переходят от числа капель к их массе. Для массы всех капель фракции d_i (от d_1 до d_2 , где d_1 — наименьший диаметр внутри фракции, d_2 — наибольший) можем записать

$$Q_i = \frac{1}{6} \pi \rho \int_{d_1}^{d_2} d^3 f(d) dd, \quad (2.7.9)$$

где ρ — плотность вещества капель; $f(d) = dN/dx$ — функция распределения числа капель по размерам.

Полагая, что в узком интервале размеров капель распределение равномерное, т. е.

$$f(d) = \frac{n}{d_2 - d_1}, \quad (2.7.10)$$

где n — число частиц в интервале размеров $d_1 < d_i < d_2$, можем рассчитать массу всех капель в этом узком интервале:

$$Q_i = \frac{\pi\rho}{24} f(d)(d_2 - d_1) \approx \frac{\pi\rho n_i}{24} \frac{d_2^4 - d_1^4}{d_2 - d_1}. \quad (2.7.11)$$

Общая масса всех капель в исследуемой эмульсии в интервале размеров от d_{\min} до d_{\max} составит

$$Q_s = \frac{\pi\rho}{24} \sum_{i=0}^{i=n} \frac{(d_{i+1}^4 - d_i^4) n_i}{d_{i+1} - d_i}. \quad (2.7.12)$$

После расчета масс каждой фракции результаты выражают в виде таблиц или графиков

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = f(d); \quad \frac{Q_i}{Q_s} = f(d). \quad (2.7.13)$$

С целью повышения вязкости дисперсионной среды, что необходимо для предотвращения броуновского движения мелких капель в момент микрофотографирования и исключения коалесценции капель эмульсии, используют раствор полимера. Обычно из образцов эмульсии отбирают 1–2 капли, тщательно смешивают на часовом стекле с 5–8 каплями подогретого раствора полимера, затем одну каплю переносят на предметное стекло и осторожно накрывают покровным стеклом. Препарат готов для микрофотографирования.

При микрофотографировании в одном поле зрения не должно находиться более 30 капель. Подсчет ведут в 8–10 полях зрения.

При подсчете числа и измерении размера капель нужно следить за тем, чтобы они полностью находились в поле зрения. Капли, находящиеся за пределами сетки, не считают.

Средний радиус капель в каждой фракции рассчитывают по формуле

$$r = \frac{1}{2}[x(n+1/2)], \quad (2.7.14)$$

где x — цена деления шкалы при выбранном увеличении; n — число делений шкалы, в котором укладывается капля.

Расчет численного содержания частиц каждой фракции проводят по формуле

$$N_i = (100n_i/\Sigma n_i)\%. \quad (2.7.15)$$

Массовое содержание капель каждой фракции Q_i (%) определяют по формуле (2.7.11), а общую массу капель Q_s находят по формуле (2.7.12).

Построение интегральной кривой проводят, откладывая на графике значения Q_i для всех фракций, начиная с наименьшего размера капель, а на оси абсцисс — их размер r_i (рис. 2.66а). Дифференциальную кривую строят после аналитического или графического дифференцирования интегральной кривой распределения. На рисунке 2.66б показан пример графического дифференцирования. Для такой обработки интегральной кривой распределения можно выбрать произвольный интервал изменения размера капель, но так, чтобы было выделено не менее 10 отрезков на оси абсцисс. Затем проводят линии, параллельные осям ординат, и находят численные значения отрезков Δr_i и ΔN_i с учетом выбранного масштабного коэффициента,

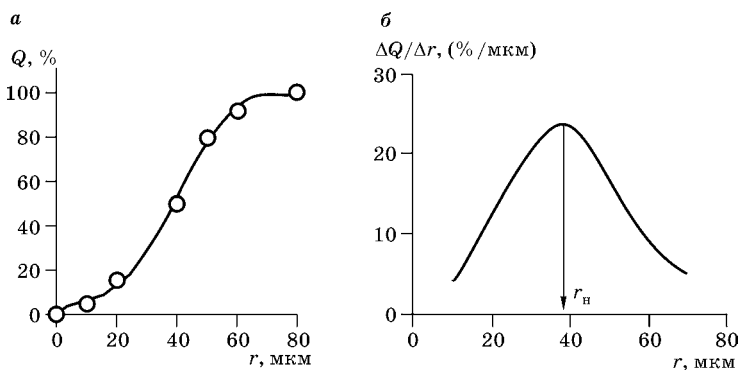


Рис. 2.66

Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения капель эмульсии по размерам

рассчитывают значения $\Delta N_i / \Delta r_i$ и строят дифференциальную кривую распределения, пример которой показан на рисунке 2.66б. На оси абсцисс строят прямоугольники со стороной от r_i до r_{i+1} и высотой, равной $\Delta N_i / \Delta r_i$. Середины прямоугольников соединяют между собой, в результате чего получается дифференциальная кривая распределения с максимумом, соответствующим наиболее вероятному размеру капель.

Распределение капель в эмульсиях выражают также зависимостью удельной поверхности и объема капель от их размера. Удельную поверхность и объем всех капель рассчитывают после нахождения среднеобъемного и среднеповерхностного радиусов. После расчета среднего объема капель по формуле

$$\bar{V} = \frac{n_i v_i^2}{\sum n_i v_i} \quad (2.7.16)$$

находят среднеобъемный радиус:

$$\bar{r}_v = \frac{3}{4} \pi \left(\frac{\sum n_i v_i^2}{\sum n_i v_i} \right)^{1/3}. \quad (2.7.17)$$

Среднеповерхностный радиус определяют по формуле

$$\bar{r}_s = \frac{\sum n_i v_i^3}{\sum n_i v_i^2}. \quad (2.7.18)$$

Удельную поверхность капель рассчитывают по формуле

$$\bar{A}_{уд} = \frac{3}{\bar{r}_s}. \quad (2.7.19)$$

Кривые распределения по поверхности и объему строятся аналогично кривым распределения по массе или числу капель.

Расчет данных для построения кривых поверхностного и объемного распределения проводят по следующим уравнениям:

1) объем капель фракции i :

$$V_i = (4/3)\pi r_i^3; \quad (2.7.20)$$

2) поверхность капель фракции i :

$$A_i = \pi r_i^2; \quad (2.7.21)$$

3) поверхностная доля капель фракции i :

$$Q_s = \frac{A_i n_i}{\sum A_i n_i} 100; \quad (2.7.22)$$

4) объемная доля капель фракции i :

$$Q_V = \frac{V_i n_i}{\sum V_i n_i} 100. \quad (2.7.23)$$

Обычно наиболее вероятный радиус, определяемый из абсциссы максимума дифференциальных кривых распределения числа частиц по размерам, поверхности и объему не совпадают.

7.3. ПЕНЫ

7.3.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕН

Пены по своей природе близки к концентрированным эмульсиям, но дисперсной фазой в них является газ, а не жидкость. Пены получают из растворов поверхностно-активных веществ. Для повышения их устойчивости в растворы ПАВ добавляют высокомолекулярные вещества, повышающие вязкость растворов.

В качестве характеристик пены используется комплекс свойств, всесторонне характеризующих пену.

1. *Пенообразующая способность раствора* — количество пены, выражаемое ее объемом (см^3) или высотой столба (м), которое образуется из заданного постоянного объема пенообразующего раствора при соблюдении некоторых стандартных условий пенообразования в течение постоянного времени.

2. *Кратность пены* β , которая представляет собой отношение объема пены $V_{\text{п}}$ к объему раствора $V_{\text{ж}}$, пошедшего на ее образование:

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{ж}} = (V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}) / V_{\text{ж}}, \quad (2.7.24)$$

где $V_{\text{г}}$ — объем газа в пене.

3. *Стабильность (устойчивость) пены* — ее способность сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать вытеканию жидкости (синерезису). Часто в качестве меры стабильности используют время существования («жизни») выделенного элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного объема пены.

4. *Дисперсность пены*, которая может быть охарактеризована средним размером пузырьков, распределением их по размерам или поверхностью раздела «раствор — газ» в единице объема пены.

В ряде случаев практического применения пен важны такие свойства, как вязкость, теплопроводность, электропроводность, оптические свойства и т. д.

Пены находят широкое применение во многих отраслях промышленности и в быту. Широко распространены в быту пенные моющие средства для ванн, чистки ковров и мебели. Огромное значение пены приобрели в пожаротушении, особенно при возгорании емкостей с легко воспламеняющимися жидкостями, при тушении пожаров в закрытых помещениях — в подвалах, на судах и в самолетах. Применяются пены для теплоизоляции, например для предотвращения промерзания полигонов для добычи полезных ископаемых открытым способом в условиях Крайнего Севера.

Перспективно применение пены в текстильной промышленности.

Пенные технологии в производстве текстильных материалов являются ресурсо- и энергосберегающими, снижающими производственные затраты на 25–30%.

На стадии прядения пенные составы используются для увлажнения, антиэлектростатической обработки и замасливания волокон в ровнице. Пенный состав может наноситься при прохождении ровницы через пену или путем

нанесения пены на ровницу с помощью специальных дозаторов.

Для стабилизации пен при пенной обработке ровницы используют поверхностно-активные вещества, входящие в обычные составы для антиэлектростатической обработки волокнистых материалов или для их замасливания.

Для снижения энергоемкости технологических процессов текстильного производства с целью уменьшения влагосодержания текстильных материалов представляет интерес использование пенных технологий крашения и заключительной отделки тканей, трикотажных полотен и проклеивания нетканых материалов. При осуществлении заключительных отделок по пенной технологии на 60–80% снижаются энергозатраты, практически полностью используются химические материалы, уменьшается расход воды, увеличивается производительность оборудования в результате сокращения времени сушки. Пенная технология эффективна при отбеливании и крашении текстильных материалов, их заключительной отделке, крашении трикотажных полотен, печатании декоративных тканей и т. д. Кроме того, пенные технологии можно считать экологически безопасными, так как применение пены позволяет резко сократить или полностью исключить образование сточных вод и уменьшить количество токсичных растворителей в составе печатных пенных красок по сравнению с эмульсионными. Состав пены текстильного назначения достаточно сложен, так как в нее должны входить пенообразователи и все основные компоненты, используемые для соответствующих видов отделок, такие как красители, катализаторы, полимерные добавки, модификаторы поверхности и т. д.

Возможны два варианта применения пены в технологии крашения — нанесение пены на движущееся полотно и использование пенной ванны, в которую помещают изделия или трикотажные полотна.

Интересным технологическим решением является окрашивание с помощью пен ткани в различные цвета с разных сторон. Для этой цели подбираются пенные композиции с низкой проникающей способностью в ткань. Следо-

вательно, структура ткани должна быть достаточно плотной, а композиция — вязкой. В таких композициях наиболее перспективны пигментные красители, которые адгезионно закрепляются на поверхности волокон окрашиваемого материала в пленке связующего, например латексного или термореактивной смолы. Одновременно с окрашиванием достигается эффект несминаемости ткани, повышается прочность окрасок к трению, улучшаются физико-механические и гигиенические свойства тканей.

Возможно применение пен и в технологии печати по текстильным материалам. В композиции могут включаться пигменты, дисперсные, активные и кислотные красители. Количество загусток — водорастворимых полимеров в пенном составе — требуется меньше, чем в обычной эмульсионной печатной краске. Можно даже полностью исключить загуститель. Роль загустителя в таком составе выполняет высокодисперсная пена. Исключение загустителя при печатании пигментами позволяет получить мягкий гриф ткани и повысить прочность окраски к трению. Расход красителей снижается на 20–30%, значительно упрощаются операции зреления и промывки напечатанных тканей.

В отличие от пен, применяемых для крашения, пенный состав для печатания должен быть устойчивым при контакте с текстильным материалом. Характеристики окрасок пенными составами находятся на уровне эмульсионных печатных красок.

При нанесении пенного состава на сухую ткань ее влажность не превышает 30%, а при контакте пены с влажным материалом пена может даже всасывать влагу из ткани, в результате чего влажность полотна снижается от 70 до 30%. В результате этого расход энергии на сушку уменьшается в три раза.

Пены с твердыми тонкими стенками (аэрогели) широко используются для изготовления теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов, пенопластов, спасательных средств и др.; к твердым пенам относятся также кондитерские пены, торты и др. Чрезвычайно велико значение стойкости пен в пожаротушении.

7.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Методы определения пенообразующей способности растворов можно разделить на статические и динамические (в известной степени такое разделение весьма условно, а по используемой аппаратуре в некоторых случаях эти методы не различаются). Определение динамическими методами проводят при непрерывном механическом воздействии на раствор, чтобы исключить возможность истечения его из пены. Измеряемый объем пены в динамических условиях обусловлен соотношением между скоростью ее образования и разрушения, а объем пены в статических условиях зависит от скорости распада пузырьков.

Пенообразующая способность растворов ПАВ является важной характеристикой. Так, почти все текстильно-вспомогательные вещества нормируются по пенообразующему признаку, поскольку при их использовании пена чаще всего играет отрицательную роль. Пенообразование может служить основным показателем при гигиеническом обосновании предельно допустимых концентраций текстильно-вспомогательных и моющих веществ в воде. Образование устойчивой пены пива свидетельствует о его высоком качестве, поэтому пенообразующая способность пива также проверяется на заводах. Исследуется и пенообразующая способность некоторых очищающих составов специального назначения. Эта характеристика учитывается и при разработке пеноподавляющих средств (антивспенивателей и пеногасителей).

В литературе описывается много различных методов и приборов для определения вспениваемости жидкостей. Многие из них обеспечивают получение хорошо воспроизводимых результатов.

При использовании разных методов определения пенообразующей способности могут получаться взаимно исключающие данные о пенообразовании одного и того же раствора. Кроме того, множество применяемых методов затрудняет анализ данных, характеризующих пенообразующие свойства различных жидкостей. Поэтому целесо-

образно ввести единую методику в пределах одной службы или отрасли промышленности.

Встряхивание пенообразующего раствора в закрытых мерных цилиндрах проводят как вручную, так и с применением различных вибрационных аппаратов. Пена образуется в результате интенсивного перемешивания раствора и находящегося над ним воздуха.

Основным недостатком ручного встряхивания является плохая воспроизводимость условий пенообразования. При работе необходимо тщательно соблюдать постоянство частоты, амплитуды и общей продолжительности проведения операций. Воспроизводимость результатов увеличивается при использовании для встряхивания цилиндров вибрационных аппаратов. Применимость этого метода ограничивается областью значений вязкости исследуемых растворов и невозможностью проводить эксперименты при высоких температурах.

По методу взбивания пена образуется при многократных ударах по поверхности раствора пластиной с отверстиями, прикрепленной к штоку (10–30 ударов за 10–30 с при условии постоянства высоты подъема пластины от дна мерного цилиндра). Взбивание раствора можно осуществлять как вручную, так и с помощью несложных механических приспособлений. Вместо перфорированной пластины можно применять проволочную сетку, обеспечивающую большую однородность размеров пузырьков.

Операции, проводимые вручную, не всегда позволяют получать воспроизводимые результаты. Применение механического привода улучшает воспроизводимость данных. В некоторых модификациях этого метода используют приборы, имеющие иное целевое назначение, например маслобойные машины, а также несколько одинаковых приборов, собранных в батарею.

Одним из первых устройств для изучения пенообразования, является прибор, основанный на методе продувания воздуха через раствор. Несколько позже был предложен прибор, работающий по принципу пропускания жидкости через пористую пластину под действием атмосферного давления. Этот принцип исключает возможность

разрушения пены при продувании через нее воздуха, что возможно в том приборе, где пена образуется при пропускании воздуха.

Недостаток метода, основанного на продувании воздуха, заключается в том, что даже при поддержании постоянного давления перед фильтром скорость потока воздуха может быть различной. Колебания скорости вызваны, по-видимому, уменьшением числа действующих пор в результате их засорения. Исключить этот недостаток можно, применяя вместо пористых пластинок капилляры, соединенные в виде «паука». Удобна установка для непрерывного измерения объема пены, образующейся при пропускании дозированного объема воздуха, в специальной измерительной ячейке. Уровень пены фиксируется электродами, сигнал от которых подается на регистрирующий прибор. Подобные приборы позволяют регистрировать кинетику подъема и разрушения пены.

Другим вариантом метода является барботирование воздуха через раствор с помощью трубки. Основанный на этом методе простой прибор позволяет получать всестороннюю информацию о свойствах пены. Воздух дозированно подают в сосуд с испытуемым раствором, а образующаяся пена по шлангу поступает в мерный цилиндр. Прибор позволяет определять объем пены, ее кратность, скорость разрушения.

На рисунке 2.67 показана схема прибора, действие которого основано на барботировании воздуха через пористый фильтр. С помощью такого прибора можно изучать физико-химические свойства пен в статическом и динамическом режимах при изменении температуры, состава и давления газа, а также диаметра отверстий для барботирования воздуха.

Широко используется для определения пенообразующей способности в промышленности биосинтеза, а также в производстве моющих средств метод, основанный на перемешивании. Для перемешивания пенообразующего раствора можно применять различную стандартную аппаратуру, например миксеры, размельчители тканей. Скорость вращения мешалки, ее тип и габаритные размеры

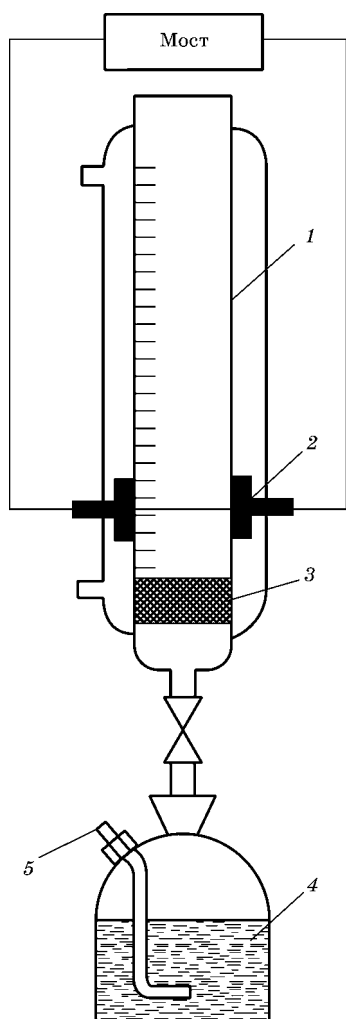


Рис. 2.67

Схема прибора для получения пены методом барботирования:

1 — мерный цилиндр, 2 — рубашка термостата, 3 — пористый фильтр, 4 — раствор пенообразователя, 5 — трубка для подачи воздуха.

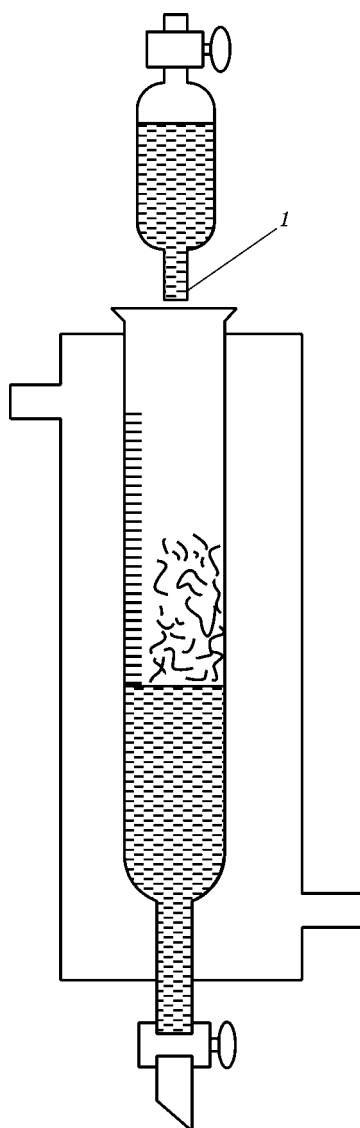


Рис. 2.68

Схема прибора
Росса — Майлса

определяют время достижения максимального объема пены. Поэтому для получения воспроизводимых результатов эти параметры должны быть строго регламентированы.

Основным недостатком метода является незначительное различие в объемах пены при использовании растворов ПАВ разных концентраций из-за большого расхода энергии при перемешивании. Поэтому оценка пенообразующей способности по объему пены и особенно классификация веществ по этому признаку затруднительны.

В некоторых случаях используется стандартизованный во многих странах на предприятиях производства синтетических моющих средств способ пенообразования — метод выливания (метод Росса — Майлса). В этом методе пена образуется в результате падения струи раствора с определенной высоты на поверхность того же раствора через калиброванное отверстие 1. Схема прибора, основанного на этом методе, показана на рисунке 2.68.

Особые требования предъявляются к конструкции прибора. Размеры отдельных узлов должны быть строго регламентированы. Калиброванная трубка для истечения жидкости должна иметь гладкие края и сечение, перпендикулярное к оси. Режимы работы прибора (объем выливаемого раствора, скорость его подачи, объем раствора в сосуде) должны быть постоянными.

Описаны различные модификации прибора Росса — Майлса, усовершенствованные с целью автоматизации выливания раствора и регистрации получаемых результатов.

Для веществ с низкой пенообразующей способностью пригоден прибор, в котором струя жидкости выбрасывается из форсунки под давлением, создаваемым насосом. Применение этого прибора ограничивается потребностью больших объемов раствора. Предложены и другие модификации метода Росса — Майлса, например выливание струи пенообразующего раствора на экран и многоструйное истечение жидкости.

Разработка метода получения пены, основанного на трении, была вызвана стремлением получать пены в условиях, близких к практическим условиям их применения (например, моющие средства, шампуни, средства для чи-

стки автомобилей). Можно отметить положительные свойства этого метода исследования пен: медленное образование пены, независимость экспериментальных результатов от субъективных погрешностей, возможность определять одновременно несколько параметров пены, возможность изучать процесс ее распада и т. д.

Схема такого прибора приведена на рисунке 2.69. Прибор состоит из мерного сосуда 1, помещенного внутри него сетчатого цилиндра 3 и полимерной щетки 2, вращающейся от электромотора. Сосуд помещен в термостат 4, с помощью которого можно поддерживать температуру до 90°C. В результате трения вращающейся щетки о стенки сетчатого цилиндра раствор, заливаемый в мерный сосуд, вспенивается. Детальное изучение метода показало, что этот прибор может найти широкое применение, так как позволяет проводить исследования в присутствии веществ, подавляющих пенообразование, например жиров.

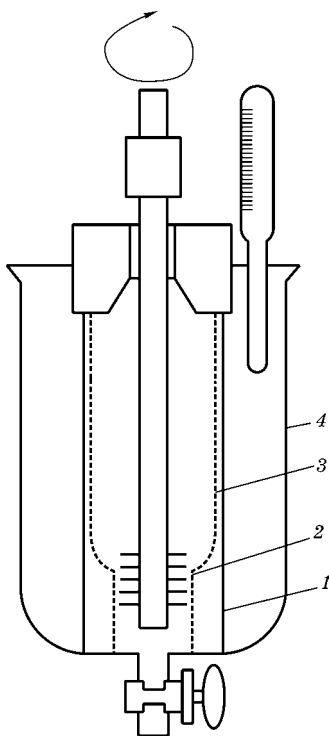


Рис. 2.69
Схема прибора
для получения пены
методом трения

7.3.3. СТРОЕНИЕ ПЕН

Газовые пузырьки в пенах разделены тончайшими пленками, образующими в своей совокупности пленочный каркас, который и служит основой пен. Такой пленочный каркас образуется, если объем газа составляет 80–90% общего объема. Пузырьки плотно прилегают друг к другу и их разделяет только тонкая пленка раствора пенообра-

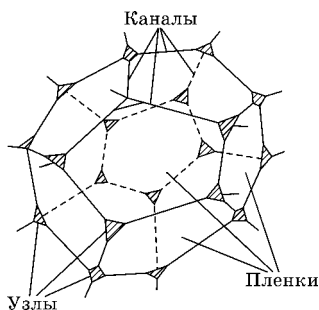


Рис. 2.70
Схема фрагмента высокократной пены

зователя. Пузырьки деформируются и приобретают форму пентаэдров. Обычно пузырьки располагаются в объеме пены таким образом, что три пленки между ними соединяются как это показано на рисунке 2.70.

В каждом ребре многогранника сходятся три пленки, углы между которыми равны 120° . Места стыка пленок (ребра многогранника) характеризуются утолщениями, образующими в поперечном сечении треугольник. Эти утолщения называют каналами Плато — Гиббса, в честь известных ученых — бельгийца Ж. Плато и американца Дж. Гиббса, внесших большой вклад в изучение пен. Четыре канала Плато — Гиббса сходятся в одной точке, образуя по всей пене одинаковые углы $109^\circ 28'$. Площадь поперечного сечения треугольного канала Плато — Гиббса определяется как

$$A = \bar{r}^2 (\sqrt{3} - \pi/2), \quad (2.7.25)$$

где \bar{r} — средний радиус пузырьков в пене.

Если объем газовой фазы невелик и пленки между пузырьками толстые, то такая пена неустойчива и очень быстро разрушается. В зависимости от формы пузырьков пены делятся на сферические и многогранные. Сферические пены отличаются высоким содержанием жидкости и поэтому неустойчивы, их относят к метастабильным. В таких системах пузырьки коалесцируют — сливаются при соприкосновении.

7.3.4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕН

Механизм стабилизации пен. Устойчивость пен зависит от ряда факторов, в том числе от прочности их пленочного каркаса. Если пленки образованы чистыми низкомолекулярными жидкостями, то их прочность очень

невелика и, как известно, дисперсии газа в чистой воде или в другой жидкости чрезвычайно быстро разрушаются. Возможность получения устойчивых пен полностью определяется свойствами адсорбционных слоев, вязкостью и прочностью пленок жидкости, образующих стенки газовых пузырьков. Хорошими стабилизаторами пен, или пенообразователями, естественно, являются вещества, которые служат эмульгаторами для эмульсий типа (м/в), поскольку в пенах дисперсной фазой является неполярная среда — газ: белки, мыла, синтетические поверхностно-активные вещества, водорастворимые синтетические полимеры. При адсорбции на поверхности пузырьков газа углеводородные радикалы молекул ПАВ располагаются в газовой фазе, которая, в отличие от жидкой неполярной среды в эмульсиях, не воздействует на межмолекулярные связи между углеводородными цепями и не препятствует их структурообразованию. Поэтому в пенах все перечисленные виды стабилизаторов могут образовывать прочные и в то же время эластичные поверхностные слои, что придает структурно-механическому фактору важное значение в устойчивости пен. Полимерные вещества повышают вязкость жидкости в пленках пены и в каналах Плато — Гиббса, что снижает скорость истечения жидкостей из пены. В гомологическом ряду жирных кислот устойчивость пены возрастает в соответствии с ростом поверхностной активности этих веществ.

Стабильность пленок и пен изучали многие отечественные и зарубежные исследователи. Выдвинуто несколько теорий, объясняющих устойчивость пен. Однако эти теории не исключают, а скорее взаимно дополняют друг друга, рассматривая процесс стабилизации пен в различных условиях, поскольку вряд ли правомерно пытаться объяснить устойчивость пен силами одной и той же природы.

Чистые жидкости не способны образовывать сколь угодно устойчивую пену. Для получения устойчивой пены в жидкой фазе, кроме растворителя, должен находиться по крайней мере один поверхностно-активный компонент — пенообразователь, адсорбирующий на межфазной поверхности «раствор — воздух».

По способности давать устойчивые пены пенообразователи делятся на два типа.

1. Пенообразователи первого рода. Это соединения (низшие спирты, кислоты, анилин, крезолы), которые в объеме раствора и в адсорбционном слое находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Пены из растворов пенообразователей первого рода быстро распадаются по мере истечения междуплочной жидкости. Стабильность пен увеличивается с повышением концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, и затем снижается почти до нуля.

2. Пенообразователи второго рода (мыла, синтетические ПАВ) образуют в воде коллоидные системы, пены из которых обладают высокой устойчивостью. Истечение междуплочной жидкости в таких метастабильных пенах в определенный момент прекращается, а пенный каркас может сохраняться длительное время при отсутствии разрушающего действия внешних факторов (вибрации, испарения, пыли и др.). Такие системы обладают потенциальным энергетическим барьером, противодействующим разрушению и обеспечивающим системе состояние равновесия.

Стабилизация пленок пенообразователями обусловлена следующими факторами: кинетическим действием, сводящимся к замедлению утончения пленки, повышением структурно-механических свойств адсорбционно-сольватных слоев, а также термодинамическим фактором (расклинивающим давлением).

Устойчивость пен следует изучать, рассматривая три аспекта: устойчивость к вытеканию жидкости (синерезису), изменение дисперсного состава и уменьшение общего объема пены.

Гидростатическая устойчивость пен обусловлена их способностью препятствовать истечению жидкости под влиянием гравитационной силы. Движение жидкости против силы тяжести объясняется капиллярными эффектами вследствие градиента давления жидкости в каналах Плато. Условие гидростатического равновесия определяется соотношением

$$\partial p_{\Pi} / \partial h + \rho g = 0, \quad (2.7.26)$$

где $\partial p_{\Pi} / \partial h$ — градиент давления жидкости в канале Плато по высоте.

В зависимости от абсолютного значения величин в уравнении (2.7.26) происходит истечение жидкости в поле силы тяжести ($\rho g < -\partial p_{\Pi} / \partial h$) или капиллярное всасывание ($\rho g < \partial p_{\Pi} / \partial h$).

По мере истечения жидкости градиент давления жидкости в канале Плато по высоте возрастает, при достижении максимального значения градиента синерезис прекращается. В дальнейшем истечение возможно только вследствие появления избыточной жидкости в результате слияния пузырьков.

Экспериментально установлено, что в течение некоторого времени после образования пены она находится в гидростатически равновесном состоянии и истечения жидкости не происходит. Эта стадия характеризуется перераспределением жидкости между отдельными элементами пены.

Нарушение гидростатического равновесия, связанное с перераспределением жидкости в пене, приводит к истечению жидкости из пены, которое вызывает изменение ее кратности по высоте столба.

Среднее значение кратности пены, находящейся в гидростатически равновесном состоянии, определяется ее дисперсностью и высотой столба:

$$\beta = 2,67(1 + \rho g h \bar{r} / \sigma), \quad (2.7.27)$$

где \bar{r} — средний радиус ячеек пены; ρ — плотность жидкости; σ — поверхностное натяжение.

Гидростатическая устойчивость сохраняется лишь в течение нескольких минут после образования пены. Затем гидростатическая устойчивость нарушается и наступает истечение жидкости. Процесс разрушения пены графически описывается прямой в координатах $\lg \beta - \tau$, тангенс угла наклона графика может служить мерой устойчивости пен.

Агрегативная устойчивость пен связана с их способностью сохранять постоянным дисперсный состав. Разруше-

ние структуры пены (изменение ее дисперсного состава) происходит вследствие диффузионного переноса газа между пузырьками пены и разрушения пленок пузырьков, приводящего к их слиянию (коалесценции). Эти процессы приводят к уменьшению поверхности раздела фаз в пене.

Кинетическая устойчивость связана с вытеканием жидкости из пенных пленок и каналов Плато — Гиббса.

Эффекты Марангони и Гиббса. Тонкие пленки обладают способностью реагировать на локальные изменения толщины, вследствие чего происходит как бы «залечивание» ослабленного участка. Это «залечивание» происходит за счет поверхностного течения раствора из области низких поверхностных натяжений в область больших значений (эффект Марангони), поскольку при утончении пленки происходит увеличение σ , т. е. молекулы ПАВ поверхностного слоя находятся как бы в состоянии разрежения. Возможен и другой путь самовосстановления пленки — в результате миграции молекул ПАВ из объема раствора к поверхностному слою.

Эффект Марангони часто называют «вязкостью расширения», величина которой

$$\eta_d = \Delta\sigma A (dA/d\tau)^{-1} \quad (2.7.28)$$

равна изменению поверхностного натяжения, отнесенному к относительной скорости изменения площади A адсорбционного слоя.

Миграция молекул из объема раствора к поверхности не может обеспечить прекращения утончения пленки, так как при этом отсутствует поверхностный перенос. Кроме того, необходимо время для достижения молекулами ПАВ поверхностного слоя, которое составляет 0,001–0,1 с. Число молекул ПАВ в жидкой части пленки часто бывает недостаточным для полного восстановления начальной концентрации ПАВ в поверхностном слое. Поэтому даже после достижения равновесия вследствие местного восстановления в поверхностном слое пленки может оказаться недостаток молекул ПАВ, что приводит к сохранению избыточного (по сравнению с первоначальным) поверхностного натяжения ослабленного участка.

Поверхностное движение молекул обусловлено напряжением сдвига P , возникающим под действием градиента поверхностного натяжения:

$$P = d\sigma/dr, \quad (2.7.29)$$

где r — радиальное расстояние от точки возникновения возмущения.

Так как локальный градиент поверхностного натяжения возникает под действием локального градиента концентраций, то

$$d\sigma/dr = d\sigma/dc \cdot dc/dr. \quad (2.7.30)$$

Величина $d\sigma/dc$ при постоянной температуре определяется поверхностно-активными свойствами растворенного вещества и его концентрацией. Радиальный градиент концентраций dc/dr учесть крайне трудно, однако качественно можно представить, что он пропорционален разности концентраций в поверхностном слое $dc/dr \approx \Delta c$.

Отсюда следует, что скорость поверхностного течения v в общем виде является функцией

$$v = f(\Delta c d\sigma/dc). \quad (2.7.31)$$

Эта функция имеет вид

$$v = k\Delta c d\sigma/dc, \quad (2.7.32)$$

где k — коэффициент пропорциональности — постоянная скорости поверхностного течения.

Уравнение (2.7.32) показывает, что скорость процесса восстановления утонченного участка тем выше, чем большую поверхностную активность проявляет ПАВ и чем больше разность концентраций в утонченном и «здоровом» участках пленки.

Эффект Марангони зависит также от объема жидкости, прилегающей к поверхностному слою: по мере уменьшения объема жидкости этот эффект должен возрастать. При утончении пленки роль эффекта Марангони усиливается, однако для пленок очень малой толщины, состоящих практически из двух сольватированных адсорбционных слоев, влияние этого эффекта незначительно, поскольку

в адсорбционном слое разрежение «частотокола» молекул ПАВ крайне затруднительно. Таким образом, влияние эффекта Марангони на стабильность пленки максимально при некоторой оптимальной ее толщине.

Длительное время эффект Марангони рассматривали совместно с эффектом Гиббса. Лишь с 1960-х гг. механизм их действия рассматривается отдельно.

Стабилизация пленок по Гиббсу объясняется возникновением локальных разностей поверхностного натяжения под влиянием механических или термических возмущений, вызывающих растяжение пленки. Поверхностное натяжение растянутой части пленки возрастает, поскольку увеличение поверхности пленки приведет к уменьшению средней концентрации ПАВ в поверхностном слое. Локальная разность поверхностных натяжений в пленке обуславливает возникновение потока молекул ПАВ в адсорбционном слое в сторону более низкой концентрации — к растянутой части пленки.

Основой теории Гиббса является предположение об упругости пленки, для количественной характеристики которой он ввел понятие модуля упругости. При растяжении пленки в результате повышения поверхностного натяжения проявляется ее упругость, силы которой приводят как бы к обратному сокращению этой пленки.

Упругость (эластичность) пленки E по Гиббсу определяется отношением увеличения поверхностного натяжения к относительному приращению ее площади dA/A в результате местного расширения:

$$E = 2Ad\sigma/dA. \quad (2.7.33)$$

При выполнении условия $E > 0$ пленка устойчива к любым локальным возмущениям, поскольку силы упругости способны предотвратить разрушающее действие возмущений и вернуть ее в исходное состояние. Разрушение пленки под действием возмущений возможно, если она превратилась в тонкую, средняя часть которой утратила свойства жидкости в массе.

Структурно-механический фактор устойчивости. На основе представлений Плато П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин

и другие исследователи разработали структурно-механическую теорию устойчивости пен. При изучении устойчивости отдельных пузырьков было обнаружено, что если адсорбционный слой обладает малой прочностью, стабильность пузырьков достигает максимального значения при небольшой концентрации ПАВ (до наступления предела адсорбции); при увеличении концентрации ПАВ стабильность пузырьков уменьшается. При повышении прочности адсорбционного слоя максимум стабильности пузырьков сдвигается в сторону больших концентраций ПАВ. Например, стабильность пузырьков в растворах олеата натрия и сапонины непрерывно возрастает с увеличением концентрации ПАВ, достигая предельного значения при насыщении адсорбционного слоя. На основании этих исследований было высказано предположение о том, что устойчивость адсорбционных слоев (в том числе и в пенах) определяется их механическими свойствами наряду с поверхностной активностью ПАВ. Вместе с тем некоторые данные позволяют рассматривать механическую прочность адсорбционных слоев как необходимый, но недостаточный фактор стабилизации пен. Механические свойства адсорбционного слоя определенно способствуют устойчивости пен, но не являются определяющими.

Поэтому было выдвинуто предположение о роли гидратации полярных групп молекул ПАВ, препятствующей движению жидкости под действием капиллярных сил и силы тяжести и вместе с тем снижающей силы, растягивающие пленку. Гидратированные молекулы способствуют образованию поверхностных слоев, увеличивающих стабильность пузырьков. Возможна также гидратация части углеводородной цепи, особенно молекул, занимающих в поверхностном слое большую площадь. С учетом этих представлений стабилизация пен обуславливается наличием сил сцепления между отдельными молекулами адсорбционного слоя, а также «подвижностью» этих молекул, которая обеспечивает быстрое восстановление деформаций, возникающих при истечении жидкости из пленки пузырьков.

Определенную роль в повышении устойчивости пен может играть и вязкость междупленочной жидкости, с ростом которой замедляется скорость процесса истечения.

Предположение о зависимости пенообразующей способности от вязкости раствора впервые высказал Плато. Однако в настоящее время общепризнано, что поверхностная вязкость не может являться определяющим фактором стабильности пен, хотя установлена корреляция между этими свойствами.

Установлено, что вязкость адсорбционного слоя и пленки в целом резко повышается при добавлении в раствор ПАВ незначительных количеств (тысячных долей процента) стабилизатора, например жирного спирта, причем повышение вязкости имеет место при определенном мольном соотношении пенообразователя и стабилизатора пены. По-видимому, до достижения необходимого соотношения стабилизатор сольбилизируется в мицеллах ПАВ, и его концентрация в адсорбционном слое недостаточна для образования высоковязких слоев. Кроме того, в смешанных вязких пленках, содержащих в качестве стабилизатора, например, лауриловый спирт, а в качестве пенообразователя додецилсульфат натрия, адсорбция ПАВ может протекать более медленно, чем из тех же растворов, но без стабилизатора. Такое замедление скорости адсорбции, вероятно, обусловлено образованием комплексов.

Вязкость пленки пены η можно рассматривать как сумму вязкостей двух ее адсорбционных слоев $\eta_{\text{адс}}$ и средней части пленки $\eta_{\text{ср}}$:

$$\eta = 2\eta_{\text{адс}} + \eta_{\text{ср}}. \quad (2.7.34)$$

Если вязкость средней части пленки невелика и ею можно пренебречь, то $\eta \approx 2\eta_{\text{адс}}$, что практически имеет место в растворах мыл и синтетических ПАВ. Однако вязкость средней части пленки может быть соизмеримой с вязкостью адсорбционных слоев и даже превышать ее. При этом общая вязкость пленки, естественно, увеличивается.

Расклинивающее давление как термодинамический фактор устойчивости. Б. В. Дерягин экспериментально установил наличие расклинивающего давления в жидкой

пленке, расположенной между двумя твердыми поверхностями. Затем было установлено, что расклинивающее давление проявляется и в пленке с подвижными поверхностями раздела. В теории коагуляции и устойчивости дисперсных систем, разработанной Б. В. Дерягиным, расклинивающее давление рассматривается и как фактор стабилизации пен и эмульсий.

Расклинивающее давление представляет собой избыточное давление тонкого слоя жидкости, препятствующее утончению слоя под влиянием внешних сил.

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ в пленке толщиной h при условии равновесия равно

$$\Pi(h) = p_2 - p_1, \quad (2.7.35)$$

где p_2 и p_1 — соответственно давление на тонкий слой со стороны фаз, между которыми он находится, и давление внутри фазы, из которой образован тонкий слой.

При несоблюдении равенства (2.7.35) тонкий слой утолщается или утончается в зависимости от знака расклинивающего давления. В пленке, ограниченной с двух сторон газом, расклинивающее давление определяется разностью капиллярных давлений в соответствии с уравнением Лапласа.

7.3.5. РАЗРУШЕНИЕ ПЕН

Механизмы разрушения пен. В ряде случаев существует необходимость в разрушении пен, образование которых нежелательно, например в некоторых технологических процессах текстильного или бумажного производства. Способы пеногашения, естественно, основаны на замещении или разрушении структурных адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. Некоторые пены разрушаются низкомолекулярными спиртами, которые благодаря своей высокой поверхностной активности, как и при разрушении эмульсий, способны *вытеснять стабилизатор* из поверхностного слоя, но сами не дают механически устойчивых адсорбционных слоев.

Для разрушения стойких пен используют также различные *механические средства*, тепловое «пережигание» пленок и др.

Однако пены значительно отличаются от концентрированных эмульсий тем, что для них важное значение имеет также *диффузионный механизм разрушения*, связанный с различным давлением газа в пузырьках.

Пена, как и любая дисперсная система, является агрегативно неустойчивой. Нестабильность пены объясняется наличием избытка поверхностной энергии, пропорциональной поверхности раздела фаз «жидкость — газ».

Известно, что замкнутая система, обладающая избытком свободной энергии, находится в неустойчивом равновесии, поэтому энергия такой системы всегда уменьшается. Этот процесс протекает до момента достижения минимального значения энергии, при котором в системе наступает равновесие. Если такая система состоит из различных фаз, например жидкости и газа, как это имеет место в пенах, то минимальное значение свободной энергии, а значит, и поверхности раздела, будет достигнуто тогда, когда вся пена превратится в жидкость и газ.

Разрушение пены происходит в результате протекания следующих процессов:

- истечения жидкости из пенных пленок и каналов;
- диффузии газа через пленки из мелких пузырьков в крупные;
- разрыва пленок между ячейками пены.

Преобладание того или иного механизма разрушения пен зависит от многих факторов. Например, в пенах высокой кратности (сухих) истечения жидкости не происходит. Наоборот, они способны капиллярно впитывать жидкость. В таких пенах и пенах средней кратности с высокой вязкостью пленок процесс синерезиса затруднен и разрушение пен обусловлено диффузией газа через пленки. Пены низкой кратности и средней кратности с невысокой вязкостью пленок разрушаются в результате вытекания жидкой фазы из пленок, которые утончаются. Дальнейшее разрушение происходит в результате диффузии газа и разрыва пленок.

Истечение жидкости из пен. Истечение жидкости из пен происходит по каналам Плато — Гиббса под действием сил тяжести и капиллярных сил всасывания. В пенах и в вертикальных свободных пленках эти силы действуют одновременно. В горизонтальных свободных пленках влияние гравитационных сил отсутствует и процессы утончения и разрушения таких пленок происходят под действием только капиллярных сил, которые, как показано ранее, зависят от кривизны канала и центрального участка пленки.

Гравитационные силы регулируют истечение жидкости через всю сеть каналов Плато, но оказывают пренебрежимо малое влияние на переток жидкости из пленок к этим каналам, который обусловлен главным образом капиллярными силами и не зависит от ориентации пленки. Это подтверждает простой расчет. Если принять длину капилляра l равной 0,05 см, то максимальное давление вследствие истечения жидкости под действием гравитационных сил из пленок к каналам Плато составит

$$\Delta p_{\text{гп}} = \rho g l \approx 5 \text{ Н/м}^2.$$

Радиус кривизны r канала Плато всегда меньше длины канала. Допустив, что $r = 0,5l$, получим значение давления вследствие капиллярных сил:

$$\Delta p_{\text{к}} = \sigma r = 120 \text{ Н/м}^2 \text{ при } \sigma = 0,03 \text{ Н/м}.$$

Поведение жидкости в пене, находящейся в гравитационном поле, определяется соотношением между капиллярными силами и силой тяжести, выраженным в виде условия гидростатического равновесия (2.7.26).

Концентрация ПАВ, %: 1 — 0,3; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3. На первой стадии после образования пены преобладают капиллярные силы ($\rho g < -\partial p_{\text{II}}/\partial h$), под действием которых происходит перетекание жидкости из пленок в каналы Плато — Гиббса. Такое перераспределение жидкой фазы внешне выражается в «задержке» истечения жидкости, которая в работе названа периодом накопления. Этот период характеризуется интенсивным укрупнением пузырьков в результате диффузии газа и расширением каналов

Плато — Гиббса. Период «задержки» включает также время, необходимое для накопления жидкости в нижнем сечении пенного столба. Продолжительность «задержки» увеличивается с ростом кратности пены и уменьшается (до критического значения) с увеличением ее столба.

Истечение жидкости начинается при условии ($\rho g > -\partial p_{\text{II}}/\partial h$) и состоит из стадии ускорения истечения и синерезиса, протекающего с постоянной скоростью. По мере истечения жидкости возникает и возрастает градиент капиллярного давления по высоте столба, препятствующий дальнейшему вытеканию жидкости. Скорость вытекания непрерывно уменьшается вплоть до полного разрушения пены.

Типичные кривые истечения жидкости из пен, полученных методом барботирования воздуха через растворы ПАВ — сульфонола НП-1, иллюстрирует рисунок 2.71. Как видно из данных этого рисунка, уже при концентрации ПАВ в растворе 0,5% наблюдается некоторая задержка истечения, продолжительность которой возрастает с ростом концентрации ПАВ. Видно, что истечение жидкости происходит в три этапа: вначале скорость увеличивается до некоторого максимального значения, затем она остается некоторое время постоянной и, наконец, довольно быстро снижается. Наибольшая скорость истечения характерна для низких концентраций ПАВ. Время достижения постоянной скорости истечения с ростом концентрации ПАВ увеличивается.

При наступлении стационарного потока жидкости процесс истечения описывается эмпирическим уравнением:

$$V = \frac{1}{k\tau} \ln \frac{100}{100 - \alpha}, \quad (2.7.36)$$

где V — скорость истечения жидкости; k — постоянная скорости истечения; τ — время истечения; α — доля выделившейся жидкости, %.

Для теоретического и экспериментального исследования истечения жидкости из пен многие авторы используют физические модели этого явления. При этом скорость

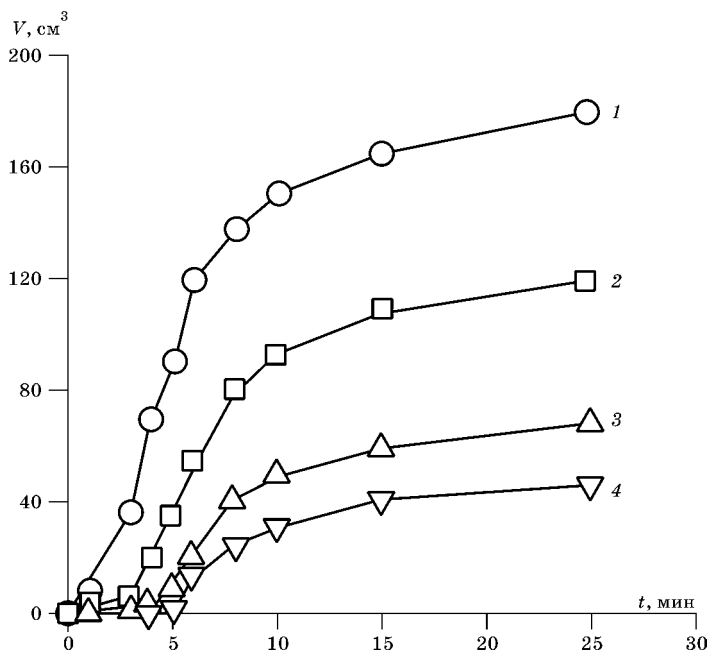


Рис. 2.71

Кинетические кривые истечения жидкости из пен, стабилизированных ПАВ — сульфонолом НП-1:

концентрация ПАВ, %: 1 — 0,3; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3.

потока жидкости под действием силы тяжести определяют по уравнению Пуазейля:

$$V = \pi r^4 \Delta P / 8 \eta l, \quad (2.7.37)$$

где r и l — радиус и длина капилляра в пене в момент времени t ; ΔP — разность давлений на концах капилляра; η — вязкость жидкости.

Уравнение Пуазейля справедливо для истечения жидкостей из цилиндрического капилляра, а так как жидкость в пене течет в канале треугольного сечения, то его применение к пенам предполагает определенные допущения.

Если пену рассматривать как группу капилляров, в которой течение жидкости подчиняется уравнению (2.7.37),

можно получить следующее выражение, описывающее кинетику истечения жидкости из пены:

$$V + a \lg V = kt - b, \quad (2.7.38)$$

где V — объем жидкости, вытекшей за время t ; a , b и k — постоянные.

Это уравнение справедливо для истечения жидкости практически на протяжении всего процесса, за исключением начального и конечного периодов. Значения постоянных k , a и b зависят от природы и концентрации ПАВ в растворе. Однако интерпретация физического смысла этих постоянных затруднительна, вследствие чего уравнение имеет ограниченное применение.

Диффузионный механизм разрушения пен. Наряду со слиянием пузырьков воздуха или газа в результате разрыва жидких пленок в пене возможен рост более крупных пузырьков за счет мелких, так как в последних большее давление растворения газа, зависящее от кривизны поверхности раздела фаз. Для пен этот процесс имеет существенное значение, особенно если пленки пен очень устойчивы вследствие большой вязкости образующей их жидкости.

Несмотря на высокую устойчивость, эти пены с течением времени изменяются таким образом, что более мелкие пузырьки уменьшаются и исчезают, а более крупные увеличиваются. Этот процесс объясняется диффузией газа из мелких пузырьков в более крупные.

Свободную газовую фазу над пеной (атмосферу) можно рассматривать как один бесконечно большой пузырь, в который постепенно переходит диспергированный газ, благодаря чему столб пены уменьшается.

Причиной подобного перехода газа является разность давлений в различных по величине ячейках пены. Если пузырьки в первом приближении считать сферическими, то повышение давления в них по сравнению с внешней газовой фазой можно описать уравнением Лапласа:

$$P = 2\sigma/r, \quad (2.7.39)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости (раствора ПАВ); r — радиус пузырька.

Разность давления газа в двух пузырьках с различными радиусами r_1 и r_2 выражается как

$$\Delta P = 2\sigma(1/r_1 - 1/r_2), \quad (2.7.40)$$

где $r_1 < r_2$.

Диффузионный поток газа через пленку можно описать с помощью первого закона Фика:

$$dn/d\tau = -DA dc/dx, \quad (2.7.41)$$

где D — коэффициент диффузии; A — площадь слоя, через который проходит диффузия; dc/dx — градиент концентрации растворимого газа в пленке, разделяющей оба пузырька.

Количество газа (n молей), выходящего из маленького пузырька за единицу времени (τ), будет

$$dn/d\tau = -4\pi r^2 D dc/dx. \quad (2.7.42)$$

Градиент концентрации dc/dx в стационарном процессе диффузии можем считать примерно равным $\Delta c/l$, где Δc — разность концентраций газа у поверхностей раздела пленки с маленьким и большим пузырьками, а l — средняя толщина жидкой прослойки между ними.

Разность концентраций можно выразить через разность давлений при помощи закона Генри:

$$\Delta c = \alpha \Delta P,$$

где α — коэффициент поглощения газа жидкостью.

Рассматривая случай сильно полидисперсной пены, когда $r_1 \ll r_2$, можно упростить уравнение (2.7.40):

$$\Delta P = 2\sigma(1/r_1 - 1/r_2) \approx 2\sigma/r_1. \quad (2.7.43)$$

Из уравнения (2.7.42) с учетом того, что $dc/dx \approx \Delta c/l$, можем записать уравнение для диффузии:

$$\frac{dn}{d\tau} = -8\pi r D \frac{\alpha \sigma}{l}. \quad (2.7.44)$$

Полагая, что для газа в пузырьках применимо уравнение состояния идеального газа:

$$PV = nRT,$$

записывая для n молей $n = PV/RT$ и учитывая, что объем сферического пузырька

$$V = (4/3)\pi r^3,$$

а избыточное давление в пузырьке:

$$P = P_0 + 2\sigma r,$$

где P_0 — внешнее давление, можем записать

$$n = \frac{4\pi r^3}{3RT} (P_0 + 2\sigma/r) \approx \frac{4\pi r^3}{3RT} P_0, \quad (2.7.45)$$

так как величина $2\sigma/r$ обычно мала по сравнению с внешним давлением P_0 .

После подстановки выражения для n в уравнение (2.7.44) и его интегрирования получаем

$$r_0^2 - r^2 = \frac{4RT}{P_0} \frac{D\alpha\sigma}{l} (\tau - \tau_0), \quad (2.7.46)$$

где r_0 — радиус пузырька в начальный момент времени τ_0 .

Из уравнения (2.7.46) следует, что радиус пузырька уменьшается пропорционально корню квадратному времени. Эта зависимость была проверена де Фризом в 1957 г., проводившим фотографирование пены очень вязких веществ через различные промежутки времени.

Разрушение пленок. Пленка пены при достижении определенной (критической) толщины разрушается. Это третий важный фактор разрушения пен в процессе их старения. Механизм разрушения толстых и тонких черных пленок неодинаков. Это обусловлено тем, что благодаря наличию прослойки раствора между адсорбционными слоями обе поверхности толстой пленки могут рассматриваться независимо.

Согласно теории разрыва толстых пленок де Фриза разрушение происходит вследствие образования отверстия критического размера. Возникновение этого отверстия (которое имеет флуктуационное происхождение) сопровождается уменьшением поверхностной энергии, поскольку, по крайней мере в начальный момент, поверхность раздела при разрыве пленки увеличивается.

Прирост общей поверхности разрушающейся пленки толщиной δ можно вычислить по уравнению де Фриза:

$$\Delta A = \pi^2 \delta (r_{\min} + \delta/2 - \delta/\pi) - 2\pi (r_{\min} + \delta/2)^2, \quad (2.7.47)$$

где r_{\min} — минимальный радиус отверстия в пленке.

Максимальное увеличение поверхности раздела ΔA_{\max} достигается при

$$r_{\min} = (\pi/4 - 1/2)\delta.$$

Подставляя это выражение в (2.7.47), получаем

$$\Delta A_{\max} = (\pi^3 8 - \pi)\delta^2 \approx 0,73\delta^2. \quad (2.7.48)$$

Максимальное увеличение свободной поверхностной энергии при расширении отверстия составляет

$$\Delta G = \sigma \Delta A = 0,73\sigma\delta^2. \quad (2.7.49)$$

Из уравнения (2.7.49) следует, что процесс разрушения в большей степени зависит от толщины пленки, чем от поверхностного натяжения. Поэтому вероятность разрыва больше для пленок меньшей толщины. Энергия активации при $\delta = 15$ нм и $\sigma = 30-40$ мДж/м² составляет $\approx 5 \cdot 10^{-18}$ Дж. Пленки из чистой жидкости могут иметь значительно меньшую толщину, соизмеримую с размером молекул, поэтому предотвратить самопроизвольное разрушение таких пленок невозможно.

В соответствии с представлениями известного болгарского ученого А. Шелудко разрыв пленки обусловлен образованием на поверхностях пленки искривленных участков. Они возникают под действием тепловых флуктуаций и приводят к локальным изменениям толщины пленки. На утолщенный участок пленки действуют возникающие в нем местное капиллярное давление $\Delta P_{\text{к}}$ и отрицательное расклинивающее давление Π с направлением, противоположным капиллярному, которое восстанавливает толщину пленки. Если нарастающее расклинивающее давление по абсолютной величине превышает капиллярное давление, локальный прогиб пленки увеличивается и она разрушается. Из условия разрыва пленки $d\Pi/d\delta = d\Delta P_{\text{к}}/d\delta$ было получено уравнение для ее критической толщины:

$$\delta_{\text{крит}} = (A\lambda^2 / 128\pi\sigma)^{1/4}. \quad (2.7.50)$$

Это уравнение справедливо при следующих допущениях: $\Delta\delta \ll \lambda$ ($\Delta\delta$ — прогиб пленки; λ — длина волны прогиба); $R = \lambda^2/32\Delta\delta$ (R — радиус сферы волны на поверхности); $\Pi = -A/6\pi\delta^3$ (A — постоянная Гамакера).

Уравнение (2.7.50) не учитывает влияния электростатической составляющей расклинивающего давления, поэтому оно справедливо только для нестабильных пленок. Кроме того, оно содержит величину λ , данные о которой еще отсутствуют. Однако имеются основания полагать, что длина волны прогиба поверхности пленки пропорциональна ее радиусу. Образование волн на поверхности пленки вследствие теплового движения наблюдают при изучении рассеяния света пленками.

Согласно теории А. Шелудко, для разрыва пленки не обязательно достижение критической толщины $\delta_{\text{крит}}$. Если существует устойчивая толщина $\delta < \delta_{\text{крит}}$, то в пленке должны образовываться тонкие места в виде «черных пятен» с толщиной δ . В достаточно толстой пленке истечение жидкости происходит обычно быстрее, чем в тонкой, а рост флуктуаций — медленнее или его нет вообще. Однако когда пленка становится тонкой, скорость истечения жидкости уменьшается, а флуктуации, если они есть, быстро растут до тех пор, пока толщина пленки не достигнет критического значения. Экспериментальная проверка этой теории показала, что утончение происходит быстрее, чем предсказывает теория, а критическая толщина пленки несколько меньше теоретического значения, по-видимому, вследствие неровности ее поверхности.

Постепенное утончение пленки происходит в результате истечения из нее жидкости под влиянием гравитационных сил и сил всасывания в каналы Плато. Пленки толщиной $\approx 0,1$ мкм утончаются в результате взаимного влияния вандерваальсовых сил притяжения и сил отталкивания, возникающих в двойном электрическом слое. При дальнейшем утончении некоторые пленки становятся метастабильными, другие — разрушаются при достижении толщины 0,05–0,01 мкм. Метастабильность пленок проявляется при взаимном уравновешивании сил всасывания в каналы Плато, сил притяжения и электростати-

ческих сил отталкивания. Нестабильность пленок пен является следствием преобладания сил притяжения.

При разрушении пленки в ее центральной части образуется круглое отверстие. В результате расширения этого отверстия перед краями фронта распространяется в виде окружности с увеличивающимся радиусом «ореол», представляющий собой утолщенную область пленки. Фронт волны фактически распространяется со скоростью, уменьшающейся в направлении от отверстия. Разрыв пленки сопровождается образованием капель, направление и скорость движения которых соответствуют параметрам фронта распространяющейся волны. Средний радиус капель, образующихся при разрыве пленки, практически не зависит от ее толщины и в интервале толщины пленки 0,58–1,16 мкм составляет 40–55 мкм.

Разрыв пленок пузырьков на водной поверхности имеет большое значение в природе и практической деятельности человека. Так, из капель, образующихся при разрыве пузырьков на поверхности океана, в результате испарения воды возникают ядра конденсации, на которых конденсируется атмосферная влага (образование облаков). В результате разрушения пленок пузырьков на водной поверхности очистных сооружений содержащиеся в стоках микроорганизмы попадают в воздушную среду и распространяются на значительные расстояния от источника загрязнения.

Разрушение пузырьков в столбе пены происходит после того, как закончатся процессы истечения и диффузии, а пленки пены достигнут критической толщины. Вид распада определяется структурой пены и свойствами ПАВ. Уменьшение высоты столба пены связано с разрывом поверхностных пленок и изменяется во времени по логарифмическому закону:

$$dh/d\tau = k(h - h_{пл}), \quad (2.7.51)$$

где h — высота столба пены в момент времени τ ; $h_{пл}$ — высота столба выделившейся междупленочной жидкости; k — постоянная скорости распада.

При интегрировании уравнения (2.7.51) получаем

$$k\tau = \ln(h_0 - h_{пл}) / (h - h_{пл}), \quad (2.7.52)$$

где h_0 — начальная высота столба пены.

Если заменить высоту столба пены и жидкости их объемами и пренебречь объемом жидкости в пене, получаем

$$\ln(V_0 / V) = k\tau. \quad (2.7.53)$$

Можно отметить, что разрушение пены формально описывается уравнением первого порядка.

7.4. АЭРОЗОЛИ

7.4.1. ВИДЫ ДИСПЕРГАЦИОННЫХ И КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Подобно всем коллоидным системам, аэрозоли подразделяются на две группы в зависимости от своего происхождения — диспергационные и конденсационные. *Диспергационные* аэрозоли образуются при раздроблении твердых веществ, распылении жидкостей и порошков. *Конденсационные* аэрозоли образуются при конденсации из пересыщенных паров и в результате газовых реакций, при которых образуются нелетучие продукты. Первые обычно грубодисперсны и имеют сильно различающиеся по величине частицы, т. е. более полидисперсны.

Подобно эмульсиям и суспензиям, аэрозоли с жидкой и твердой дисперсной фазой различаются тем, что частицы первых имеют правильную сферическую форму, в то время как вторые содержат частицы очень разнообразной, часто сильно асимметричной формы.

Различают аэрозоли следующих видов: *туман* — конденсационные и диспергационные аэрозоли с жидкой дисперсной фазой; *пыль* — диспергационные аэрозоли с твер-

дыми частицами; *дым* — конденсационные аэрозоли, получаемые при горении и содержащие твердые или жидкие и твердые частицы одновременно.

На практике часто встречаются аэрозоли, которые нельзя отнести ни к одному из этих типов — например, воздух вблизи промышленных центров содержит частицы сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива, поглотивших из атмосферы влагу. Для этих особых аэрозолей, которые являются одновременно и дымом, и туманом, и пылью, используется специальное название «смог», происходящее от двух английских слов: *smog* = *smoke* (дым) + *fog* (туман).

Аэрозоли, как уже говорилось, могут содержать частички различных размеров — от 10^{-9} до 10^{-3} м. При этом наиболее неустойчивы высокодисперсные и грубодисперсные аэрозоли. Первые — вследствие очень большой интенсивности броуновского движения частиц, в результате чего каждая частица за короткое время достигает стенок сосуда, в котором находится аэрозоль, или встречается с другой частицей, что приводит к коагуляции аэрозоля; грубодисперсные аэрозоли неустойчивы вследствие большой скорости седиментации, обусловленной низкими вязкостью и плотностью дисперсионной среды. Размер частиц аэрозолей имеет огромное значение, поскольку ряд свойств частиц зависит от их размера. Так, при атмосферном давлении сопротивление, оказываемое окружающей средой движению одной частицы, для частиц меньше 10^{-8} м пропорционально r^2 , в то время как для больших (10^{-7} м) частиц — пропорционально r , интервал 10^{-8} – 10^{-7} м является переходным. Такая же зависимость наблюдается и для скорости испарения и теплообмена. Интенсивность рассеянного света пропорциональна r^6 для частиц с $r < 10^{-7}$ м и r^2 — для частиц с $r > 10^{-5}$ м.

Аэрозоли обычно полидисперсны, размер частиц у них весьма различен — от 10^{-9} до 10^{-8} м. В табачном дыме частицы имеют размеры $2 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ м, в слоистых облаках капли — от $4 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} м и крупнее.

Наиболее характерно для аэрозолей то, что эти системы обладают только некоторой кинетической устойчи-

востью, агрегативной устойчивости они не имеют, и каждое столкновение их частиц приводит к слипанию. Частицы аэрозолей или совсем не имеют заряда или он очень мал (1–2 заряда при радиусе частиц 10^{-8} м). В определенных условиях частицы аэрозоля способны адсорбировать своей поверхностью заряды из окружающей среды, на этом основано действие электрофильтров для запыленного воздуха. Большие коэффициенты диффузии у аэрозолей благоприятствуют их кинетической устойчивости. Промышленное значение аэрозолей двояко: переход в пылевидное и капельно-жидкое состояние значительно увеличивает реакционную способность вещества. Это свойство используют при сгорании пылевидного топлива, распыления нефти в форсунках, при вдыхании медицинских препаратов в виде аэрозолей. В промышленности и в быту используют аэрозольное нанесение красок на окрашиваемые поверхности. В быту используют аэрозоли косметических препаратов или препаратов бытовой химии. Вместе с тем борьба с пылями в производстве (улавливание ценных материалов, уходящих в виде пылей с производства, устранение токсичных и взрывоопасных аэрозолей) составляет одну из важнейших задач организации производства и техники безопасности. Многие вещества в состоянии аэрозолей, например сахарная пудра, угольная, серная, мучная пыли, становятся взрывоопасными из-за повышенной реакционной способности высокодисперсных коллоидных частиц.

Для улавливания пылей используют циклоны, фильтры, электрофильтры. Большое значение имеют оптические свойства аэрозолей ввиду широкого использования маскирующих свойств дымов и туманов. В высокодисперсных аэрозолях рассеяние света подчиняется уравнению Рэлея, но при размере частиц 10^{-6} – 10^{-7} м, довольно обычном для аэрозолей, они соизмеримы с длиной света, что приводит к наложению явлений отражения и рассеяния света и отклонениям от уравнения Рэлея. Вследствие сравнительно близких величин отражения и рассеяния света различной длины волны многие туманы и дымы кажутся белыми.

7.4.2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ АЭРОЗОЛЕЙ

Как известно, движение частиц в жидкости описывается уравнением Стокса:

$$B = 6\pi\eta rU \quad \text{или} \quad U = B/6\pi\eta r, \quad (2.7.54)$$

где B — коэффициент сопротивления среды движению частиц (коэффициент трения); η — вязкость среды; r — размер (радиус) частиц; U — скорость движения; 6π — коэффициент формы сферических частиц.

Для аэрозолей это уравнение не всегда пригодно — обычно только для дисперсий с частицами радиусом более 10^{-6} м при атмосферном давлении. При разрежении уравнение будет справедливым для больших частиц. Значения коэффициентов трения для аэрозолей приведены в разделе о молекулярно-кинетических свойствах дисперсных систем.

Броуновское движение частиц препятствует их оседанию. Кроме того, в аэрозолях существуют такие явления, как термофорез — удаление частиц аэрозоля от нагретой поверхности, явление, связанное с неравномерными ударами молекул газа о частицу. Как следствие этого осаждение частиц на холодных поверхностях вблизи горячих (осаждение пыли на потолке и стенах возле печей, радиаторов отопления, ламп и в трубах).

Одностороннее освещение может вызвать фотофорез — передвижение частиц под действием света — явление, аналогичное термофорезу.

Термофорез и фотофорез имеют большое значение для атмосферных аэрозолей, седиментации которых препятствует тепло, идущее от земли.

7.4.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Электрический заряд на частицах аэрозолей может образоваться при ударах и расщеплениях частиц или при адсорбции газовых ионов. Заряд частиц аэрозолей носит случайный характер. Вместе с тем существует определенная избирательность заряда у различных веществ.

Заряды частиц некоторых веществ приведены ниже. Наиболее вероятные заряды: $\text{SiO}_2(+)$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(-)$; $\text{P}_2\text{O}_5(+)$; $\text{MgO}(-)$; $\text{NaCl}(+)$; $\text{Zn}(-)$; Уголь(+); $\text{ZnO}(-)$; Крахмал (+); Мука (-).

7.4.4.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ

Аэрозоли практически не обладают агрегативной устойчивостью и коагулируют очень быстро. Скорость коагуляции описывается уравнением Смолуховского:

$$n_t = n_0/[1+(t/\Theta)]. \quad (2.7.55)$$

В таблице 2.5 приведены значения периодов изменения концентрации частиц в 100 раз.

Очевидно, что аэрозоль не может иметь концентрацию выше 10^6 – 10^8 частиц в 1 см^3 .

Таблица 2.5

Изменение частичной концентрации частиц со временем

Изменение частичной концентрации (в 1 см^3 аэрозоля)	10^{12} – 10^{10}	10^{10} – 10^8	10^8 – 10^6	10^6 – 10^4
Время, необходимое для уменьшения числа частиц в 100 раз	15–30 с	30 мин	Час	Несколько суток

7.4.5.

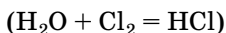
ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Самопроизвольное образование аэрозолей возможно при конденсации, например испарение и конденсация из пересыщенных паров при охлаждении или в процессе химической реакции. В результате охлаждения при адиабатическом расширении облака или при соприкосновении влажного воздуха с холодной поверхностью образуется туман.

Например, при образовании продуктов сгорания топлива, соприкосновение которых с холодным воздухом сопровождается конденсацией, возникает топочный дым. Как следствие химических реакций, таких как, например:

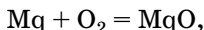


или фотохимических реакций:



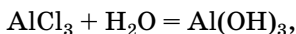
также образуется туман.

При окислении металлов на воздухе, например при реакции:



образуется аэрозоль.

Простое соприкосновение AlCl_3 с влажным воздухом вызывает реакцию



в результате которой также образуется аэрозоль.

Диспергационные методы измельчения, истирание, распыление, взрывы, удары и т. д. всегда сопровождаются образованием пыли и аэрозолей. Именно поэтому вблизи цементных заводов запыленность воздуха превышает все мыслимые пределы.

7.4.6. РАЗРУШЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Изменение скорости и направления пылевого потока, частицы дисперсной фазы в которых более $3 \cdot 10^{-6}$ м, вызывает выпадение твердой фазы. Для осуществления этого процесса применяют аппараты, называемые циклонами.

В сетчатых или волокнистых фильтрах используют принцип инерционного осаждения в результате многократного изменения скорости и направления движения пылевого потока или аэрозоля с размером частиц дисперсной фазы 10^{-6} м и более. В этом случае частицы дисперсной фазы осаждаются на фильтрах, например, из нетканого материала, разрушение полидисперсного аэрозоля происходит в результате переконденсации, подобно тому как это наблюдается в пенах, для которых мы подробно рассмотрели этот процесс.

Для коалесценции частиц необходимо насыщение воздуха парами воды и образование на поверхности частиц оболочек из жидкости. Метод озвучения — метод, в котором

коагуляция аэрозоля происходит при интенсивном столкновении частиц в результате их колебательного движения со звуковой частотой. Метод эффективен только для концентрированных аэрозолей.

Введение зародышей коагуляции используют, например, для рассеивания облаков, для чего опыляют их углекислотой, йодистым серебром или йодистым свинцом. Для быстрого разрушения облаков (всего за 5–7 мин) используют концентрированные аэрозоли зародышей коагуляции.

Создание электрического поля большого напряжения применяют в промышленном методе очистки отходящих газов от пыли или разрушения дыма. Напряжение в таких установках составляет 70–100 тыс. вольт. Отрицательные ионы воздуха, образовавшиеся в поле с высоким градиентом напряженности, адсорбируются на частицах, затем частицы перемещаются в электрическом поле и осаждаются на стенках установки. Размер частиц дисперсной фазы, удаляемых этим методом, составляет $\approx 10^{-8}$ м.

Увлажнение аэрозоля водой или растворами ПАВ приводит к увеличению массы частиц, нарушению их кинетической устойчивости и выделению дисперсной фазы. Такой метод борьбы с пылеобразованием широко используют в угольных шахтах. На текстильных предприятиях в ткацких цехах проводят непрерывное увлажнение воздуха для борьбы с образованием пыли из мелких волокон.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

В мировой промышленности используется более 500 тыс. различных химических соединений. Из них около 40 тыс. являются вредными для человека, а около 12 тыс. обладают токсическими свойствами.

В результате промышленной деятельности человека создан широкий ряд таких новых химических веществ и отходов их производства, которые не имеют аналогов в природе и поэтому не могут уничтожаться естественным биологическим и биохимическим путем.

Выбросы промышленных предприятий, автомобилей, бытовых отходов загрязняют атмосферу, литосферу, гидросферу и биосферу. Выбросы в биосферу оказывают вредное воздействие на человека, животный и растительный мир; уродуют и отравляют ландшафт, вызывают мутации на генном уровне человека и животных.

8.1. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГИДРОСФЕРЫ

В отечественной промышленности не уделялось должного внимания проблеме предотвращения загрязнения водного бассейна. Огромное количество сточных вод неопределенного состава сбрасывалось и сбрасывается в открытые водоемы — реки, речки, непроточные и проточные

озера. Только в последнее время наше правительство начинает осознавать катастрофическое положение экологии в России. Ужесточились санкции за нанесение ущерба в результате загрязнения водных бассейнов. Принят ряд мер по закрытию некоторых предприятий (например, Приозерского целлюлозного завода на Ладожском озере), наносящих непоправимый ущерб природе.

В связи с повышением штрафных санкций в настоящее время становится невыгодным сбрасывать неочищенные сточные воды в открытые водоемы.

Одной из проблем остается низкое качество ирригационных сооружений. Так, при строительстве ирригационных каналов с целью снижения их стоимости в ряде случаев в качестве антифильтрационных материалов, предотвращающих фильтрацию воды из канала и засоление окружающих полей, использовали полимерные (полиэтиленовые или полихлорвиниловые) пленки, которые теряют целостность в результате прорастания придонных растений и имеют малую эффективность. Вода через отверстия в пленках беспрепятственно фильтруется через дно каналов, а большие затраты на пленочные покрытия русла каналов оказываются бесполезными. Использование бетонов, глиноцементов и т. п. часто не дает нужного эффекта в связи с низкой солестойкостью и высокой пористостью готового материала [1].

Большая проблема в общей системе охранных мероприятий — защита подземных вод от загрязнений, выбрасываемых промышленными предприятиями. Очень часто промышленные загрязнения из прохудившихся подземных или заглубленных резервуаров или трубопроводов поступают через фильтрующий слой почвы в подземные водоемы.

Проблема защиты окружающей среды от протечки из емкостей сточных вод и попадания их в подземные природные резервуары чистой пресной воды заставляет искать эффективные антифильтрационные материалы. Большой урон природе наносят также протечки из ирригационных и магистральных каналов, приводящие к заболачиванию и засолению почвы вблизи них.

На магистральных каналах чаще всего применяют монолитные и сборные железобетонные лотки, изготовленные заводским способом или выполненные путем пневмонанесения бетона непосредственно на русло каналов. Железобетонные защитные покрытия обычно укладывают в местах проведения каналов через грунты с высокой фильтрующей способностью. Толщина таких покрытий составляет от 8 до 20 см и зависит от условий работы каналов, поэтому стоимость этого вида защиты от фильтрации высока и не всегда оправдывает себя в связи с несовершенством гидроизоляции швов на стыках железобетонных конструкций. Через возникающие трещины фильтрация воды достигает значительных размеров, сводя на нет эффект от применения железобетонных защитных противofильтрационных покрытий. Например, в оросительных системах Узбекистана за три года разрушается более 60% железобетонных защитных сооружений.

Экономически целесообразны и технически легко выполнимы коллоидно-химические методы обработки грунтов и использование некоторых природных высокодисперсных глин, поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимерных соединений для механической и физико-химической кольматации почвы в руслах каналов и в прудах, куда сбрасываются сточные воды. Под термином «кольматация» понимается такая обработка грунта, в результате которой происходит потеря фильтрующей способности при набухании глинистых частиц.

Тонкодисперсные частицы глинистых материалов способны проникать в поры между крупными частицами грунта, где возможна их коагуляция, в результате чего резко понижается водопроницаемость грунта. В поровом пространстве формируется внутригрунтовой противofильтрационный слой мощностью 20–30 см в песчаных грунтах и до 10 см — в суглинках. Такой способ кольматации позволяет снизить на 95–98% фильтрационные потери на гидротехнических земляных сооружениях — прудах, водоемах сельскохозяйственного и промышленного назначения. Способность гидрофильных частиц глин к набуханию при смачивании водой приводит к снижению эффек-

тивного пористого пространства между частицами и подавляет фильтрацию воды через почву, кольматированную таким способом.

Другой способ кольматации — обработка грунтов водорастворимыми полимерными материалами, в результате которой грунты приобретают водостойкость. Если необходимо не только резко снизить водопроницаемость русла оросительных каналов, но и защитить водоносные горизонты от проникновения химически вредных стоков предприятий химической, нефтехимической, металлургической и других обильно водопотребляющих и загрязняющих окружающую среду отраслей промышленности, то возникают задачи создания такой антифильтрационной обработки грунтов, когда вредные химические вещества не разрушают противофильтрационный экран. Этого можно достичь с использованием тиксотропных глинистых дисперсий с небольшими добавками кремнийорганических смол, которые повышают устойчивость антифильтрационного экрана к кислотам и препятствуют коагуляции глинистых дисперсий в присутствии солей.

Для повышения прочности коллоидной структуры слабokonцентрированных суспензий глины можно использовать также двучетвертичные аммониевые соли в концентрации 0,7–1%. Наличие двух положительно заряженных групп, способных к взаимодействию с поверхностями различных частиц, может способствовать росту прочности коллоидной структуры. В результате таких добавок прочность слабokonцентрированной суспензии глины возрастает на порядок. Этот факт представляет большой интерес как для укрепления почвы, так и в гидротехнической практике.

Особый источник поступления загрязнений в открытые водоемы — весенние талые и паводковые воды. Отходы сельского хозяйства, химических и нефтехимических предприятий, открытых разработок минерального сырья и угля вместе с паводковыми водами могут попадать как в подземные, так и в открытые водоемы и, соответственно, загрязнять их. В связи с этим талые воды, а в летнее время ливневые стоки должны собираться в специальные

резервуары и очищаться от загрязнений перед направлением их в открытые водоемы.

Водоемы (пруды-накопители), в которых собирают такие воды, так же как и каналы для предотвращения фильтрации загрязненной воды, могут по дну и стенкам защищаться антифильтрационными материалами, в качестве которых часто используют структурированные дисперсии глинистых набухающих материалов. Такие структурированные дисперсии при низких экономических затратах позволяют получить высокий защитный эффект, так как они обладают необходимой механической прочностью, водонепроницаемостью и солеустойчивостью.

Глобальная проблема — загрязнение водного бассейна (морей, океанов, озер и рек) нефтью и нефтепродуктами — стоит на одном из первых мест в негативном воздействии промышленной деятельности человека на гидросферу. Ежегодно в воду попадает несколько миллионов тонн нефти и продуктов ее переработки. Это происходит в результате катастроф нефтеналивных судов, перевозящих нефть из районов нефтедобычи в районы потребления, при аварийных ситуациях на морских нефтепромыслах, при нарушении целостности нефтепроводов и при сливе балластных и промывочных вод танкерами.

Вероятность загрязнения водного бассейна постоянно растет в связи с развитием нефтепромыслов на шельфе и повышением грузоподъемности и скорости нефтеналивных судов.

Коллоидная химия позволяет решить две из возможных проблем глобального загрязнения водного бассейна нефтепродуктами.

Попадая на поверхность воды, нефть образует толстую пленку, которая постепенно растекается по поверхности воды и под действием волн и ветра смешивается с водой и постепенно переходит в состояние обратной эмульсии, так как находящиеся в ней природные поверхностно-активные вещества способствуют формированию эмульсии именно этого типа. Эта высоковязкая эмульсионная пленка способна длительное время сохраняться на водной поверхности, нарушая кислородный обмен и привнося трудности

в жизнедеятельность не только низших организмов, но и рыб, птиц, морских животных.

Одно время большие надежды связывали с удалением нефтяных загрязнений путем их потопления при обращении типа эмульсии. Такой способ борьбы был основан на использовании поверхностно-активных веществ в смесях с гидрофобизированным песком или углеродным сорбентом, смешение которых с нефтью приводило к потоплению нефти и осадению на дно. Однако осажденная таким образом нефть продолжала оказывать негативное влияние на жизнедеятельность организмов в водном бассейне.

Поэтому наиболее рациональным остается сбор основной массы нефтяного загрязнения с поверхности водного бассейна механическим путем с помощью специальных судов — сборщиков нефти. Оставшееся небольшое количество в виде тонкой, подчас мономолекулярной пленки обрабатывают поверхностно-активным веществом, способным переводить пленку в устойчивую прямую эмульсию. Этот процесс обычно протекает за счет самопроизвольного эмульгирования в присутствии неионогенных ПАВ. Устойчивая разбавленная эмульсия не оказывает вредного воздействия на жизнедеятельность микроорганизмов и морского животного мира и относительно быстро уничтожается естественным биохимическим путем. Естественно, что в качестве эмульгатора прямой эмульсии должно использоваться биологически мягкое ПАВ.

Проблема отмывания танкеров от остатков нефтепродуктов решается применением специальных моющих средств, способных эмульгировать нефтепродукты с образованием малоустойчивой прямой эмульсии. Эта эмульсия затем разрушается, и нефтепродукты собираются в специальных резервуарах, а водная фаза вновь возвращается в цикл очистки судов. Таким образом, реализуется замкнутый цикл промывки судов без сброса отработанной воды и без загрязнения водного бассейна. К сожалению, низкая культура мореплавания и дополнительные затраты на промывку судов приводят к тому, что некоторые нефтеналивные суда сбрасывают промывные и балластные

воды непосредственно в открытое море, создавая за собой многокилометровый след из нефтепродуктов.

Таким образом, даже при кратком рассмотрении экологических проблем гидросферы и охраны водного бассейна можно отметить их тесную связь с коллоидно-химическими процессами [2]:

- седиментация осадков естественного происхождения (минеральных и органических взвесей) и искусственных (производственные загрязнения различной химической природы, весьма разнообразной формы и размеров); следовательно, надо знать закономерности седиментации;
- коагуляция и флокуляция частиц или капель дисперсной фазы с целью их укрупнения и облегчения седиментации (поскольку речь идет о коагуляции, то возникает связь с нарушением агрегативной и кинетической устойчивости дисперсных систем и необходимо знать теорию стабилизации и коагуляции);
- удаление растворенных веществ осуществляется методом адсорбции на различных адсорбентах или пузырьках воздуха (здесь проявляется связь с теорией адсорбции из растворов на твердых адсорбентах и на поверхности раствора с воздухом или с другой жидкостью, а также с теорией и практикой эмульгирования, пенообразования и пенной сепарации).

8.2.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЛИТОСФЕРЫ

Климатические факторы юга и юго-востока России отрицательно влияют на состояние грунта в связи с низкой влажностью воздуха, что приводит к необходимости изыскивать пути сохранения влаги в почве в засушливый период и сохранения структуры почвы. Структура почвы считается оптимальной, если в ней преобладают водопрочные частицы размером 0,25–10 мм у чернозема и 0,25–3 мм у подзолистых почв [3]. В природных условиях чаще всего встречаются агрегаты тонкодисперсных частиц различной степени агрегирования и распределения по размерам. Это

приводит к тому, что при высыхании грунтов агрегаты частиц распадаются на единичные частицы и при воздействии ветра происходит эрозия почвы. Орошаемое земледелие также имеет свои недостатки — излишняя вода, попадая на поля, может приводить к их заболачиванию. В связи с этим возникает проблема структурирования почвы и изменения фильтрационных свойств, и эта проблема теснейшим образом связана с разделом коллоидной химии — физико-химической механикой и реологией дисперсных систем.

При рассмотрении проблем защиты литосферы можно отметить связь со следующими коллоидно-химическими процессами:

- образованием коагуляционной структуры в почвах с целью снижения содержания тонкодисперсной фракции (менее 0,05–0,1 мм); при этом проявляются все закономерности структурообразования в дисперсных системах;
- созданием антифильтрационных дамб из структурированных солеустойчивых глинистых систем с добавками водорастворимых адсорбированных полимеров для предотвращения заболачивания почвы вдоль оросительных каналов и полей вблизи прудов-испарителей сточной воды [4];
- укреплением прочности структуры грунта при бурении скважин с целью предотвращения проникновения (фильтрации) воды из водоносных горизонтов в нефтеносные;
- снижением прочности структуры и накопления внутренних напряжений при наложении механических полей на пласты угля и пустой породы при подземных разработках полезных ископаемых.

8.2.1. РЕГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЧВЫ

Воздушная и водная эрозия почвы наносит огромный ущерб сельскому хозяйству, разрушая плодородный слой и изменяя не только структуру, но и состав почвы. Пыльные бури в Северном Казахстане нанесли непоправимый

ущерб плодородности почвы в результате ветровой эрозии — уноса верхнего плодородного слоя почвы. Эрозионная стойкость почвы определяется энергией взаимодействия частиц между собой, прочностью коллоидной структуры, способной противостоять механическому разрушению при воздействии ветра и дождя.

При воздействии ветра эрозия почвы (отрыв частиц) начинается при некоторой критической скорости потока воздуха. Эта критическая скорость зависит от химической природы частиц, их размера, адгезии частиц друг к другу и прочности коллоидной структуры, возникающей при образовании мостичных связей между частицами из гумуса или других веществ. Для многих почвообразующих веществ критическая скорость составляет от 3 до 10 м/с.

Если воздух наполнен твердыми частицами, то критическая скорость снижается в результате ударов частиц, находящихся в воздухе, о частицы почвы. Чем больше масса частиц в воздухе, тем меньше критическая скорость воздушного потока, при которой происходит отрыв частиц от почвы.

При водной эрозии на первой стадии происходит нарушение прочности структуры при падении капель дождя на почву. Чем крупнее капли, тем сильнее их воздействие, так как их кинетическая энергия зависит от массы капель. На втором этапе водной эрозии происходит унос оторвавшихся частиц водным потоком. Устойчивость почвы к эрозии выражается коэффициентом защиты K_3 , который принимают равным единице для песка. Для других грунтов этот коэффициент приведен в таблице 2.6.

Очевидно, что создание на поверхности почвы защитного покрова, препятствующего непосредственному контакту частиц почвы с воздушным и водным потоками, способствует защите почвы от эрозии. Этот фактор особенно эффективен при многолетних покровах почвы или при посевах зерновых, но не способен защитить почву от эрозии в межсезонный период после уборки урожая пропашных или зерновых культур. Следовательно, защита от эрозии почвы, не несущей на своей поверхности покрова из

Таблица 2.6

Коэффициент эрозионной защиты почвы

№ п/п	Почва	K_z
1	Несвязанный рыхлый песок	1,0
2	Супесчаная смесь	3,0
3	Суглинок	4,0
4	Глинистая лессовая почва	8,0
5	Почва с травой, вытопанной скотом	2,0
6	Свекольные поля	10
7	Кукурузные поля	15
8	Зерновые поля	200–400
9	Многолетние травы	300–500
10	Редколесье	300–500
11	Густой лес	1000

травы или других растений, может быть основана на повышении прочности коллоидной структуры.

В естественных условиях коллоидная структура серых и суглинистых почв, предотвращающая ветровую и водную эрозию, зависит от содержания гуминовых веществ, которые положительно влияют на структурирование и водопрочность агрегатов частиц почвы. В процессе эксплуатации земли расход гуминовых веществ часто не воспроизводится, в результате чего через определенный промежуток времени почва не может противостоять ветровой и водной эрозии. В связи с этим приходится восстанавливать структуру почвы с использованием структурообразующих веществ — водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ.

Использование закономерностей физико-химической механики позволяет наметить пути улучшения агрохимических свойств почвы, защиты ее от эрозии, закрепления грунтов и подвижных песков. В основе механизма регулирования свойств почвы лежит влияние специальных добавок на процессы межчастичного взаимодействия. В ка-

честве таких добавок используют высокомолекулярные водорастворимые вещества, которые способны при определенных условиях создавать мостичные связи между частицами при адсорбции макромолекул одновременно на поверхности различных частиц. Образование таких связей (флокуляция) существенно упрочняет коллоидную структуру почвы. Превышение концентрации раствора полимера сверх некоторой оптимальной величины приводит к изменению конформации макромолекул — к их сворачиванию и образованию глобул, уже не способных усиливать прочность коллоидной структуры в почве. В качестве структурообразователей используют водорастворимые полиэлектролиты — продукты неполного гидролиза полиакриламида или комплексы полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами. Такие комплексы позволяют получить больший эффект закрепления при одновременном снижении расхода структурообразователя (усилителя прочности структуры почвы). Возможно также использование природных модификаторов структурообразования, например сапропелей — продуктов биологической жизнедеятельности водных микроорганизмов и водорослей, накапливающихся в озерах.

Снижение уноса воды из почвы при внесении в нее гидрофилизирующих добавок также улучшает устойчивость почвы к эрозии. Например, в качестве такой добавки в торфяные почвы, подверженные эрозии, вносят гидролизированный полиакрилонитрил (ГиПАН). Такая обработка снижает физическое испарение влаги, уменьшает подвижность солей и улучшает тепловой режим почвы.

Большое влияние на свойства почвы оказывает ее влажность. При низкой влажности возможна повышенная эрозия, а при высокой — заболачивание. В связи с этим умение регулировать влажность почвы приобретает большое значение не только для сельского хозяйства, но и в глобальном масштабе при решении экологических проблем.

Существуют два направления в регулировании фильтрационных свойств грунтов, содержащих глинистые минералы. Первый из них — увеличение фильтруемости воды через грунт для снижения засоляемости почвы при

поливном земледелии. Второй — снижение фильтруемости воды с целью уменьшения потерь воды из каналов и прудов и предотвращения загрязнения сточными водами водоносных пластов, из которых идет снабжение пресной водой. Эта же проблема стоит при консервации нефтедобывающих скважин, фильтрация воды через которые может оводнять нефтеносные горизонты.

Снижение фильтруемости происходит в результате высокой способности частиц глинистых минералов к набуханию при контакте с водой и к снижению в результате этого пористого пространства в грунтах. В качестве механизма управления процессом фильтрования воды через глинистые грунты можно использовать изменение гидрофильности частиц.

Очевидно, что повышение гидрофильности частиц приведет к росту набухания и к снижению фильтруемости и, наоборот, снижение гидрофильности и, как следствие этого, уменьшение набухания частиц способствуют фильтрованию воды через грунт.

Для рационального использования удобрений и предотвращения засоления почв необходимо создать условия исключения фильтрации солевых растворов в подстилающие породы, их накопления и последующего возврата при подъеме подпочвенных вод во время весенних и осенних паводков.

Однако набухание глинистых грунтов и суглинков в воде нарушает их фильтрующую способность, снижает вымываемость солей и ухудшает использование минеральных удобрений, что также приводит к засолению почвы. Регулированием коллоидной структуры почвы с помощью водорастворимых полимеров, например полиакриламида или его омыленных производных, можно увеличить фильтрационную способность почвы на порядок и более. Это способствует ускорению в 2–4 раза вымывания солей из почвы, улучшает ее структуру.

Укрепление переувлажненной почвы проводят методами, основанными на удалении или связывании избыточной воды. К таким методам можно отнести методы электроосмоса и термообработки (сушки) для удаления

избыточной воды; закрепления грунта органическими или неорганическими вяжущими, смолами и др. веществами. Эти методы эффективны только при некоторой оптимальной влажности. Для закрепления сильно переувлажненных грунтов можно использовать водорастворимые полимеры, например поливиниловый спирт и его производные, способные формировать упрочненную коллоидную структуру при адсорбции на частицах и их флокуляции. Добавки только ПВС увеличивают прочность грунта в несколько раз, а химическая «сшивка» макромолекул при использовании низкотемпературного отвердителя, например буры, повышает прочность коллоидной структуры грунта более чем на два порядка.

Превышение оптимального количества полимера (примерно 1,5% массы грунта) вызывает снижение прочности структуры грунта в связи с нарушением мостичных связей между частицами и преимущественной адсорбцией на поверхности отдельных частиц, что часто наблюдается и для процесса флокуляции.

Для целей водоснабжения, водопонижения (например, при осушении шахт) и ирригации ежегодно бурится большое число скважин. Значительная их часть бурится в водоносные горизонты, представляемые песками. Такие грунты затрудняют эксплуатацию скважин в связи с выносом песка, механическим износом оборудования, частичным или полным закупориванием скважин, приводящим к прекращению доступа воды в скважины. Кроме того, возможно нарушение морфологии водоносного слоя.

В связи с этим для укрепления слабоструктурированных песчаных пород в прифильтровой зоне проводят обработку с помощью синтетических смол с последующим вытеснением избытка смол углеводородными жидкостями, которые ухудшают водоотдачу эксплуатируемого горизонта. Поэтому в скважины закачивают растворы поверхностно-активных веществ, преимущественно неионогенного типа, которые эмульгируют и солюбилизируют избыток углеводородных жидкостей, а затем удаляют их из прифильтровой зоны, повышая гидрофильность поверхности частиц и улучшая водоотдачу в несколько раз.

При разработке месторождений полезных ископаемых открытым способом проводят бурение скважин глубиной 5–10 м, расстояние между скважинами около 5 м. В результате фильтрации воды из грунта в скважину выносятся мелкие частицы, а подчас происходит и нарушение целостности скважин.

Для закрепления грунта на поверхности скважин в бурильный раствор добавляют водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества. Водорастворимые полимеры повышают прочность коллоидной структуры на поверхности стенок скважин в результате флокулирующего действия макромолекул, а ПАВ улучшают смачивание, оказывают диспергирующее действие при бурении и снижают расходы на бурение скважин в результате адсорбционного понижения прочности.

В зависимости от природы полимера, рН среды и ее солевого состава возможен различный механизм связывания полимера частицами. В благоприятных условиях — при малой засоленности — будут протекать процессы адсорбции и флокуляции, а в солевых растворах с достаточно высокой концентрацией солей происходит высаливание полимерных веществ из растворов, выделение новой фазы, которая будет формироваться преимущественно на поверхности глинистых частиц, что способствует уплотнению грунта (образованию корки) и снижению фильтрации. Этот эффект наиболее значителен при использовании полимеров с жесткой структурой макромолекул.

8.2.2. РЕГУЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОРОДЫ И УГЛЯ

В горнодобывающей промышленности в связи с разработкой глубоких горизонтов существует опасность выбросов породы, угля и газа в результате накопления внутренних напряжений в породе. Поэтому существует необходимость в разработке мероприятий по предотвращению опасных для жизни шахтеров ситуаций — внезапных выбросов породы, угля и газа при подземной добыче полезных

ископаемых. Первые выбросы, например на шахтах Донбасса, относятся к 1950-м гг. Они расценивались как результат накопления статических напряжений и наложения на них динамических напряжений. Для решения проблемы был проведен ряд научных исследований, направленных на выявление причин этих явлений и создание механизма их предотвращения. В основу исследований были положены теоретические принципы и методы одного из разделов коллоидной науки — физико-химической механики. В частности, при разработке теоретических предпосылок и физико-химических методов управления физико-механическими свойствами выбросоопасных углей и сопутствующих пород, а также при выработке решения проблемы борьбы с внезапными выбросами в шахтах были использованы представления о поверхностных явлениях в деформации и разрушении твердых тел в поверхностно-активных средах, в частности проявление эффекта Ребиндера — облегчение пластифицирования и уменьшение прочности в результате физико-химического влияния адсорбирующихся веществ, способных снизить удельную свободную поверхностную энергию и облегчить образование новых поверхностей при нарушении целостности материала.

В основу исследовательских работ были положены условия хрупкого разрушения, для математического описания которого используется уравнение Граффитса:

$$\frac{P_c}{P_0} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{1/2}, \quad (2.8.1)$$

где P_0 , P_c — прочность начальная и после обработки поверхностно-активным модификатором; σ_0 , σ — поверхностное натяжение исходного и модифицированного твердого тела.

П. А. Ребиндер и Е. Д. Щукин после комбинирования уравнения Гриффитса с известным уравнением изотермы адсорбции Гиббса получили уравнение, в котором адсорбция Γ поверхностно-активных веществ связывается с прочностью структуры твердого тела:

$$\Gamma = -\frac{2\sigma P_c}{P_0 RT} \frac{dP}{d \ln c}, \quad (2.8.2)$$

где Γ — адсорбция, кмоль/м²; c — равновесная концентрация раствора модифицирующего поверхностно-активного вещества.

В случае предельного понижения поверхностной энергии наступает самопроизвольное диспергирование твердых тел. Критическое поверхностное натяжение σ_m можно рассчитать по известному критериальному уравнению Ребиндера — Щукина:

$$\sigma_m = \gamma \frac{RT}{N_A a^2}, \quad (2.8.3)$$

где N_A — число Авогадро; a — линейный размер (ребро) частиц.

Процесс понижения прочности в присутствии поверхностно-активных веществ развивается без участия механических напряжений при наличии устойчивых межфазовых границ. Сущность решения проблемы подавления выбросов сводится к пластифицированию пород и к предотвращению их хрупкого разрушения за счет снижения напряжений упругой энергии, накопленной в призабойной зоне, и ее рассеивания путем релаксации напряжений.

Физические и физико-химические свойства ископаемых углей тесно связаны с их надмолекулярной структурой, которая формировалась в процессе метаморфических изменений в угольном теле путем преобразования полимерного угольного вещества деструкцией органических соединений, в результате которых углерод из периферийной части переходит в ядерную и происходит рекомбинация боковых радикалов.

Наиболее простым и доступным методом борьбы с внезапными выбросами в угольных шахтах является обработка выбросоопасных пластов водой. Одновременно с этим частично решается и проблема пылеобразования. Решение последней проблемы относится к задачам охраны труда, и мы обсудим ее отдельно.

Изучение смачивания углей водой и ее адсорбции показало, что физико-химические свойства углей тесно связаны с химической природой поверхности, со степенью метаморфизма образцов. Повышение смачиваемости поверхности частиц угля и адсорбции воды наблюдается с ростом количества гидрофильных функциональных групп типа $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.

Угли низкой и средней стадий метаморфизма содержат на поверхности большое количество алифатических групп, что затрудняет их смачивание водой. Было установлено, что угли с высокой степенью метаморфизма сорбируют примерно в два раза больше воды, чем угли средней степени метаморфизма.

Обработка водой неоднозначно влияет на прочность структуры угольных дисперсий. При недостаточном обводнении, вплоть до образования мономолекулярных пленок воды, прочность структуры растет, и только после начала формирования полимолекулярного слоя наблюдается снижение прочности структуры. Улучшение смачивания поверхности углей возможно при использовании поверхностно-активных веществ. В качестве таковых чаще всего используют анионоактивные и неионогенные ПАВ. Можно применять также и высокомолекулярные водорастворимые вещества, например полиакриламиды, стиромаль, карбоксиметилцеллюлозу, лигносульфонаты и др. Концентрация поверхностно-активных веществ для угольных пластов обычно невелика (10^{-2} – $10^{-1}\%$) в зависимости от поверхностной активности веществ и их химического строения. Ориентированная адсорбция ПАВ приводит к уменьшению поверхностной энергии и снижению напряженного состояния в пластах. Поскольку процесс адсорбции ПАВ протекает в течение определенного времени, зависящего в основном от диффузии молекул, эффект от модификации нарастает постепенно. Было найдено, что величина поверхностной активности на границе водного раствора с воздухом не может быть использована как критерий выбора ПАВ — понизителей прочности. В качестве такого критерия возможно использование теплоты смачивания углей водными растворами поверхностно-активных веществ.

8.3. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

Анализ вредных выбросов в атмосферу по основным отраслям промышленности показал, что около половины вредных загрязнений в атмосферу попадает от предприятий энергетической (особенно ТЭЦ) и металлургической промышленности. Химическая промышленность выбрасывает около 2% общего количества загрязнений. Однако локальное загрязнение атмосферы велико как непосредственно на территории химических предприятий, так и на прилегающей и близлежащих территориях. Уровень вредных и опасных для здоровья людей и биосферы загрязнений часто очень высок (Ангарск, Новомосковск, Уфа, Стерлитамак и другие города). «Вклад» энергетических предприятий зависит от вида применяемого топлива. Особенно сильное загрязнение атмосферы производят ТЭЦ, работающие на буром угле, в составе которого 40% и более золы, большая часть которой в виде аэрозолей и дымов попадает в атмосферу и оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Количество выбросов — твердых, жидких и газообразных — зависит от способа и степени очистки отходящих газов.

При рассмотрении проблем охраны атмосферы от загрязнений встречаем следующие коллоидно-химические процессы:

1) конденсационное формирование частиц твердой (дымы, аэрозоли) и жидкой дисперсной фазы (туманы, капли жидкости) и совместного формирования частиц, насыщенных жидкой фазой (смог);

2) агрегативную и кинетическую устойчивость аэродисперсных систем (осаждение облаков дисперсиями галогенидов серебра или твердой уголекислоты, частые дожди в загрязненной атмосфере крупных городов, очистка отходящих газов от твердых частиц методом нарушения устойчивости при электрокоагуляции);

3) диспергационные загрязнения атмосферы твердыми загрязнениями (пыльные бури, эрозия почвы);

4) коллоидные свойства твердых и жидких загрязнителей атмосферы — аэрозолей (диффузия, броуновское движение, светорассеяние в аэродисперсных системах, загрязняющих атмосферу); особая опасность коллоидно-дисперсных аэрозолей — взрывоопасность аэрозолей (муки, сахара, угля и др.); высокая кинетическая устойчивость аэрозоля ртути способствует длительному времени сохранения способности отравлять людей;

5) пылеподавление на угольных шахтах и предприятиях, перерабатывающих минеральное сырье, — избирательное смачивание, регулируемое с помощью поверхностно-активных веществ;

6) снижение токсичности выхлопных газов — каталитическое дожигание загрязняющих остатков топлива на специальных катализаторах — процесс, связанный с адсорбцией и кинетикой гетерогенных процессов на специальных катализаторах;

7) образование окислов азота и серы при сжигании различных видов топлива приводит к возникновению кислотных дождей (для снижения вероятности образования таких осадков, оказывающих вредное влияние на биосферу, в первую очередь на растительный мир, проводят очистку отходящих газов от оксидов серы и азота сорбционными методами).

8.4. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ БИОСФЕРЫ

Когда говорят о биосфере, то подразумевают под этим термином как растительный мир, включающий высшие и низшие растения, так и животный мир, в том числе и человечество. Очевидно, что только человек в своей, так называемой «разумной», деятельности способен создать условия, когда все живое может погибнуть. Таковы, например, последствия загрязнения окружающей среды от аварий на атомных электростанциях или химических предприятиях, производящих отравляющие вещества и ядохимикаты для уничтожения растительности.

Установлено, например, что в зоне чернобыльской катастрофы обнаружен радиоактивный элемент америций-241, обладающий высокой токсичностью. Этот элемент вызывает отек легких у теплокровных животных и человека и другие болезни, но самое страшное его действие состоит в изменении генетического аппарата человека. Он легко растворим в воде, переносится с пылью и уже обнаружен в Киеве. Образуется он после распада плутония, используемого в качестве топлива АЭС. По количеству обнаруженного америция-241, период полураспада которого примерно 430 лет, можно утверждать, что выброшено в окружающую среду было не около 4% ядерного топлива, как это утверждалось официальными лицами бывшего Советского Союза, а около 30%. Этот факт вызывает серьезные опасения в дальнейшем развитии событий. Есть сведения об обнаружении америция-242 на Чернобыльской АЭС, критическая масса которого необычайно мала, так что постоянно присутствует опасность микровзрывов и дальнейшего разрушения саркофага. Период полного распада этого элемента — 16 ч.

Попадающие на растительность радиоактивные загрязнения поглощаются с пищей животными и концентрируются в их организме. Как известно, в коровьем молоке содержится не только полезный для человека кальций, но и ряд микроэлементов. Если корова поедает траву с радиоактивными загрязнениями, то они попадают в молоко. Для обезвреживания такого молока и питьевой воды в районах с относительно небольшим загрязнением радиоактивными веществами используют метод ионообменной адсорбции. Целый ряд растений способен накапливать радиоактивные загрязнения. Например, березы в момент образования сока весной активно концентрируют радиоактивный кобальт, являющийся продуктом распада активного вещества атомной бомбы. Есть сведения, что люди, по незнанию употреблявшие такой сок из берез, находившихся вблизи ядерных полигонов, заболели лучевой болезнью и погибали.

Вредные воздействия на организм человека, а также других представителей животного мира, возможны при

попадании вредных веществ через внешние покровы (кожу, глаза), с воздухом через органы дыхания и с пищей и водой через органы пищеварения.

Очевидно, что коллоидно-химические явления могут быть использованы при разработке специальных средств и методов защиты человека, например при разработке средств защиты внешних покровов — специальной одежды или специальных кремов с защитными свойствами против жидких, пылеобразных и парообразных вредных веществ. Специальной одежде можно придавать заданные свойства — гидрофобность, маслоотталкивание, пыле- и грязеотталкивание, кислотостойкость и т. д., в результате адсорбции полимерных и поверхностно-активных веществ, снижающих свободную поверхностную энергию волокон и подавляющих капиллярное впитывание жидкостей тканями.

Накопление в воде и в живых организмах вредных веществ, в том числе и поверхностно-активных веществ, приводит к аккумуляции их в организме человека. В результате этого, попадая в организм человека и концентрируясь в некоторых органах, например, неионогенные ПАВ вызывают нарушение специфической и неспецифической иммунно-биологической реактивности. В присутствии ПАВ в организмах теплокровных животных и человека накапливается большее количество тяжелых металлов, чем без них.

Анионоактивные вещества и СМС на их основе способны изменять проницаемость мембран клеток организма и даже повреждать их. В результате этого затрудняется деятельность организма, возникает напряженность защитных сил организма, предшествующая проявлению выраженных патологических сдвигов, развивающихся под влиянием поверхностно-активных веществ и СМС. Возможны нарушения липидного обмена, активация процессов свободнорадикального окисления, различного рода ферментные нарушения. Последние наши исследования показали, что токсичность ПАВ тесно связана с их адсорбционными характеристиками и предельно допустимые концентрации (ПДК) можно определять, измеряя поверхностное натя-

жение растворов. ПДК равны той концентрации растворов, при которой происходит насыщение адсорбционного слоя.

В связи с этим необходимо осуществлять тщательную очистку сточных вод, содержащих вредные вещества, в том числе и поверхностно-активные вещества и компоненты СМС, с тем, чтобы они не попадали в питьевую воду или не накапливались в пищевых продуктах. Для очистки питьевой воды и сточных вод, сбрасываемых в открытые водоемы, используют методы адсорбции, коагуляции, электрокоагуляции, флотации, пенной сепарации, ультрафильтрации и седиментации. Все эти процессы подробно рассматриваются в курсе коллоидной химии.

Известно, что образование аэрозолей и тонкодисперсных пылей приводит к тому, что при их вдыхании может возникать целый ряд заболеваний дыхательных путей, а также и последующее изменение функций ряда органов. Кроме того, в аэрозольном состоянии многие вещества способны изменять свои свойства. Так, например, угольная, сахарная, мучная пыли приобретают взрывоопасные свойства. В связи с этим возникает необходимость в разработке способов борьбы с запыленностью.

В ряде отраслей промышленности для борьбы с пылью используют увлажнение помещений, в которых осуществляют технологические процессы, связанные с пылеобразованием. Если вода плохо смачивает частицы дисперсной фазы пыли, то для борьбы с пылеобразованием используют растворы ПАВ. Их применение основано на способности повышать смачивание пылеобразующего материала водным раствором. Было установлено, что апатитовая пыль лучше смачивается растворами неионогенных, а кварцевая пыль — растворами катионоактивных ПАВ. Смачивание улучшается при увеличении концентрации растворов ПАВ вплоть до достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Таким образом, для снижения расхода ПАВ следует понижать ККМ используемых ПАВ, для чего часто бывает достаточным введение электролитов в используемый раствор. Процесс адсорбции молекул (ионов) ПАВ на поверхности частиц про-

текает по миграционному механизму. Поэтому для полного смачивания частиц необходим контакт смачивающей жидкости с поверхностью дисперсной фазы не менее 0,5 с.

Для подавления пылеобразования в угольных шахтах рекомендовано использовать растворы неионогенных и анионоактивных веществ. Смачивание угля для предотвращения пылеобразования возможно не только растворами ПАВ, но и пенами.

В ряде случаев для пылеподавления и пылеулавливания рекомендуют использовать водные растворы полимеров, например полиэтиленоксида, которые повышают гидрофильность поверхности частиц пыли и улучшают их смачиваемость водой.

При разработке угольных пластов и пустой породы происходит обильное пылеобразование, наносящее непоправимый вред здоровью работающих в шахтах людей. Одним из способов подавления пылеобразования является создание экранов из пены. Такой способ позволяет снизить пылеобразование на 90%. Пенообразователь должен создавать пены, устойчивые к действию пылевого аэрозоля различной природы материала частиц. Для снижения расхода пенообразователя используют специальные пеногенераторы, позволяющие получить пену при низкой концентрации ПАВ.

Защита органов дыхания людей от попадания вредных веществ проводится с помощью приборов, действие которых основано на адсорбции газообразных веществ на специальным образом подобранном адсорбенте, в качестве которого часто используют активированный уголь. Типичным представителем таких приборов является противогаз. Для защиты от пыли используют респираторы, которые фильтруют загрязненный воздух, удаляя пылевидные загрязнения в результате гетероадагуляции частиц на волокнах.

Основные процессы и явления, лежащие в основе борьбы с загрязнением воздушной среды, в которой обитает человек, также подробно изучаются в курсе коллоидной химии.

Коллоидно-химические основы инженерной охраны окружающей среды будут рассмотрены в специальном учебно-методическом пособии, посвященном роли коллоидной химии в технологических процессах текстильного производства.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Круглицкий, Н. Н.* Очерки по физико-химической механике. — Киев : Наукова думка, 1988. — С. 170–194.
2. *Волков, В. А.* Теоретические основы очистки сточных вод текстильных предприятий от красителей и ТВВ. Методическая разработка. — М. : МГТА. — С. 43.
3. *Айдарова, С. Б.* Межфазовые слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода — воздух : дис. ... д-ра хим. наук. — М. : МИТХТ, 1992.
4. *Ревиндер, П. А.* Избранные труды. — М. : Наука, 1979. — Т. 2. — Физико-химическая механика. — 356 с.



СЛОВАРЬ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фаза — часть системы одного состава с одинаковыми термодинамическими свойствами, ограниченная от других частей поверхностью раздела.

Система, состоящая из одной фазы, а следовательно, имеющая одинаковые макроскопические свойства, называется гомогенной; гетерогенной называют систему, состоящую из двух или более фаз.

Дисперсная система (дисперсия) — гетерогенная система из двух или большего числа фаз, из которых одна (дисперсионная среда) непрерывна, а другая (дисперсная фаза) диспергирована (распределена) в ней в виде отдельных частиц (твердых, жидких или газообразных). При размере частиц 10^{-5} см и меньше система называется коллоидной.

Дисперсионная среда — внешняя, непрерывная фаза дисперсной системы.

Дисперсная фаза — внутренняя, раздробленная фаза дисперсной системы.

Дисперсность — степень раздробления дисперсной фазы системы. Характеризуется величиной удельной поверхности частиц (в $\text{м}^2/\text{г}$) или их линейными размерами.

Коллоидное состояние вещества — высокодисперсное (сильно раздробленное) состояние, в котором отдельные частицы являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул. Размер частиц должен отвечать

размерам 10^{-5} – 10^{-7} см. Для существования таких систем требуется введение стабилизаторов.

Удельная поверхность — величина поверхности раздела фаз единицы объема или массы вещества. Поверхность раздела двухфазной системы отличается от внутренних частей каждой из фаз избытком свободной энергии, поэтому ее называют активной поверхностью, для которой характерна высокая адсорбционная способность.

Частичная концентрация — число коллоидных частиц в единице объема систем (n). Грамм-частичная n/N ; частичные концентрации коллоидных систем обычно очень малы по сравнению с молекулярными растворами.

Диспергирование — метод получения раздробленных систем в результате измельчения твердых или жидких тел в инертной (не взаимодействующей с измельченным веществом) среде, при котором резко повышается дисперсность и удельная межфазовая поверхность.

Диспергатор — вещество (обычно ПАВ), способствующее образованию дисперсии твердых частиц в жидкости. При диспергировании жидкости диспергатор носит название эмульгатора.

Диспергирующая способность — способность растворов веществ (обычно ПАВ) образовывать устойчивую дисперсию.

Золь — дисперсная система, в которой размер частиц отвечает коллоидной степени дисперсности, т. е. лежит в пределах от 10^{-5} до 10^{-7} см.

Золи с газообразной дисперсионной средой называют *аэрозолями*, с жидкой — *лиозолями*. В зависимости от природы дисперсионной среды лиозоли делятся на гидрозоли, алкозоли, этерозоли и бензозоли, у которых дисперсионной средой являются соответственно вода, спирт, эфир, бензол.

Лиозоль — дисперсная система, в которой твердые частицы с размером 10^{-5} – 10^{-7} см распределены в жидкой непрерывной среде.

Гидрозоль — свободнодисперсная коллоидная система, в которой твердые частицы с размером 10^{-5} – 10^{-7} см распределены в водной среде.

Органодисперсии, органозоли — дисперсные системы, в которых дисперсионная среда — органическая жидкость.

Органозоль — дисперсная система, в которой твердые частицы коллоидного размера распределены в органической жидкости.

Мицелла — коллоидно-химический комплекс, состоящий из частицы и двойного ионного слоя. В растворах поверхностно-активных веществ — агрегат из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующийся самопроизвольно при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы и, особенно, от длины цепи молекул. В водных растворах ассоциация части молекул (ионов) происходит в результате сцепления цепей, в неводных (неполярных) средах — за счет полярных (функциональных) групп.

Латекс — дисперсия натурального или синтетического полимера в водной среде, стабилизированная растворимым в воде высокомолекулярным соединением или поверхностно-активным веществом.

Диализ — способ очистки коллоидных систем от примесей электролитов. Основан на способности некоторых мембран пропускать ионы, но задерживать коллоидные частицы. Диализ с применением электрического тока называют *электродиализом*.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Поверхностные явления — явления, происходящие на поверхности раздела соприкасающихся фаз и характеризующиеся особыми свойствами межфазных поверхностных слоев.

Поверхностный слой — неоднородный тонкий слой определенной толщины и объема, который располагается по обе стороны поверхности, разделяющей две соприкасающиеся объемные фазы.

Поверхностная энергия — избыток энергии на границе раздела двух фаз, связанный с существованием поверхностного слоя.

Свободная поверхностная энергия — избыток свободной энергии, содержащейся в поверхностном слое на границе раздела двух соприкасающихся фаз (Ж–Г, Ж–Ж, Ж–Т) по сравнению с энергией объемной части этих фаз. Удельная поверхностная энергия относится к единице поверхности и измеряется работой изотермического и обратимого образования единицы поверхностного слоя; выражается в Дж/м².

Поверхностное натяжение — сила, отнесенная к единице длины периметра поверхностного слоя. Для жидкости оно численно равно свободной поверхностной энергии и выражается в Н/м или Дж/м².

Поверхностно-активное вещество — такое вещество, которое способно адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток поверхностной энергии.

К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер.

Вещество, поверхностно-активное на одной границе раздела, на другой границе раздела может быть инактивным (неспособным к адсорбции).

Адсорбируясь на межфазных поверхностях раздела, ПАВ образуют на них моно- или полимолекулярные слои ориентированных молекул, резко изменяя молекулярную природу поверхности.

Неполярная (гидрофобная или липофильная) группа — часть молекулы ПАВ (обычно в виде углеводородной цепи) без заметного дипольного момента, придающая молекуле гидрофобность или липофильность, т. е. сродство к малополярным средам.

Смачивание — явление, возникающее на трехфазной границе раздела при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела; оно проявляется в полном или частичном растекании жидкости по поверхности вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия поверхности и жидкости. Смачивание характеризуется величиной краевого угла, или угла смачивания.

Краевой угол смачивания — угол между поверхностями твердого тела и смачивающей жидкости по периметру соприкосновения трех фаз: твердое тело — жидкость —

газ (пар) или твердое тело — жидкость — жидкость (в плоскости, перпендикулярной к линии контакта). Количественной характеристикой смачивающей способности жидкости служит косинус краевого угла смачивания.

Гистерезис смачивания — явление задержки в установлении равновесного угла смачивания. Различают два вида гистерезиса смачивания: *кинетический*, измеряемый разностью величин краевых углов натекания (он всегда больше равновесного) и отекания (он всегда меньше равновесного), *статический*, определяемый как разность равновесного значения краевого угла на данной поверхности и его реально измеренного значения (в статических условиях, без перемещения жидкости по поверхности). Статический гистерезис является результатом снижения подвижности периметра смачивания, вызываемого особенностями молекулярной природы поверхности.

Коэффициент растекания — уменьшение при растекании жидкости свободной поверхностной энергии на границе раздела «твердое тело — жидкость», выражается в Н/м. Если величина коэффициента положительна, жидкость самопроизвольно растекается в тонкую пленку.

Свободная энергия смачивания — изменение свободной энергии при смачивании твердого тела. Жидкость растекается и смачивает поверхность, если при этом свободная энергия системы уменьшается.

Смачивающая способность — способность жидкости смачивать твердую поверхность или растекаться по ней.

Смачиватели — растворимые поверхностно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение на границах раздела Т–Ж и Ж–Г.

При нанесении смачивателя на поверхность краевого угла уменьшается в результате снижения межфазового натяжения $\sigma_{ж/т}$ и $\sigma_{ж/г}$ и смачивающая способность жидкости улучшается.

Поверхностная активность — способность вещества понижать свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение) в результате адсорбции на границе раздела фаз. Величина $\lim_{C \rightarrow 0} (d\sigma/dc)$ — мера поверхностной активности данного вещества. Обозначается буквой G .

Правило Траубе — в гомологическом ряду ПАВ поверхностная активность вещества увеличивается в 3–3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено (группу $-\text{CH}_2-$).

Правило Антонова — межфазовое натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом или собственным паром) в условиях взаимного насыщения: $\sigma_{\text{ж}_1/\text{ж}_2} = \sigma_{\text{ж}_1/\text{г}} - \sigma_{\text{ж}_2/\text{г}}$.

Флотация — процесс разделения смеси порошков на основе их избирательного смачивания жидкостями. В настоящее время широкое применение получила пенная флотация. Она заключается в том, что в суспензию минерала вводят пузырьки воздуха, к которым прилипают гидрофобные частицы руды. На поверхности образуется минерализованная пена, которая удаляется в виде концентрата руды. Хорошо смачиваемые водой частицы пустой породы не прилипают к пузырькам, оседают на дно и образуют отходы флотации.

Флотоагенты — поверхностно-активные вещества с дифильной структурой, которые вводятся для увеличения различия в гидрофобности поверхности частиц ценного минерала и пустой породы. При избирательной адсорбции ПАВ поверхность частиц минерала гидрофобизируется и флотационный процесс протекает интенсивнее. В качестве флотоагентов часто используют жирные кислоты и их соли.

Адсорбция — процесс перехода растворенного вещества или газа из объемной фазы в поверхностный слой, связанный с изменением свободной поверхностной энергии слоя. Величина адсорбции определяет избыток массы (молекул) адсорбированного вещества на единицу поверхности слоя по сравнению с объемом.

Хемосорбция — необратимый процесс адсорбции, осуществляемый за счет химических сил. Теплота химической адсорбции соизмерима с теплотой химической реакции.

Адсорбент — жидкость или твердое тело, способное стучать на своей поверхности газ или растворенное вещество, т. е. осуществлять адсорбцию.

Адсорбат — адсорбционный комплекс, образованный адсорбтивом и адсорбентом. По своим свойствам отличается от свойств исходных компонентов.

Адсорбтив — газ или растворенное вещество, способные адсорбироваться на поверхности жидкости или твердого тела.

Адсорбционный слой — слой, образованный на поверхности раздела адсорбента на границе с другой средой (газом, жидкостью или твердым телом), состоящей из адсорбированных молекул, и характеризующийся повышенной концентрацией по сравнению с их концентрацией в объемах обеих фаз.

Мономолекулярный слой — адсорбционный слой на поверхности адсорбента толщиной в одну молекулу. При адсорбции ПАВ толщина слоя определяется длиной ориентированной молекулы.

Пленка — тонкий слой (обычно жидкости, иногда вещества в твердообразном состоянии), значительно более толстый по сравнению с поверхностным слоем, который должен рассматриваться как отдельная фаза.

Поверхностная пленка — такой поверхностный слой, отдельные компоненты которого (или хотя бы один из них) отсутствуют в объемных фазах. Наиболее распространены пленки нерастворимых веществ на поверхности воды и водных растворов. В случае дифильных молекул происходит растекание жидкости и образование мономолекулярного слоя.

Мономолекулярные пленки на поверхности воды могут находиться в трех двухмерных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Жидкие и твердые пленки называют конденсированными. Если силы, действующие между молекулами в пленке, сравнительно невелики, то молекулы ПАВ стремятся удалиться друг от друга на возможно большие расстояния. Такую пленку называют газообразной.

Газообразные пленки характерны для дифильных молекул с числом углеродных атомов в цепи 12–20.

При относительно длинных углеводородных радикалах дифильных молекул, содержащих более 20–24 атомов

углерода, образуются конденсированные пленки вследствие сильного взаимодействия между углеводородными радикалами. Молекулы обычно ориентируются параллельно друг другу и перпендикулярно к поверхности воды, образуя своеобразный «частокол». При свободном перемещении молекул в пленках их можно считать жидкими. Если действующие между радикалами молекул силы настолько велики, что молекулы не могут перемещаться, то конденсированные пленки можно рассматривать как твердые.

Адгезия — явление, близкое к явлениям адсорбции и смачивания, когда две взаимно нерастворимые жидкости, либо жидкость и твердое тело, либо два твердых тела приводятся в тесный контакт друг с другом и под действием межмолекулярных или иных (например, электрических) сил прочно прилипают друг к другу так, что для их разделения надо приложить известное усилие, т. е. произвести работу.

Правило уравнивания полярностей ребиндера — процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Тенденция системы к уменьшению поверхностного натяжения, обусловленного разностью полярностей двух фаз, определяет ориентацию молекул ПАВ в поверхностном слое.

Полярные группы ПАВ обычно ориентированы к полярной фазе, а углеводородные радикалы — к неполярной.

Гидрофилизация — явление, связанное с ориентированной адсорбцией дифильных веществ, в результате чего гидрофобная поверхность приобретает гидрофильные свойства.

Лиофильность, лиофобность (критерий лиофильности ребиндера) — классификация лиозолей на лиофильные и лиофобные основана на величине удельной свободной межфазовой энергии. В качестве критерия используется предельное значение межфазного натяжения при температуре 25°C, равное 0,1 мДж/м². Системы, имеющие большее значение межфазного натяжения, относятся к лиофобным, меньшее — к лиофильным.

Лиофобные системы требуют для своего существования введения стабилизатора. Лиофильные, как правило, образуются самопроизвольно и устойчивы без введения стабилизаторов.

Адсорбционное понижение прочности — явление, связанное с развитием микродефектов структуры твердого тела при адсорбции молекул поверхностно-активных веществ или электролитов. В результате нелокализованной адсорбции молекулы или ионы стремятся раздвинуть микрощели и способствуют этим диспергированию под действием внешних деформирующих сил. Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции получило название *эффекта Ребиндера*.

Капиллярная конденсация — конденсация паров при давлениях, значительно отличающихся от давления насыщения, связанная с образованием вогнутых менисков жидкости в порах (капиллярах) адсорбента.

Капиллярный гистерезис — явление, связанное с наложением капиллярной конденсации на процесс адсорбции на пористых адсорбентах. При адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, изотермы адсорбции и десорбции не совпадают. Истинному (равновесному) процессу адсорбции соответствует десорбционная ветвь на изотерме.

Обращение правила Траубе — явления, имеющие место в тонкопористых адсорбентах и в растворах неполярных растворителей, состоящие в уменьшении адсорбции с ростом длины молекулы адсорбата выше определенного критического значения.

Ионообменная адсорбция — адсорбция ионов из раствора, сопровождающаяся выделением эквивалентного количества ионов из адсорбента.

Наиболее распространенными адсорбентами при ионообменной адсорбции являются смолы, способные обменивать ионы гидроксила или водорода.

Ионообменные смолы — синтетические иониты, полученные путем полимеризации или поликонденсации иономеров, содержащих активные группы, способные обмениваться ионами с раствором. Активные группы могут

также вводится в готовый полимер. Способность смол к обмену ионами характеризуется обменной емкостью, которая выражается числом мг/экв ионов на один грамм смолы. После насыщения ионит обычно регенерируют. Для этого катиониты обрабатывают кислотой, а аниониты — растворами щелочей.

Хроматография — метод анализа и разделения многокомпонентных смесей в результате сорбционных процессов при направленном движении одной из фаз.

ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Гидрофильно-липофильный баланс — понятие, позволяющее оценивать относительную роль отдельных частей дифильной молекулы ПАВ (ее гидрофильных групп и неполярной углеводородной цепи) в проявлении сродства молекулы в целом к внешней среде — воде и органическим растворителям. Для молекул эмульгаторов оценивается количественно.

Дифильное соединение — соединение, в молекуле которого содержатся одновременно гидрофильные и гидрофобные группы. Дифильная структура молекул характерна для поверхностно-активных веществ.

Коллоидные ПАВ — соединения дифильного характера (с оптимальным ГЛБ), которые наряду с высокой поверхностной активностью, что характерно для всех поверхностно-активных соединений, обладают специфичным свойством — образуют ассоциаты (мицеллы). При мицеллообразовании резко изменяются объемные свойства растворов ПАВ — плотность, электропроводность, осмотические эффекты, оптические свойства (мутность), растворимость и др.

Измерение этих свойств, как и поверхностного натяжения, лежит в основе разнообразных методов определения ККМ. Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно определить как $G_m = (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}) / C_{\text{ККМ}}$.

Величину $\sigma_0 - \sigma_{\text{min}}$ можно считать приближенно постоянной, тогда $G_m = \text{const} / C_{\text{ККМ}}$.

Это указывает на связь поверхностных и объемных свойств водных растворов коллоидных ПАВ.

Солюбилизация (коллоидная растворимость) — способность мицеллярных растворов ПАВ растворять вещества, практически нерастворимые в чистом растворителе. В результате коллоидного растворения или солюбилизации образуются прозрачные термодинамически равновесные растворы.

Ионогенные ПАВ. *Анионоактивные* вещества — образуют в растворе поверхностно-активные анионы.

Катионоактивные — поверхностно-активные катионы, способные агрегировать друг с другом (образовывать мицеллы).

Амфолитные поверхностно-активные вещества — ПАВ с несколькими полярными группами, которые в водном растворе в зависимости от условий (в основном от величины рН) могут быть ионизированы с образованием длинноцепочечных анионов (или соответственно катионов), что придает им свойства анионного или катионного ПАВ.

Неионогенные ПАВ — поверхностно-активные вещества, не образующие ионов в водном растворе. Растворимость их в воде определяется наличием в молекуле нескольких полярных групп, имеющих сильное сродство к воде (например, оксиэтиленовых групп).

Критическая концентрация мицеллообразования — концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора.

Моющее действие (способность) — процесс удаления загрязнения с поверхности твердых тел с переводом его в состояние раствора или устойчивой дисперсии. В широком смысле моющее действие — способность растворов моющих средств очищать поверхность при участии различных физико-химических факторов. Синоним моющего действия «очистка».

Моющая способность — способность ПАВ или моющего раствора осуществлять моющее действие.

Моющее вещество — поверхностно-активный комплекс моющего раствора, определяющий его моющее действие.

Мыло — соль высшей (длинноцепочечной) жирной кислоты или смеси кислот с числом углеродных атомов 8 и более и сильного органического или неорганического основания. (Также — соль смоляных кислот.)

Как типично дифильные соединения мыла обладают высокими поверхностной активностью и мощней способностью. К мылам нередко относят и синтетические ПАВ — алкилсульфонаты, алкилсульфаты и др.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ) И ИХ РАСТВОРЫ

Высокомолекулярные соединения — природные или синтетические соединения, у которых молекулярный вес превышает 10–15 тыс. Высокомолекулярные соединения, полученные искусственным путем, часто называют полимерами.

Макромолекула — молекула высокомолекулярного соединения, имеющая размеры, приближающиеся к размерам коллоидных частиц. Растворы макромолекул по многим свойствам аналогичны коллоидным системам.

Набухание — процесс, предшествующий растворению высокомолекулярных соединений, связанный с односторонним проникновением растворителя в образец полимера и раздвиганием молекул. При набухании происходит увеличение объема образца полимера. Неограниченное набухание сопровождается переходом макромолекул в раствор. Ограниченное набухание не переходит в растворение.

Высаливание — выделение высокомолекулярных соединений из раствора при введении больших количеств электролитов. Высаливание происходит в результате изменения свойств растворителя.

Коацервация — расслаивание растворов высокомолекулярных соединений при нагревании или увеличении концентрации, связанное с формированием ассоциатов молекул и выделением новообразовавшейся фазы за счет слияния мельчайших капель.

Застудневание — переход раствора высокомолекулярного соединения в структурированное состояние. Явление, аналогичное гелеобразованию в коллоидных системах.

Студень — ограниченно набухший полимер. Студень можно получить и путем конденсации молекул в растворе за счет водородных связей. Структура, образованная химическими или водородными связями. Студни, в отличие от гелей, не тиксотропны, не обладают пластическими свойствами; по упругости и эластичности близки к гелям.

Эластичность — способность к замедленной обратимой деформации.

При снятии напряжения система возвращается в исходное состояние с уменьшающейся скоростью.

Наполнители — специальным образом подобранные компоненты, способные усиливать межмолекулярное взаимодействие макромолекул и повышать температуру размягчения.

Введение наполнителей улучшает свойства изделий из полимеров.

Пластификаторы — специальным образом подобранные компоненты, способные ослаблять межмолекулярное взаимодействие в полимерах и снижать температуру стеклования. Введение пластификаторов улучшает свойства изделий из полимеров.

Точка нулевого заряда (ТНЗ) белков — значение рН растворов амфотерных полиэлектролитов, при котором не происходит диссоциации заряженных групп (кислых и основных) и молекула белка не несет заряда.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Двойной электрический (ионный) слой — слой ионов, образующихся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностного соединения. Ионы, непосредственно связанные с поверхностью и придающие ей заряд, называются *потенциалопределяющими*. Ионы противоположного знака, которые непосредственно не адсорбируются, но под действием сил

электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, называются *противоионами*.

Распределение противоионов определяется двумя противоположными факторами: электростатическим и адсорбционным притяжениями, удерживающими противоионы у поверхности, и диффузией этих ионов, выравнивающей их концентрации в поверхностном слое и объеме. Устанавливается равновесное распределение зарядов с убывающей плотностью по направлению от поверхности частиц.

Согласно современной теории двойного слоя, учитывающей размеры ионов, внешнюю обкладку можно разделить на два слоя: адсорбционный слой ионов, приближенных вплотную к поверхности, и диффузный.

Адсорбционный слой, в который входят потенциалопределяющие ионы и прочно связанные противоионы, обычно неподвижен и перемещается вместе с ядром.

Граница (плоскость) скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз. Предполагается, что плоскость скольжения разделяет адсорбционную и диффузную части двойного слоя или несколько смещена в жидкую фазу, оставляя часть противоионов диффузного слоя в неподвижном слое жидкости.

Термодинамический потенциал — полный скачок потенциала между твердой фазой и раствором, соответствует работе перемещения грамм-эквивалента ионов из объема раствора на поверхность.

Электрокинетический потенциал — потенциал на границе скольжения, определяемый свободными противоионами (образующими диффузный слой) и соответствующий работе перемещения грамм-эквивалента ионов из объема раствора на плоскость скольжения.

Перезарядка — явление, имеющее место при введении в систему специфически адсорбирующихся, как правило поливалентных, противоионов. В результате сверхэквивалентной адсорбции ионов число их в адсорбционном слое становится больше количества потенциалопределяющих ионов, что вызывает перемену знака заряда коллоидной частицы. Для компенсации этого заряда образуется новый диффузный слой противоионов.

Изоэлектрическая точка золя — состояние, при котором электрокинетический потенциал равен нулю.

Электрокинетические явления — электроповерхностные явления, связанные с относительным перемещением фаз и обусловленные наличием двойного электрического слоя.

Электрофорез — движение частиц дисперсной фазы в неподвижной дисперсионной среде под действием приложенного напряжения.

Электроосмос — движение жидкости относительно неподвижной твердой поверхности пористых мембран под действием приложенного напряжения.

Потенциал оседания (эффект Дорна) — возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости.

Потенциал протекания (эффект Квинке) — возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности.

Правило Фаянса — Пескова — на поверхности твердого вещества преимущественно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т. е. быть ионами, ее составляющими или изоморфными, или образовывать с ионами решетки труднорастворимые соединения.

УСТОЙЧИВОСТЬ. КОАГУЛЯЦИЯ. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ

Кинетическая устойчивость — устойчивость коллоидных систем к оседанию. Определяется способностью частиц к броуновскому движению.

В качестве меры кинетической устойчивости принимается гипсометрическая высота, т. е. высота, на которой частичная концентрация уменьшается в 2 раза.

Агрегативная устойчивость — способность системы к сохранению постоянной дисперсности.

Для коллоидных систем специфична агрегативная неустойчивость, так как лиофобные системы обладают большим запасом свободной энергии на границе раздела фаз,

поэтому всегда возможен процесс агрегации (слипания) частиц и уменьшение общей поверхности дисперсной фазы.

Для придания агрегативной устойчивости требуется введение стабилизатора.

Стабилизация — процесс создания защитных ионных или молекулярных слоев на межфазных границах, которые придают системе агрегативную устойчивость.

Стабилизирующая способность — способность растворов вещества (обычно ПАВ) сообщать устойчивость дисперсной системе против агрегации и седиментации путем образования на поверхности частиц дисперсной фазы защитного адсорбционного слоя. Такие вещества называют стабилизаторами.

Защитные коллоиды — высокомолекулярные вещества, способные стабилизировать дисперсные системы, предотвращая коагуляцию (флокуляцию) и седиментацию частиц путем образования адсорбционной защитной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы.

Защитное число — число миллиграммов высокомолекулярного соединения, которое необходимо добавить к 10 мл стандартного золя для того, чтобы предотвратить его коагуляцию при введении 1 мл 10% -ного раствора хлорида натрия. При использовании в качестве стандартного золя золота защитное число называют золотым.

Расклинивающее давление. *Электростатическая составляющая* — дополнительное давление, возникающее при перекрытии двойных ионных слоев за счет электростатических сил, обусловленных избыточной концентрацией ионов в зоне перекрытия по сравнению с их концентрацией в объеме раствора. Это давление противодействует вытеканию жидкости из зазора между частицами, раздвигает, «расклинивает» их. Электростатическая составляющая давления тем больше, чем больше толщина диффузного слоя.

Молекулярная составляющая — дополнительное давление, возникающее при перекрытии адсорбционно-сольватных слоев, обладающих высокой вязкостью, плотностью, упругостью, прочностью, и обусловленное силами молекулярного сцепления жидкости (воды) и поверхности частиц.

Молекулярная составляющая действует на расстояниях 10^{-6} см и имеет большое значение в случае лиофилизированных поверхностей, образованных ориентированными адсорбционными слоями ПАВ и ВМС.

Структурно-механический барьер — барьер, образуемый структурированными гелеобразными адсорбционными слоями коллоидных ПАВ и ВМС, обладающими высокой вязкостью, прочностью и в то же время лиофильностью. Высоковязкая прослойка между частицами не успевает выдавиться за время столкновения.

Энергетический барьер энтропийной природы — барьер, возникающий при перекрытии адсорбционных слоев длинноцепочечных ПАВ и ВМС вследствие понижения конформационной энтропии за счет более упорядоченного расположения гибких молекул в зазоре между частицами при их сближении.

Потенциальные кривые — зависимость общей потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния, важная количественная характеристика устойчивости лиофобной дисперсной системы.

Наличие максимума на потенциальной кривой в области средних расстояний между частицами — мощный барьер, защищающий частицы от слипания. Вид потенциальной кривой дает возможность судить об агрегативной устойчивости и о характере взаимодействия между частицами.

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

В любом случае коагуляция связана с нарушением стабилизирующего двойного ионного слоя или адсорбционно-сольватного слоя стабилизатора.

Флокуляция — коагуляция с образованием сильно сольватированных хлопьев (часто наблюдается у суспензий).

Сенсбилизация — агрегация частиц при введении полимеров и коллоидных ПАВ в количестве, недостаточном для защиты дисперсий. Это явление имеет место при низких содержаниях макромолекул в среде и объясняется стягивающим действием, которое производят молекулы полимера, одновременно адсорбирующиеся на двух частицах («мостик»). Используется при очистке сточных вод от дисперсных частиц.

Коалесценция — процесс самопроизвольного уменьшения площади жидкой поверхности раздела (в эмульсиях и пенах), сопровождающийся исчезновением некоторой части поверхности в результате слияния частиц (капель, пузырьков).

Коагуляторы — вещества, вызывающие процесс коагуляции. Наиболее часто — электролиты. Коагулирующая способность характеризуется количеством коагулятора, необходимым для коагуляции стандартного золя.

Порог коагуляции — минимальная концентрация электролита, при которой исчезает энергетический барьер.

Правила электролитной коагуляции:

1) коагуляция зольей происходит под действием любого электролита;

2) коагулирующий ион — ион, заряд которого противоположен заряду частицы;

3) порог коагуляции уменьшается с увеличением заряда ионов коагуляторов;

4) коагулирующие ионы уносятся в осадок в эквивалентных количествах.

Пептизация — процесс, обратный коагуляции, а именно — переход коагулята в золь; при этом затрачивается работа против межмолекулярных сил притяжения.

Пептизация тем более вероятна, чем более лиофилизирован исходный золь и чем меньше времени прошло с момента коагуляции. В случае концентрационной коагуляции пептизацию можно осуществлять отмывкой коагулята от электролита водой. В случае адсорбционной коагуляции, связанной с уменьшением ζ -потенциала поверхности — повышением потенциала путем добавления электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы.

Пептизатор — вещество, способствующее пептизации, т. е. разрушению агрегатов твердых частиц дисперсной фазы.

Структурообразование — процесс слипания (агрегирования) частиц золя или суспензии по нестабилизированным участкам и образование пространственной сетки, в петлях которой находится дисперсионная среда.

Гель — связнодисперсная коллоидная система, в которой частицы связаны друг с другом через прослойку жидкости за счет дальнедействующих межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры).

Частицы, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать лишь колебательные движения. Переход дисперсной системы в состояние геля называется гелеобразованием.

Структурно-механические свойства дисперсных систем — комплекс механических свойств (вязкости, прочности, пластичности, упругости и др.), определяемый особенностями структуры (межчастичными расстояниями, энергией взаимодействия и ориентированностью частиц).

Вязкость — сопротивление перемещению одних частей системы по отношению к другим.

Текучесть — величина, обратная вязкости.

Вязкое течение — непрерывное изменение формы во времени под влиянием очень малых напряжений сдвига.

Структурная вязкость — аномальная вязкость, вызванная структурообразованием; величина ее зависит от условий измерения (величины и продолжительности воздействия, напряжения сдвига).

Деформация — относительное перемещение частиц под действием механической нагрузки.

Обратимые деформации — деформации, которые полностью исчезают после снятия нагрузки; все геометрические параметры приобретают исходные значения.

Пластичность — способность систем под действием значительных нагрузок необратимо деформироваться и сохранять форму неизменной при низких напряжениях.

Реология — учение о процессах деформации и течения различных тел под действием механических нагрузок.

Тиксотропия — способность структурированной коллоидной системы разрушаться при механическом взаимодействии с понижением вязкости и в покое вновь восстанавливать свою исходную структуру.

Синерезис — самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды из геля или студня вследствие упрочнения структуры, обусловленного увеличением числа частиц и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях — появлением кристаллизационных мостиков, соединяющих частицы.

Типы структур. *Коагуляционные* (тиксотропнообратимые) структуры возникают в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсных систем за счет вандерваальсовых сил между частицами. В коагуляционных структурах частицы сохраняют известную самостоятельность. Для таких структур характерно явление тиксотропии.

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают в результате образования прочных химических связей между частицами (например, в полимерах) или вследствие срачивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы (вяжущие средства на основе цемента, гипса или извести). Такие структуры отличаются высокой прочностью и необратимостью.

В периодических структурах обнаруживаются дальний порядок и дефекты, характерные для реальных кристаллов (золи оксидов железа, ванадия). Взаимодействие между частицами происходит во втором минимуме на потенциальных кривых.

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Суспензии — микрогетерогенные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, кинетически неустойчивы, если плотности фаз, образующих системы, значительно различаются и вязкость дисперсионной среды не очень велика. По агрегативной устойчивости имеют много общего с золями.

Эмульсии — микрогетерогенные системы, состоящие из двух не смешивающихся (или ограниченно смешивающихся) жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек.

Прямые эмульсии — дисперсии масла (любой органической жидкости, не смешивающейся с водой: бензин, бензол, керосин, растительное масло и т. д.) в воде (М/В).

Обратные эмульсии — дисперсии воды в масле (В/М). Тип образующейся эмульсии в основном зависит от природы эмульгатора.

Эмульгирование — процесс образования устойчивой (стабилизированной) эмульсии, способной сохраняться во времени, не разрушаясь.

Эмульгирующая способность — способность растворов веществ (обычно ПАВ) образовывать устойчивые эмульсии. Такие вещества называют эмульгаторами.

Если гидрофильно-липофильный баланс эмульгатора сдвинут в сторону гидрофильности, получают прямую эмульсию (М/В) и наоборот, вне зависимости от природы эмульгатора (ПАВ или порошок).

Обращение фаз — явление, связанное с переходом одного типа эмульсии в другой под действием внешних условий. Обращение фаз может происходить при нагревании, замене стабилизатора и т. д.

Деэмульгирование — процесс, связанный с разрушением эмульсии под действием внешних воздействий. Деэмульгирование может происходить при нагревании, замораживании, пропускании электрического тока или добавлении специальных веществ, называемых деэмульгаторами.

В качестве деэмульгаторов часто используют поверхностно-активные вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные к образованию механически прочного адсорбционного слоя.

Пены — высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза — газ, а дисперсионная среда — жидкость, вытянутая в тонкие пленки.

Пенообразующая способность — способность раствора образовывать устойчивую пену, свойственная растворам ПАВ. Такие вещества называют пенообразователями.

Пенообразование — процесс образования пены путем пропуска газа (обычно воздуха) через раствор пенообразователя или путем интенсивного механического перемешивания раствора пенообразователя.

Твердые пены (пенопласты) — пены, получаемые в присутствии в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ, которые вызывают отверждение пены.

Пеногасители (антивспениватели) — вещества, способные вытеснять в результате более высокой поверхностной активности пенообразователя из адсорбционного слоя. Внедрение пеногасителей в поверхностные слои вызывает снижение поверхностной вязкости и существование пены становится невозможным. В качестве пеногасителей можно использовать спирты, сложные эфиры.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Седиментация — оседание или всплывание частиц под влиянием силы тяжести или центробежной силы с образованием осадка или сливок.

Осмометрия — метод определения размеров коллоидных частиц и молекулярной массы полимеров, основанный на измерении осмотического давления.

Опалесценция — явление, связанное с рассеянием света коллоидными системами. При опалесценции происходит рассеяние всего спектра длин волн света. Рассеяние света является результатом огибания светом частиц и поэтому наблюдается только в том случае, если длина волны света больше размера частиц.

Конус Тиндаля — явление, связанное со способностью коллоидных систем рассеивать свет. При прохождении сходящегося пучка света через золь наблюдается светящийся конус. Явление было открыто Тиндалем.

Конус Тиндаля служит качественным тестом на неоднородность коллоидных систем.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция света 301
Агрегативная устойчивость 310
Адгезия 92
— работа 94
— связь с краевым углом 102
— природа адгезионных сил 87
— — влияние дисперсионной среды 122
— — дисперсионные силы 87
— — электростатическое взаимодействие 91
— частиц к твердой поверхности 115
— — роль капиллярной конденсации 115
Адсорбат 629
Адсорбент 629
— емкость 131
— мезопористый 151
— удельная поверхность, определение 141
Адсорбционный потенциал 148
Адсорбционное понижение прочности 248
Адсорбционный слой 131
Адсорбция 70, 629
— газов и паров 130
— гиббсовская 71
— изотерма
— — Генри 133
— — Ленгмюра 78, 131, 193
— из растворов 186
— — расчет 187
— — молекулярная 131
— — ионов на заряженной поверхности 194
— — теплота адсорбции 221
— — энергия Гиббса адсорбции 198
— ионообменная 215
— мономолекулярная 131
— ПАВ 83
— специфическая 207
— теория БЭТ 136
— Поляни 148
— теплота 141, 211
— химическая (хемсорбция) 628
— электролитов 194
Адсорбтив 629
Адсорбционный слой 131
Аксиально-цилиндрические мениски 50
Амфолиты 633
Андерсона уравнение 143
Аниониты 223
Антонова правило 93
Аэрозоль 592
— получение 592
— разрушение 592
— седиментация 592
— устойчивость 596
— электрические свойства 595
Белки 442
Броуновское движение 289
— в аэрозолях 595
БЭТ уравнение 141
Вант-Гоффа уравнение 454
Взаимодействие
— межмолекулярное 87
— — дисперсионная составляющая 87
— — электростатическое 91
Вильгельми, метод 63
Волокон свойства 118
Ву уравнение 97
Высаливание 634
Высокомолекулярные соединения 434, 634
(см. также «Полимеры»)
Вязкость 381
— дисперсной системы 388
— ньютоновская 382
— определение гидратации 396
— пластическая 413
— приведенная 393
— растворов полимеров 392
— характеристическая 393
Газ
— адсорбция 130
Гамакера константа 87
— расчет 97
Гаркинса коэффициент растекания 99

- Геллера метод 305
 Гель 641
 Гельмгольца — Перрена теория 158
 Генри уравнение 132
 Гетерокоагуляция 362
 Гиббса
 — метод избыточных величин 36
 — уравнение адсорбционное 71
 Гиббса — Гельмгольца уравнение 41
 Гидрозоль 624
 — получение 249
 Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) 551, 632
 Гидрофилизация 630
 Гидрофобная группа 626
 Гистерезис
 — капиллярно-конденсационный 151
 — смачивания 102, 112
 Гриффитса уравнение 248
 Гуи — Чепмена теория 159
 Гука закон 401
- Давление
 — осмотическое 293, 454
 — расклинивающее 315
 — — молекулярная составляющая 318
 — — электростатическая составляющая 321
 Двойное лучепреломление 301
 Двойной электрический слой 154
 — образование 155
 — строение 156
 Дебая
 — параметр 160
 — уравнение 299
 Деформация 400
 — модель 401
 — — Бингама 405
 — — Гука 401
 — — Кельвина — Фойгта 404
 — — Кулона 401
 — — Максвелла 403
 — — Ньютона 402
 Дезмульгирование 643
 Джерифалько — Гуда метод 105
 Диализ 256
 Дилатансия 411
 Диспергирование
 — способы 246
 — самопроизвольное 248
 — понизители прочности 249
 Диспергатор 642
 Диспергирующая способность 642
 Дисперсная фаза 623
- Дисперсионная среда 621
 Дисперсные системы 20
 — свободнодисперсные 21
 — связнодисперсные 22
 Дисперсионный анализ 261
 — методы оптические 260
 — седиментационные методы 264
 Дисперсность
 — анализ, методы оптические 260
 — влияние на растворимость вещества 238
 Дисперсные системы
 — вязкость 388
 — классификация 20
 — лиофильные 26
 — монодисперсные, седиментация 272
 — полидисперсные, седиментация 273
 — получение 249
 — свободнодисперсные 21
 — свойства
 — — молекулярно-кинетические 286
 — — оптические 295
 — — реологические 398
 — связнодисперсные 20
 — стабилизация 307
 — структурированные 398
 — — жидкообразные 411
 — — твердообразные 411
 — твердые 21
 — устойчивость 306
 — удельная поверхность 28
 Диффузия 286
 — газовая через пленки 686
 — уравнение Эйнштейна 288
 Дифильные соединения 632
 Дубинина — Радушкевича уравнение 148
 Думанского прибор 170
 Дюкло — Траубе правило 76
 Дюпре уравнение 102
 Дю Нуи, метод 65
- Жидкость
 — дилатантная 411
 — диспергирование (эмульгирование) 546
 — неньютоновская 398
 — ньютоновская 388
 — перенос в капиллярах 109
 — псевдопластическая 413
 Жюрена, формула 52
- Застудневание 633
 Защитные коллоиды 638

- Защитное число *638*
Зисмана метод *106*
Золь *624*
— белый *302*
— — определение размера частиц *305*
— светорассеяние *295*
— поглощение света *301*
— твердый (примеры) *21*
- Изотерма
— адсорбции газа
— — Андерсона *1453*
— — БЭТ (полимолекулярной) *141*
— — Дубинина — Радушкевича *148*
— — Генри *133*
— — Ленгмюра (мономолекулярной) *131*
— — Фольмера *134*
— из раствора
— — Ленгмюра *193*
— — Фольмера *134*
— — Фрейндлиха *192*
— — Фрумкина — Фаулера — Гуггенгейма (ФФГ) *197*
— — Штерна — Грэма *194*
— — Штерна — Ленгмюра *194*
— ионного обмена *224*
— Ленгмюра *78, 131, 193*
— мономолекулярной *78, 131, 193*
— полимолекулярной *136*
— при капиллярной конденсации *151*
— поверхностного натяжения растворов ПАВ *83*
Изоэлектрическая точка *637*
Ионообменная адсорбция *215, 631*
Ионообменные смолы *215*
Иониты
— обменная емкость *217*
Ионы потенциалопределяющие *156*
- Капиллярная конденсация *151*
Капиллярная постоянная *46*
Капиллярность *109*
Капиллярное впитывание *109*
Капиллярный гистерезис *151*
Катиониты *233*
Кельвина уравнение *152*
Классификация
— изотерм адсорбции
— — газов *136*
— — из растворов *189*
— дисперсных систем *20*
— ПАВ *633*
— полимеров *437*
— пор *145*
Коагуляция *355*
— аэрозолей *378, 595*
— быстрая, кинетика *370*
— — теория Смолуховского *370*
— — теория Фукса *377*
— концентрационная *359*
— медленная *377*
— нейтрализационная *361*
— порог *360*
— правила *640*
— электролитная *357*
— — порог *360*
Коагуляторы *640*
Коалесценция *545, 640*
Коацервация *634*
Когезия *92*
Коллоидная система *623*
— лиофильная *630*
— лиофобная *630*
— теория образования *230*
— — при конденсации пара *232*
— — при конденсации из растворов *236*
— — при диспергировании *241*
— кинетика образования *242*
— — при конденсации *242*
Коллоидное состояние *621*
Коллоидные ПАВ *632*
Конденсация капиллярная *151, 631*
Константа
— адсорбционного равновесия *198*
— Гамакера *87*
— диссоциации поверхностных групп *180*
— ионного обмена *224*
— седиментации *277*
— скорости адсорбции *135*
— Хаггинса *460*
Конус Тиндаля *295, 644*
Коэффициент
— поверхностного натяжения температурный *39*
— распределения *213*
— растекания жидкостей *99*
— шероховатости *102*
Краевой угол смачивания *99, 101*
Крафта точка *482*
Крахмал *443*
Кривая
— потенциальной энергии взаимодействия *329, 407, 409*

- распределения по размерам
- — капель 557
- — частиц 280
- распределения пор
- — дифференциальная 153
- — интегральная 153
- реологическая 411
- седиментации 276
- течения (см. «реологическая»)
- Кристаллизационный контакт 419
- Критическая концентрация
- мицеллообразования 478
- — зависимость от температуры 502
- — зависимость от числа метиленовых групп 503
- — зависимость от степени окисэтилирования 505
- — методы определения 484
- структурообразования 408
- Лапласа уравнение 43
- Латекс 625
- Ленгмюра
- адсорбционная теория 131
- изотерма адсорбции 131
- Леннарда — Джонса уравнение 34
- Лиозоль 624
- Лиофильность 630
- Липпенса — де Бура метод 149
- Макромолекула 634
- Марангони эффект 576
- Межфазное натяжение 59
- Мембрана ионитовая 223
- Метод
- определения удельной активной поверхности 130
- — адсорбции красителя из растворов 145
- — БЭТ 141
- — низкотемпературной адсорбции 143
- избыточных величин Гиббса 73
- определения поверхностного натяжения 51
- — динамические 69
- — капиллярного поднятия 52
- — кольца 65
- — максимального давления в пузырьке 67
- — максимального усилия отрыва 63
- — массы предмета 54
- — счета капель (стагмометрический) 60
- — формы капель и пузырьков 56
- Микроскопия
- световая 261
- ультра 299
- Микроэмульсия 548
- Мицелла Гартли 498
- Мицелла
- мицеллярная молекулярная масса 509
- поверхностно-активных веществ 492
- — Дебая 498
- — Ребиндера — Хартли 498
- — Штауффа 499
- Мицеллообразование
- критическая концентрация 498
- Модель
- монослоя 131
- полислова 135
- Модуль Юнга 401
- Мономер 438
- Мономолекулярный слой 627
- Моющее вещество 633
- Мыло 634
- Мутность 299
- Набухание 634
- Напряжение сдвига
- динамическое 412
- критическое
- — максимальное 414
- — статическое 412
- Наполнители 635
- Нернста уравнение
- электродного потенциала 155
- Никольского уравнение 224
- Ньютона уравнение 382
- Опалесценция 644
- Органозоль 625
- Осмотическое давление 293
- Осмометрия 644
- Пенообразование 644
- Пеногасители 644
- Пена(ы) 643
- кратность 563
- разрушение 581
- — диффузия газа 586
- — истечение жидкости 583
- — разрыв пленок 588
- стабилизация 572
- строение 671
- твердые 644
- Пептизация 640

- Пептизатор 641
Период половинной коагуляции 375
Пластификаторы 635
Пленки 629
— газообразные 629
— жидкие 629
— конденсированные 629
Перезарядка 636
Поверхностная
— активность 75, 627
— модификация 124
— пленка 629
Поверхность удельная активная 127
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 79, 626
— адсорбция из растворов 83
— на твердом адсорбенте 204
— амфолитные 633
— анионоактивные 633
— ионогенные 633
— катионоактивные 633
— коллоидные 632
— критическая концентрация мицеллообразования 633, 479
— методы определения 484
— мицеллы 497
— мицеллярная масса 509
— моющее действие (способность) 633
— неионогенные 633
— поверхностная активность 75
— применение 531
— растворимость 497
— растворы, поверхностное натяжение 83
— строение молекул 79
Поверхностное натяжение 83, 626
— зависимость от температуры 38
— — уравнение Ван-дер-Ваальса 39
— — уравнение Этвеша 39
— определение 51
— растворов ПАВ 76
— твердых тел, методы определения 105
— — Ву 106
— — Джирифалько и Гуда 106
— — Зисмана 107
— — Фоукса 107
Поверхностные явления 33, 625
Поверхностный слой
— параметры геометрические 35
— термодинамические 70
Поверхность
— кривизна 42
— олеофильная 125
— олеофобная 125
— удельная 28
Поглощение света золями 30
Подвижность
— электрофоретическая 177
Поликонденсация 440
Полимеризация 439
Полимеры (см. также «Высокомолекулярные соединения»)
— молекулярная масса, методы определения 449
— растворы 434
— — вязкость 459
— регулирование механических свойств 416
— структурообразование 426
Полисахариды 442
Полиэлектролит 440
Поляни теория 147
Понизители прочности 418
Пористость 145
Пористые тела
— адсорбция газа 130
— — теория Дубинина 148
— классификация 145
— макропористые 146
— мезопористые 146
— микропористые 146
Порог коагуляции 360, 640
Потенциал
— поверхностный 160
— протекания 171, 177
— седиментации 179
— электрокинетический 161
— — определение 168
Правило
— Антонова 628
— Дюкло — Траубе 628
— уравнивания полярностей (Ребиндера) 630
— Фаянса — Пескова 637
— Шульце — Гарди (электролитной коагуляции) 640
Противоионы 157
Прочность
— адгезионная 96
— когезионная 96
— адсорбционное понижение 248, 631
Пуазейля уравнение 385
Пуассона — Больцмана уравнение 159

- Пылеподавление 621
 Пыль 619
- Работа адгезии 94
- Равновесие
 — адсорбционное, константа 198
 — диффузионно-седиментационное 463
 — ионообменное 224
- Рассеяние света
 — дисперсными системами 295
 — молекулярное 298
- Растворы
 — высокомолекулярных веществ 434
 — — теория Флори — Хаггинса 471
 — ПАВ 475
- Растекания коэффициент 99
- Ребиндера эффект 249, 614
- Ребиндера — Хартли мицеллы 498
- Реологические модели
 — Бингама 405
 — Кельвина — Фойгта 404
 — Максвелла 403
- Реология 398
- Свободная поверхностная энергия 36
- Седиментационная (кинетическая) устойчивость 309
- Седиментация 267
 — константа 277
 — монодисперсной системы 272
 — полидисперсной системы 273
- Седиментометры 271
- Синерезис 583
- Система(ы)
 — грубодисперсные 538
 дисперсные (см. «Дисперсные системы»)
 — структурированные 406
 — — жидкообразные 411
 — — твердообразные 411
- Слои
 — адсорбционный 131, 629
 — Гельмгольца — Перрена 158
 — Гуи — Чепмена 159
 — двойной электрический (см. «Двойной электрический слой»)
 — диффузный 159
- Смачивание
 — гистерезис 102, 112
 — коэффициент растекания 99, 627
 — краевой угол 101, 626
 — реальных твердых тел 112
- Смачиватели 627
- Смачивающая способность 627
- Смолуховского теория кинетики коагуляции 369
- Смоли ионообменные 218, 631
- Солюбилизатор 551
- Солюбилизация 557
- Соотношение Марка — Куна — Хувинка 461
- Сополимеризация 441
- Средний сдвиг 290
 — уравнение Смолуховского 292
- Стабилизация
 — факторы стабилизации 317
 — расклинивающее давление 317
 — — молекулярная составляющая 317, 638
 — — электростатическая составляющая 319, 638
 — структурно-механический барьер 639
 — стерическая стабилизация 329
- Степень полимеризации 437
- Стокса закон 267
- Структура(ы)
 — в растворах полимеров 426
 — коагуляционные 406, 642
 — конденсационно-кристаллизационные 419, 642
 — прочность 642
- Структурно-механические свойства
 — вязкость 381, 641
 — — эффективная 413
 — вязкое течение 380, 641
 — деформация 401, 641
 — пластичность 413, 641
 — реология 411, 641
 — текучесть 414, 641
 — тиксотропия 410, 642
- Структурообразование
 — критическая концентрация 408
 — в растворах полимеров 426
 — типы структур 642
 — — коагуляционные 406, 642
 — — конденсационно-кристаллизационные 406, 642
 — — периодические 642
 — управление образованием 416
- Студни 635
- Суспензия 539, 642
 — дисперсионный анализ 261

- Текучесть 641
Теория
— адсорбционная
— — газов 131
— — из растворов 186
— Гуи — Чепмена 159
— Дубинина 148
— ДЛФО 314
— капиллярной конденсации 151
— кинетики коагуляции 369
— — Смолуховского 370
— Поляни 148
— агрегативной устойчивости дисперсных систем 314
— Флори — Хаггинса 471
— Штерна 161
Теплота адсорбции 141, 211
Течение
— жидкостей 381
— жидкообразных систем 411
— твердообразных систем 411
Тиксотропия 410
Тиндаля конус 295, 644
Точка
— изоэлектрическая 637
— Крафта 482
— нулевого заряда 635
Трехфазовое равновесие 99
Туман 592
Турбидиметрия 470

Угол смачивания краевой 99, 101
Удельная поверхность 127
— активная (волокон) 127
Ультрамикроскоп 299
Ультрамикроскопия 299
Уошборна уравнение 111
Уравнение
— адсорбции 192
— — Андерсона 143
— — мономолекулярной 131
— — полимолекулярной 136
— адсорбционное Гиббса 71
— Ву 97
— Джирифалько — Гуда 105
— Гиббса — Гельмгольца 41
— Гуи — Чепмена 159
— Гриффитса 248
— Дубинина — Радужкевича 148
— Дюпре 102
— Кельвина (Томсона) 152
— Ленгмюра 78, 131
— Лапласа 43, 146
— Леннарда — Джонса 34
— Лондона 87
— Никольского 224
— Оствальда — Фрейндлиха 239
— полимолекулярной адсорбции 136
— — БЭТ 136
— — Андерсона 143
— Поляни 148
— Пуассона — Больцмана 159
— Ребиндера — Щукина 249
— Рэлея 296
— Сагдена 69
— Сведберга 283
— состояния идеального двухмерного газа 81
— Уошборна 111
— Фаулера — Гуггенгейма 135
— Фольмера 134, 197
— Фоукса 97
— Фрейндлиха 192
— Фрумкина — Фаулера — Гуггенгейма 197
— Хилла — де Бура 134
— Хилла 215
— Шишковского 76
— Штерна, теория 161
— Эйнштейна диффузии 288
— Эйнштейна — Смолуховского, среднего сдвига 292
— электродного потенциала Нернста 155
— Этвеша 39
Устойчивость дисперсных систем
— агрегативная 310
— — теория ДЛФО 314
— кинетическая 242

Фаза 621
— дисперсная 621
— образование
— — кинетика 242
— — термодинамика 232
— — критический зародыш 234
Фаулера — Гуггенгейма уравнение 135
Фаянса — Пескова правило 637
Физико-химическая механика 380
Флокуляция 639
Флори — Хаггинса теория 471
Флотация 628
Флотоагенты 628
Фольмера уравнение 134, 197
Формула Хаггинса 460
Фоукса уравнение 97
Фрейндлиха уравнение 192

Хаггинса
— константа 460
— формула 460

- Хилла — де Бура уравнение 134
 Хемосорбция 628
 Хроматография 225, 632
- Целлюлоза 442
 — эфиры 448
 Цилиндрические мениски 48
- Частичная концентрация 624
 Частицы
 — размер, определение 261
 — средний сдвиг 292
- Шишковского уравнение 76
 Шредингера уравнение 67
 Штерна теория 161
- Щукина — Ребиндера уравнение 249
- Эйнштейна уравнение диффузии 288
 Эйнштейна — Смолуховского закон 292
 Эластичность 635
 Электродиализ 258
 Электрокинетический потенциал 161
 — определение 168
 — влияние электролитов 181
 Электроосмос 177, 637
 Электрофорез 177, 637
 Электрофоретическая подвижность 177
 Эмульгаторы 549
- Эмульсия 643
 — обратная 554, 643
 — обращение фаз 554, 643
 — прямая 554, 643
 — разрушение 553
 — стабилизация 543
- Энергия
 — Гиббса 198
 — — адсорбции 72
 — — определение 198
 — — образования зародышей фазы 234
 — — поверхностная 40
 — — полная 36
- Энтальпия адсорбции 141
 Этвеша уравнение 39
- Эффект
 — Дорна 637
 — индукционный 87
 — Квинке 637
 — Марангони 576
 — ориентационный 87
 — Ребиндера 249
 — электровязкостный 392
- Юнга закон 101
- Явления
 — поверхностные 625
 — — электрокинетические 167
 — — потенциал протекания 167
 — — потенциал седиментации 167, 637
 — — электроосмос 170, 637
 — — электрофорез 170, 637



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко 2-му изданию	5
Предисловие к 1-му изданию	6
Введение	8
Роль коллоидной химии	8
Краткая история развития коллоидной химии как науки	13
Классификации дисперсных систем	20
<i>Часть I</i>	
Поверхностные явления	
<i>Глава 1</i>	
Поверхностное натяжение и адсорбция	33
1.1. Поверхностное натяжение	33
1.2. Зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры	38
1.3. Влияние формы поверхности раздела фаз на равновесие в однокомпонентных системах. Капиллярность	42
1.3.1. Уравнение Лапласа	43
1.3.2. Сферические мениски	45
1.3.3. Цилиндрические мениски	48
1.3.4. Аксиально-симметричные мениски	50
1.4. Методы определения поверхностного натяжения	51
1.4.1. Метод измерения капиллярного поднятия жидкости	52
1.4.2. Метод измерения массы предмета в поверхностном слое жидкости	54
1.4.3. Методы, основанные на определении формы неподвижных капель и пузырьков	56
1.4.4. Метод счета или взвешивания капель (сталагмометрический)	60
1.4.5. Методы, основанные на измерении максимального усилия отрыва	63
1.4.6. Метод измерения максимального давления в газовом пузырьке	67
1.4.7. Динамические методы определения поверхностного натяжения	69
1.5. Поверхностное натяжение растворов и адсорбция	70

1.6. Строение и свойства адсорбционных слоев на границе раздела «водный раствор — воздух»	79
1.7. Определение адсорбции ПАВ на поверхности водных растворов	83

Глава 2

Поверхность конденсированных фаз.

Межфазовое натяжение и адгезия	86
2.1. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных фазах. Природа адгезионных сил	87
2.1.1. Дисперсионное взаимодействие	87
2.1.2. Электростатическое взаимодействие	91
2.2. Межфазовое натяжение. Определение понятий «адгезия» и «когезия»	92
2.3. Трехфазовое равновесие	99
2.3.1. Смачивание и растекание на границе двух жидкостей с газом	99
2.3.2. Смачивание и растекание на границе «твердое тело — жидкость — газ»	101
2.3.3. Смачивание как капиллярное явление. Капиллярное впитывание	109
2.3.4. Гистерезис смачивания	112
2.3.5. Адгезия частиц к твердой поверхности	115
2.3.6. Теоретические основы поверхностной модификации текстильных материалов	124
Дополнительная литература	126

Глава 3

Межфазовая поверхность «твердое тело — газ»	127
3.1. Удельная и удельная активная поверхность волокон	127
3.2. Адсорбция газов и паров на твердой поверхности	130
3.2.1. Модель монослоя	131
3.2.2. Модели полислоя	136
3.2.3. Пористость	145
Дополнительная литература	153

Глава 4

Электроповерхностные свойства	154
4.1. Образование и строение двойного электрического слоя на твердой поверхности в водной среде	154
4.1.1. Образование двойного ионного слоя	155
4.1.2. Основы теории строения двойного ионного слоя	157
4.2. Электрокинетические явления	167
4.2.1. Определение электрокинетического потенциала	168
4.2.2. Элементарная теория электрокинетических явлений	173
4.2.3. Определение константы диссоциации поверхностных ионных групп методом измерения электрокинетического потенциала	180
4.2.4. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал	181
Дополнительная литература	185

Глава 5

Адсорбция из растворов на поверхности твердых адсорбентов	186
5.1. Общие закономерности адсорбции из растворов на твердой поверхности	187
5.2. Адсорбция ионов на заряженной поверхности, несущей двойной ионный слой	194
5.3. Энергия Гиббса и механизм адсорбции на растворах на твердой поверхности	198
5.3.1. Молекулярная адсорбция	198
5.3.2. Адсорбция ионов из водных растворов на заряженной поверхности	204
5.3.3. Ионообменная адсорбция	215
5.3.4. Термодинамика ионного обмена	223
5.3.5. Хроматография	225
Дополнительная литература	228

Часть II**Дисперсные системы****Глава 1**

Теория образования коллоидных систем	230
1.1. Общие закономерности фазового равновесия	230
1.2. Образование коллоидных систем при конденсации пара	232
1.3. Образование коллоидных систем при конденсации (кристаллизации) из растворов или расплавов	236
1.4. Образование коллоидных систем при диспергировании	241
1.5. Кинетика образования новой фазы при конденсации	242
1.6. Способы диспергирования	246
1.7. Примеры получения коллоидных систем методом конденсации	249
1.8. Очистка золь от примесей	255
1.8.1. Метод периодического диализа	256
1.8.2. Метод непрерывного электродиализа	258
Дополнительная литература	258

Глава 2

Свойства дисперсных систем и определение размера частиц	259
2.1. Прямые методы определения размера частиц	261
2.1.1. Ситовый анализ	261
2.1.2. Микроскопия	261
2.2. Седиментационный анализ	264
2.2.1. Основы теории седиментации	264
2.2.2. Методы седиментационного анализа	268
2.2.3. Кинетические кривые накопления осадка и их обработка	272
2.2.4. Седиментация в центрифуге	281
2.2.5. Ультрацентрифугальный метод анализа	283

2.3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	286
2.3.1. Основы теории диффузии	286
2.3.2. Броуновское движение	289
2.3.3. Осмотическое давление	293
2.4. Оптические свойства коллоидных систем	295
2.4.1. Рассеяние света в золях	295
2.4.2. Светорассеяние в растворах полимеров	298
2.4.3. Ультрамикроскоп	299
2.4.4. Оптические свойства дисперсных систем и форма частиц	300
2.4.5. Абсорбция света	301
2.4.6. Определение размера частиц в коллоидных системах оптическим методом	303
Дополнительная литература	306

Глава 3

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	307
3.1. Общие закономерности	308
3.2. Кинетическая устойчивость	309
3.3. Агрегативная устойчивость	310
3.3.1. Краткая историческая справка о создании теории агрегативной устойчивости дисперсных систем	311
3.3.2. Теория ДЛФО агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем	314
3.3.3. Стерическая стабилизация дисперсных систем полимерами	329
3.3.4. Стабилизация неионогенными поверхностно-активными веществами	347
3.4. Коагуляция	355
3.4.1. Электролитная необратимая коагуляция	357
3.5. Кинетика коагуляции	369
3.5.1. Теория быстрой коагуляции	370
3.5.2. Теория медленной коагуляции	377
Дополнительная литература	379

Глава 4

Основы физико-химической механики дисперсных систем	380
4.1. Вязкость жидкостей и вискозиметрия как метод характеристики коллоидных систем и растворов полимеров	381
4.1.1. Вязкость жидкостей	381
4.1.2. Вязкость разбавленных дисперсных систем	388
4.1.3. Вязкость растворов полимеров	392
4.1.4. Вискозиметрическое определение гидратации полимерных частиц в латексах	396
4.2. Структурообразование в дисперсных системах и в растворах полимеров	398
4.3. Коагуляционное структурообразование в дисперсных системах	406

4.4. Реологические кривые жидко- и твердообразных структурированных дисперсных систем	411
4.5. Регулирование структурообразования в дисперсных системах	415
4.5.1. Общие принципы управления структурообразованием в дисперсных системах	416
4.5.2. Снижение прочности структуры с помощью ПАВ	418
4.5.3. Влияние адсорбции полимеров частицами дисперсной фазы и флокуляции на структурообразование	421
4.5.4. Механическое воздействие как фактор регулирования структурообразования в дисперсных системах	424
4.5.5. Воздействие электрического и магнитного полей на структурообразование	425
4.5.6. Влияние природы и состава смеси полимеров на структурообразование в растворах	426
4.6. Методы определения вязкости	429
Дополнительная литература	433

Глава 5

Растворы высокомолекулярных соединений	434
5.1. Классификации полимеров	437
5.1.1. Классификация по строению основной цепи	438
5.1.2. Синтетические линейные полимеры	439
5.1.3. Синтетические полиэлектролиты	440
5.1.4. Простые природные полимеры	441
5.1.5. Полисахариды	442
5.1.6. Неорганические полимеры	444
5.1.7. Водорастворимые полимеры	445
5.1.8. Водорастворимые эфиры целлюлозы	445
5.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ и методы определения их молекулярной массы	449
5.2.1. Молекулярная масса полимеров и молекулярно-массовое распределение	449
5.2.2. Методы определения молекулярной массы полимеров по свойствам растворов	453
5.3. Методы изучения фракционного состава и молекулярно-массового распределения полимеров	465
5.3.1. Способы фракционирования	465
5.3.2. Фракционирование дробным (или последовательным) осаждением	466
5.3.3. Фракционирование дробным (или последовательным) растворением	467
5.3.4. Распределительное фракционирование	468
5.3.5. Адсорбционное (хроматографическое) фракционирование	468
5.3.6. Аналитическое фракционирование	469
5.3.7. Ультрацентрифугирование	469

5.3.8. Турбидиметрическое титрование	470
5.3.9. Теоретические основы фракционирования	470
Дополнительная литература	474

Глава 6

Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ

(лиофильные коллоидные системы)	475
6.1. Общие представления	475
6.2. Влияние температуры на растворимость поверхностно-активных веществ	479
6.3. Определение критической концентрации мицеллообразования	484
6.4. Механизм мицеллообразования в растворах ПАВ	490
6.5. Влияние различных факторов на мицеллообразование	493
6.6. Основы термодинамики мицеллообразования в растворах ПАВ	500
6.7. Влияние строения молекул ПАВ на ККМ	503
6.7.1. Влияние длины углеводородного радикала на ККМ	503
6.7.2. Влияние степени оксиэтилирования	505
6.8. Методы определения мицеллярных масс	509
6.8.1. Размер мицелл в растворах поверхностно-активных веществ. Числа агрегации	509
6.8.2. Метод светорассеяния	510
6.8.3. Комбинированный метод измерения диффузии и вязкости	514
6.8.4. Седиментационный метод	516
6.8.5. Метод солюбилизации нерастворимого в воде красителя	519
6.8.6. Несоответствие в определении среднемассовой и среднечисленной мицеллярной массы поверхностно-активных веществ	522
6.9. Солюбилизация	527
6.10. Физико-химические основы применения коллоидных растворов ПАВ	531
6.10.1. Моющее действие — очистка различных поверхностей от загрязнений	531
6.10.2. Использование ПАВ в полимерных композициях	535
6.10.3. Разрушение нефтяных эмульсий	536
Дополнительная литература	537

Глава 7

Грубодисперсные системы	538
7.1. Суспензии	539
7.1.1. Свойства суспензий	539
7.1.2. Вязкость суспензий	540
7.2. Эмульсии	540
7.2.1. Классификация эмульсий	541
7.2.2. Стабилизация эмульсий	543

7.2.3. Методы получения эмульсий	546
7.2.4. Выбор эмульгатора и характеристика эмульгирующих свойств ПАВ	549
7.2.5. Определение типа эмульсии	552
7.2.6. Разрушение эмульсий	553
7.2.7. Свойства эмульсий	555
7.2.8. Определение размера капель и характеристика их распределения по размерам. Микроскопия	557
7.3. Пены	562
7.3.1. Общие понятия и применение пен	562
7.3.2. Определение пенообразующей способности растворов ПАВ	566
7.3.3. Строение пен	571
7.3.4. Стабилизация пен	572
7.3.5. Разрушение пен	581
7.4. Аэрозоли	592
7.4.1. Виды диспергационных и конденсационных аэрозолей	592
7.4.2. Молекулярно-кинетические свойства и устойчивость аэрозолей	595
7.4.3. Электрические свойства аэрозолей	595
7.4.4. Агрегативная устойчивость и коагуляция	596
7.4.5. Получение аэрозолей	596
7.4.6. Разрушение аэрозолей	597
<i>Глава 8</i>	
Коллоидная химия и проблемы экологии	599
8.1. Коллоидная химия и экологические проблемы гидросферы	599
8.2. Коллоидная химия и экологические проблемы литосферы	605
8.2.1. Регулирование коллоидной структуры почвы	606
8.2.2. Регулирование напряженности структуры породы и угля	612
8.3. Коллоидная химия и проблемы защиты воздушного бассейна	616
8.4. Коллоидная химия и экологические проблемы биосферы	617
Дополнительная литература	622
Словарь коллоидно-химических терминов и определений	623
Предметный указатель	645

Виктор Анатольевич ВОЛКОВ

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебник

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией
химической литературы *М. В. Макеева*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Технический редактор *Е. С. Крюков*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*
Верстка *Е. Е. Егорова*
Выпускающие *Н. А. Крылова, Т. С. Симонова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 18.05.15.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 35,28. Тираж 500 экз.

Заказ №

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор»
в полном соответствии с качеством предоставленных материалов.
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10.