

В.Н.Вережников

Избранные главы коллоидной химии

Воронеж

2011 г.

Оглавление

Предисловие	2
Глава 1. Введение. Предмет и значение коллоидной химии.....	3
Глава 2. Поверхностные явления и адсорбция	14
2.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	14
2.1.1. Понятие о поверхностном слое	14
2.1.2. Поверхностное натяжение	18
2.1.3. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	20
2.2. Капиллярное давление	26
2.2.1. Капиллярное поднятие	28
2.2.2. «Плоские капилляры»	31
2.3. Влияние кривизны поверхности на химический потенциал и давление насыщенного пара	32
2.3.1. Уравнение Томсона (Кельвина).....	34
2.3.2. Явления, обусловленные кривизной поверхности	35
2.4. Адсорбция	41
2.4.1. Молекулярная адсорбция из растворов	43
2.4.2. Изотермы поверхностного натяжения	45
2.4.3. Связь между адсорбцией и поверхностным натяжением	47
2.4.4. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе	49
2.4.5. Уравнение адсорбции Гиббса	53
2.4.6. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	55
2.4.7. Обобщение уравнений Гиббса и Ленгмюра	59
2.4.8. Строение адсорбционных слоев ПАВ	60
2.4.9. Использование поверхностных пленок. Пленки Ленгмюра-Блоджетт	67
2.5. Смачивание. Адгезия	69
2.5.1. Общая характеристика явления смачивания	69
2.5.2. Связь между смачиванием и адгезией	74
2.5.3. Неограниченное растекание жидкости	76
2.5.4. Регулирование смачивания с помощью ПАВ. Флотация	76
Глава 3. Электрические свойства дисперсных систем	81
3.1. Причины возникновения электрического заряда на дисперсных частицах	81
3.2. Электрокинетические явления и электрокинетический потенциал	85
3.3. Строение ДЭС	88
3.3.1. Теория плоского ДЭС	88
3.3.2. Теория диффузного ДЭС	89
3.3.3. Теория Штерна	97
3.4. Электрокинетические явления	101
3.4.1. Электроосмос	101
3.4.2. Электрофорез	106

3.4.3. Потенциал течения	109
3.4.4. Потенциал оседания	110
3.4.5. Практическое значение электрокинетических явлений	111
 Глава 4. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем	113
4.1. Общие положения	113
4.2. Коагуляция лиофобных зольей электролитами	120
4.2.1. Кинетика коагуляции	121
4.2.2. Физическая теория устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов (теория ДЛФО)	125
4.2.3. Электростатическая составляющая расклинивающего давления.....	130
4.2.4. Молекулярная составляющая расклинивающего давления	132
4.2.5. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия частиц в зависимости от расстояния	136
 Глава 5. Лиофильные дисперсные системы. Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ	142
5.1. Классификация и общая характеристика ПАВ. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе	143
5.2. Мицеллообразование: общая характеристика явления	146
5.3. Мицеллообразование как явление самопроизвольного образования термодинамически равновесной лиофильной дисперсной системы	149
5.4. Модели мицеллообразования	154
5.5. Энтропийная природа мицеллообразования. Гидрофобные взаимодействия	157
5.6. Влияние различных факторов на ККМ	163
5.7. Полиморфизм мицелл	170
5.8. Температурная область мицеллообразования: точка и линия Крафта	173
5.9. Солюбилизация	176
5.9.1. Механизм солюбилизации	177
5.9.2. Влияние различных факторов на солюбилизацию	179
5.9.3. Взаимосвязь между солюбилизацией и структурой мицелл	183
5.10. Микроэмульсии	183
5.11. Реакции в организованных микрогетерогенных средах	187
5.11.1. Синтез наночастиц	189
5.11.2. Мицеллярный катализ	191
5.11.3. Организованные среды в аналитической химии	197
5.11.4. Синтез латексов	200
 Глава 6. Некоторые физико-химические свойства дисперсных систем	204
6.1. Реологические свойства дисперсных систем	204
6.1.1. Структурированные дисперсные системы	205

6.2.2. Вязкость истинных и коллоидных растворов	207
6.2.2.1. Зависимость вязкости коллоидных растворов от концентрации дисперсной фазы	211
6.2.2.2. Количественная оценка сольватации частиц по вискозиметрическим данным	213
6.2.2.3. Зависимость вязкости от скорости течения жидкости (напряжения сдвига)	215
6.2.3. Пластическая вязкость. Ползучесть	219
6.2. Оптические свойства дисперсных систем	222
6.2.1. Общая характеристика	222
6.2.2. Рассеяние света. Уравнение Рэлея	224
6.2.3. Ультрамикроскопия	228
6.2.4. Рассеяние света в гомогенных средах	229
6.2.5. Абсорбция (поглощение) света в коллоидных растворах	231

Предисловие

В этой публикации представлен материал, охватывающий основные разделы физикохимии дисперсных систем – коллоидной химии, как согласно исторической традиции именуется эта научная и учебная дисциплина. Содержание книги в основном отвечает рабочей программе курса коллоидной химии, читаемого на химическом факультете Воронежского госуниверситета. В течение многих лет этот курс читал проф. Р.Э.Нейман, который существенно усилил его количественную сторону, в частности, при изложении основ современной физической теории устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов. В данном издании мы сохранили предложенную им трактовку. Исключены некоторые вопросы (например, касающиеся молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем), которые с достаточной полнотой представлены в существующей учебной литературе. Существенное внимание уделено свойствам растворов коллоидных ПАВ, характеризующих их как ультрамикрорегетерогенные системы, отличающиеся фазовым разделением на микроуровне – самоорганизацией молекул (ионов) ПАВ с образованием упорядоченных частиц наноразмерной псевдофазы. Показана роль этих самоорганизующихся систем в различных научных и прикладных областях.

Автор надеется, что данное краткое учебное пособие будет полезно студентам дневной и вечерней формы обучения при освоении курса коллоидной химии и с благодарностью примет критические замечания и пожелания коллег.

Глава 1. Введение. Предмет и значение коллоидной химии

Коллоидная химия – это выделившийся в отдельную научную и учебную дисциплину раздел физической химии, объектом изучения которого являются дисперсные системы.

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, у которых одна из фаз сильно раздроблена (диспергирована) и представлена объектами, имеющими очень малые размеры в 3, 2 или 1 измерениях. Необходимо различать *дисперсную фазу* – фаза, которая диспергирована до малых частиц, и *дисперсионную среду* – сплошную непрерывную фазу (она может быть жидкой, газообразной или твердой), в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые человеком почти всегда являются дисперсными системами. Реальные тела – это, как правило, тела поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие, т.е. представляют собой ту или иную разновидность дисперсных систем. Таковы, например, металлы (не являющиеся монокристаллами) и сплавы, резина и пластмассы, адсорбенты и катализаторы, бумага и картон, строительные материалы, малярные и типографские краски, почвы и горные породы, дымы и туманы, ткани растительных и животных организмов. Сам человек – «ходячий коллоид» (И.И.Жуков).

Таким образом, коллоидная химия изучает наиболее распространенное (универсальное) *дисперсное состояние* вещества. Это определяет ее место среди других химических дисциплин, которые рассматривают свойства веществ на двух уровнях организации материи: 1) на макроскопическом – изучение свойств гомогенных объемных фаз; 2) на молекулярном – изучение структуры и свойств отдельных молекул. Объекты коллоидной химии занимают промежуточное положение по уровню своей организации: вещество диспергировано до микрочастиц, которые, однако, сохраняют свою фазовую определенность и в отличие от гомогенных молекулярно-дисперсных систем отделены от среды *границей раздела*. Отсюда следует важнейшая особен-

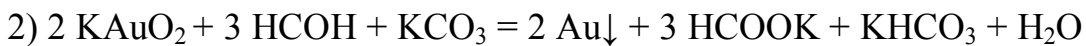
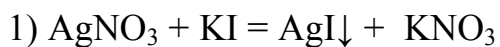
ность дисперсных систем – наличие огромной суммарной поверхности раздела между фазами. А это ключевой принципиально важный фактор, определяющий своеобразие коллоидных систем: на первый план выдвигаются не объемные свойства гомогенных фаз, образующих систему, а *взаимодействие* между ними на границе раздела, то есть *поверхностные явления* и процессы.

Дело в том, что на межфазной границе вследствие различий в составе и строении сопряженных фаз межмолекулярные (межатомные) силы всегда *не насыщены*. Отсюда следует, что межфазная граница раздела обладает избытком свободной энергии (ее называют *свободной поверхностной энергией*). Действительно, создание новой межфазной поверхности всегда требует совершения работы внешних сил на разрыв межмолекулярных связей. Эта работа переходит в избыточную потенциальную энергию, которая локализуется на поверхности. Доля поверхностной энергии пренебрежимо мала для макрогетерогенных систем, но весьма значительна для дисперсных систем. В связи с этим коллоидная химия рассматривает дисперсные системы *в нерастворимом единстве с поверхностными явлениями*. Физическая основа этого единства – огромная поверхность раздела между фазами. Поверхностные явления – это *те явления и процессы, которые протекают на поверхности раздела фаз и приводят к снижению избытка свободной поверхностной энергии*. К ним относятся, например, адсорбция, адгезия, смачивание и растекание жидкостей, образование двойного электрического слоя и обусловленные им электроповерхностные явления, коагуляция и др. Такие процессы лежат в основе явлений трения и смазки, диспергирования, формирования пространственных структур, флотационного обогащения руд, отмывания загрязнений, выделения каучуков из латексов и т.д.

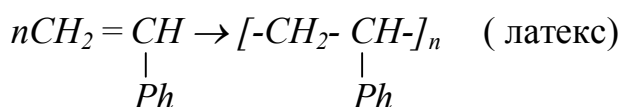
Итак, коллоидная химия – это *учение о свойствах веществ в дисперсном состоянии и поверхностных явлениях в дисперсных системах (или физикохимия дисперсных систем и поверхностных явлений (П.А.Ребиндер)*.

Рассмотрим кратко один из примеров дисперсных систем, известных из обычной химической практики как *коллоидные растворы*. Нерастворимые в

воде вещества могут образовывать с водой внешне гомогенные однородные (иногда окрашенные) системы, напоминающие обычные растворы - «псевдорастворы» (Ф.Сельми, 1857) или *коллоидные растворы* (Т.Грэм, 1861):



3) Полимеризация стирола в водной эмульсии в присутствии мыл:



В приведенных реакциях образуются практически нерастворимые в воде вещества (иодид серебра, металлическое золото, полимер полистирол), которые выделяются (при определенных условиях) в виде мельчайших ультрамикроскопических частиц, остающихся во взвешенном состоянии. Они составляют дисперсную фазу коллоидного раствора (*золя*). (Коллоидные растворы водонерастворимых полимеров в водной дисперсионной среде (реакция 3) называют *латексами*).

Свойства коллоидных растворов, отличающие их от истинных (гомогенных систем молекулярной дисперсности):

1. Очень слабо выражены коллигативные свойства (например, очень малые трудно поддающиеся измерению значения осмотического давления).
2. Очень мала скорость диффузии.
3. Проходят через бумажные фильтры, но задерживаются на ультрафильтрах.
4. Частицы растворенного вещества не видны в оптический микроскоп, но растворы оптически неоднородны – рассеивают свет (эффект Тиндаля).
5. Растворенное вещество может быть выделено из раствора введением очень малых количеств электролитов, причем этот процесс неспецифичен.

Таковыми же свойствами (кроме (5)) обладают растворы клеящих веществ (гуммиа-

рабик, желатина и др.), которые изучал Т.Грэм. Он и предложил термин «коллоидные» растворы (κολλοίδ – клееподобный).

Причина всех этих отличий (особенностей): растворенное вещество находится в системе в виде относительно крупных частиц (агрегатов молекул или ионов), значительно превышающих молекулярные размеры. Такие растворы не являются истинными (молекулярно- или ионно-дисперсными), это гетерогенные системы, отличающиеся тем, что одна из фаз сильно раздроблена (диспергирована). Коллоидные растворы – это типичный пример дисперсных систем. Другие известные из повседневной практики дисперсные системы – эмульсии, суспензии, пасты, пены, дымы, туманы, порошки, пыли и др.

Все многообразие дисперсных систем объединяет совокупность двух признаков – *гетерогенность* и *дисперсность*.

Гетерогенность – указывает на наличие межфазной поверхности, на различие в природе (полярности) и структуре фаз. Количественная характеристика гетерогенности – величина поверхностного натяжения (σ). Она определяет степень гетерогенности, резкость перехода от одной фазы к другой.

Дисперсность (степень раздробленности) определяется размером и геометрией частиц. Дисперсная фаза может иметь малые размеры во всех трех измерениях (частицы), в двух измерениях (волокна, нити, капилляры), в одном измерении (пленки пены, мембраны, адсорбционные слои). Степень раздробленности оценивают

1) величиной $D = 1/d$ (m^{-1}), где d – поперечный размер частицы. В случае сферических частиц d – диаметр;

2) величиной *удельной поверхности* дисперсной фазы. Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц S , отнесенная к их суммарному объему V : $S_{уд} = (S/V)$ (m^{-1}) или к суммарной массе m : $\Sigma = (S/m)$ (m^2/kg или m^2/g).

Связь между этими характеристиками (для монодисперсного золя со сферическими частицами радиуса r и плотностью ρ):

$$S_{y\partial} = (4\pi r^2)/(4/3 \pi r^3) = 3/r = 6/d = 6D.$$

$$\Sigma = 3/r\rho$$

Гетерогенность характеризует «качество» поверхности, дисперсность – ее количество.

В ряду дисперсных систем особое место занимает область дисперсности, которую называют областью *коллоидного состояния вещества*, а системы – *коллоидными* (или *золями*).

Рассмотрим классификационную диаграмму дисперсности и положение в ней коллоидных систем:

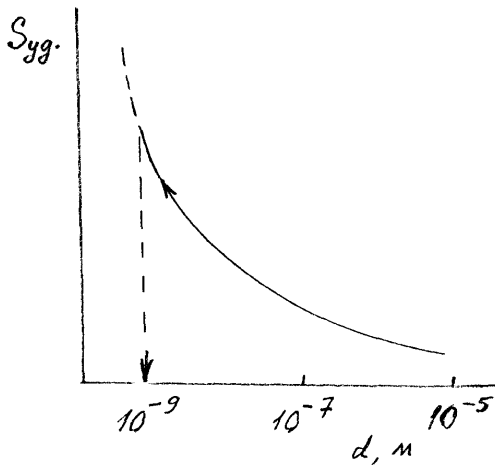
Диаметр частиц d, м	< 1 нм	1 – 100 нм	100 нм – 1000 нм (1 мкм)	1 мкм – 0,1 мм	> 0,1 мм
Тип системы	Гомогенные системы (истинные растворы)	Ультрамикроретерогенные системы	Микрогетерогенные системы	Грубодисперсные системы	Макротелесные системы
		Коллоидные растворы (золи)			

Количественные границы коллоидного состояния (~1...1000 нм) выбраны не произвольно, они обусловлены объективными критериями – *качественными скачкообразными изменениями* свойств систем при переходе через эти границы [1].

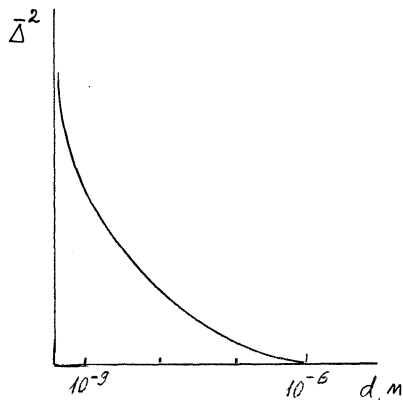
1) Нижняя граница коллоидных размеров (~ 1 нм) обусловлена тем, что при дальнейшем дроблении утрачивается гетерогенность (переход к истинным растворам). При приближении к этой границе удельная поверхность дисперсной фазы достигает при этом предельно больших значений и падает до нуля при переходе через нее (рис. 1.1).

2) Верхняя граница коллоидных размеров определяется качественным изменением *молекулярно-кинетических свойств* – при переходе к грубодисперсным системам утрачивается свойственная коллоидным растворам спо-

способность к броуновскому движению частиц. Оно затухает при увеличении размеров частиц и полностью исчезает при $d \cong 1$ мкм (рис. 1.2).



1.1. Зависимость удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц.



1.2. Зависимость величины броуновского сдвига от размера частиц.

Внутри этих границ дисперсные системы имеют признаки и гомогенных, и гетерогенных систем и в то же время отличаются от тех и других.

Действительно, коллоидные растворы проявляют сходные с истинными растворами молекулярно-кинетические свойства - частицы участвуют в тепловом (броуновском) движении. Это (1) сообщает им коллигативные свойства; (2) определяет энтропийный вклад в свободную энергию системы. Таким образом, коллоидные растворы можно рассматривать как условно однофазные (условно гомогенные) системы, тогда как молекулярно-(ионно)-дисперсные растворы – истинно гомогенные системы.

В то же время коллоидные растворы как двухфазные системы отличаются от систем с макрофазами (истинно гетерогенных систем): при малых (коллоидных) размерах термодинамические (и механические) свойства фазы

зависят от размера частиц (химический потенциал, давление насыщенного пара, растворимость и т.д. становятся функцией дисперсности). В области коллоидной дисперсности частицы по мере увеличения их размера постепенно приближаются по свойствам к объемной макрофазе.

Таким образом, коллоидные системы образуют *качественно своеобразную промежуточную область в ряду дисперсных систем, в которой совершается переход от истинно гомогенных к истинно гетерогенным системам, причем они сочетают в себе свойства обоих типов систем.*

Классификация дисперсных систем. 1. По агрегатному состоянию фаз – дисперсная фаза (ДФ) и дисперсионная среда (ДС) могут быть в каждом из трех агрегатных состояний – твердом (Т), жидком (Ж) и газообразном (Г), образуя девять различных сочетаний. Типы и примеры систем приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

	Название систем	Примеры
Т/Ж	Лиозоли Суспензии Пасты (концентрированные суспензии)	Гидрозоли AgI, Au, As ₂ S ₃ , латексы Флотационная пульпа, взвеси бактерий, вирусов в воде Тесто пекарное, цементное, керамические массы
Ж/Ж	Эмульсии	Сырая нефть, молоко, маргарин, масло
Г/Ж	Пены	В пищевых производствах, в пожаротушении, латексные пены для производства пенорезины
Т/Т	Твердые золи	Рубиновое стекло и др. цветные стекла, сплавы, резина, горные породы
Ж/Т	Твердые золи	Опал, жемчуг
Г/Т	Пористые тела	Силика- и алюмогели, активный уголь, пенобетон, пенопласты
Т/Г	Аэрозоли	Дымы, пыли, перистые облака
Ж/Г	Аэрозоли	Дымы, туманы, кучевые облака
Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

2. По характеру межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз дисперсные системы делятся на две принципиально различные группы.

1) *Лиофобные* системы. В этом случае граничащие фазы сильно различаются

по природе, химическому составу, строению (эмульсии вода/масло и масло/вода, латексы, золи нерастворимых в воде веществ). Для таких систем характерно весьма слабое межмолекулярное взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой. Межмолекулярные силы сильно не скомпенсированы на поверхности раздела фаз. Поверхностная энергия велика, σ имеет высокое значение ($\sigma \gg 0$). При образовании таких систем энергия диспергирования не компенсируется энергией межмолекулярного взаимодействия на образующейся поверхности (энергией сольватации), и изменение свободной энергии положительно: $\Delta G > 0$. Такие системы *не могут возникать самопроизвольно*, они *термодинамически неустойчивы*, находятся в метастабильном состоянии, требуют специальной стабилизации. При снятии действия стабилизатора частицы при столкновениях слипаются за счет действия сил межмолекулярного притяжения в агрегаты, укрупнение которых приводит к расслоению системы на две макрофазы с минимальной поверхностью раздела и следовательно, с минимальной поверхностной энергией. Такой процесс слипания частиц при их столкновениях называется *коагуляцией*.

2) *Лиофильные* системы характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой и весьма низким значением свободной поверхностной энергии ($\sigma \rightarrow 0$), при их образовании $\Delta G < 0$, т.е. они способны образовываться в результате *самопроизвольного диспергирования*, являются термодинамически устойчивыми. Самопроизвольное диспергирование возможно, *если энергия диспергирования полностью компенсируется уменьшением свободной энергии вследствие межфазного взаимодействия на вновь образующейся поверхности и вследствие возрастания энтропии благодаря включению частиц в тепловое движение*.

Примеры – критические эмульсии, растворы мыл выше критической концентрации мицеллообразования (гл. 6.).

3) *По фазовой различимости*.

1. *Суспензоиды* – системы, у которых к частицам приложимо термодинамическое понятие фазы (микрочастицы, капли жидкости, аморфные образования).

2. *Молекулярные коллоиды* – растворы ВМС. Это истинные (молекулярные) растворы, гомогенные системы. Однако они обладают многими признаками коллоидного состояния благодаря большому размеру макромолекул (малая скорость диффузии, не проходят через ультрафильтры, обладают светорассеянием, слабо выражены коллигативные свойства).

3. *Ассоциированные коллоиды* – частицы представляют собой ассоциаты молекул (или ионов), которые находятся в термодинамическом равновесии с молекулярно растворенной частью вещества (мыла, многие красители). Степень ассоциации обычно невелика (десятки или несколько сотен молекул), к таким частицам не может быть в полной мере приложимо термодинамическое определение понятия фазы.

4) По *структуре* дисперсные системы делят на два класса.

1. *Свободнодисперсные* системы. Частицы не связаны между собой, совершают броуновское движение независимо друг от друга. Ведут себя как вязкие жидкости (лиозоли), газы (аэрозоли).

2. *Связнодисперсные* системы. Частицы связаны друг с другом (обычно за счет межмолекулярных, иногда – химических сил), образуя пространственную сетку (каркас), в ячейках которой удерживается дисперсионная среда. Это твердообразные системы – *гели* и *студни*. Гели образуются в результате структурообразования суспензоидов и являются двухфазными системами. Студни – гомогенные системы, возникающие из растворов полимеров в результате образования поперечных связей между макромолекулами. К связнодисперсным системам относятся также пористые тела (ксерогели).

Значение коллоидной химии определяется универсальностью дисперсного состояния. Дисперсные системы – основа современной цивилизации и самого существования человека.

Практически все материальное производство связано с дисперсными системами, начиная с добычи и переработки полезных ископаемых (увеличение отдачи нефтяных пластов коллоидно-химическими методами, разрушение нефтяных эмульсий, флотационное обогащение руд цветных металлов). Коллоидная химия служит научной основой важнейших технологических процессов: технологии строительных материалов и силикатов (керамических производств), технологии переработки полимеров, производство пластмасс и резин с активными высокодисперсными наполнителями, производства лакокрасочных материалов с использованием высокодисперсных пигментов, технологии различных процессов разрушения твердых, их тонкого измельчения, бурения, процессов шлифовки и полировки, технологии обработки волокон и тканей, крашения и дубления кожи, полиграфических процессов печатания, производства бумаги и картона, почти всех процессов пищевой промышленности.

Как правило, все гетерогенные процессы в химической технологии требуют максимальной поверхности раздела фаз для обеспечения высокой скорости их протекания. А это значит, что реакционные смеси находятся в состоянии высокодисперсных систем: суспензий, паст, пульп, эмульсий, аэрозолей, пен, порошков и т.д.

Закономерности протекания поверхностных явлений и структурообразования служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, ситаллов, сплавов, сорбентов и катализаторов, моющих средств, фармацевтических препаратов.

Крупная область, где коллоидно-химические представления играют значительную роль – почвоведение. Почва является сложнейшей коллоидной системой. Различные агротехнические приемы по существу направлены на регулирование коллоидной структуры почвы, ее проницаемости, поглощательной способности, дисперсности, гидрофильности. Активно создаются структурирующие агенты для борьбы с эрозией почвы, регулирования ее свойств, кольматации (закрепления) песков и т.д.

Несомненна роль коллоидной химии в решении экологических проблем. Можно выделить две стороны этого вопроса. Значительная, если не преобладающая часть твердых и жидких загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду, находится в диспергированном состоянии и образует дисперсные системы. Таковы, например, газовые выбросы промышленных предприятий (дымы, туманы, смог - бич индустриальных районов), запыленная атмосфера рудников и шахт, шламы горно-обогатительных фабрик и металлургических предприятий, суспензии взвешенных частиц сточных вод, вредоносные для гидробионтов тонкие пленки и эмульсии нефтепродуктов на поверхности морских и речных вод, «шапки» пены на поверхности на поверхности водоемов и т.д. Борьба с ними предполагает познание фундаментальных закономерностей образования и механизмов стабилизации и разрушения таких систем. Лишь на этой основе может быть создан необходимый широкий арсенал научно обоснованных методов борьбы с дисперсными загрязнениями окружающей среды.

С другой стороны роль коллоидно-химических объектов и методов распространяется и на системы с молекулярно-(ионно-)дисперсным состоянием образующих их веществ (растворы, газовые смеси, содержащие экологически вредные компоненты). Почти все способы удаления молекул и ионов из гомогенных сред основаны на использовании дисперсных систем – тонкопористых, пленочных, волокнистых. Это различные мембраны (в том числе ионообменные), адсорбенты, поглотители, фильтры и т.д. – типичные дисперсные системы, высокоразвитая поверхность которых и поверхностные явления в которых используются для водоочистки, очистки газовых выбросов.

Таким образом, решение экологических проблем неразрывно связано с коллоидной химией и можно говорить о *коллоидно-химических основах охраны окружающей среды* [2].

В последние два десятилетия в коллоидной химии совершился заметный поворот к фундаментальным проблемам химического характера – иссле-

дованиям химических реакций и явлений в различных коллоидных системах: микроэмульсиях и мицеллах, тонких жидких пленках и монослоях, пенах. Дело в том, что подобные системы могут выполнять функции «микрореакторов», проведение процессов в которых имеет по ряду причин существенные преимущества по сравнению с протеканием тех же процессов в макрофазах. Такой подход известен давно, пример – эмульсионная полимеризация в производстве синтетического каучука. Тенденция последнего времени – смещение центра тяжести исследований в сторону ультрадисперсных систем, т.е. *наносистем*. Так, микроэмульсии с водной и углеводородной дисперсионной средой используют для проведения биохимических, электрохимических и каталитических реакций, синтеза наночастиц металлов, солей, оксидов, полупроводниковых материалов. Активно развиваются научные основы явления мицеллярного катализа в водных и неводных средах.

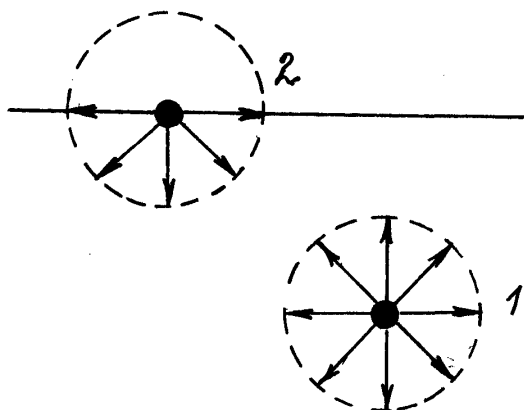
В последнее время пристальное внимание исследователей привлекает ярко выраженная в коллоидных системах тенденция к образованию *самоорганизованных структур*, каковыми являются, например, мицеллы поверхностно-активных веществ, везикулы, планарные молекулярные структуры типа монослоев Ленгмюра-Блоджетт и др. Эта принципиальная особенность коллоидной химии сближает ее с биологией, особенно с биофизикой. Можно ожидать крупных успехов коллоидной химии на стыке с биологическими дисциплинами.

Глава 2. Поверхностные явления и адсорбция

2.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

2.1.1. Понятие о поверхностном слое. Как известно, *фаза – гомогенная часть системы, однородная по свойствам во всех точках в отсутствие внешних полей*. В макрорегетерогенных системах граница раздела между фазами рассматривается как поверхность, при переходе через которую свойства одной фазы резко (скачком) переходят в свойства другой. На самом деле этот переход совершается в тонком (порядка нескольких молекулярных диамет-

ров) переходном *поверхностном слое*, отличном по свойствам и структуре от объемных фаз.



2.1. Схема, поясняющая образование избытка свободной энергии на границе раздела жидкость/газ

Рассмотрим это понятие на примере системы жидкость-пар (рис. 2.1). В объеме жидкости каждая молекула (1) одинаково взаимодействует с окружающими молекулами, силы межмолекулярного взаимодействия скомпенсированы по всем направлениям в пространстве, их равнодействующая равна нулю. Молекулы на поверхности (2) находятся в асимметричном молекулярно-силовом поле: притяжение со стороны конденсированной фазы значительно больше, чем со стороны газа (им можно пренебречь). В общем случае молекулы поверхностного слоя всегда по разному взаимодействуют с каждой из смежных фаз, т.к. фазы обязательно различаются по природе или агрегатному состоянию. Таким образом поверхностный слой отличается от объемных фаз тем, что силы межмолекулярного взаимодействия в нем не полностью насыщены (скомпенсированы) и значит энергия молекул на поверхности больше, чем в объеме. *Некомпенсированные межмолекулярные силы, локализованные в поверхностном слое, называют поверхностными силами.* Равнодействующая этих сил направлена по нормали к поверхности вглубь фазы (втягивает молекулы поверхностного слоя в объем). Ее величина максимальна на поверхности и убывает практически до нуля на расстоянии нескольких молекулярных диаметров. Таким образом, поверхностный слой *неоднороден по толщине*, интенсивность поля поверхностных сил и энергия слоя убывают по направлению к объему фазы.

Итак, поверхностный слой – это тонкий переходный слой между фазами, в котором действует поле не скомпенсированных молекулярных сил (поверхностных сил), затухающее при углублении в каждую из фаз. По толщине этого слоя происходит резкий, но непрерывный переход от свойств одной объемной фазы к свойствам другой.

Интенсивные величины (плотность вещества, концентрация растворенных веществ, плотность термодинамических функций) варьируют от значений, характерных для одной фазы, к значениям другой.

Для термодинамического описания поверхностного слоя рассматривают, как изменяются интенсивные термодинамические характеристики системы при переходе из одной фазы в другую по нормали к поверхности раздела (метод Гиббса).

Пусть $f=dG/dV$ – плотность свободной энергии Гиббса. Эта величина равна f_1 и f_2 для фаз 1 и 2 соответственно (рис. 2.2). Вследствие действия поля поверхностных сил величина f проходит через максимум при пересечении поверхности. Кривая $f-x$ позволяет количественно охарактеризовать отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Сравним реальную систему с идеализированной, у которой свойства фаз сохраняются вплоть до поверхности раздела фаз. Видно, что реальная система обладает избытком свободной энергии.

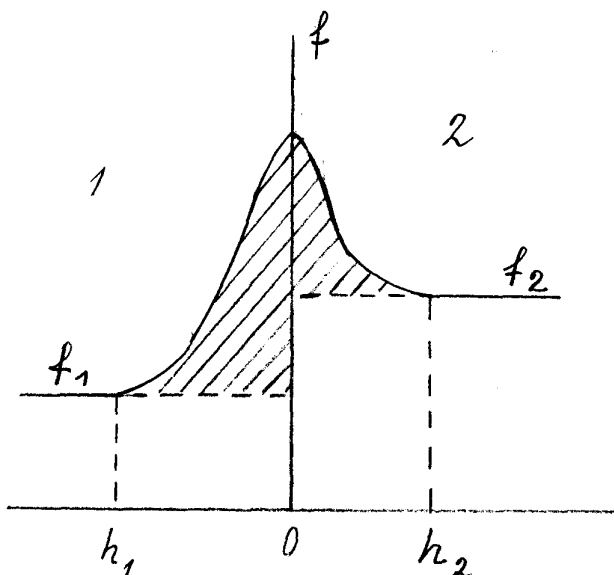


Рис. 2.2. Изменение плотности энергии Гиббса по нормали к поверхности раздела фаз

Избыточную энергию гетерогенной системы, локализованную в поверхностном слое, называют *поверхностной энергией*.

Оценим величину этого избытка. Пусть площадь поверхности $s=1$.

Для реальной и идеальной систем свободная энергия слоя соответственно равна

$$G_p = \int_{-h_1}^0 \frac{dG_1}{dV} dx + \int_0^{h_2} \frac{dG_2}{dV} dx; \quad G_{уд} = \int_{-h_1}^0 f_1 dx + \int_0^{h_2} f_2 dx.$$

Разность между ними ($G^{(s)}$) представляет собой *свободную поверхностную энергию гетерогенной системы, отнесенную к единице площади поверхности*. Ее называют удельной свободной поверхностной энергией, она равна площади заштрихованной области на рис. 2.2:

$$G^{(s)} = G_p - G_{уд} = \int_{-h_1}^0 \left(\frac{dG_1}{dV} - f_1 \right) dx - \int_0^{h_2} \left(\frac{dG_2}{dV} - f_2 \right) dx.$$

(Обычно удельную свободную поверхностную энергию обозначают σ : $\sigma \equiv G^{(s)}$).

Аналогично поверхностный слой обладает избытками («сгущением») и других термодинамических функций (внутренней энергии, энтальпии, энтропии).

Таким образом, вещество в поверхностном слое отличается по свойствам (и по структуре) от объема фазы и это отличие характеризуется поверхностными избытками соответствующих величин.

Доля вещества, находящегося в поверхностных слоях, ничтожна для макрогетерогенных систем, но весьма значительна для коллоидных. (Так, для кубика с ребром $L=1$ мкм $=10^{-6}$ м доля молекул в поверхностном слое (α) равна всего $\approx 0,1$ %, а при $L=2$ нм $= 2 \cdot 10^{-9}$ м $\alpha \approx 50\%$). Поэтому у коллоидных систем вклад поверхностной энергии в общий запас свободной энергии является существенным.

Общая свободная энергия дисперсной системы с учетом поверхностной энергии должна рассчитываться как сумма энергий смежных объемных фаз плюс свободная поверхностная энергия G_s :

$$G = G_1 + G_2 + G_s.$$

Общая величина свободной поверхностной энергии дисперсной системы пропорциональна площади ее межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma s.$$

2.1.2. Поверхностное натяжение. Наличие на поверхности избытка энергии означает, что для образования новой поверхности требуется совершить работу. Действительно, при образовании поверхности происходит перенос молекул из объема в поверхностный слой. Эта работа затрачивается на разрыв межмолекулярных связей, которые не полностью компенсируются в поверхностном слое. (Другими словами работа совершается против поля поверхностных сил, которые стремятся втянуть молекулы с поверхности в объем фазы). Работа совершается внешними силами над системой, т.е. *работа образования поверхности всегда отрицательна*, а приращение поверхностной энергии положительно. Пусть поверхность образуется в обратимых изобарно-изотермических условиях. Тогда изменение поверхности на ds приводит к приращению энергии Гиббса на dG :

$$dG = \sigma ds$$

Здесь коэффициент пропорциональности σ называется *поверхностным натяжением*. Отсюда

$$\sigma = (dG/ds)_{P,T}.$$

Если совершается только полезная работа (образование поверхности), то работа равна

$$\delta A' = -dG = -\sigma ds.$$

Из последних двух выражений следует, что *поверхностное натяжение σ – это работа обратимого процесса образования единицы межфазной поверхности*. Для чистых индивидуальных жидкостей она численно равна *удельной свободной поверхностной энергии*.

(Последнее не выполняется для растворов и твердых тел. В случае растворов при изменении поверхности изменяется состав поверхностного слоя (адсорбция), т.е. наряду с работой образования поверхности выполняется химическая работа. Для твердых тел про-

цесс образования новой поверхности практически всегда необратим, т.к. сопровождается возникновением пластических деформаций)

Учитывая вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса, для гетерогенной i -компонентной системы объединенное уравнение 1 и 2 закона термодинамики принимает вид:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i,$$

где S –энтропия, V – объем, μ - химический потенциал, n – количество вещества компонента.

Таким образом, в термодинамике коллоидных систем вводится новая переменная – площадь s поверхности раздела фаз (это фактор емкости поверхностной энергии; фактором интенсивности является удельная величина поверхностной энергии – поверхностное натяжение σ). Аналогичным образом это уравнение может быть записано относительно других термодинамических потенциалов (энергии Гельмгольца, энтропии, энтальпии), так что поверхностное натяжение можно представить как частную производную каждой из этих величин по площади межфазной поверхности при постоянстве соответствующих переменных:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{ds} \right)_{P,T,n_i} = \left(\frac{dF}{ds} \right)_{V,T,n_i} = \left(\frac{dU}{ds} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{dH}{ds} \right)_{S,P,n_i}$$

Наличие избыточной свободной поверхностной энергии обуславливает тенденцию к *самопроизвольному сокращению поверхности*, т.к. это приводит к уменьшению свободной энергии системы. Действительно, в самопроизвольных процессах поверхность всегда сокращается (пример - сферическая форма капель; сфера имеет наименьшую площадь при данном объеме). Этот процесс сокращения поверхности можно представить как результат действия некоторой *силы*, стягивающей поверхность. Можно показать, что эта сила численно равна величине σ . Рассмотрим так называемый опыт Дюпре (рис. 2.3). Двусторонняя пленка жидкости нанесена на проволочную рамку шириной l , одна сторона которой может перемещаться (без трения) вверх или вниз. В отсутствие внешней силы поверхность пленки самопроизвольно со-

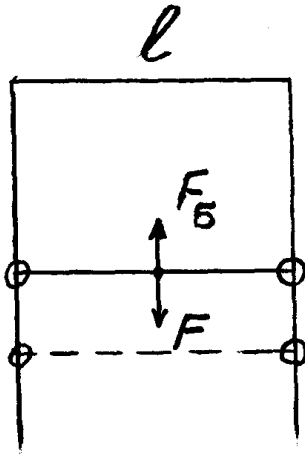


Рис. 2.3. Схема опыта Дюпре

кращается под действием стягивающей силы F_σ . Чтобы система находилась в термодинамическом и механическом равновесии, уравновесим стягивающую силу внешней силой F . Действием силы $F+dF$ растянем пленку изотермически и обратимо на бесконечно малую величину dh . Совершена работа $\delta A = -Fdh$, в результате чего свободная энергия пленки возросла на величину $dG = \sigma ds = \sigma \cdot 2ldh$, численно равную совершенной работе (коэффициент 2 учитывает, что пленка двусторонняя). Т.к. $dG = -\delta A$, то

$$Fdh = \sigma \cdot 2ldh \quad \text{и, следовательно,} \quad \sigma = F/2l.$$

Таким образом, поверхностное натяжение численно равно силе σ , сокращающей поверхность и отнесенной к единице длины контура, ограничивающего поверхность. (Эта сила действует тангенциально к поверхности и также называется поверхностным натяжением). Можно сказать, что поверхностное натяжение является макроскопической мерой стремления поверхности к сокращению. Другими словами оно является макроскопической характеристикой напряженности поля поверхностных сил.

Размерности σ в обоих случаях совпадают: $\text{Дж/м}^2 = \text{Н}\cdot\text{м/м}^2 = \text{Н/м}$. Оба определения поверхностного натяжения (энергетическое и силовое) эквивалентны, их численные значения совпадают.

2.1.3. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение. а) *Влияние природы фаз.* Поскольку поверхностное натяжение обусловлено неполным насыщением межмолекулярных связей в поверхностном слое, оно зависит: 1) от

интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса) в объеме фазы и 2) от степени «родственности» смежных фаз, которая определяет взаимодействие разнородных молекул и снижение энергии поверхностного слоя.

Поверхностное натяжение должно быть тем выше, чем больше силы межмолекулярного взаимодействия и чем больше различие в природе (полярности) граничащих фаз.

Следует выделить два типа гетерогенных систем: конденсированная фаза-газ и системы из двух смежных конденсированных фаз (Ж/Ж, Ж/Т, Т/Т).

В случае систем конденсированная фаза/газ взаимодействием с молекулами газовой фазы можно пренебречь и σ определяется только природой Ж (или Т). Чем сильнее межмолекулярные связи (выше энергия межмолекулярного сцепления) в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газом.

Связь между поверхностной энергией и энергией сцепления молекул за счет сил Ван-дер-Ваальса в объеме конденсированной фазы дает величина, называемая *работой когезии* (W_c). Это работа, которую необходимо совершить в обратимом изотермическом процессе разрыва на две части столбика данного вещества (фазы) с площадью сечения, равной единице. Другими словами это работа, затрачиваемая на разрыв молекулярных связей в конденсированной фазе при площади сечения, равной единице: $W_c = 2\sigma$.

Как известно, силы ван-дер-ваальсова взаимодействия включают три составляющие:

- 1) ориентационный эффект (взаимодействие двух постоянных диполей);
- 2) индукционный эффект - взаимодействие постоянного диполя с неполярной молекулой за счет индуцированного в ней диполя;
- 3) дисперсионный эффект (универсальный тип межмолекулярных взаимодействий) - взаимодействие атомов и молекул за счет

мгновенных диполей, которые возникают при движении электронов вокруг ядер.

В случае неполярных жидкостей межмолекулярное сцепление (когезия) обусловлено только лишь относительно слабыми дисперсионными силами (энергия когезии невелика), их поверхностное натяжение существенно меньше, чем у полярных жидкостей, где кроме дисперсионных взаимодействий большой вклад в энергию когезии вносит ориентационное взаимодействие (σ углеводородов меньше σ воды и других полярных жидкостей). Повышению энергии когезии и поверхностного натяжения жидкостей способствуют водородные связи.

Для твердых тел также хорошо видна связь энергии когезии и поверхностного натяжения. Энергия когезионных связей уменьшается в ряду кристаллов: атомные > ионные > металлические > молекулярные.

В таком ряду уменьшается и поверхностное натяжение. У тугоплавких металлов оно выше, чем у низкоплавких. У кристаллических тел поверхностное натяжение выше, чем у расплавов, т.к. энергия связей в кристаллах больше, чем у жидкостей (на величину, определяемую энтальпией плавления).

Системы конденсированных фаз рассмотрим на примере двух граничащих жидкостей ($Ж_1/Ж_2$). Пусть $\sigma_1 > \sigma_2$ (например, вода-бензол).

Для системы $Ж_1$ /пар заменим пар на $Ж_2$. В этом случае уже нельзя пренебрегать притяжением молекул поверхностного слоя со стороны смежной фазы. Благодаря межмолекулярному взаимодействию фаз 1 и 2 молекулярные силовые поля в поверхностном слое частично насыщаются, избыточная энергия слоя снижается, и $\sigma_{1,2} < \sigma_1$. *Межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ тем меньше, чем сильнее взаимодействие между фазами, чем ближе они по полярности.*

Можно установить количественную связь между $\sigma_{1,2}$, σ_1 и σ_2 . При соприкосновении фаз происходит наложение (перекрывание) полей поверхностных сил. Известно, что м/м силы обладают свойством *аддитивности*. Поскольку равнодействующая поверхностных не скомпенсированных сил каждой фазы

направлена по нормали вглубь фазы, происходит вычитание напряженностей этих полей (количественной мерой которых является П.н. Поэтому можно ожидать, что

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2.$$

Опыт хорошо подтверждает справедливость приведенного соотношения, которое известно *правило Антонова* (1908 г.): *межфазное натяжение на границе двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с собственным паром.*

С учетом взаимной растворимости несмешивающихся жидкостей

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1(2)} - \sigma_{2(1)},$$

где $\sigma_{1(2)}$ и $\sigma_{2(1)}$ – поверхностное натяжение жидкостей 1 и 2, соответственно, насыщенных смежной жидкостью.

б) *Влияние температуры.* Опыт показывает, что с повышением температуры величина σ жидкостей понижается (Менделеев, 1860; вода, спирт,

эфир) (рис. 2.4). Из этого факта Д.И.Менделеев сделал вывод, что для каждой

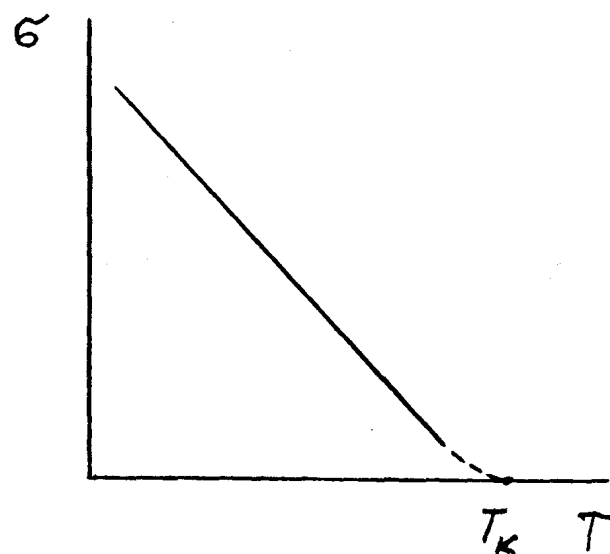


Рис. 2.4. Влияние температуры на поверхностное натяжение жидкости

жидкости должна существовать такая температура T_k , при которой ее поверхностное натяжение становится равным нулю и «вся жидкость должна

сделаться телом без сцепления – газом, т.е. превратиться в пар». Эта температура позже получила название «критическая точка» (Авенариус) или критическая температура. Причина снижения поверхностного натяжения с температурой - увеличение среднего расстояния между молекулами и вследствие этого уменьшение сил взаимодействия между ними. (Сами по себе силы Ван-дер-Ваальса не зависят от температуры, однако очень резко убывают с расстоянием между взаимодействующими частицами). Для линейного участка кривой σ - T можно записать

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha (T - T_0),$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение при температуре T и некоторой стандартной температуре T_0 ($T > T_0 > T_{пл}$), α – величина, равная *температурному коэффициенту поверхностного натяжения*, взятому с обратным знаком:

$$\alpha = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P.$$

Анализ температурной зависимости поверхностного натяжения позволяет полнее рассмотреть термодинамику поверхностного слоя.

Для поверхностных избытков термодинамических функций справедливы все обычные соотношения термодинамики. Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностного избытка полной энергии (энтальпии) поверхностного слоя $H^{(s)} \equiv \varepsilon$:

$$\varepsilon = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P$$

Т.к. величина $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ отрицательна, то $\varepsilon > \sigma$, т.е. *полная энергия поверхностного слоя больше его свободной энергии* (так, для воды $\sigma = 73$ мДж/м², полная поверхностная энергия $\varepsilon = 120$ мДж/м²). Разность между ними $T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P$ по смыслу представляет собой *скрытую теплоту образования единицы поверхности* q_s :

$$q_s = - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P.$$

Величина $q_s > 0$, т.е. процесс образования поверхности эндотермичен. Причина этого – снижение кинетической энергии молекул под действием поля поверхностных сил при переходе в поверхностный слой. В общем, создание единицы новой поверхности раздела в изотермических условиях требует подвода теплоты в количестве q_s .

Продифференцируем уравнение Гиббса-Гельмгольца по температуре:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p.$$

Т.к. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = const$, то вторая производная $\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_p = 0$ и тогда $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = 0$.

Отсюда следует, что полная поверхностная энергия поверхностного слоя не зависит от температуры (в отличие от поверхностного натяжения). Поэтому величина ε рассматривается как важный молекулярный параметр, характеризующий жидкость.

Подобно тому, как для объемных фаз $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$, величина $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = S^{(s)}$ дает величину энтропии: $S^{(s)} \equiv \eta$ – поверхностный избыток (сгущение) энтропии в поверхностном слое, причем $\eta > 0$. При переходе в поверхностный

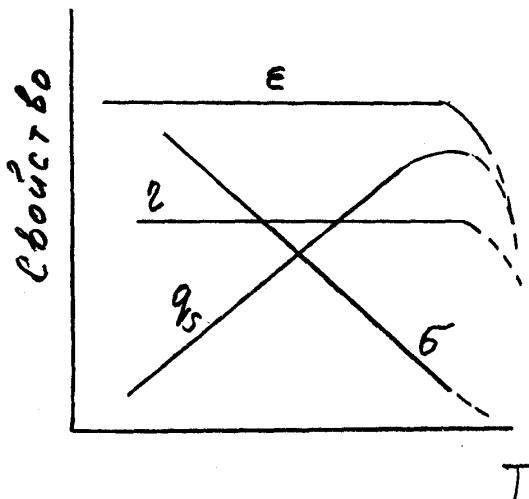


Рис. 2.5. Зависимость энергетических параметров поверхностного слоя от температуры

слой число степеней свободы молекул не увеличивается. В таком случае увеличение энтропии в поверхностном слое по сравнению с объемом означает, что имеющимся степеням свободы присуща более высокая энтропия, т.е.

частицы (молекулы) менее жестко связаны друг с другом, *поверхностный слой имеет более «рыхлую» структуру*, чем объем.

Используя полученные соотношения, можем схематически представить вид температурной зависимости поверхностных избытков термодинамических функций поверхностного слоя, как показано на рис. 2.5.

2.2. Капиллярное давление

Высокая дисперсность коллоидных систем определяет одну из важнейших особенностей таких систем – высокую кривизну межфазной границы раздела. Охарактеризуем кривизну как геометрический параметр поверхности.

Для частиц произвольной формы кривизна C определяется как половина значения производной площади поверхности s по объему V :

$$C = \pm 0,5 \left(\frac{ds}{dV} \right)$$

Кривизна считается положительной ($C > 0$), когда центр кривизны лежит внутри рассматриваемой фазы (например, выпуклый сферический мениск, капля жидкости). В обратном случае она отрицательна (вогнутый мениск, внутренняя поверхность капилляра и т.д.). Для сферической частицы радиусом r площадь поверхности $s = 4\pi r^2$, объем $V = 4/3(\pi r^3)$ и кривизна

$$(2.1) \quad C_{сф} = 0,5 \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = 1/r$$

Для цилиндрического стержня (длиной l) $s=2\pi r l$, $V=\pi r^2 l$ и кривизна поверхности

$$(2.2) \quad C_{ц} = 0,5 \frac{2\pi l dr}{2\pi r l dr} = 1/2r .$$

Обратим внимание: 1) при одинаковом радиусе величина кривизны цилиндрических частиц вдвое меньше кривизны сферических; 2) величина производной ds/dV характеризует кривизну поверхности и вместе с тем является количественной мерой раздробленности дисперсной фазы: чем меньше радиус частиц, тем больше кривизна поверхности и наоборот. Как уже

отмечалось, величину $D = ds/dV$ (м^{-1}) называют д и с п е р с н о с т ь ю. Для полидисперсных систем $D = s_n / V_n$, где s_n и V_n - суммарная площадь поверхности и суммарный объем частиц дисперсной фазы соответственно.

Искривление межфазной поверхности раздела вносит существенные изменения в термодинамические свойства фаз и обуславливает ряд важных эффектов, объединяемых общим термином *капиллярные эффекты* (наглядным примером которых является поднятие (опускание) жидкостей в капиллярах).

Переход от плоской к искривленной поверхности всегда сопряжен с увеличением площади поверхности раздела фаз. Под действием силы поверхностного натяжения поверхность стремится сократиться, что вызывает появление некоторого дополнительного давления в объеме фазы. Если две объемные фазы разделены искривленной поверхностью, то в состоянии равновесия *давление в них будет различным.*

Рассмотрим сферическую замкнутую жидкую пленку (мыльный пузырек). Воздух в нем находится под давлением ($P_{вн}$), большим, чем атмосферное ($P_{атм}$), т.к. стенки пузырька сокращаются под действием силы поверхностного натяжения. В состоянии равновесия избыточное давление внутри пузырька $\Delta P = P_{вн} - P_{атм} = P_{к}$ уравнивается действием силы поверхностного натяжения. Это дополнительное избыточное давление под искривленной поверхностью раздела называется капиллярным давлением. В общем случае *капиллярное давление – это разность давлений в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью.* Оно всегда направлено к центру кривизны, стремясь «распрямить» поверхность.

Найдем зависимость капиллярного давления от величины поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Рассмотрим равновесную систему: газовый пузырек (фаза α) находится в объеме жидкости (фаза β). Пусть объем пузырька в изотермическом процессе увеличился на dV^α , а его поверхность – на ds . Положим, что жидкость сжимаема, тогда $dV^\alpha = -dV^\beta$, и общий объем

не изменился ($V = const$). Изменение энергии Гельмгольца системы с учетом поверхностной энергии можно представить как

$$dF = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma ds$$

В состоянии равновесия при постоянных V и T и отсутствии массопереноса между фазами $dF = 0$. Тогда с учетом соотношения $dV^\alpha = -dV^\beta$ получим

$$P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta = \sigma ds \text{ или } (P^\alpha - P^\beta) dV^\alpha = \sigma ds, \text{ а т.к. } P^\alpha - P^\beta = P_\kappa, \text{ то}$$

$$P_\kappa = \sigma \frac{ds}{dV}.$$

В общем случае для поверхностей с положительной и отрицательной кривизной

$$(2.3) \quad P_\kappa = \pm \sigma \frac{ds}{dV}$$

Уравнение (2.3) выражает закон Лапласа для капиллярного давления. Согласно закону Лапласа, жидкость, ограниченная *выпуклой поверхностью* (кривизна $C > 0$), находится *под большим давлением, чем под плоской поверхностью* при тех же условиях. Это, например, капли жидкости в газовой фазе (аэрозоли) или в среде другой жидкости (эмульсии), жидкость под выпуклым мениском в несмачиваемом капилляре. Так, вода ($\sigma \approx 73 \text{ мДж/м}^2$) в капле тумана при радиусе 100 нм находится под избыточным давлением $P_\kappa \approx \frac{2 \times 73 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-9}} = 1,46 \text{ МПа} \approx 14,6 \text{ атм}$. И напротив, жидкость *под вогнутой поверхностью* ($C < 0$) находится *под меньшим давлением, чем под плоской*. Это, например, жидкость в смачиваемом капилляре.

Закон Лапласа выполняется достаточно точно, если радиус кривизны не слишком мал: $r > b$, где b - размер молекулы. Он утрачивает справедливость, когда радиус мениска приближается к молекулярным размерам, т.е. не выполняется для нанообъектов, у которых радиус кривизны соизмерим с размером молекул.

2.2.1. Капиллярное поднятие. Наличие капиллярного давления наглядно обнаруживается в явлениях поднятия (или опускания) жидкостей в тонких капиллярах. Пусть капилляр частично погружен в жидкость. Если

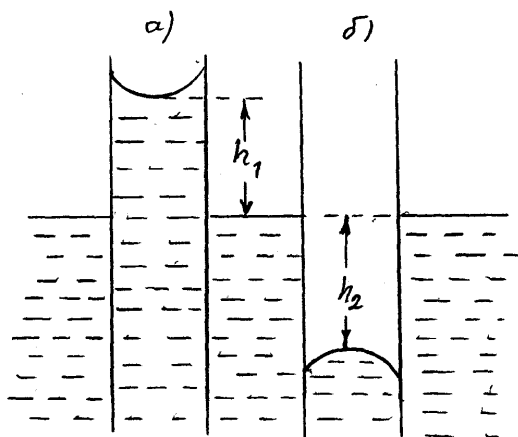


Рис. 2.6. (а) - Капиллярное поднятие (жидкость смачивает капилляр); (б) – капиллярная депрессия (жидкость не смачивает капилляр)

жидкость смачивает стенки капилляра (поверхность капилляра лиофильна), то возникает вогнутый мениск ($C < 0$) и устанавливается соответствующее отрицательное капиллярное давление P_k . Тогда жидкость в капилляре оказывается под меньшим давлением, чем жидкость под плоской поверхностью в широкой части сосуда, на величину $\Delta P = P_k$. Под действием перепада давлений ΔP жидкость поднимается в капилляре на некоторую высоту $h_1 > 0$ (рис. 2.6 а). Если же жидкость не смачивает капилляр, то лапласовское давление положительно, направлено внутрь жидкости, так что жидкость в капилляре находится под большим давлением, чем вне него и ее уровень понижается на величину $h_2 < 0$ (рис. 2.6 б). Этот случай называется отрицательным капиллярным поднятием или к а п и л л я р н о й д е п р е с с и е й.

При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h : $P_{\text{гидр}} = (\rho - \rho_0)gh$. Тогда

$$(2.4) \quad P_k = \pm \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0)gh,$$

где ρ и ρ_0 – плотность жидкости и газовой фазы соответственно, g – ускорение свободного падения, r – радиус кривизны мениска.

Практическое использование этого уравнения осложняется трудностью экспериментального определения радиуса кривизны мениска r . Величину r можно связать с радиусом капилляра r_0 , используя количественную характеристику смачивания - к р а е в о й у г о л θ (угол между смачиваемой по-

верхностью и касательной к поверхности мениска), построение которого ясно из рис. 2.7. Согласно рис. 2.7, радиус кривизны связан с радиусом капилляра r_0 простым соотношением $r = r_0 / \cos \theta$. Подставив это соотношение в уравнение (2.4), получим значение величины капиллярного поднятия:

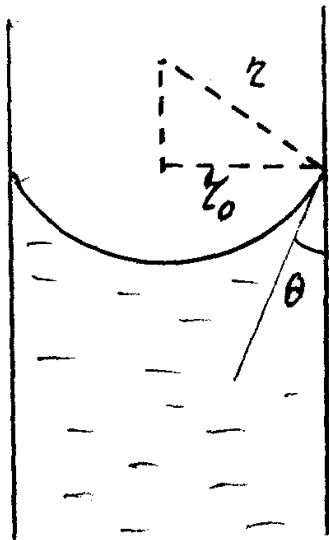


Рис. 2.7. К выводу формулы Жюрена

$$(2.5) \quad h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$$

Выражение (2.5) называется *формулой Жюрена*. Из него следует, что высота капиллярного поднятия тем больше, чем выше поверхностное натяжение жидкости и меньше радиус капилляра. Эффект капиллярного поднятия для тонкопористых систем может быть весьма значительным. Так, вода в стеклянном капилляре диаметром 1 мм поднимается на высоту примерно 1,5 см, а при диаметре 1 мкм высота подъема составляет уже ≈ 15 м.

Капиллярное поднятие жидкостей объясняет ряд известных практически важных явлений. Так, пропитка пористых материалов (бумаг, ткани, кожа и др.) обусловлена капиллярным поднятием жидкости в порах. Водонепроницаемость гидрофобизированных тканей обеспечивается их несмачиваемостью, следствием которой является капиллярная депрессия (отрицательное капиллярное поднятие). Подъем воды из почвы по стволам растений происходит благодаря их тонковолокнистому строению. Процессы периферического кровоснабжения также связаны с капиллярными эффектами.

2.2.2. «Плоские капилляры». Рассмотрим поведение смачивающей жидкости в тонком зазоре между частично погруженными в нее плоскопараллельными пластинами (рис. 2.8.). В отличие от рассмотренных выше случаев, для которых характерна сферическая форма мениска, в плоском капилляре

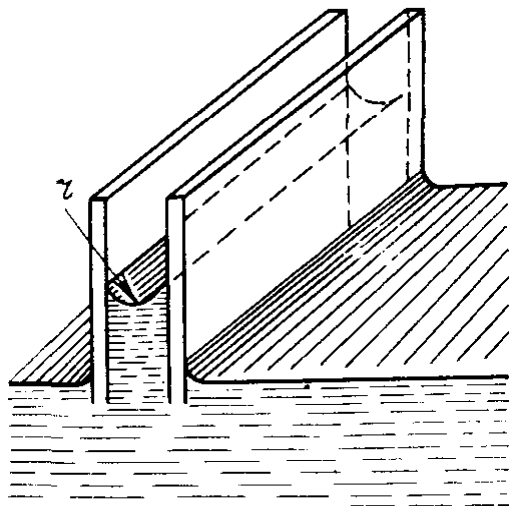


Рис. 2.8. Капиллярное поднятие жидкости между пластинами.

ре формируется цилиндрический мениск. Для него при равном значении радиуса кривизны r величина кривизны C (как отмечалось выше) вдвое меньше, чем для сферы (ср. уравнения (2.1) и (2.2)). Отсюда и величина капиллярного давления для цилиндрического мениска вдвое меньше:

$$(2.6) \quad P_k = -\frac{\sigma}{r}$$

Знак минус означает, что лапласовское давление уменьшает внутренне давление в жидкости на величину, определяемую формулой (2.6), в результате чего жидкость поднимается по «плоскому» капилляру. Высоту поднятия можно рассчитать по формуле Жюрена, которая в данном случае принимает вид:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{d(\rho - \rho_0)g},$$

где d – расстояние между пластинами ($d = 2r_0$).

В случае плоских капилляров можно наглядно убедиться в наличии отрицательного капиллярного давления: на воздухе плоскопараллельные пластины с прослойкой жидкости между ними очень трудно оторвать друг от друга (тогда как в объеме жидкости они легко отделяются). Дело в том, что

по периметру пластин образуется вогнутый мениск жидкости, и пластины испытывают значительное сжимающее давление, численно равное P_k . Сила притяжения f между пластинами с площадью s равна $f = |P_k|s$. Для пластин размером 10 x 10 см при ширине зазора между ними 1 мкм в случае воды сила притяжения составит 1500 Н.

Если жидкость не смачивает пластины (краевой угол больше 90°), то мениск будет выпуклым, капиллярное давление положительно, и возникнет сила, расталкивающая пластины.

Измерение подъема мениска в капиллярах используется для **определения поверхностного натяжения** жидкостей (метод капиллярного поднятия) по формуле, получаемой из уравнения Жюрена:

$$\sigma = \frac{hr_0(\rho - \rho_0)}{2 \cos \theta}.$$

Это один из наиболее точных и относительно простых методов. Обычно его применяют для жидкостей, которые полностью смачивают материал капилляра. В этом случае $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$, и расчетная формула (если пренебречь поправкой на плотность пара) принимает вид:

$$\sigma = \frac{hr_0\rho}{2}.$$

Высоту подъема h можно с высокой точностью измерить катетометром. Основным источником погрешностей – непостоянство радиуса по длине капиллярной трубки, чего весьма трудно избежать.

2.3. Влияние кривизны поверхности на химический потенциал и давление пара

Пусть жидкость в одном случае в виде макрофазы (с плоской поверхностью раздела), а во втором случае в виде капли малого размера (микрофазы), находится в равновесии с собственным паром. Поскольку внутреннее давление в капле зависит от кривизны поверхности (и радиуса капли r), то химический потенциал жидкости в капле (μ_r) и давление насыщенного пара над ней (p_r) также должны зависеть от ее размера и кривизны и должны отличаться от соответствующих значений для макрофазы (μ и p_0).

Запишем выражение для потенциала Гиббса жидкости в капле. С учетом массообмена

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

где n - число молей вещества. Заметим, что

$$(\partial G / \partial p)_{T,n} = V \text{ и } (\partial G / \partial n)_{T,p} = \mu.$$

Тогда можно записать:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)\right]_T \left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\right]_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_T = V_m,$$

где V_m – молярный объем. Отсюда (при $T = const$) $d\mu = V_m dp$. Если изменение давления происходит только за счет образования (или изменения) кривизны, то

$$d\mu = V_m dP_k = V_m d\left(\frac{2\sigma}{r}\right).$$

Интегрирование этого выражения в пределах от $r = \infty$ (плоская поверхность макрофазы) до r (поверхность капли)

$$\int_{\mu}^{\mu_r} d\mu = V_m \int_{\infty}^r d\left(\frac{2\sigma}{r}\right)$$

дает

$$(2.7) \quad \Delta\mu = \mu_r - \mu = V_m \frac{2\sigma}{r}.$$

Последнее выражение означает, что *химический потенциал жидкости в микрофазе (капле) выше, чем в макрофазе* (что обусловлено положительным значением лапласовского давления в капле).

В общем случае прирост (или убыль) химического потенциала за счет кривизны поверхности раздела (с учетом знака кривизны) определяется выражением

$$(2.8) \quad \Delta\mu = \pm \sigma \frac{ds}{dV},$$

частным случаем которого является (2.7).

Следует отметить, что повышение химического потенциала вещества в диспергированном состоянии лишь формально связано с геометрическим па-

раметром (кривизной поверхности), а по существу оно обусловлено возрастанием «количества поверхности», а, следовательно, и поверхностной энергии, приходящейся на единицу объема (массы) тела.

2.3.1. Уравнение Томсона (Кельвина). Из выражения (2.8) следует, что в фазе, имеющей выпуклую поверхность раздела, вещество имеет больший химический потенциал, чем под плоской поверхностью, а под вогнутой поверхностью – меньший. Чтобы капля жидкости находилась в равновесии с окружающим паром, давление пара (p_r) над каплей с радиусом r должно быть выше, чем давление пара (p_0) над плоской поверхностью.

Считая пар идеальным газом, связь между химическим потенциалом и давлением пара над каплей можно представить выражением:

$$(2.9) \quad \mu_r = \mu_0 + RT \ln p_r$$

Для плоской поверхности

$$(2.10) \quad \mu = \mu_0 + RT \ln p_0$$

Подставим значения μ_r и μ в уравнение (2.7):

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = V_m \frac{2\sigma}{r},$$

откуда

$$(2.11) \quad p_r = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r RT}\right).$$

Полученное уравнение Томсона (Кельвина) справедливо для тел со сферической выпуклой поверхностью (капля, мениск несмачивающей жидкости в капилляре и т.д.). Согласно этому уравнению *давление насыщенного пара над каплей будет тем больше, чем выше поверхностное натяжение жидкости и меньше радиус капли.* Например, для капли воды с радиусом 100 нм расчет дает $p_r/p_0 = 1,01$, т.е. давление пара увеличивается на 1 %, а при радиусе 10 нм это увеличение уже составляет 11 %.

В общем случае для тел произвольной формы и с учетом знака кривизны поверхности уравнение Томсона (Кельвина) имеет вид:

$$(2.12) \quad p_r = p_0 \exp\left(\pm \frac{ds}{dV} \frac{V_m}{RT}\right),$$

где знак плюс относится к выпуклым поверхностям, а минус – к вогнутым.

2.3.2. Явления, обусловленные кривизной поверхности

1) **Капиллярная конденсация.** Пусть в атмосфере водяного пара находится кварцевый (или стеклянный) капилляр малого диаметра. Если при постоянной температуре повышать давление пара, то произойдет конденсация пара на внутренних стенках капилляра и заполнение его жидкостью при некотором давлении p_r , меньшем, чем давление насыщенного пара воды при данной температуре (p_0). Необходимое условие этого – жидкость должна смачивать стенки капилляра (краевой угол $\theta < 90^\circ$), как это и имеет место в случае воды и кварца. Причина наблюдаемого явления в том, что над вогнутыми стенками капилляра с отрицательной кривизной давление насыщенного пара меньше, чем над плоской поверхностью макрофазы. Это и вызывает «преждевременную» конденсацию пара на стенках капилляра. При этом утолщение жидкой пленки конденсата быстро прогрессирует, т.к. оно сопровождается уменьшением радиуса кривизны ее внутренней поверхности и дальнейшим уменьшением величины p_r (а также химического потенциала μ_r), что завершается заполнением всего объема капилляра.

Капиллярная конденсация – это конденсация в тонких (смачиваемых) капиллярах при давлении пара, меньшем давления насыщенного пара данной жидкости над плоской поверхностью. Смачивание обеспечивает отрицательную кривизну мениска конденсата.

Явление капиллярной конденсации описывается уравнением Томсона (Кельвина) в форме:

$$p_r = p_0 \exp\left(-\frac{\sigma V_m}{r RT}\right).$$

(с учетом отрицательной кривизны и цилиндрической формы мениска). Поэтому данное уравнение называют *уравнением капиллярной конденсации*.

Явление капиллярной конденсации существенно повышает поглощательную способность пористых адсорбентов, что используется для рекуперации (возвращения в производство) летучих растворителей. Оно играет большую роль в питании растений, особенно в засушливых районах. Конденсация влаги на вогнутых менисках в порах почвы и

листьев растений благодаря этому эффекту может происходить при относительной влажности меньше 100 % и приводит к образованию росы и увлажнению почвы при охлаждении (ночью).

2) Изотермическая перегонка. Если в атмосферу насыщенного пара над макрофазой жидкости внести каплю этой жидкости, то система выйдет из состояния равновесия. Так как химический потенциал вещества в капле и давление насыщенного пара над ней больше, чем для макрофазы ($\mu_r > \mu$; $p_r > p_0$), то начнется диффузия вещества из капли через фазу пара в ту часть системы, где химический потенциал меньше, т.е. в макрофазу. По той же причине происходит массоперенос из капель малого размера (с большей кривизной) в крупные. В полидисперсной системе (аэрозоле) этот процесс приводит со временем к исчезновению малых и росту больших капель, т.е. к снижению степени дисперсности системы. *Испарение малых капель и конденсация пара на более крупных частицах, а также на плоской поверхности называется изотермической перегонкой.*

В атмосфере капельки воды, образующие облака, укрупняясь в процессе изотермической перегонки, образуют капли дождя. При искусственном дождевании для облегчения конденсации пара в облаках распыляют частицы твердой фазы (кристаллики AgI и др.). Пар конденсируется на плоских гранях, образуя устойчивые жидкие пленки, на которых идет дальнейшая конденсация и образуются крупные капли.

Известно, что количество осадков над крупными промышленными городами существенно больше превышает среднее для данной местности значение, причиной чего является конденсация паров воды на частицах дыма и пыли.

3) Рекристаллизация осадков – это *самопроизвольное укрупнение частиц кристаллических осадков при старении за счет диффузионного переноса вещества от малых кристаллов к большим.* Движущей силой этого процесса, как и в случае систем с газовой дисперсионной средой, является большее значение химического потенциала мелких частиц по сравнению с крупными. Это обнаруживается в повышении растворимости твердых (а также жидких) веществ с увеличением дисперсности. Если кристаллы рассматривать как сферические частицы, а растворение подобным испарению, то для зависимо-

сти растворимости от размера частиц может быть получено приближенное уравнение, аналогичное уравнению Томсона (Кельвина):

$$(2.13) \quad c_r \approx c \exp\left(\frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{RT}\right),$$

где c_r и c – растворимость вещества в виде частиц размером r и в виде макрофазы соответственно. Если раствор является насыщенным относительно более растворимых мелких кристаллов, то он является пересыщенным относительно крупных, на которых будет происходить конденсация растворенного вещества. Более мелкие кристаллы постепенно исчезают, а крупные еще более укрупняются. Этот процесс также является примером изотермической перегонки вещества, в данном случае через жидкую фазу. Изотермическая перегонка является причиной неустойчивости (малого времени жизни) высокодисперсных эмульсий. Укрупнение капель при старении и их слияние (коалесценция) приводит к расслоению эмульсий на две макрофазы.

Многие практически нерастворимые вещества лишь в высокодисперсном состоянии благодаря повышению растворимости обнаруживают характерную для них биологическую активность. Так, серебро проявляет сильное бактерицидное действие в коллоидно-дисперсном состоянии (препараты колларгол, протаргол). Коллоидно-дисперсный сульфат бария весьма ядовит, а в виде кристаллического порошка безвреден и применяется при рентгеноскопии желудка.

С явлением изотермической перегонки связано формирование рудных месторождений некоторых металлов (Cu, Zn, Cd и др.). Образующиеся в глубине земной коры при высоких T и P гидротермальные растворы оксидов или сульфидов этих металлов при выходе ближе к поверхности становятся пересыщенными, и протекание таких растворов через участки, где имеются зерна рудных тел, приводит к росту зерен.

4) Образование частиц новой фазы. При охлаждении пара до давления p_0 , отвечающего давлению насыщенного пара, равновесного с жидкостью, должна начинаться конденсация. Однако образующиеся вследствие флуктуации плотности маленькие капельки жидкости (зародыши новой фазы) могут быть устойчивы лишь при некотором значении давления $p_r > p_0$, соответствующем кривизне их поверхности, а при давлении p_0 они неустойчивы и испаряются. Таким образом, для образования устойчивых равновесных зародков

дышей новой фазы всегда требуется некоторое пересыщение $\gamma = p_r / p_0$. Аналогичное явление наблюдается при конденсации (кристаллизации) вещества из растворов и расплавов. Теория формирования зародышей новой фазы имеет важное значение при рассмотрении вопросов образования лиофобных коллоидных систем.

5) Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов. Увеличение химического потенциала вещества при увеличении кривизны поверхности влечет за собой изменение температуры фазовых превращений. Пусть T_r - температура фазового превращения вещества в виде частиц с размером r , а T – та же температура для вещества в виде макрофазы. Из простых термодинамических соотношений может быть получено выражение, дающее количественную связь между T_r и дисперсностью:

$$(2.14) \quad T - T_r = \sigma \frac{ds}{dV} \frac{V_m}{\Delta H} T_\infty,$$

где ΔH – энтальпия фазового перехода. Для сферических частиц

$$(2.15) \quad T - T_r = \frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{\Delta H} T_\infty.$$

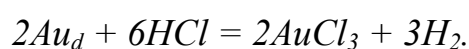
Из уравнения (2.15) следует, что *температура плавления и испарения ($\Delta H > 0$) при уменьшении размера частиц понижается*. Это положение иллюстрируют данные табл. 2.1, которые показывают изменение температуры плавления $T_{пл}$ серебра и калия в зависимости от размера частиц.

Таблица 2.1. Температура плавления калия и серебра при различной степени дисперсности металла

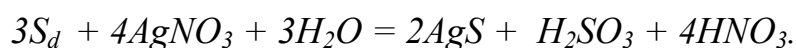
r, нм	Температура плавления $T_{пл}$	
	Калий ($T_{пл} = 63$ °С)	Серебро ($T_{пл} = 962$ °С)
100	6	837
50	-51	700
20	-223	320

Можно видеть, что в высокодисперсном состоянии температура плавления калия значительно ниже комнатной температуры.

6) Повышение химической активности при диспергировании обнаруживается во многих явлениях. Хорошо известна высокая химическая активность измельченных до пылевидного состояния тел (угольная пыль, мука, алюминиевая пудра и др.), что делает их взвеси в воздухе взрывоопасными. Некоторые металлы (Fe, Co, Ni и др.) в высокодисперсном состоянии являются п и р о ф а м и – способны к самовозгоранию на воздухе. Некоторые химические реакции, невозможные между макротелами, могут протекать в коллоидно-дисперсных системах. Так, коллоидное золото взаимодействует с хлороводородной кислотой, вытесняя из нее водород:



В гидрозоле серы в присутствии нитрата серебра протекает реакция диспропорционирования:



(Нижний индекс d в приведенных уравнениях означает диспергированное состояние вещества)

Причина указанных «аномальных» реакций связана с резким увеличением доли разорванных химических связей вещества при образовании поверхности радела в результате диспергирования. Это вносит свой вклад в повышение химического потенциала вещества в диспергированном состоянии и вызывает увеличение химической активности компонента и в случае обратимых химических процессов – к сдвигу химического равновесия.

Приращение стандартного химического сродства ΔG_d^0 , обусловленное дисперсностью, можно выразить уравнением:

$$-\Delta G_d^0 = RT \ln K_d / K,$$

где K_d и K - константа равновесия реакции с участием диспергированного компонента и макрофазы соответственно. Так, для реакции $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$ повышение дисперсности (и увеличение химической активности) $CaCO_3$ сдвигает равновесие вправо, а CaO – влево.

7) Равновесная форма кристаллов определяется общим принципом Гиббса-Кюри: термодинамически устойчивой является та форма тела, при которой

система обладает минимальной поверхностной энергией Гиббса, что математически выражается как $\sum_i \sigma_i s_i = \min$, где σ_i и s_i – соответственно удельная поверхностная энергия и площадь поверхности отдельных частей поверхности тела. Для жидкостей (изотропные тела) $\sigma_i = const$ и $\sum_i s_i = \min$. Полученному условию отвечает сферическая форма капель. Кристаллы – анизотропные тела, каждая их грань имеет характерную для нее поверхностную энергию σ_i . При уменьшении размера кристалла возрастает доля поверхностной энергии на единицу объема, химический потенциал возрастает. Для кристаллов изменение химического потенциала вещества по мере повышения дисперсности описывается выражением, сходным с (2.8):

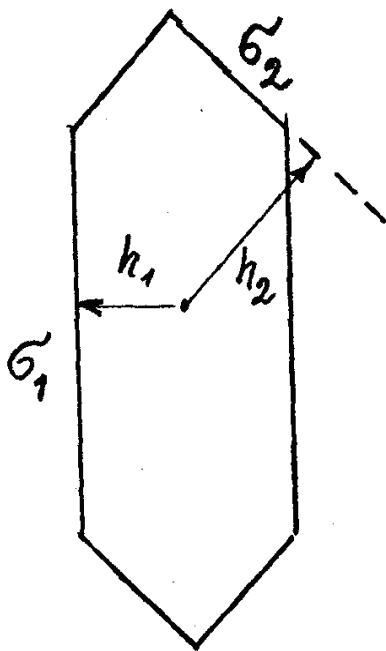


Рис. 2.9. Схема, иллюстрирующая закон Вульфа. Здесь h_1 и h_2 – расстояния от центра кристалла до его граней. $\sigma_1 < \sigma_2$; $h_1 < h_2$.

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i}{h_i} V_m,$$

где h_i – расстояние данной грани от центра кристалла, V_m – молярный объем.

Различные грани тела будут в равновесии при условии $\Delta\mu = const$ и, значит, когда $\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = const$. Это выражение называется *законом Вульфа*. Согласно закону Вульфа, *условием равновесной формы кристалла (минимума его поверхностной энергии) является прямая*

пропорциональность между удельной свободной поверхностной энергией граней и расстоянием их до центра кристалла.

В соответствии с принципом Гиббса-Кюри и законом Кюри-Вульфа те грани, которые имеют меньшую поверхностную энергию, ближе расположены к центру кристалла и более развиты (имеют меньшую площадь), чем грани с высокой поверхностной энергией (рис. 2.9).

2.4. Адсорбция

Свободная поверхностная энергия, как и другие виды энергии, может быть представлена как произведение фактора интенсивности (поверхностного натяжения) на фактор емкости (площадь поверхности раздела фаз): $G = \sigma s$, а ее изменение как $dG = \sigma ds + s d\sigma$. Таким образом, уменьшение свободной поверхностной энергии дисперсной системы может происходить двумя путями: 1) за счет уменьшения поверхности раздела (это происходит, например, в процессах коагуляции, слияния (коалесценции) капель эмульсии, при изотермической перегонке и 2) за счет уменьшения поверхностного натяжения. Второй случай реализуется в многокомпонентных системах в процессе *самопроизвольного распределения компонентов* между поверхностным слоем и объемом смежных фаз. В результате при равновесии состав поверхностного слоя и объемной фазы различны: поверхностный слой оказывается *обогащенным тем компонентом, переход которого из объема на поверхность раздела фаз энергетически выгоден*, т.е. приводит к снижению поверхностной энергии.

Самопроизвольное концентрирование («сгущение массы») растворенного или газообразного компонента гетерогенной системы на границе раздела фаз называют а д с о р б ц и е й.

В более общем смысле адсорбцией называют *изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой* (в зависимости от природы адсорбирующегося компонента и объемных фаз это изменение может быть как положительным, так и отрицательным). Адсорбционные явления играют большую роль в дисперсных системах, характери-

зующихся наличием высокоразвитой поверхности раздела. Адсорбция молекул или ионов на межфазной поверхности значительно изменяет условия межфазного взаимодействия на границах раздела и определяет многие свойства и особенности поведения этих систем (электрокинетические явления, смачивание, адгезию тел, эмульгирование, коагуляцию и др.). Вещество или тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а адсорбирующееся вещество – *адсорбатом*. Величину адсорбции выражают обычно как количество вещества, адсорбированного на единице поверхности адсорбента ($\text{моль}/\text{м}^2$) или единице массы ($\text{моль}/\text{м}^2$).

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз, которое приносит определенную специфику в явления адсорбции, различают адсорбцию газов (паров) на твердых адсорбентах, адсорбцию молекул или ионов из растворов на границах Ж/Т, Ж₁/Ж₂ или Ж/Г.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают *физическую и химическую адсорбцию*.

В первом случае адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные (или ван-дер-ваальсовы) силы. Для физической адсорбции характерна обратимость: сгущение вещества у поверхности и появление градиента концентрации вызывает обратный процесс *десорбции*. При выравнивании потоков диффузии вещества к поверхности и в обратном направлении устанавливается *адсорбционное равновесие*, при котором число молекул, попадающих в единицу времени на единицу площади поверхности, равно числу молекул, уходящих в объем фазы (то есть выравниваются скорости процессов адсорбции и десорбции). При изменении условий (температура, концентрация раствора или давление газа (пара), температура и т.д.) адсорбционное равновесие смещается в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна. Физическая адсорбция сопровождается выделением тепла, т.к. молекулы адсорбата, связанные с поверхностью адсорбента, утрачивают часть своей кинетической энергии. Тепловой эффект мал, порядка 10-30 кДж/моль, что соответствует энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В

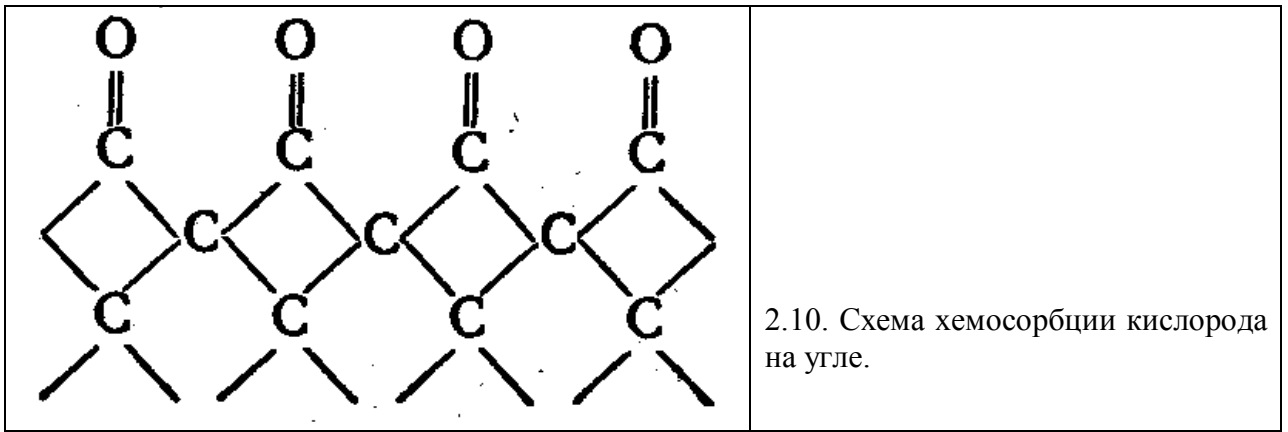
связи с отрицательным изменением энтальпии, равновесная величина физической адсорбции снижается при повышении температуры (что используется практически, например, для регенерации адсорбентов при адсорбции газов).

При химической адсорбции (хемосорбции) происходит химическое взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, поэтому ее называют также с п е ц и ф и ч е с к о й. Тепловой эффект хемосорбции достигает нескольких сотен кДж/моль, т.е. имеет порядок теплоты химических реакций. Обычно хемосорбция требует значительной энергии активации (поэтому используется также термин а к т и в и р о в а н н а я адсорбция). Десорбция при нагревании протекает с трудом, причем осуществляется не за счет ухода молекул адсорбата с поверхности, а за счет разложения образовавшегося при хемосорбции п о в е р х н о с т н о г о х и м и ч е с к о г о с о е д и н е н и я (понятие о таких соединениях ввел русский ученый Н.А.Шилов). Поверхностные химические соединения отличаются от обычных (объемных) двумя особенностями: 1) они не представляют собой отдельной фазы и не могут быть в принципе выделены в виде таковой, т.е. образуют лишь мономолекулярную поверхностную пленку; 2) не имеют определенного стехиометрического состава.

Типичный пример хемосорбции – адсорбция кислорода на угле. На поверхности угля имеются атомы углерода со свободными валентностями, за счет которых происходит присоединение кислорода и образуется поверхностное химическое соединение типа оксида (рис. 2.10), т.е. адсорбция осуществляется за счет сил химической валентности. При десорбции удаляется не кислород, а оксиды углерода (СО, СО₂), т.к. связи между атомами углерода и кислорода прочнее, чем между атомами углерода.

Для дисперсных систем наибольший интерес представляют случаи адсорбции молекул (ионов) из растворов на границах раздела с газом (воздухом) или с конденсированной фазой (твердое тело или другая жидкость).

2.4.1. Молекулярная адсорбция из растворов. Состав поверхностного



слоя почти всегда отличается от состава объемной фазы.

В поверхностном слое молекулы растворенного вещества имеют иное энергетическое состояние, чем в объеме раствора, т.к. они находятся в поле действия поверхностных сил. Отсюда следует, что $\mu_s^0 \neq \mu_v^0$, где μ_s^0 и μ_v^0 – стандартный химический потенциал растворенного вещества соответственно в поверхностном слое и в объеме (нижний индекс s здесь и далее относится к поверхности, v – к объему). Но при равновесии между поверхностным слоем и объемной фазой химический потенциал каждого компонента в них должен быть одинаковым: $\mu_s = \mu_v$. Так как

$$(2.16) \quad \mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

$$(2.17) \quad \mu_v = \mu_v^0 + RT \ln a_v,$$

то $a_s \neq a_v$, где a – активность. Это значит, что равновесие может быть достигнуто только за счет перераспределения компонента между объемом и поверхностным слоем: растворенное вещество самопроизвольно переходит туда, где его химический потенциал меньше, пока не произойдет выравнивание значений μ_s и μ_v . Таким образом, с термодинамической точки зрения, адсорбция – это процесс выравнивания химических потенциалов каждого компонента гетерогенной системы в поверхностном слое и объемных фазах.

Приравнивая правые части уравнений (2.16) и (2.17), после некоторых преобразований получим:

$$(2.18) \quad \frac{a_s}{a_v} = \exp\left(-\frac{\mu_s^0 - \mu_v^0}{RT}\right) = K_\Gamma$$

где K_T – константа распределения, называемая константой Генри; она не зависит от концентрации.

Если молекулярная природа растворенного вещества такова, что для него $\mu_s^0 < \mu_v^0$, то $a_s > a_v$. Для разбавленных растворов, пренебрегая коэффициентом активности, имеем $c_s > c_v$, т.е. растворенное вещество самопроизвольно *накапливается* в поверхностном слое, и адсорбция положительна. *Вещества, которые положительно адсорбируются на межфазной поверхности, образуя на ней адсорбционный слой молекул с повышенной концентрацией, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ).*

В обратном случае ($\mu_s^0 > \mu_v^0$ и $a_s < a_v$) концентрация вещества в поверхностном слое будет *ниже*, чем в объеме раствора, и будем иметь случай отрицательной адсорбции, а растворенное вещество называется *поверхностно-инактивным*.

Разность значений стандартного химического потенциала вещества в поверхностном слое и в объеме раствора представляет собой стандартную работу адсорбции W_a^0 (или адсорбционный потенциал):

$$(2.19) \quad W_a^0 = \mu_s^0 - \mu_v^0.$$

Адсорбционный потенциал численно равен работе обратимого изотермического процесса переноса 1 моль ПАВ из объема раствора на границу раздела с соседней фазой в стандартных условиях (с образованием бесконечно разбавленного адсорбционного слоя, в котором молекулы не взаимодействуют друг с другом).

2.4.2. Изотермы поверхностного натяжения. Принципиальное различие между поверхностно-активными и поверхностно-инактивными веществами наглядно обнаруживается по характеру *изотерм поверхностного натяжения* растворов (кривых зависимости σ - c при $T = const$), схематически приведенных на рис. 2.11. Для ПАВ (кривая 1) наблюдается снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации раствора ($d\sigma/dc < 0$), а для поверхностно-инактивных веществ, напротив – повышение ($d\sigma/dc > 0$) (кривая 2). В связи с этим, согласно другой формулировке, *ПАВ – это вещества,*

которые уменьшают поверхностное натяжение (свободную поверхностную энергию) на границе раздела фаз. Кривая 3 отражает редко встречающийся

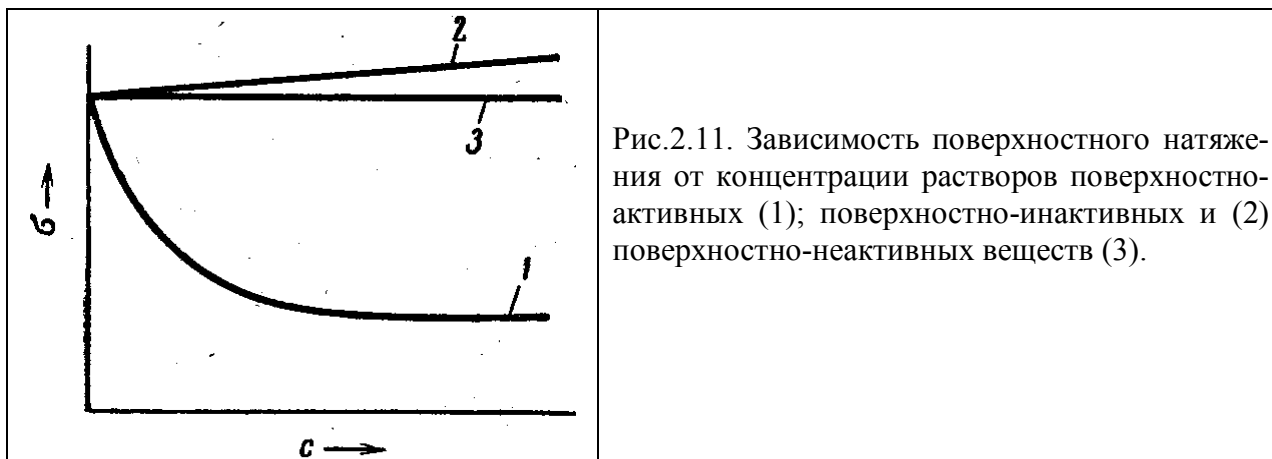


Рис.2.11. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов поверхностно-активных (1); поверхностно-инактивных и (2) поверхностно-неактивных веществ (3).

случай, когда растворенное вещество *поверхностно неактивно* – не адсорбируется и не влияет на поверхностное натяжение ($d\sigma/dc = 0$).

К классу ПАВ (в случае водных растворов) относится большинство полярных растворимых в воде соединений: спирты, эфиры, органические кислоты и их соли, амины их соли, аминокислоты и т.д. Отличительная особенность молекулярного строения разнообразных по структуре ПАВ – наличие в молекуле двух резко различных по природе частей. Одна из них – полярная группа (которая может быть ионизирована ($-OH$, $-COOH$, $-COO^-$, $-NH_2$, $-N^+H_3$ и др.)), другая – неполярный углеводородный радикал R (например, алкильная цепь). Такие вещества имеют поверхностное натяжение, меньшее, чем у воды, и адсорбируются на границах раздела с неполярными фазами (раствор/воздух, раствор/углеводород и др.), понижая поверхностное натяжение раствора.

К поверхностно-инактивным веществам относятся почти все неорганические электролиты (соли, кислоты, основания).

Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ описываются эмпирическим уравнением (предложенным польским ученым Шишковским), которое можно записать следующим образом:

$$(2.20) \quad \sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя ($c = 0$), a и b – эмпирические коэффициенты.

Обратим внимание: согласно экспериментальным данным значения коэффициента a различаются для разных гомологических рядов ПАВ в зависимости от природы полярной группы (спиртов, карбоновых кислот и т.д.), но одинаковы для членов одного гомологического ряда. Величина же коэффициента b является индивидуальной характеристикой каждого члена ряда и возрастает с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ, причем в одинаковое число раз (в 3-3,5, в среднем в $\sim 3,5$ раза) при переходе к каждому следующему члену ряда. Физический смысл этих коэффициентов и закономерностей их изменения будет показан ниже.

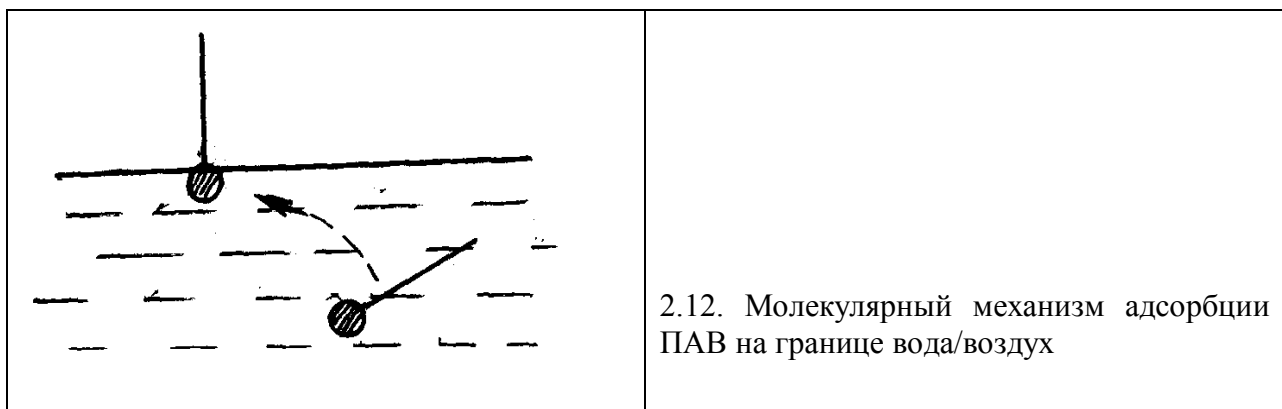
2.4.3. Связь между адсорбцией и поверхностным натяжением вытекает из простых термодинамических соображений.

Если для растворенного вещества справедливо соотношение $\mu_s^0 < \mu_v^0$, то (в отсутствие равновесия) происходит процесс перехода вещества из объема в поверхностный слой до установления равновесного значения адсорбции, и система совершит работу переноса (*работу адсорбции*) $W_a > 0$, равную (в стандартных условиях) адсорбционному потенциалу W_a^0 (см. уравнение (2.19), с. 45). Эта работа численно равна убыли свободной энергии $-\Delta G^0 = W_a^0$, которая в свою очередь в расчете на единицу площади поверхности равна уменьшению удельной свободной поверхностной энергии, т.е. уменьшению величины σ .

В случае поверхностно-инактивных веществ переход вещества в поверхностный слой энергетически не выгоден ($\mu_s^0 > \mu_v^0$), работа переноса отрицательна, так что величина удельной свободной поверхностной энергии σ с увеличением концентрации раствора увеличивается.

Термодинамический подход не вскрывает молекулярный механизм процесса адсорбции, который предполагает рассмотрение межмолекулярных сил взаимодействия компонентов раствора между собой и молекулами смежной фазы.

Рассмотрим схему, поясняющую механизм процесса адсорбции молекул ПАВ (рис. 2.12), например, гексилового спирта R_6OH (здесь и далее нижний индекс означает число углеродных атомов в прямой насыщенной углево-



дородной цепи). Силы взаимодействия полярных молекул воды H_2O-H_2O между собой значительно сильнее, чем между водой и неполярными углеводородными радикалами.

Об этом свидетельствует, например, соотношение работ когезии воды W_c и адгезии W_{adh} в системе вода-углеводород (гексан): $W_c \gg W_{adh}$. Действительно, если совместить с водной фазой соответствующий углеводород (гексан), то эти работы равны соответственно $W_c \cong 146$ и $W_{adh} \cong 41$ мДж/м² ($W_c = 2\sigma(H_2O) \approx 2 \cdot 73 = 146$; $W_{adh} = \sigma(H_2O/воздух) + \sigma(гексан/воздух) - \sigma(вода/гексан) \approx 73 + 19 - 51 = 41$ мДж/м²).

Отсюда следует, что переход радикалов R в неполярную фазу (воздух или углеводород) энергетически выгоден. Сильно взаимодействующие между собой молекулы воды «выталкивают» углеводородный радикал в родственную по полярности фазу. Напротив, переход полярной группы в неполярную фазу невыгоден, т.к. сопряжен с затратой энергии на разрыв межмолекулярных связей с водой (энергии гидратации). Таким образом, на поверхностный слой *обогащается* растворенным веществом; на поверхности раствора формируется адсорбционный слой молекул ПАВ, обращенных углеводородным радикалом в воздух (или углеводородную фазу), а полярными группами – в воду. Это явление ориентированной адсорбции находит макроскопическое выражение в снижении поверхностного натяжения.

В случае неорганических электролитов, например, хлорида натрия, ионы Na^+ и Cl^- сильнее втягиваются в водную фазу, чем молекулы воды, т.к. силы взаимодействия ион- H_2O (ион-дипольное взаимодействие) больше, чем H_2O-H_2O (диполь-дипольное взаимодействие). В результате поверхностный слой *обедняется* электролитом (отрицательная адсорбция) и обогащается молекулами воды.

Обратим внимание: в данном случае вода является поверхностно-активным компонентом. Этот пример показывает относительность понятия поверхностной активности. Последняя не является индивидуальным свойством, неизменно присущим данному веществу, а зависит от природы смежных фаз. Так, спирты практически не проявляют поверхностной активности на границе с воздухом при растворении в углеводородах. Причина в том, что в этом случае смежные фазы родственны (близки по полярности) и переход углеводородного радикала из одной фазы в другую не меняет его энергетического состояния (работа адсорбции $W_a \approx 0$).

В общем, чем больше разность полярностей фаз, тем больше выигрыш энергии при адсорбции и выше поверхностная активность, а также величина абсорбции при данной концентрации ПАВ.

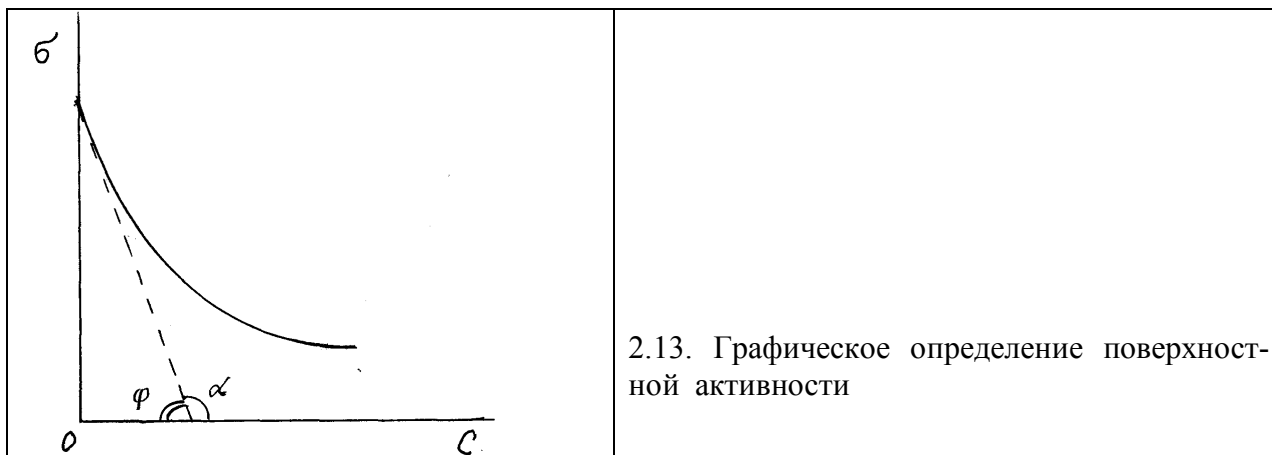
2.4.4. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Граубе. Поверхностная активность – это величина, характеризующая способность растворенного вещества адсорбироваться на данной границе раздела и снижать межфазную поверхностную энергию.

Количественно величину поверхностной активности оценивают как величину предельного значения отрицательной производной поверхностного натяжения по концентрации при условии $c \rightarrow 0$:

$$(2.21) \quad G = \lim_{c \rightarrow 0} (-d\sigma/dc)$$

Графически эта величина может быть найдена как тангенс угла наклона α касательной к кривой σ - c , проведенной в начальную точку кривой, где $c=0$: $G = \operatorname{tg} \alpha = - \operatorname{tg} \varphi$ (рис. 2.13). Для водных растворов ПАВ эта величина

положительна, для поверхностно-инактивных веществ - отрицательна. В соответствии с выражением (2.21), поверхностная активность выражается



в Дж·м/моль:

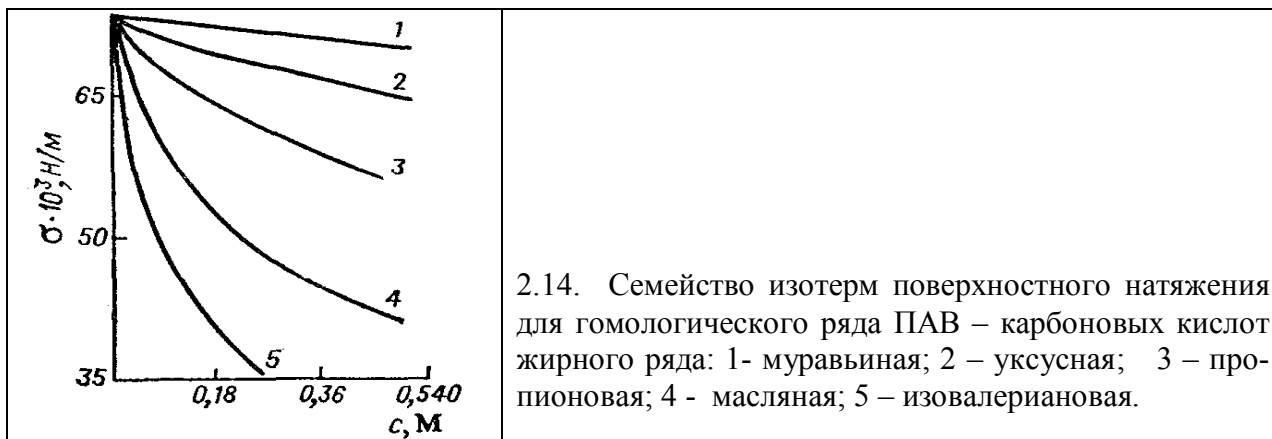
$$[G] = \frac{\text{Дж}/\text{м}^2}{\text{моль}/\text{м}^3} = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$$

Из сказанного выше ясно, что должна существовать связь между поверхностной активностью и строением молекул ПАВ, т.к. от него должна зависеть работа адсорбции (на данной границе раздела фаз). Эта связь наглядно обнаруживается, при рассмотрении семейства изотерм поверхностного натяжения для водных растворов гомологического ряда ПАВ, например спиртов или карбоновых кислот жирного ряда (Дюкло, Траубе) (рис.2.14). С увеличением длины углеводородного радикала (числа углеродных атомов n в алкильной цепи) кривые σ - c имеют на начальном участке все более крутой наклон, т.е. поверхностная активность G все более возрастает. Из эмпирических данных следует закономерность, называемая *правилом Дюкло-Траубе*: в гомологических рядах ПАВ при удлинении углеводородной цепи молекулы ПАВ на одну $-\text{CH}_2-$ группу поверхностная активность возрастает в $\approx 3,2$ раза:

$$(2.22) \quad \frac{G_{n+1}}{G_n} = \beta \approx 3,2$$

Величина β (коэффициент правила Дюкло-Траубе) характеризует различие в поверхностной активности гомологов.

Теоретическое обоснование этого эмпирического правила дано Ленгмюром. Работа адсорбции ПАВ может быть представлена как сумма двух



составляющих: работы адсорбции полярных групп W_0 и углеводородных радикалов W_R :

$$W_a = W_0 + W_R.$$

Ленгмюр показал, что зависимость поверхностной активности от длины алкильной цепи выражается уравнением:

$$(2.23) \quad \ln G_n = \alpha + n \frac{\Delta W_a}{RT},$$

где α – константа, зависящая от природы полярной группы и включающая в себя W_0 ; ΔW_a – работа адсорбции, приходящаяся на 1 моль метиленовых групп (и н к р е м е н т работы адсорбции). Произведение $n\Delta W_a = W_R$ дает работу адсорбции 1 моль углеводородных радикалов с длиной цепи n . Таким образом, уравнение (2.23) выражает также *связь между поверхностной активностью и работой адсорбции ПАВ*.

Для $(n+1)$ -го гомолога

$$(2.24) \quad \ln G_{n+1} = \alpha + (n+1) \frac{\Delta W_a}{RT}.$$

Вычитая (2.23) из (2.24), получим

$$(2.25) \quad \ln \frac{G_{n+1}}{G_n} = \frac{\Delta W_a}{RT}$$

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \beta = \exp\left(\frac{\Delta W_a}{RT}\right).$$

Выражения (2.23) и (2.25) раскрывают физический смысл правила Дюкло-Траубе: с ростом углеводородной цепи в арифметической прогрессии поверхностная активность ПАВ возрастает в геометрической прогрессии, т.к. с появлением каждой $-CH_2-$ группы работа выхода радикала в поверхностный слой на постоянную величину увеличивается на постоянную величину (на величину ΔW_a).

Из уравнений (2.23) и (2.25) вытекают некоторые выводы.

1) Уравнение (2.23) можно представить в виде:

$$(2.26) \quad G = const \cdot \exp\left(\frac{n\Delta W}{RT}\right),$$

т.е. поверхностная активность очень резко (по экспоненциальному закону) возрастает при увеличении работы выхода радикалов в поверхностный слой. Отсюда следует, что *поверхностная активность и величина адсорбции тем выше, чем больше разность полярностей смежных фаз*. Эта закономерность позволяет оценить целесообразность выбора того или иного адсорбента в зависимости от природы объемной фазы, из которой производится адсорбция.

Так, например, для очистки бензола от примеси бутанола из двух адсорбентов – силикагеля или активированного угля – более эффективным будет первый, т.к. разность полярностей между бензолом и полярным силикагелем (SiO_2) будет выше, чем между бензолом и углем. И, напротив, при адсорбции из водного раствора предпочтительнее будет неполярный адсорбент уголь.

2) Согласно уравнению (2.25), различие в поверхностной активности гомологов (т.е. величина коэффициента β) снижается с уменьшением работы адсорбции. Это происходит вследствие уменьшения разности полярностей фаз, например, при переходе от воды к неводным растворителям. Так, при замене воды как растворителя на менее полярный формамид величина ΔW_a снижается от 2,8 до 1,4 кДж/моль и, соответственно, β – от 3,2 до 1,4. Такая же тенденция наблюдается при повышении температуры. При нагревании снижается σ , что эквивалентно уменьшению разности полярности фаз, и происходит «сглаживание» различия в поверхностной активности гомологов: коэффици-

ент β стремится к 1. (Эмпирическое значение $\beta \approx 3,2$ относится к комнатной температуре и водным растворам).

2.4.5. Уравнение адсорбции Гиббса. Дж. Гиббс показал, что для i -компонентной системы условие равновесия поверхностного слоя с объемными фазами выражается уравнением

$$(2.27) \quad S^s dT + s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0,$$

где S^s и n_i^s – поверхностные избытки энтропии и массы компонента соответственно, s – площадь поверхности, μ_i – химический потенциал i -го компонента. Это уравнение – аналог известного уравнения Гиббса-Дюгема, относящийся к поверхностному слою.

Разделив обе части уравнения (2.27) на s и ограничиваясь только изотермическими процессами ($T = const$), получим:

$$-d\sigma = \sum_i \frac{n_i^s}{s} d\mu_i.$$

Здесь величина n_i^s/s – поверхностный избыток компонента в поверхностном слое, отнесенный к единице площади поверхностного слоя – это гиббсовская адсорбция Γ_i , поэтому

$$(2.28) \quad -d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i.$$

Это уравнение адсорбции Гиббса в общей форме. Для двухкомпонентной двухфазной системы, учитывая, что $\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i$, получим

$$-d\sigma = \Gamma_1 d \ln a_1 + \Gamma_2 d \ln a_2,$$

где индексы 1 и 2 относятся, как обычно, к растворителю и растворенному веществу соответственно. В случае разбавленных растворов ПАВ поверхностный избыток растворителя мал, и изменением его активности в объеме раствора можно пренебречь: $d \ln a_1 \approx 0$. Тогда для растворенного вещества (принимая коэффициент активности равным единице) будем иметь:

$$-d\sigma = RT \Gamma d \ln c,$$

откуда получаем уравнение адсорбции Гиббса для двух компонентной системы:

$$(2.29) \quad \Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c}$$

или

$$(2.30) \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}.$$

Уравнения (2.29) и (2.30) показывают, что для веществ, снижающих поверхностное натяжение ($-d\sigma/dc > 0$), величина адсорбции положительна и возрастает с увеличением концентрации.

С помощью уравнения (2.30) легко рассчитать изотерму адсорбции, исходя из экспериментально найденной зависимости σ от концентрации. Значение производной $-d\sigma/dc$ для любой заданной концентрации c может быть найдено графическим методом, как показано на рис. 2.15, по наклону касательной, проведенной к кривой σ - c через точку, отвечающую данной концентрации.

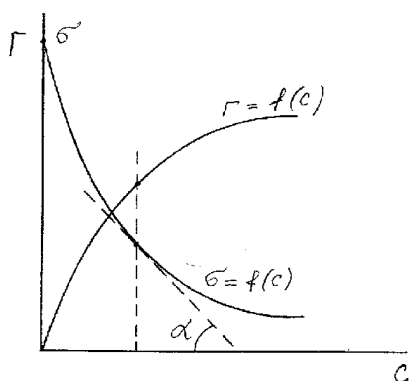


Рис. 2.15. Построение изотермы адсорбции Гиббса путем графического определения производной $-d\sigma/dc$

Заметим, что располагая данными по адсорбции, можно найти величину адсорбционного потенциала (стандартной работы адсорбции). Для стандартных условий $W_a^0 = -(\mu_s^0 - \mu_v^0) = RT \ln (a_s/a)$ или, принимая коэффициенты активности равными единице,

$$(2.31) \quad W_a^0 = RT \ln (c_s/c).$$

По Гиббсу величина адсорбции (Γ , моль/м²) рассматривается как по-верхностный избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом, отнесенный к единице площади поверхности. Для поверх-

ностного слоя толщиной h

$$(2.32) \quad \Gamma = (c_s - c)h$$

Для разбавленных растворов ПАВ справедливо соотношение $c_s \gg c$. (Легко показать, что для типичных ПАВ концентрация вещества в адсорбционном слое может быть в десятки тысяч раз больше, чем в объеме). Тогда, пренебрегая величиной c в приведенном выше выражении (2.32), будем иметь:

$$\Gamma = c_s h$$

и уравнение для работы адсорбции принимает вид:

$$(2.33) \quad W_a^0 = RT \ln [\Gamma / (hc)].$$

Обратим внимание, что для расчета стандартной работы адсорбции W_a^0 следует использовать значения Γ , полученные в области $c \rightarrow 0$, где адсорбционные слои сильно разрежены и взаимодействием молекул ПАВ можно пренебречь.

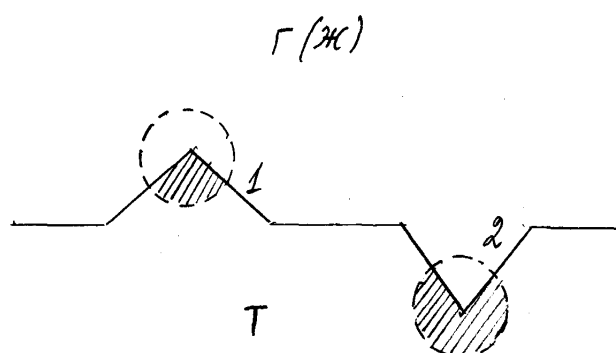
Для этих условий уравнение Гиббса (2.30) принимает вид: $\Gamma = G \frac{c}{RT}$. Подставляя значение Γ в уравнение (2.33), получим другое уравнение для расчета W_a^0 :

$$(2.34) \quad W_a^0 = RT \ln \frac{G}{RT h}.$$

Изотерма адсорбции Гиббса (2.30) показывает, что величина Γ монотонно возрастает с увеличением концентрации ПАВ в растворе. Это означает постепенное уплотнение адсорбционного слоя, сближение адсорбированных молекул. Этот процесс должен в конечном итоге привести к полному покрытию поверхности адсорбированными молекулами - насыщению адсорбционного слоя, которому будет отвечать некоторое предельно большое значение величины адсорбции Γ_∞ . Представления о строении адсорбционных слоев ПАВ получили теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение в работах Ленгмюра.

2.4.6. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра было впервые получено на основе молекулярно-кинетического подхода к описанию явления адсорбции газа (пара) на твердой поверхности. При таком подходе адсорбция рассматривается как закрепление

молекул адсорбата на поверхности адсорбента под действием поверхностных сил – нескомпенсированных на поверхности раздела фаз сил межмолекулярного взаимодействия. При разработке теории Ленгмюр исходил из следующих предпосылок. 1) Адсорбционные силы имеют физическую природу, адсорбция обратима и характеризуется установлением адсорбционного равновесия, имеющего динамический характер. Условие равновесия - равенство скоростей прямого и обратного процессов – адсорбции и десорбции. 2) Поверхность адсорбента энергетически неоднородна. Молекулы адсорбата закрепляются на *активных* участках поверхности, каковыми являются пики, выступы, ребра трещин и т.д., где *силы молекулярного взаимодействия наименее скомпенсированы*. Такие участки имеются на любой самой гладкой поверхности. На рис. 2.16 схематически представлено различие между активным (1) и неактивным (2) участками поверхности – скомпенсированная часть молекулярно-силового поля заштрихована. (В случае адсорбции ПАВ на границе раздела раствора с воздухом (или второй жидкой фазой) адсорбирующая поверхность однородна, молекулы ПАВ могут адсорбироваться на любых свободных от ПАВ участках поверхности раствора). 3) Принимается



2.16. Энергетическая неоднородность поверхности твердого тела.

допущение: при закреплении одной молекулы адсорбата на активном центре его молекулярно-силовое поле полностью насыщается, так что он становится недоступным для присоединения второй молекулы. Из этого вытекает и следующее допущение: адсорбционный слой состоит только из одного слоя молекул (является мономолекулярным). При этом удельная адсорбция достигает

ет предельного значения Γ_∞ . Для монослоя доля поверхности θ , покрытая молекулами адсорбата, будет равна $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$, а доля оставшейся «свободной» поверхности $1 - \theta = 1 - \Gamma/\Gamma_\infty$.

В рамках этой модели скорость адсорбции v_a определяется выражением:

$$v_a = k_a c (1 - \Gamma/\Gamma_\infty),$$

т.к. она должна быть пропорциональна молярной концентрации адсорбата c и доле незанятой поверхности. Здесь k_a – константа скорости адсорбции. Скорость десорбции v_d пропорциональна только доле поверхности θ , занятой адсорбированными молекулами:

$$v_d = k_d \theta,$$

где k_d – константа скорости десорбции. При установлении адсорбционно-равновесия $v_a = v_d$ или

$$k_a c (1 - \Gamma/\Gamma_\infty) = k_d \theta,$$

откуда следует уравнение *изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*

$$(2.35) \quad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где $K = k_a/k_d$ – константа адсорбционного равновесия. Эта константа характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа K . В случае ПАВ константа K характеризует работу адсорбции W_a .

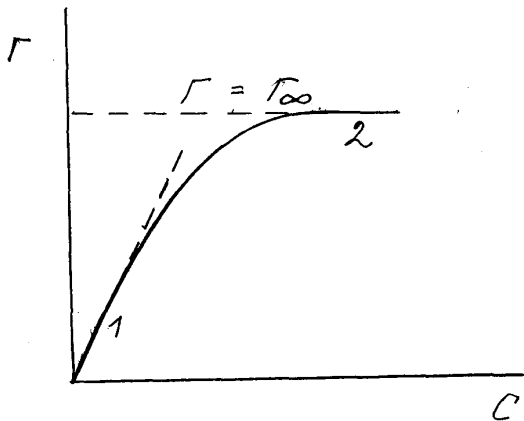
Уравнение Ленгмюра хорошо описывает экспериментальные изотермы мономолекулярной адсорбции. Типичный вид такой изотермы представлен на рис. 2.17. Она имеет два линейных участка: 1 - в области разбавленных растворов и 2 - при высоких концентрациях, когда адсорбция достигает предельного значения $\Gamma = \Gamma_\infty = const$. Преобразуем уравнение Ленгмюра для этих двух частных случаев.

1) Пусть растворы разбавленные ($c \rightarrow 0$). Тогда

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Gamma = \lim_{c \rightarrow 0} \Gamma_\infty \frac{Kc}{1/c + K} \quad \text{или}$$

(2.36)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} Kc,$$



2.17. Типичный вид изотермы адсорбции Ленгмюра

т.е. адсорбция линейно увеличивается с концентрацией, что соответствует действию закона Генри.

2) при больших концентрациях ($c \rightarrow \infty$)

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma_{\infty} \frac{K}{1/c + K} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty},$$

т.е. адсорбция достигает предельного постоянного значения.

Часто используют *линейную* форму уравнения Ленгмюра, с помощью которого легко определить его константы Γ_{∞} и K . Поделив величину c на левую и правую части уравнения Ленгмюра, получим:

$$(2.37) \quad \frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}},$$

т.е. уравнение прямой в координатах c/Γ и c (рис. 2.18). Из уравнения

(2.37) и рис. 2.18 следует, что $(1/\Gamma_{\infty}) = \text{tg } \alpha$ или $\Gamma_{\infty} = \text{ctg } \alpha$. Константу ад-

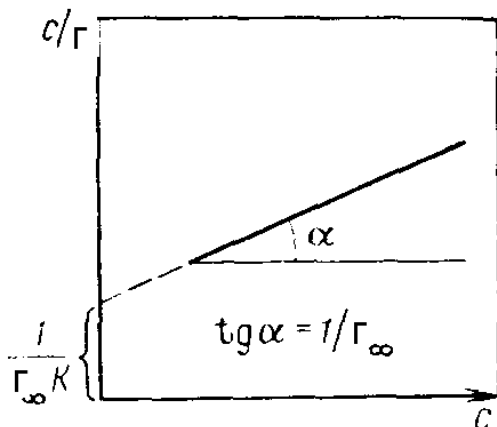


Рис. 2.18. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

станту адсорбции K легко рассчитать, учитывая, что отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/(\Gamma_{\infty}K)$.

2.4.7. Обобщение уравнений Гиббса и Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра (2.35), полученное на основе молекулярно-кинетических представлений, в сочетании с термодинамическим уравнением Гиббса (2.30) для разбавленных растворов

позволяет теоретически описать зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации ПАВ. Приравняем правые части этих уравнений: $-\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_{\infty} \frac{K}{1+Kc}$.

Разделим переменные и проинтегрируем от 0 до c :

$$\begin{aligned}
 -d\sigma &= \Gamma_{\infty} RT \frac{Kdc}{1+Kc} \\
 -\int_0^c d\sigma &= \Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{K}{1+Kc} dc = \Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{dc}{(1/K)+c} \\
 (2.38) \quad \sigma &= \sigma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1+Kc).
 \end{aligned}$$

Полученное уравнение (2.38) совпадает по форме с эмпирическим уравнением Шишковского (2.20). Из сопоставления этих уравнений следует физический смысл эмпирических коэффициентов a и b уравнения Шишковского:

$$(2.39) \quad a = \Gamma_{\infty} RT; \quad b = K$$

Таким образом, коэффициент a определяется величиной предельной адсорбции. В гомологических рядах ПАВ величина Γ_{∞} , как будет показано ниже, не зависит от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ, поэтому коэффициент a остается постоянным в пределах данного гомологического ряда. Коэффициент $b = K$, т.е. он характеризует поверхностную активность, зависит от работы адсорбции и потому изменяется в гомологическом ряду в соответствии с правилом Дюкло-Траубе: $(b_{n+1}/b_n) \approx 3,2$.

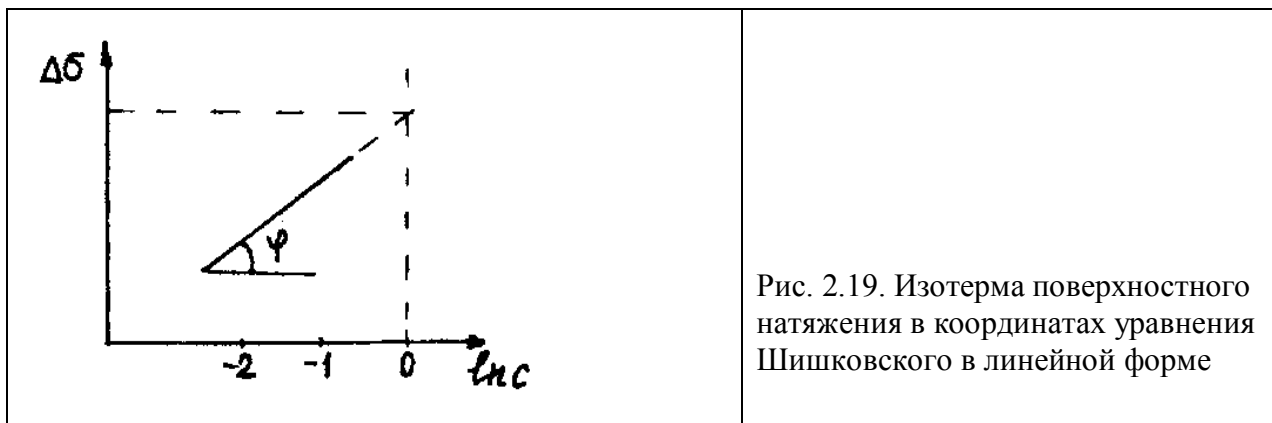
Приведя уравнение Шишковского (2.20) к линейному виду, можно определить константы уравнения Ленгмюра K и Γ_{∞} , используя экспериментальную изотерму поверхностного натяжения и соотношения (2.39). При очень малых концентрациях и значительной поверхностной активности (b

велико) произведение $bc \gg 1$, так что единицей под знаком логарифма в уравнении Шишковского можно пренебречь и тогда

$$(2.40) \quad \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln b + a \ln c,$$

где $\Delta\sigma$ – разность между поверхностным натяжением растворителя и раствора при концентрации c .

Согласно уравнению (2.40), зависимость $\Delta\sigma - \ln c$ линейна. Из графика этой зависимости (рис. 2.19) графическим способом легко найти значения



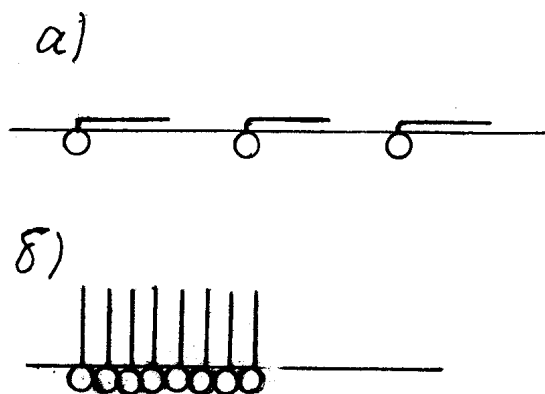
коэффициентов a и b : $a = \operatorname{tg} \alpha$; величину b находят, определив значение постоянной $a \ln b$ экстраполяцией прямой на ось ординат при условии $\ln c = 0$.

2.4.8. Строение адсорбционных слоев ПАВ. При возрастании концентрации ПАВ в растворе возрастает величина адсорбции и увеличивается степень заполнения поверхностного слоя молекулами ПАВ (адсорбционная насыщенность поверхности). При этом изменяется строение адсорбционного слоя, характер расположения в нем молекул. Рассмотрим два крайних случая.

1) Сильно разбавленные растворы ($c \rightarrow 0$). В соответствии с правилом Дюкло-Траубе, все группы $-\text{CH}_2-$ равноценны по своему влиянию на поверхностную активность: она изменяется в одно и то же число β раз для каждого $(n+1)$ -го гомолога независимо от n , т.е. независимо от положения метиленовой группы в алкильной цепи. Это означает также, что работа адсорбции, приходящаяся на каждую метиленовую группу (ΔW_a), одинакова. Следовательно, все группы $-\text{CH}_2-$ занимают одинаковое положение относительно по-

верхности, что возможно лишь когда цепи расположены параллельно поверхности, т.е. плашмя «лежат» на ней (рис. 2.20). Лишь в этом случае энергия взаимодействия каждой метиленовой группы с водой одинакова. При этом молекулы, совершая тепловое движение, производят давление на ограждающие сосуд стенки, подобно газу, находящемуся в замкнутом объеме. Нетрудно показать (это будет сделано ниже), что это **поверхностное давление** (π) равно разности поверхностных натяжений раствора и чистого растворителя: $\pi = \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$.

Наличие поверхностного давления наглядно демонстрирует простой опыт: пусть на поверхность мыла, то нить быстро примет форму правильного круга, площадь которого больше, чем



2.20. (а) Разреженный и (б) – насыщенный адсорбционный слой («частокол Ленгмюра»).

площадь, ограниченная «стенками» неправильной формы. Таким образом, адсорбционный слой ПАВ займет максимально возможную площадь вследствие того, что на стенки «двумерного сосуда» будет действовать двумерное давление $\pi = \Delta\sigma$. С термодинамической точки зрения это означает, что поверхность с большим значением свободной поверхностной энергии σ_0 (поверхность растворителя) самопроизвольно сокращается и заменяется на равную по площади поверхность с меньшим значением поверхностной энергии ($\sigma < \sigma_0$).

Разреженный адсорбционный слой ПАВ являет собой пример **двумерного газа**. Если при этом молекулы достаточно взаимно удалены и силами взаимодействия между ними можно пренебречь, то это будет и **идеальный двумерный газ**. Его поведение описывается уравнением состояния того же вида, что и для идеального трехмерного газа. Действительно, при условии $c \rightarrow 0$ будем иметь:

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

Подставляя полученное значение $-\frac{d\sigma}{dc}$ в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT}.$$

Обозначим через ω площадь, которую занимает 1 моль ПАВ в поверхностном слое (двумерный аналог молярного объема). Тогда $\Gamma = 1/\omega$ и $(1/\omega) = \pi/RT$ или

$$(2.41) \quad \pi\omega = RT.$$

Полученное уравнение состояния идеального двумерного газа аналогично уравнению Менделеева-Клапейрона для идеальных газов $PV = RT$.

2) При больших концентрациях ($c \rightarrow \infty$), когда адсорбция достигает предельного значения Γ_∞ , адсорбционный слой приобретает структуру сплошного насыщенного мономолекулярного слоя с максимально плотной упаковкой молекул, ориентированных перпендикулярно поверхности раствора (это так называемый «частокол Ленгмюра», рис. 2.20 б). Подобные представления базируются на расчетах молекулярных характеристик ПАВ в адсорбционном слое. Эти характеристики: 1) площадь, занимаемая одной молекулой в насыщенном адсорбционном слое s_m (молекулярная площадка) и 2) толщина адсорбционного слоя h . Так как Γ_∞ - это число молей адсорбата на 1 м^2 поверхности, то

$$(2.42) \quad s_m = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A},$$

где N_A - число Авогадро. Далее, масса адсорбата, заключенного в объеме адсорбционного слоя с площадью, равной единице, и толщиной h , равна $\Gamma_\infty M$ (M - молярная масса ПАВ); с другой стороны, она равна ρh , где ρ - плотность ПАВ. Тогда $\Gamma_\infty M = \rho h$, откуда

$$(2.43) \quad h = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}.$$

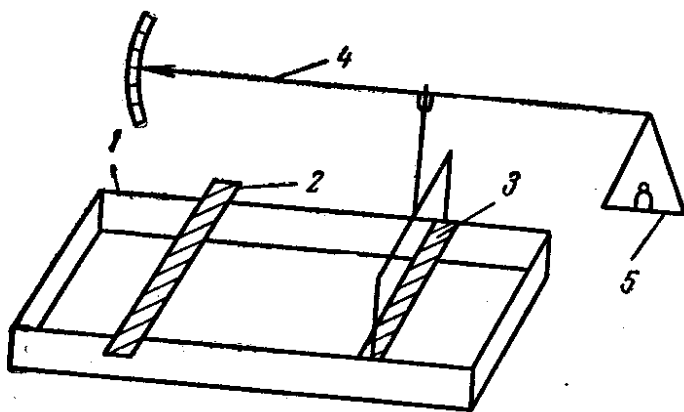
Расчеты s_m и h для гомологических рядов ПАВ показывают, что: (1) величина молекулярной площадки s_m остается постоянной независимо от длины уг-

леводородного радикала; (2) толщина адсорбционного слоя h возрастает на одну и ту же величину (равную $\approx 0,14$ нм) при переходе от n -го к $(n + 1)$ -му члену ряда. То и другое возможно лишь в случае, если насыщенный адсорбционный слой имеет структуру, показанную на рис. 2.20 б. Следует отметить, что величины s_m и h хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа ПАВ в кристаллическом состоянии: s_m соответствует площади поперечного сечения, а h – длине молекулы ПАВ.

Приведенные выше расчеты впервые были выполнены Ленгмюром при изучении свойств и молекулярных параметров монослоев на поверхности воды и водных растворов электролитов. Им же был создан прибор для таких исследований – **п о в е р х н о с т н ы е в е с ы**, который в усовершенствованном виде и в настоящее время остается одним из наиболее эффективных средств для изучения поверхностных слоев. А такие слои представляют собой интересный и очень практически важный объект современных нанотехнологий.

Нанесем на поверхность воды (B) каплю нерастворимого в воде жидкого ПАВ ($Ж$). Если справедливо соотношение $\sigma_{BG} > \sigma_{JG} + \sigma_{BJ}$, т.е. коэффициент растекания Гаркинса положителен [$f = \sigma_{BG} - (\sigma_{JG} + \sigma_{BJ}) > 0$], то капля растекается по поверхности воды, стремясь занять наибольшую поверхность и сократить площадь поверхности с большей величиной поверхностной энергии вплоть до образования пленки мономолекулярной толщины. Если при этом энергия адгезии жидкого ПАВ к воде превышает его энергию когезии, то поверхностная пленка распадается на отдельные молекулы, которые распространяются по поверхности, образуя двухмерный газ (происходит «двухмерное испарение» жидкого ПАВ). Давление этого двухмерного газа (поверхностное давление π) впервые было экспериментально измерено Ленгмюром. На рис. 2.21 представлена упрощенная схема предложенного им прибора, который получил название весов Ленгмюра. На поверхности воды в прямоугольной кювете 1 находятся две легкие поперечные планки - барьер 2 и поплавков 3. Поплавков соединен с коромыслом 4 чувствительных весов, од-

но плечо которого служит стрелкой отчетного устройства. На поверхность, ограниченную барьером, поплавок и стенками кюветы наносится монослой ПАВ (обычно наносят каплю раствора ПАВ в легко летучем растворителе, например, эфире, после испарения которого остается монослой). Под дейст-



2.21. Принципиальная схема поверхностных весов Ленгмюра.

вием поверхностного давления поплавок смещается и стрелка отклоняется от нулевого положения. Нагружая правое плечо 5 коромысла, находят силу, которую необходимо приложить для возвращения стрелки в исходное положение. По величине этой силы легко рассчитать давление монослоя, зная геометрические размеры поверхностной пленки.

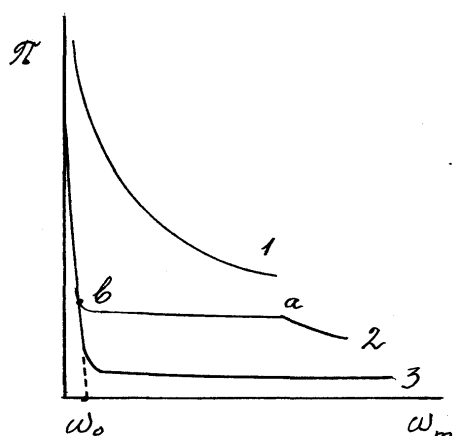
Легко показать, что поверхностное давление определяется выражением $\pi = \sigma_0 - \sigma$. Действительно, пусть поплавок смещается под действием поверхностного давления на расстояние dx . Тогда будет произведена элементарная работа $dW = \pi dx = \pi ds$ (l – длина полавка, s – площадь). При этом происходит уменьшение свободной поверхностной энергии на величину, численно равную совершенной работе: $dW = (\sigma_0 - \sigma)ds$. Сравнивая два значения dW , получаем $\pi = \sigma_0 - \sigma$.

Сжимая монослой перемещением барьера (применением внешней силы), и измеряя поверхностное давление, получают изотермы сжатия $\pi = f(\omega)$, где ω – площадь, приходящаяся на 1 моль ПАВ в монослое. Величина ω характеризует степень сжатия монослоя, ее легко рассчитать, зная количество вещества и занимаемую им площадь.

Исследования с помощью весов Ленгмюра показали, что в зависимости от температуры, природы ПАВ и подложки, поверхностные пленки, подобно обычным 3-хмерным веществам, могут быть в трех агрегатных состоя-

ниях – газообразном, жидком и твердом. При $T = \text{const}$ и одинаковой природе полярной группы решающее значение имеет размер углеводородного радикала, которая определяет силы «боковой когезии» - силы ван-дер-ваальсового притяжения алкильных цепей друг к другу. Чем больше длина радикала, тем сильнее взаимодействие цепей, что облегчает переход пленок в конденсированное состояние.

На рис. 2.22 показаны типичные изотермы сжатия монослоев нерас-



2.22. Зависимость поверхностного давления π от площади ω_m , приходящейся на один моль карбоновой кислоты: 1 – лауриновая кислота ($n = 10$); 2 – миристиновая кислота ($n = 14$); 3 – пальмитиновая кислота ($n = 16$).

творимых ПАВ на примере некоторых членов гомологического ряда жирных кислот. Для лауриновой кислоты с относительно небольшим углеводородным радикалом (C_{12}) изотерма $\pi = f(\omega)$ по форме аналогична изотерме $pV = RT$ для трехмерного идеального газа. Изотерма показывает, что поверхностная пленка при всех степенях сжатия остается газообразной. В случае миристиновой кислоты (C_{14}) после достижения определенной степени сжатия (точка а) поверхностное давление остается постоянным в некоторой области значений ω . Это указывает на конденсацию двухмерного газа и на наличие равновесия между двумя поверхностными фазами – газообразной пленкой и «островками» конденсированной двухмерной фазы. Таким образом, поверхностная пленка миристиновой кислоты проявляет свойства реального двухмерного газа (пара) – обнаруживает способность к конденсации, подобно реальным трехмерным газам ниже критической температуры. Эта аналогия проявляет себя и в том, что с повышением температуры наблюдается су-

жение области двумерной конденсации и повышение поверхностного давления в этой области. При переходе к температурам выше критического значения двумерное вещество не может быть сконденсировано ни при каких степенях сжатия.

Процесс двумерной конденсации завершается (точка b) тем, что растущие и сближающиеся островки конденсированной фазы сливаются в сплошную пленку-частокол Ленгмюра. Это обнаруживается по резкому возрастанию крутизны кривой $\pi = f(\omega)$ при дальнейшем сжатии, что обусловлено малой сжимаемостью конденсированной фазы.

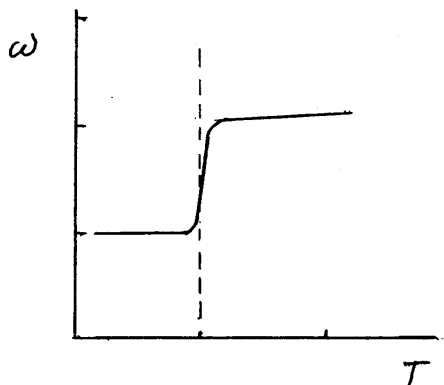
Изотерма сжатия для пальмитиновой кислоты (C_{15}) показывает, что при обычной температуре она образует только конденсированные пленки (как и последующие гомологи). Причиной этому является сильное взаимодействие между длинными алкильными цепями. По своему агрегатному состоянию такие пленки могут быть жидкими или твердыми. Последнее наблюдается в случае достаточно высокомолекулярных гомологов ($> C_{20}$), у которых силы взаимодействия между радикалами настолько велики, что молекулы не могут перемещаться относительно друг друга.

О наличии у конденсированных пленок свойств твердого тела легко убедиться, нанеся на них легкий порошок (например, тальк). При осторожном сдувании порошок остается недвижим. В случае жидкой пленки он перемещается.

При экстраполяции участков резкого подъема изотерм сжатия на ось абсцисс получают значение степени сжатия ω_0 , отвечающее плотной упаковке молекул ПАВ в поверхностной пленке. Расчеты, основанные на экспериментально полученных значениях ω_0 (см. стр. 65), позволили Ленгмюру обосновать представления о строении адсорбционных слоев ПАВ (Нобелевская премия по химии, 1932 г.).

Помимо описанных типов пленок существуют еще так называемые *растянутые* пленки, промежуточные по свойствам между газообразными и конденсированными. Образование растянутой пленки можно, например,

наблюдать, если производить нагревание конденсированной пленки при постоянном поверхностном давлении $\pi = \text{const}$: в некоторой узкой области температур наблюдается резкое скачкообразное увеличение площади, приходящееся на 1 моль ПАВ ω (рис. 2.23). Так, для миристиновой кислоты при $\pi = 5$



2.23. Образование растянутой поверхностной пленки

мН/м в интервале температур $\approx 2^{\circ}\text{C}$ происходит удвоение площади пленки. Подобное явление не имеет аналогии в мире трехмерного конденсированного состояния. Причина образования растянутых пленок заключается в увеличении кинетической энергии углеводородных радикалов с увеличением температуры. Полагают, что в растянутых пленках нарушается параллельная ориентация углеводородных цепей, они переплетены между собой, энергетически взаимодействуют друг с другом (слипаются), лежа плашмя на воде, что препятствует неограниченному растеканию пленки.

2.4.9. Использование поверхностных монослоев. Пленки Ленгмюра-Блоджетт. В сфере экологии наиболее важным применением является нанесение монослоев нерастворимых ПАВ на поверхность водных бассейнов (озер) с целью предотвращения их высыхания.

В США озеро Онтарио покрыто сплошной пленкой гексадеканола, озеро Рэтлейк – пленкой додеканола. Наличие пленки, конечно, не влияет на состояние равновесия воздух-пар (или кислород в воде-кислород в воздухе), но существенно (на 3-4 порядка) уменьшает скорость испарения.

Ленгмюр и Блоджетт разработали способ перенесения монослоев ПАВ на твердую поверхность с образованием полимолекулярных слоев упорядоченной структуры. С одной стороны ванны Ленгмюра 1 (рис. 2.24) де-

ляется углубление 2, в которое опускается пластина 3, перемещаемая вверх или вниз с помощью электродвигателя. Монослой ПАВ поджимают подвижным барьером 4 до определенного достаточно высокого значения двумерного

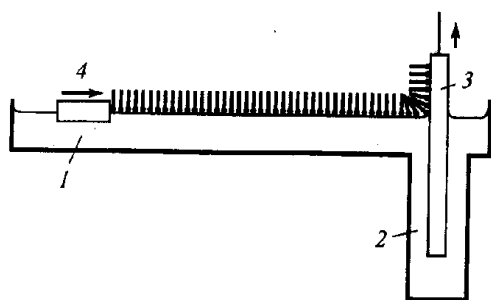
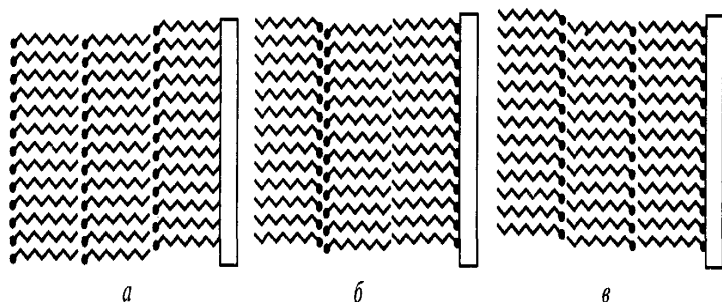


Рис. 2.24. Получение пленок Ленгмюра-Блоджетт

давления, тогда при поднятии (или опускании) пластины адсорбционный слой переходит на ее поверхность. Поверхностное давление при этом поддерживают постоянным. Подобную операцию можно проводить многократно, нанося большое количество (иногда несколько сотен) монослоев. Методом Ленгмюра-Блоджетт удастся сформировать структуры с заданной молекулярной организацией, в которых последовательные слои имеют разный наперед заданный состав. Различные типы строения пленок Ленгмюра-Блоджетт показаны на рис. 2.25.



2.25. Схема строения пленок Ленгмюра-Блоджетт: а – пленки типа X; б – пленки типа Y; в – пленки типа Z.

Известны различные перспективные направления практического использования пленок Ленгмюра-Блоджетт. Некоторые из них: 1) применение в качестве монохроматоров и анализаторов мягкого (т.е. длинноволнового) рентгеновского, нейтронного и других видов излучения; 2) получение светопроводящих, электропроводящих тонких пленок на поверхности твердых тел как

основы ряда новых электронных приборов; 3) в аналитической химии – в качестве датчиков для изготовления сенсорных устройств.

2.5. Смачивание. Адгезия

2.5.1. Общая характеристика явления смачивания. В учении о дисперсных системах, для которых характерно сильное развитие межфазных поверхностей раздела, важное место занимает проблема межфазных молекулярных взаимодействий, которые определяет многие явления и процессы, протекающие на межфазных границах. Это, прежде всего многообразные явления смачивания и адгезии (прилипания) при контакте разнородных фаз.

Смачивание – поверхностное явление, которое *возникает в результате межмолекулярного взаимодействия при контакте одновременно трех фаз, из которых, по крайней мере, одна является жидкостью.* То есть оно возникает в системах Т/Ж/Г (рис. 2.26 а, б) или Т/Ж₁/Ж₂ (рис. 2.26 в, г), где Ж₁ и

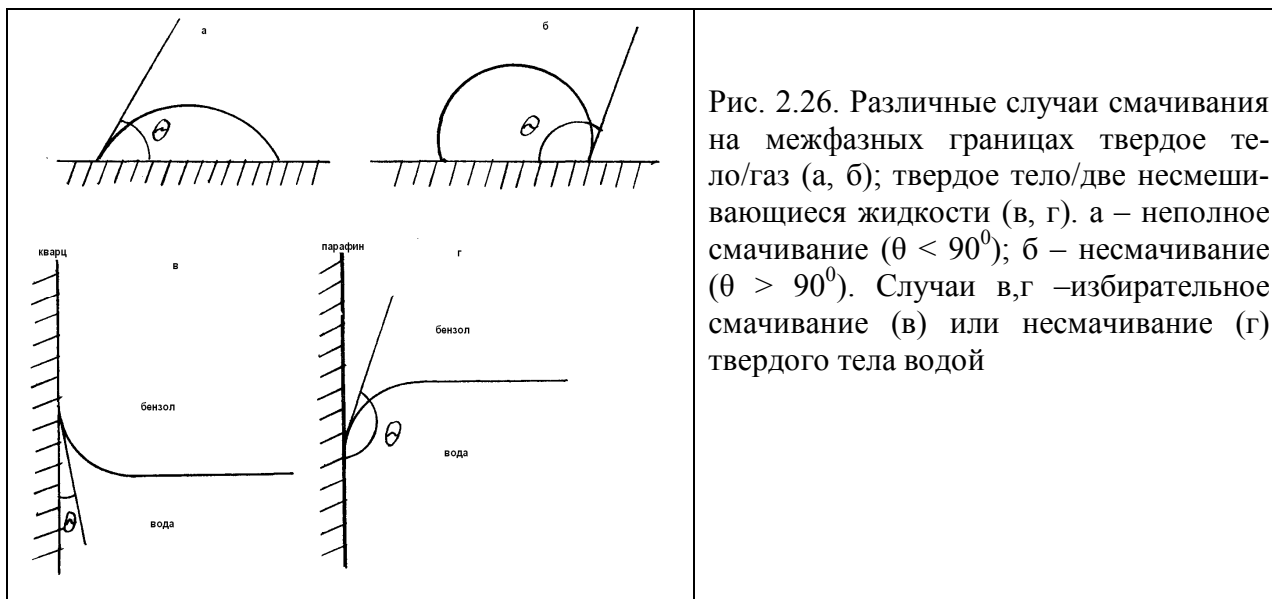


Рис. 2.26. Различные случаи смачивания на межфазных границах твердое тело/газ (а, б); твердое тело/две несмешивающиеся жидкости (в, г). а – неполное смачивание ($\theta < 90^\circ$); б – несмачивание ($\theta > 90^\circ$). Случаи в,г –избирательное смачивание (в) или несмачивание (г) твердого тела водой

Ж₂ – две несмешивающиеся жидкости. Взаимодействие в системах Т/Ж₁/Ж₂ называют *избирательным смачиванием*. Общая граница контакта трех фаз называется *линией смачивания*.

Количественной характеристикой смачивания является *краевой угол* (θ) – угол между касательной к поверхности капли и смачиваемой поверхностью (рис. 2.27), причем вершина угла лежит на линии смачивания. Краевой угол θ отсчитывается в сторону жидкости, а при избирательном смачивании

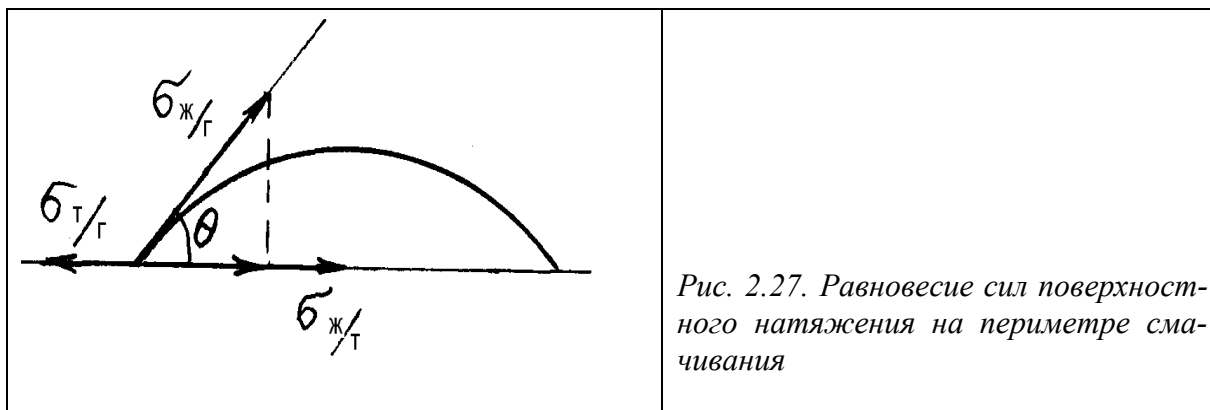


Рис. 2.27. Равновесие сил поверхностного натяжения на периметре смачивания

нии – в сторону более полярной из двух жидкостей.

Чем меньше краевой угол, тем выше смачивание и наоборот. В зависимости от молекулярной природы жидкости и твердого тела смачивание может различаться очень сильно. Вода хорошо смачивает обезжиренное стекло (и кварц), образуя на ней тонкую пленку ($\theta = 0$). Напротив, ртуть не смачивает стекло, маленькая капля ртути принимает на поверхности стекла почти идеально сферическую форму, в то же время Hg хорошо смачивает чистую (не оксидированную) поверхность меди.

Величина смачивания определяется результатом конкуренции сил межмолекулярного притяжения внутри жидкости (сил *когезии*) и сил молекулярного взаимодействия между жидкостью и твердым телом (сил *адгезии*). Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собою, то капля растекается по поверхности, образуя мениск с острым краевым углом ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) (см. рис. 2.26 а) или тонкую пленку с краевым углом $\theta = 0^\circ$. Последний случай ($\theta = 0^\circ$) называется *полным смачиванием* (вода на обезжиренной поверхности стекла или кварца). Если же молекулы Ж взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами твердого тела, то капля стягивается, образуя тупой краевой угол $\theta > 90^\circ$ (см. рис. 2.26 б), как в случае воды на парафине или фторопласте. Случай $\theta = 180^\circ$ (полное несмачивание) является гипотетическим, т.к. он означал бы полное отсутствие молекулярного взаимодействия между фазами, что нереально.

Смачивание можно рассматривать как процесс, при котором *в системе*

из трех соприкасающихся фаз происходит уменьшение свободной поверхностной энергии. Если удельная свободная поверхностная энергия на границе твердого тела и жидкости меньше, чем на границе твердого и газа ($\sigma_{ТЖ} < \sigma_{ТГ}$), то энергетически выгодно растекание жидкости (смачивание), при котором поверхность с высокой энергией частично заменяется на поверхность с меньшим запасом свободной энергии. И наоборот, если $\sigma_{ТЖ} > \sigma_{ТГ}$, то энергетически выгодно несмачивание.

С позиций силовой трактовки поверхностного натяжения, на каждую единицу длины линии смачивания действуют три силы: $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$, обозначенные на рисунке рис. 2.27 соответствующими векторами. При образовании равновесного краевого угла все три силы должны уравнивать друг друга. Условия равновесного смачивания выразятся уравнением (с учетом того, что вместо силы $\sigma_{ЖГ}$ нужно взять ее проекцию на плоскость):

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

или

$$(2.44) \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} = B.$$

Выражение (2.44) называют *уравнением Юнга*, а величину $B = \cos \theta$ – *смачиванием*. Положительное значение смачивания отвечает острым краевым углам, при $\theta > 90^\circ$ смачивание отрицательно.

Из уравнения Юнга вытекают некоторые следствия.

- 1) *Различные жидкости тем лучше смачивают данную твердую поверхность, чем ниже поверхностное натяжение жидкости.* Углеводороды (вещества с низким поверхностным натяжением порядка 20-25 мН/м) хорошо смачивают практически все твердые тела. Вода ($\sigma \approx 73$ мН/м при комнатной температуре) смачивает лишь некоторые тела с высокой удельной свободной поверхностной энергией – вещества с ионной кристаллической решеткой или с полярными связями (неорганические соли, стекло, кварц). Ртуть с высоким поверхностным натяжением 473,5 мН/м смачивает лишь некоторые металлы.
- 2) *Смачиваемость твердых тел тем больше, чем выше их свободная поверх-*

ностная энергия. Поэтому в общем смачиваемость повышается в ряду: тела с молекулярной кристаллической решеткой < с полярными связями < с ионной кристаллической решеткой.

Парафин, сера, уголь смачиваются хуже, чем оксиды, соли, силикаты.

3) При избирательном смачивании из двух жидкостей смачивать данную твердую поверхность будет та, полярность которой ближе к полярности твердого тела. Другими словами смачивающей будет та жидкость, у которой меньше разность полярностей с данным твердым телом, т.е. она более близка к нему по молекулярной природе, проявляет более сильное межмолекулярное взаимодействие с ним и обеспечивает, следовательно, более низкое значение величины $\sigma_{ТЖ}$. Так, если система вода(Ж₁)-бензол(Ж₂) граничит с кварцем (см. рис. 2.26 в) и с твердым углеводородом парафином (см. рис. 2.26 г), то в первом случае ближе по полярности и сильнее взаимодействуют за счет молекулярных сил полярная вода и тело с полярными связями кварц, а во втором случае близки по полярности бензол и парафин. В результате энергетически выгодной будет ситуация, когда вода смачивает кварц ($\theta < 90^\circ$), вытесняя с его поверхности слабее взаимодействующий с ним бензол. Во втором случае смачивающей жидкостью будет бензол по отношению к парафину ($\theta > 90^\circ$ – напомним, что краевой угол отсчитывается в сторону более полярной жидкости, в данном случае это вода).

Тела, для которых в условиях избирательного смачивания краевой угол $\theta < 90^\circ$ ($B > 0$), называются *гидрофильными*, а в обратном случае ($\theta > 90^\circ$, $B < 0$) – *гидрофобными* (или *олеофильными*). Гидрофильными телами являются, например, оксиды и гидроксиды металлов, большинство неорганических солей – силикаты, сульфаты, карбонаты и др., из органических соединений гидрофильна целлюлоза (благодаря наличию в структуре макромолекулы большого количества полярных ОН- групп). К гидрофобным телам относятся органические вещества с большим содержанием СН-связей (парафиновые и ароматические углеводороды, вещества с полярными группами, но большим углеводородным радикалом, например, средние и высшие жирные кислоты).

Из неорганических веществ гидрофобны сера, графит, многие сульфиды, чистые металлы.

Тепловой эффект смачивания обусловлен межмолекулярным взаимодействием на границе Т/Ж, в результате которого при нанесении жидкости на твердое тело происходит убыль не только свободной поверхностной энергии, но и полной поверхностной энергии (поверхностной энтальпии). Межмолекулярное взаимодействие тем сильнее, чем меньше разность полярностей жидкости и твердого тела. Поэтому тепловой эффект смачивания гидрофильных тел водой больше, чем углеводородами и наоборот – для гидрофобных тел он ниже, чем при смачивании их углеводородами.

Различают дифференциальную и интегральную теплоты смачивания. *Дифференциальная теплота смачивания* λ_d – теплота, выделяющаяся при нанесении бесконечно малого количества жидкости на поверхность, уже содержащую некоторое количество жидкости (слой толщиной x). Эта теплота максимальна при $x = 0$ и убывает до $\lambda_d = 0$ при некоторой толщине $x = h$, равной расстоянию, на котором интенсивность поля ненасыщенных молекулярных сил поверхности спадает до нуля. Ее относят к 1 моль смачивающей жидкости: $[\lambda_d] = \text{Дж/моль}$.

Интегральная теплота смачивания λ_i – теплота, выделяющаяся при нанесении некоторого конечного количества жидкости x на исходную (сухую) поверхность: $\lambda_i = \int_0^x \lambda_d dx$. При $x \rightarrow h$ величина λ_i возрастает до $\lambda_i = \lambda_{max}$, где λ_{max} – *полная интегральная теплота смачивания*, отвечающая полному заполнению поверхностного слоя с единичной площадью: $[\lambda_i] = \text{Дж/м}^2$.

Теплоты смачивания я используют для оценки поверхностных молекулярных свойств тела и количественной характеристики смачиваемости, когда невозможно экспериментально определить значение краевого угла: в случае порошкообразных, волокнистых, пористых тел. Чтобы избежать измерений межфазной поверхности таких тел, в качестве термической харак-

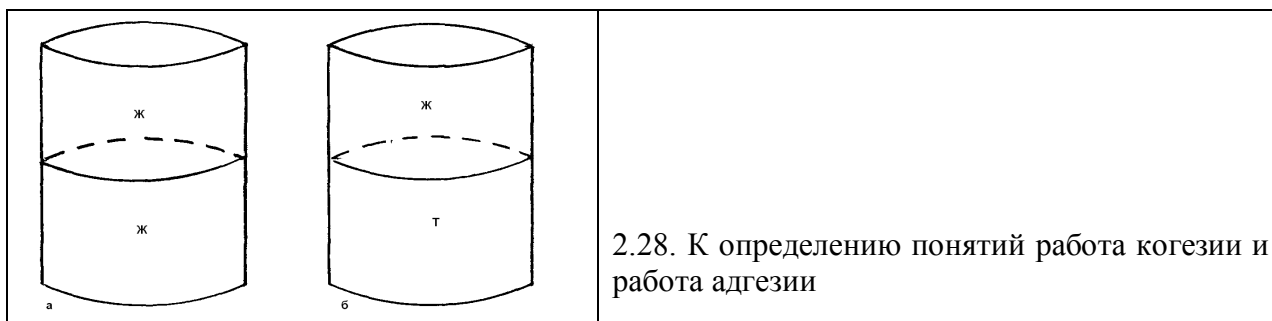
тристики смачиваемости используют отношение полных теплот смачивания тел водой и углеводородом:

$$\frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{\nu}} = \beta,$$

где λ_{H_2O} и λ_{ν} - полная интегральная теплота смачивания водой и углеводородом соответственно, β - термический коэффициент смачивания. Если $\beta > 1$, то тело гидрофильно, при $\beta < 1$ тело гидрофобно.

2.5.2. Связь между смачиванием и адгезией. Адгезией называют молекулярное сцепление между разнородными конденсированными фазами, приведенными в соприкосновение. Смачивание можно рассматривать как проявление адгезии жидкости к твердому телу (или другой жидкости). Существенное различие между этими явлениями том, что смачивание предполагает одновременный контакт и взаимодействие трех фаз, а адгезия – двух. Когезия – это взаимодействие (сцепление) молекул (атомов, ионов) внутри однородной фазы. Силы когезии определяют существование веществ в конденсированном состоянии. Количественную характеристику сил когезии и адгезии получают, оценивая работу, совершаемую против действия этих сил.

Работа когезии (W_c) численно равна затрате энергии на разрыв тела (обратно и изотермически) по сечению, равному единице площади. Пусть имеем столбик жидкости с единичной площадью сечения (рис. 2.28 а). При



разрыве столбика затрачивается энергия на разрыв межмолекулярных связей, равная избытку свободной энергии образовавшейся поверхности и $W_c = 2 \sigma_{жг}$.

Так как когезия отражает внутримолекулярное взаимодействие внутри гомогенной

фазы, то ее также характеризуют и другие параметры: энергия кристаллической решетки, энергия парообразования, внутренне давление и т.д.

Работу адгезии (W_{adh}) характеризуют затратой энергии на разрыв адгезионного контакта в расчете на единицу площади. В этом случае при разрыве адгезионного контакта жидкости и твердого тела (рис.2.17 б) образуются две единичные поверхности раздела обеих фаз со средой, но исчезает поверхность раздела между ними, поэтому для системы Т/Ж будем иметь выражение, называемое *уравнением Дюпре*:

$$(2.45) \quad W_{adh} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ} .$$

Т.к. из уравнения Юнга (2.44) следует, что $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ЖГ} \cos\theta$, то

$$(2.46) \quad W_{adh} = \sigma_{ЖГ}(1 - \cos\theta).$$

Уравнение (2.46) называют *уравнением Дюпре-Юнга*. Оно показывает, что *смачивание зависит от соотношения работ когезии жидкости и адгезии ее к твердому телу (или к другой жидкости)*. Действительно, т.к. $W_c = 2 \sigma_{ЖГ}$, то $W_{adh} = 0,5 W_c (1 - B)$ или

$$(2.47) \quad B = \frac{2W_a}{W_c} - 1 .$$

Из уравнения (2.47) следует, что: (1) полное смачивание ($B = 1$) имеет место, когда работа адгезии равна работе когезии ($W_{adh} = W_c$); (2) различным значениям неполного смачивания отвечает условие $0,5 W_c < W_{adh} < W_c$; (3) несмачивание ($B < 0$) наблюдается, если $W_{adh} < 0,5 W_c$. Гипотетический случай полного несмачивания ($B = -1$) реально наблюдался бы при условии $W_{adh} = 0$, но это невозможно, т.к. силы межмолекулярного притяжения всегда существуют, как бы малы они ни были.

Практически важный вывод из уравнения (2.47) в том, что *смачивание тем выше, чем слабее межмолекулярное сцепление внутри жидкой фазы (когезия) и, напротив, чем сильнее взаимное притяжение разнородных молекул смежных фаз (адгезия)*. Для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии (например, очисткой поверхности от жировых загрязнений для повышения смачиваемости водой и водными растворами). Смачивание гид-

рофобных поверхностей можно увеличить снижением когезии (поверхностного натяжения) воды введением ПАВ, повышением температуры.

2.5.3. Неограниченное растекание жидкости. Как отмечено выше, положительное или отрицательное смачивание зависит от соотношения работ адгезии и когезии смачивающей жидкости. При полном смачивании ($W_{adh} = W_c$) жидкость образует на поверхности тонкую пленку (в пределе - мономолекулярную), при этом краевой угол $\theta = 0^\circ$, $B = +1$. Возможен случай, когда жидкость обладает столь высоким молекулярным сродством к поверхности («фильностью»), что адгезионные силы будут превышать силы когезии ($W_{adh} > W_c$), и тогда происходит процесс, называемый *неограниченным растеканием* жидкости: ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии, и поверхностная пленка переходит из жидкого в газообразное состояние: молекулы жидкости занимают всю доступную поверхность, подобно тому, как газ занимает весь объем сосуда (происходит поверхностное испарение).

Величина $f = W_{adh} - W_c$ называется *коэффициентом растекания* (коэффициентом Гаркинса). Его можно выразить через величины поверхностного натяжения, подставляя значения W_{adh} и W_c :

$$f = (\sigma_{TG} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}) - 2\sigma_{ЖГ} = \sigma_{TG} - \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ}$$

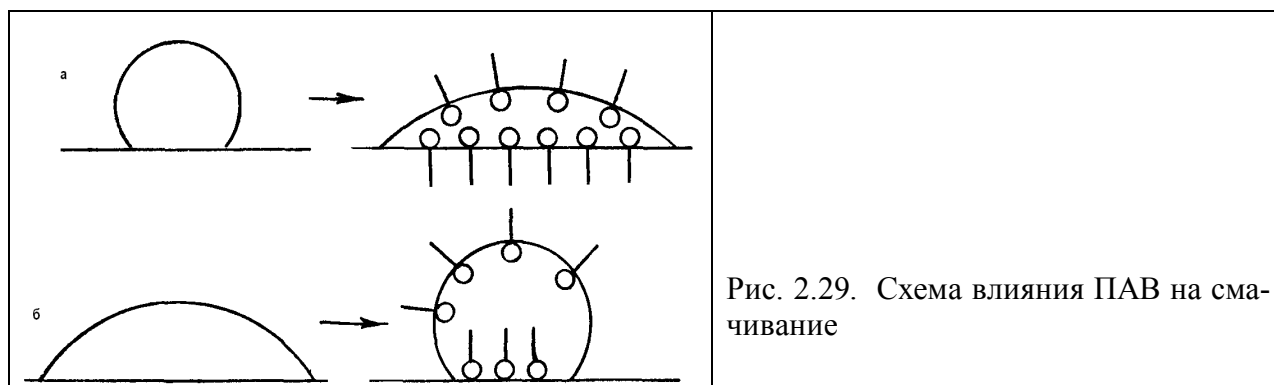
$$(2.48) \quad f = \sigma_{ЖГ}(1 + \cos\theta)$$

При отрицательных значениях f происходит ограниченное растекание с установлением конечного значения краевого угла. Условие неограниченного растекания: $f > 0$.

2.5.4. Регулирование смачивания с помощью ПАВ. Флотация. Изменение свободной поверхностной энергии межфазных поверхностей при адсорбции ПАВ создает возможность тонкого регулирования смачивания твердых тел жидкостями. В общем различные пути такого регулирования сводятся к эффектам *адсорбционного модифицирования поверхностей* – их *лиофилизации* либо *лиофобизации* за счет ориентированной адсорбции молекул ПАВ на межфазных границах раздела.

Рассмотрим два характерных случая.

1. Пусть твердое тело гидрофобно (например, твердый парафин), краевой угол воды $\theta > 90^\circ$ и смачивание отрицательно $B = \cos\theta < 0$ (рис. 2.29 а). При внесении ПАВ в воду происходит адсорбция на границах раздела ЖГ и ЖТ и снижение величин $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$, что в соответствии с уравнением Юнга приводит к увеличению смачивания B . Этот эффект будет тем значительнее, чем выше концентрация ПАВ и плотность адсорбционных слоев (вплоть до достижения неограниченного растекания) (рис. 2.30, кривая 1). Величина концентрации ПАВ c_i , которой отвечает значение $B=0$, т.е. переход от несмачивания к смачиванию (или наоборот), называется *точкой инверсии смачивания*.



ния. Рассмотренный случай – пример гидрофилизации твердой поверхности в результате ее адсорбционного модифицирования.

Если твердое тело по своей молекулярной природе гидрофильно и ограниченно смачивается водой ($B > 0$), то в присутствии ПАВ также возможно повышение смачивания. Но в этом случае адсорбция ПАВ на границе ТЖ незначительна (как, например, адсорбция анионных ПАВ на поверхности чистой целлюлозы), так что эффект повышения смачивания достигается лишь за счет снижения $\sigma_{ЖГ}$.

смачивания. Рассмотренный случай – пример гидрофилизации твердой поверхности в результате ее адсорбционного модифицирования.

Если твердое тело по своей молекулярной природе гидрофильно и ограниченно смачивается водой ($B > 0$), то в присутствии ПАВ также возможно

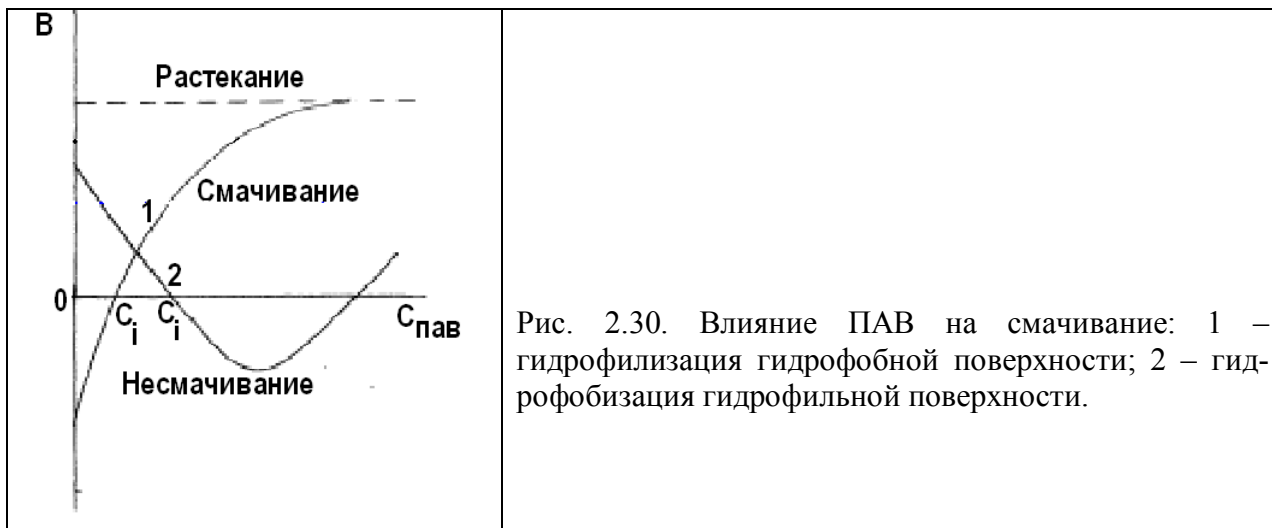


Рис. 2.30. Влияние ПАВ на смачивание: 1 – гидрофилизация гидрофобной поверхности; 2 – гидрофобизация гидрофильной поверхности.

повышение смачивания. Но в этом случае адсорбция ПАВ на границе ТЖ незначительна (как, например, адсорбция анионных ПАВ на поверхности чистой целлюлозы), так что эффект повышения смачивания достигается лишь за счет снижения $\sigma_{ЖГ}$.

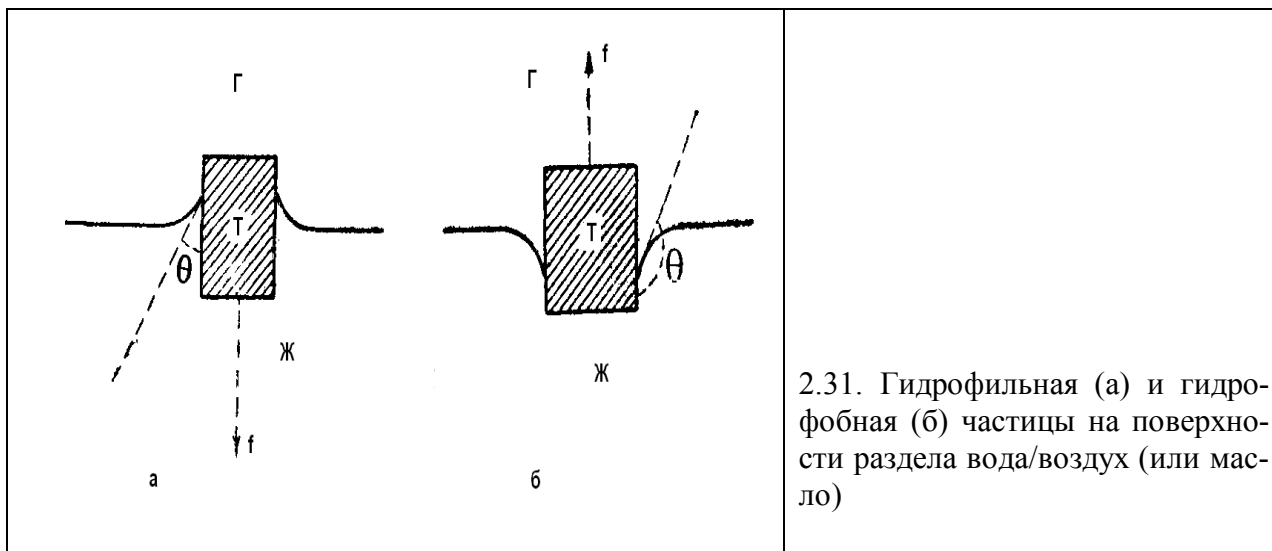
2. Твердое тело изначально гидрофильно, но по своей молекулярной природе таково, что возможно специфическое химическое взаимодействие полярных групп молекул ПАВ с поверхностными атомами или функциональными группами на поверхности. В подобном случае происходит хемосорбция, приводящая к образованию адсорбционного слоя с «обратной» ориентацией: гидрофобный углеводородный радикал обращается в полярную водную среду, а полярные группы закрепляются на поверхности (рис. 2.29 б). Такая термодинамически невыгодная ориентация (вопреки правилу уравнивания полярности Ребиндера) возможна, если обусловленное этим возрастание свободной поверхностной энергии тела (значения $\sigma_{ТЖ}$) компенсируется убылью свободной энергии за счет энергии хемосорбционного взаимодействия. Образование подобных адсорбционных слоев вызывает гидрофобизацию твердой поверхности и снижение смачивания с переходом через точку инверсии в область несмачивания (см. рис. 2.30, кривая 2). Для этого случая характерны две особенности: 1) он возможен лишь при необратимости процесса адсорбционного закрепления ПАВ на поверхности и 2) возможность появления второй точки инверсии смачивания в области высоких концентраций

ПАВ, где первоначальный эффект гидрофобизации поверхности сменяется гидрофилизацией (на рис. 2.19, кривая 2). Последнее объясняется образованием (за счет сил гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ) второго адсорбционного слоя, теперь уже с обращением полярных групп в водную фазу, сопровождающимся снижением величины $\sigma_{ТЖ}$.

Эффект гидрофобизации легко наблюдать в системе стекло/водный раствор катионного ПАВ (например, гидрохлорида гексадециламина $R_{16}NH_3Cl$): на поверхности чистого стекла вода растекается, а раствор КПАВ ее не смачивает. Причина том, что образующиеся на поверхности при контакте с водой силанольные группы $\equiv SiOH$ диссоциируют с отщеплением протона и приобретают отрицательный заряд, а катионы ПАВ, химически взаимодействуя с поверхностными анионами $\equiv SiO^-$, образуют гидрофобную пленку поверхностного химического соединения - ионно-солевого комплекса $\equiv SiO^- \cdot N^+H_3R_{16}$.

Явление поверхностной гидрофобизации используется в масштабном по объему применения и весьма тонком по физико-химической сути промышленном процессе обогащения руд методом **флотации**. Метод заключается в том, что через водную суспензию тонко измельченной руды (пульпу) барботируют воздух, к пузырькам которого прилипают гидрофобные частицы минерала и всплывают, образуя «минерализованную» пену. Ее собирают, разрушают в отстойниках и получают рудный концентрат, а частицы пустой породы (силикаты) хорошо смачиваются водой и потому остаются в объеме пульпы. Таким образом, в основе флотационного разделения лежит различие в смачиваемости частиц полезного компонента руды и пустой породы.

Пусть на поверхности раздела вода/воздух находится частица цилиндрической формы с периметром сечения l (рис. 2.31). Если частица гидрофильна, то на каждую единицу длины периметра смачивания действует сила $f = \cos\theta$, направленная вдоль образующей цилиндра и втягивающая тело в жидкость. Если же частица не смачивается, то сила f выталкивает частицу из воды. Полная выталкивающая (флотирующая) сила F по абсолютной величине равна $F = f \cdot l$. Если эта сила F уравновешивает силу тяжести, то и наблюдается флотация – частица, даже имея плотность большую, чем у воды, остается на поверхности.



Эффективность пенной флотации в значительной мере определяется адгезией (прочностью контакта) между частицей минерала воздушным пузырьком. Термодинамическое условие прилипания (адгезии) в этом случае, очевидно выражается соотношением $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ЖГ} + \sigma_{ТЖ}$, как это следует из схемы, приведенной на рис. 2.32, и работа адгезии между частицей и пузырьком

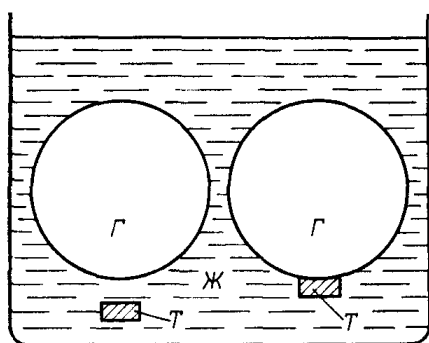


Рис. 2.32. Адгезия гидрофобной частицы к газовому пузырьку

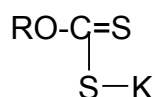
составляет $W_{adh} = \sigma_{ТЖ} - \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТГ}$. Используя уравнение Юнга (2.44), отсюда получаем:

$$(2.49) \quad W_{adh} = \sigma_{ЖГ}(1 - B).$$

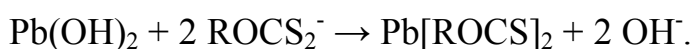
Таким образом, работа адгезии между частицей и пузырьком, зависит от краевого угла смачивания: чем он больше (частица гидрофобнее), тем прочнее связь частица-пузырек и выше селективность (избирательность) флотации.

Естественного различия смачиваемости компонентов руды обычно недостаточно. Для повышения гидрофобности частиц полезного минерала в

пульпу вводят флотореагенты, называемые собирателями (коллекторами). Это ПАВ, которые должны обладать специфическим сродством к данному минералу, обеспечивать хемосорбционное закрепление молекул на поверхности частиц, гидрофобизируя ее. Например, при флотационном обогащении медных, цинковых, свинцовых руд обычно используют ксантогенаты - щелочные соли неполных эфиров дитиоугольной кислоты, образующие на по-



верхности частиц гидрофобную пленку:



Тонким подбором специфически действующих коллекторов удается осуществить флотационное разделение даже близких по свойствам минералов, таких как галит NaCl и сильвин KCl из их природной смеси (сильвинит). Флотацию проводят в насыщенном растворе этих солей, в качестве коллекторов служат соли высших аминов.

Из других флотореагентов отметим пенообразователи – слабо поверхностно-активные вещества, которые должны образовывать умеренно устойчивую пену, но не сильно снижать величину $\sigma_{жг}$ и, следовательно, не уменьшать адгезию частиц к воздушным пузырькам (см. уравнение (2.49))

Глава 3. Электрические свойства дисперсных систем

3.1. Причины возникновения электрического заряда на дисперсных частицах

Обычно частицы дисперсной фазы в жидкой среде несут на своей поверхности электрический заряд и двойной электрический слой (ДЭС). Известны три механизма образования ДЭС и соответственно три типа межфазных электрических потенциалов.

1. Потенциалы распределения, определяемые различием в работе переноса заряженных частиц (электронов, ионов) через границу раздела фаз. Таков механизм возникновения ДЭС, например, в системах металл/водная фаза (в качестве водной фазы может быть раствор соли или водная дисперсионная среда в случае золь металлов).

2. Адсорбционные потенциалы, возникающие вследствие (а) **избирательной адсорбции** ионов определенного знака или (б) **поверхностной диссоциации** ионогенных групп вещества дисперсной фазы.

3. Адсорбционные потенциалы, возникающие вследствие адсорбции дипольных молекул среды и их ориентации на границе раздела.

Объекты коллоидной химии часто имеют непроводящую дисперсную фазу (золи и грубодисперсные суспензии нерастворимых солей, оксидов, гидроксидов, эмульсии) и для них наиболее характерно образование ДЭС по адсорбционному механизму, который предполагает возникновение на межфазной поверхности поверхностный избыток ионов определенного знака. Этот поверхностный избыток может формироваться за счет двух различных процессов.

1) *Избирательная адсорбция ионов* из объема водной фазы. Для частиц, имеющих кристаллическое строение, процесс избирательной ионной адсорбции подчиняется правилу Пескова-Фаянса, согласно которому на поверхности кристалла адсорбируются преимущественно те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку, (а это те ионы, которые входят в состав кристалла или изоморфны им).

Так, при образовании коллоидного раствора (золя) иодида серебра взаимодействием KI и AgNO_3 , если в избытке взят иодид калия, то на поверхности ультрамикрочастиц AgI будут адсорбироваться иодид-ионы (они будут *потенциалопределяющими* ионами), сообщая частицам отрицательный заряд и соответствующий потенциал относительно объема водной фазы. Оставшиеся без «партнеров» избыточные анионы в растворе (*противоионы*, в данном случае – ионы K^+) притягиваются к адсорбированным ионам силами кулоновского взаимодействия. Образуется ДЭС подобный конденсатору. Внутреннюю обкладку его составляет слой потенциалопределяющих ионов I^- , внешнюю – слой противоионов K^+ . Закрепление потенциалопределяющих ионов на поверхности с вхождением их в кристаллическую решетку (и соответствующим уменьшением химического потенциала) следу-

ет рассматривать как процесс их хемосорбции. Образовавшийся поверхностный заряд частицы нейтрализуется избытком положительно заряженных ионов K^+ (противоионов) в приповерхностном слое водного раствора. В том случае, если при проведении реакции взят избыток $AgNO_3$, адсорбируются преимущественно ионы Ag^+ (они будут потенциалопределяющими), достраивая кристаллическую решетку частиц, а ионы NO_3^- будут противоионами. В обоих случаях образуется электронейтральный комплекс – мицелла (рис. 3.1), в котором частица имеет отрицательный либо положительный поверхностный заряд, а на границе частица/среда возникает межфазный скачок потенциала.

Этот скачок потенциала ($\Delta\phi$) определяется изменением химического

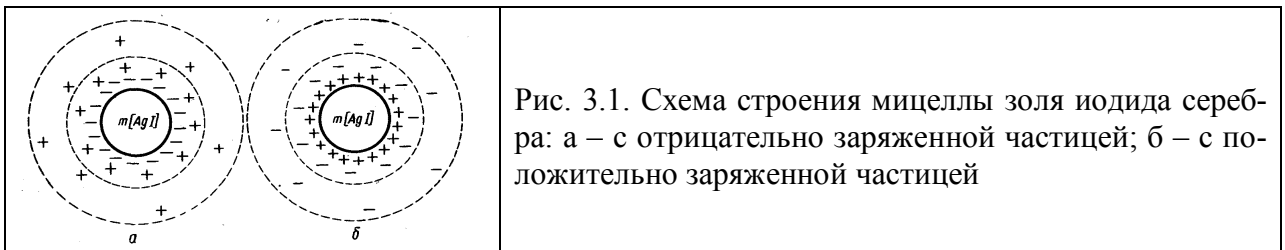


Рис. 3.1. Схема строения мицеллы золя иодида серебра: а – с отрицательно заряженной частицей; б – с положительно заряженной частицей

потенциала ($\Delta\mu_i$) при переходе i -го иона из одной фазы в другую. Пусть $\mu_{Ag^+}^{ж}$ и $\mu_{Ag^+}^m$ - химический потенциал ионов Ag^+ соответственно в жидкой (ж) и твердой (т) фазах. В случае наличия избытка ионов серебра в растворе $\mu_{Ag^+}^{ж} > \mu_{Ag^+}^m$ происходит переход ионов Ag^+ из фазы с большим химическим потенциалом (ж) в фазу с меньшим его значением (т). Возникает межфазный скачок потенциала $\Delta\phi = \phi(t) - \phi(j)$, препятствующий дальнейшему переходу ионов. Равновесная величина $\Delta\phi$ определяется условием равенства электрохимических потенциалов компонента в растворе $\bar{\mu}_{Ag^+}^{ж} = \bar{\mu}_{Ag^+}^t$ или:

$$\mu_{Ag^+}^m + zF\phi(m) = \mu_{Ag^+}^{ж} + zF\phi(j)$$

Отсюда

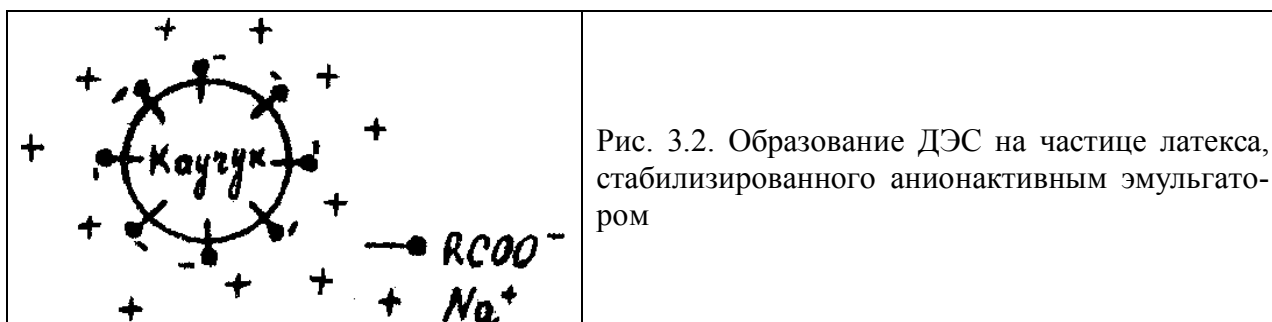
$$\Delta\mu_{Ag^+}^m = \mu_{Ag^+}^m - \mu_{Ag^+}^{ж} = -\Delta\phi zF,$$

$$\Delta\phi = -\frac{\Delta\mu_{Ag^+}^m}{zF}.$$

Очевидно, все сказанное может быть отнесено и к ионам Г, если в реакции взят избыток КІ. Тогда $\mu_{Г^-}^{жс} = \mu_{Г^-}^m$, и будет происходить адсорбция ионов Г с образованием отрицательно заряженной внутренней обкладки ДЭС и внешней положительной обкладки противоионов K^+ .

В случае дисперсных систем, стабилизированных ионогенными поверх-ностно-активными веществами, электрический заряд и ДЭС на поверхности частиц возникают вследствие адсорбции ионов ПАВ из объема дисперсионной среды. Так, поверхностный заряд частиц синтетических латексов (которые чаще всего синтезируют с применением анионоактивных ПАВ-эмульгаторов) или эмульсий обусловлен адсорбцией анионов ПАВ. Например, если эмульгатором является натриевая соль додецилкарбоновой кислоты (лаурат натрия $C_{11}H_{25}COONa$), на поверхности частиц полимера адсорбируются лаурат-анионы $C_{11}H_{25}COO^-$, образуя отрицательно заряженный слой потенциалопределяющих ионов, а ионы натрия образуют слой противоионов (рис. 3.2). Таким же образом возникает заряд на поверхности капель эмульсий, стабилизированных ионогенными ПАВ. При использовании катионоактивных веществ частицы приобретают положительный заряд.

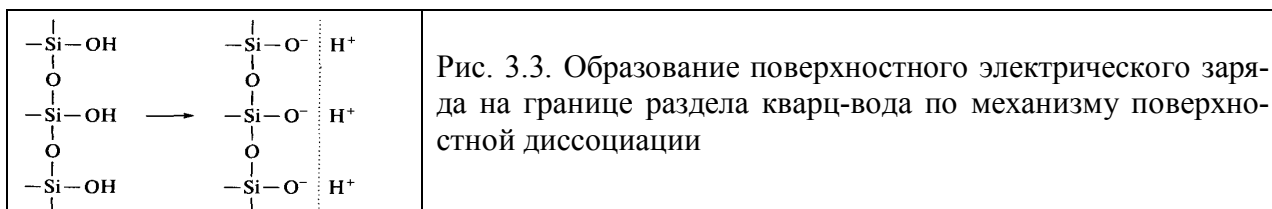
2) Вторая возможность образования ДЭС на неметаллических частицах – *поверхностная диссоциация* твердой фазы, которая содержит какие-либо функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. Типичный пример – образование отрицательного заряда на поверхности стекла, кварца, кремнезема SiO_2 . При контакте с водой на поверхности кремнезема образуются силанольные группы $\equiv SiOH$, обладающие слабо выраженной кислотной функцией:



пичный пример – образование отрицательного заряда на поверхности стекла, кварца, кремнезема SiO_2 . При контакте с водой на поверхности кремнезема образуются силанольные группы $\equiv\text{SiOH}$, обладающие слабо выраженной кислотной функцией:



Образующиеся ионы H^+ (точнее - H_3O^+) переходят в жидкую фазу, но силами кулоновского взаимодействия притягиваются к ионам $\equiv\text{SiO}^-$ и образуют внешнюю обкладку ДЭС (рис. 3.3). (Ионы $\equiv\text{SiO}^-$ и H^+ – соответственно потенциалопределяющие ионы и противоионы).



Диссоциация поверхностных силанольных групп по схеме (3.1) подавляется в кислой среде и усиливается в щелочной, поэтому возникающий на поверхности электрический заряд изменяется в зависимости от pH среды: отрицательный заряд частиц возрастает с увеличением pH и снижается при подкислении. Значение pH , при котором поверхностный заряд падает до нуля, отвечает и з о э л е к т р и ч е с к о м у состоянию системы, при котором суммарный электрический заряд поверхности равен нулю.

3.2. Электрокинетические явления и электрокинетический потенциал

При наличии ДЭС дисперсная фаза и дисперсионная среда приобретают противоположные по знаку заряды. При относительном перемещении фаз независимо от причин, которые его вызывают, происходит разрыв диффузного двойного электрического слоя по *плоскости скольжения*. Такой разрыв ДЭС происходит в ходе броуновского движения частиц, при седиментации, при наложении внешнего электрического поля. В любом случае плоскость скольжения проходит обычно по диффузной части ДЭС, так что часть его

ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсная фаза и дисперсионная среда оказываются противоположно заряженными, так что плоскости скольжения отвечают некоторому значению потенциала. *Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при относительном перемещении фаз, называется электрокинетическим потенциалом (или ζ -потенциалом)*. Другими словами, ζ -потенциал – это разность потенциалов между границей скольжения и глубиной раствора.

Действие внешнего электрического поля вызывает направленное смещение одной из электрически заряженных фаз к соответствующему электроду и, напротив, при относительном движении фаз под действием механических сил возникает электрическая разность потенциалов в направлении движения. Явления, при которых *относительное движение фаз обусловлено электрической разностью потенциалов или возникает электрическая разность потенциалов при относительном движении фаз, называют электрокинетическими явлениями*. Различают четыре явления.

1. Э л е к т р о ф о р е з – перемещение частиц дисперсной фазы (в лиофилах и аэрозолях, суспензиях, эмульсиях) в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля.

Это явление (а также э л е к т р о о с м о с) открыто профессором Московского университета Ф.Рейссом (1808 г.). Схема опыта Рейса (рис. 3.4 а): во влажную глину погружены две стеклянные трубки, заполненные водой и содержащие электроды. При приложении к электродам разности потенциалов наблюдается помутнение жидкости в трубке с электродом, соединенным с положительным полюсом источника напряжения. Причина в том, что отрицательно заряженные частицы минерала переходят в жидкую фазу и перемещаются под действием электрического поля к положительному полюсу.

2. Э л е к т р о о с м о с – перенос жидкости через капилляр или капиллярно-пористое тело (диафрагму) под действием внешнего электрического поля (рис. 3.4 б). Кварцевая диафрагма в воде приобретает отрицательный заряд, жидкость – положительный и она перемещается к отрицательному по-

люсу под действием внешнего поля.

3. П о т е н ц и а л т е ч е н и я (эффект Квинке, 1859 г.)– разность потенциалов, возникающая на концах капилляра или по обе стороны капиллярно пористого тела при протекании жидкости под действием внешнего давления

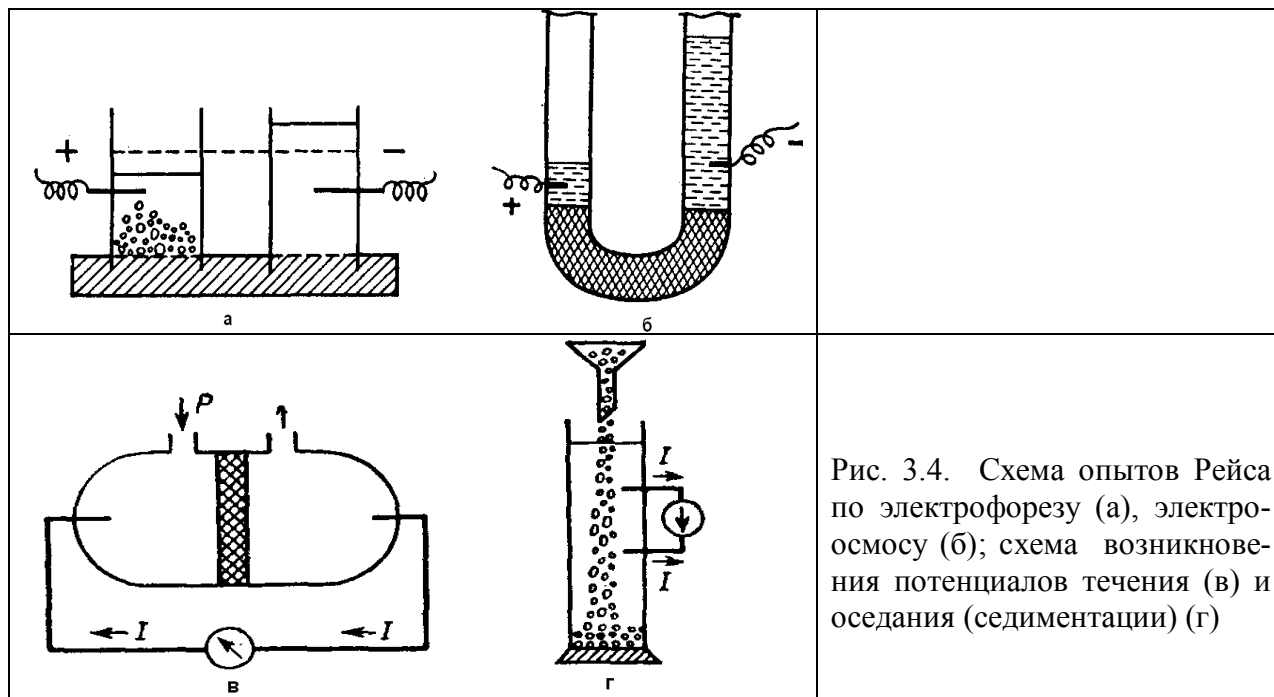


Рис. 3.4. Схема опытов Рейса по электрофорезу (а), электроосмосу (б); схема возникновения потенциалов течения (в) и оседания (седиментации) (г)

(рис. 3.4 в). В этом случае, так же как в предыдущем, при течении положительно заряженной жидкости относительно отрицательно заряженного кварца по ходу

4. П о т е н ц и а л о с е д а н и я (эффект Дорна, 1878 г.) или потенциал седиментации – разность потенциалов, которая возникает между электродами, расположенными в жидкости на различной высоте, при оседании в ней мелких частиц (рис. 3.4 г). По ходу движения отрицательно заряженных частиц кварца создается избыток отрицательных, а в противоположном направлении – избыток положительных зарядов, и возникает разность потенциалов по высоте сосуда.

Можно видеть, что эффекты Дорна и Квинке, соответственно, обратны электрофорезу и электроосмосу.

Электрокинетические явления будут более подробно рассмотрены ниже на основе представлений о строении двойного электрического слоя.

3.3. Строение ДЭС

Можно выделить три этапа в развитии представлений о строении ДЭС. В любом случае внутренняя обкладка ДЭС представляется как слой потенциалопределяющих ионов, равномерно распределенных по поверхности и создающих на ней поверхностный заряд с плотностью σ_e . Плотность поверхностного заряда определяется количеством элементарных электрических зарядов, приходящихся на единицу площади поверхности. Более сложно строение внешней части ДЭС.

3.3.1. Теория плоского ДЭС. Гельмгольц и Перрен (1879 г.) рассматривали ДЭС как плоский конденсатор, внешняя обкладка которого образована слоем противоионов, притянутых к заряженной поверхности силами кулоновского взаимодействия. Эта обкладка расположена в пристенном слое жидкости параллельно поверхности на расстоянии от нее порядка молекулярных размеров δ (рис. 3.5). Потенциал в таком ДЭС падает круто по прямой от φ_0 до нуля на расстоянии δ . Принимается, что связь между потенциалом φ_0 и поверхностным зарядом σ_e определяется известным уравнением электростатики для плоского конденсатора:

$$(3.2) \quad \varphi_0 = \frac{\delta \sigma_e}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

Если принять модель плоского ДЭС, то необходимо допустить, что при электрокинетических явлениях скольжение происходит непосредственно на границе раздела фаз и, следовательно, измеряемый по скорости электрофореза или электроосмоса ζ -потенциал должен быть равен полному потенциалу φ_0 . Между тем электрокинетический потенциал всегда меньше, чем полный потенциал поверхности, и кроме того под влиянием различных воздействий он изменяется совсем иначе, чем φ_0 -потенциал. Так, при введении электролитов, не способных достраивать кристаллическую решетку твердой фазы (такие электролиты называют индифферентными), полный потенциал не изменяется, а ζ -потенциал во всех случаях снижается (вплоть до нуля при значительной концентрации электролита). Кроме того, согласно гидродина-

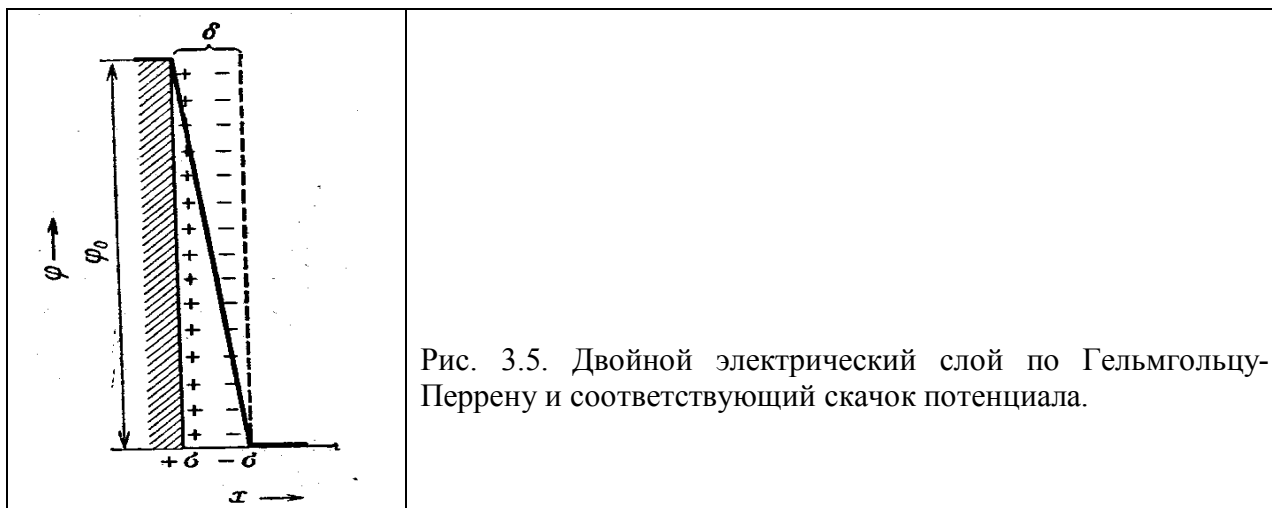


Рис. 3.5. Двойной электрический слой по Гельмгольцу-Перрену и соответствующий скачок потенциала.

мическим исследованиям, граница скольжения всегда находится в жидкой фазе на расстоянии, значительно превышающем молекулярные размеры, т.е. за пределами слоя Гельмгольца. Таким образом, в случае плоского строения ДЭС электрокинетические явления вообще оказываются невозможными.

3.3.2. Теория диффузного ДЭС (Гуи и Чепмен, 1910 г.). Указанные выше противоречия преодолены в теории Гуи-Чепмена, согласно которой структура внешней обкладки ДЭС определяется двумя факторами: 1) электростатическим притяжением, удерживающим противоионы у заряженной поверхности и 2) тепловым движением, которое создает тенденцию к рассеянию этих ионов в объеме жидкости, к снижению градиента концентрации. В результате совокупного действия этих факторов устанавливается равновесное распределение противоионов в поле электрических сил в виде "облака" электрических зарядов с *убывающей* плотностью при удалении от поверхности, аналогичное, например, равновесному распределению плотности газа в поле сил гравитации в атмосфере. Сказанное относится и к коионам, только в этом случае ионы испытывают действие сил электростатического отталкивания, так что при равновесии их концентрация минимальна у поверхности и *возрастает* с удалением от нее (рис. 3.6).

Таким образом, внешняя обкладка ДЭС приобретает размытое, диффузное строение. Толщина диффузного ДЭС в зависимости от условий (ионная сила среды, температура и др.) составляет от нескольких ангстремов

до сотен нанометров.

Количественная трактовка диффузного ДЭС базируется на законе распределения Больцмана, согласно которому равновесные концентрации катионов c_+ и анионов c_- в поле электростатических сил можно выразить уравнениями

$$(3.3) \quad c_+ = c_\infty \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \quad \text{и} \quad c_- = c_\infty \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right)$$

где c_∞ - концентрация электролита в объеме раствора (за пределами ДЭС); φ - потенциал ДЭС на расстоянии x от заряженной поверхности; z - заряд иона; F - число Фарадея. (Для простоты здесь и далее рассматривается случай симметричного бинарного электролита; поверхность несет отрицательный заряд; электролит является индифферентным).

В соответствии с уравнениями (3.3) концентрация противоионов падает, а коионов - возрастает при удалении от поверхности (рис. 3.6 а). На расстоянии $x = \infty$ эти концентрации становятся одинаковыми и равными концентрации электролита в объеме раствора: $c_+ = c_- = c_\infty$. Данное равенство определяет положение внешней границы диффузной части ДЭС. Из рис. 3.6 б ясно, что при $x = \infty$ потенциал $\varphi = 0$, а при $x = 0$ $\varphi = \varphi_0$, т.е. на внешней границе диффузного ионного облака потенциал равен нулю, а на межфазной поверхности равен полному скачку потенциала на границе раздела дисперсная фаза/дисперсионная среда.

При относительном движении фаз граница скольжения (разрыва ДЭС) лежит обычно в пределах диффузной части ДЭС (см. рис. 3.6 б), где потенциал еще не снизился до нуля. Эта часть потенциала и обнаруживается при электрофорезе и в других электрокинетических явлениях. Из приведенной схемы строения ДЭС следует также, что ζ -потенциал меньше полного потенциала φ_0 и не может быть равным ему (что снимает одно из противоречий теории Гельмгольца-Перрена).

Представления о диффузном строении ДЭС позволяют объяснить и тот факт, что при введении в золи индифферентных электролитов потенциал

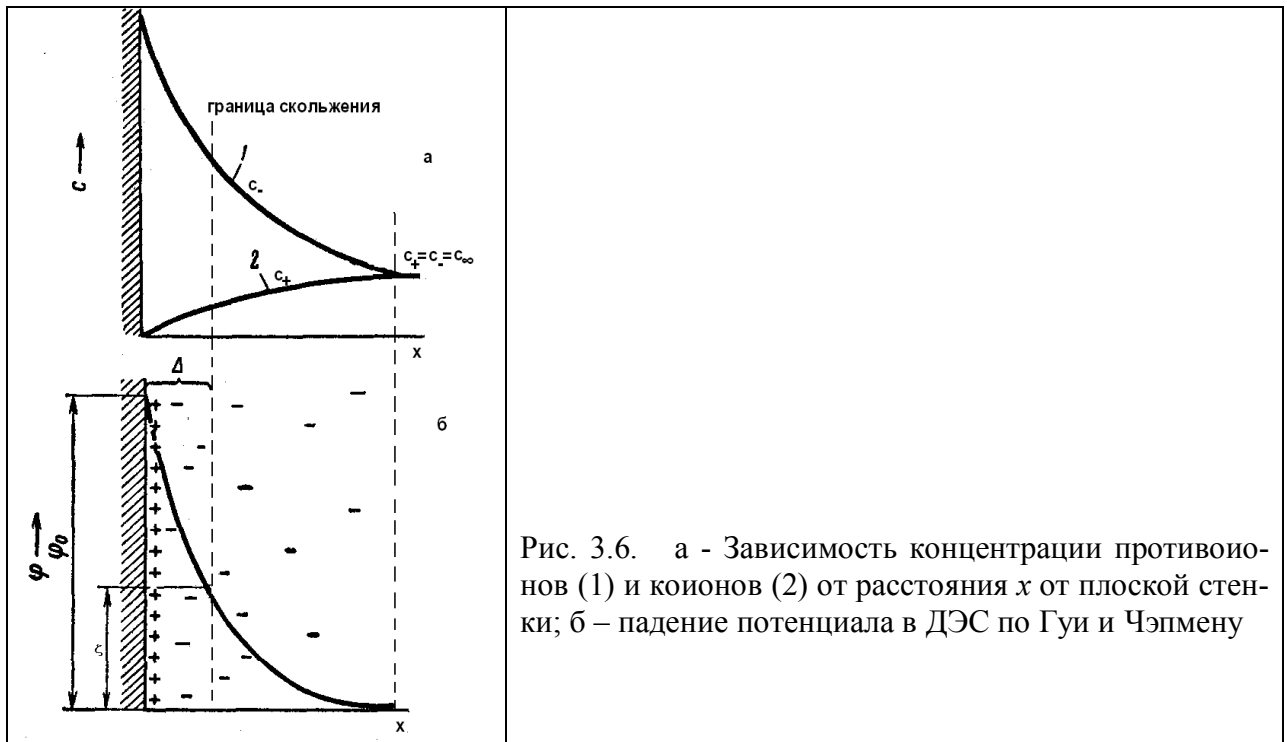


Рис. 3.6. а - Зависимость концентрации противоионов (1) и коионов (2) от расстояния x от плоской стенки; б - падение потенциала в ДЭС по Гуи и Чэпмену

φ_0 не изменяется, а ζ -потенциал уменьшается. Это обусловлено с ж а т и е м диффузной ионной атмосферы, уменьшением ее толщины. Это явление можно истолковать так, что с повышением концентрации электролита в растворе (в том числе и в области ДЭС) уменьшается толщина приповерхностного слоя раствора, в котором содержится то количество противоионов, которое необходимо для компенсации поверхностного заряда. Между тем положение границы скольжения не изменяется, так что величина ζ -потенциала вследствие сжатия ДЭС снижается (рис. 3.7) вплоть до нуля при достаточно высокой ионной силе раствора (кривая при $c = c_3$). Характерно, что по мере снижения величины ζ -потенциала золи становятся все менее устойчивы, что проявляется в их коагуляции, наступающей еще ранее, чем достигнуто изоэлектрическое состояние, причем обычно скорость коагуляции возрастает по мере снижения ζ -потенциала. Это указывает на связь устойчивости золь с состоянием диффузного ДЭС, окружающего частицы.

Рассмотрим коротко математический аппарат теории диффузного двойного слоя Гуи и Чепмена, позволяющий найти зависимость потенциала ДЭС от расстояния до поверхности $\varphi = f(x)$. Основные исходные уравнения этой теории - закон распределения Больцмана (3.3) и уравнение Пуассона,

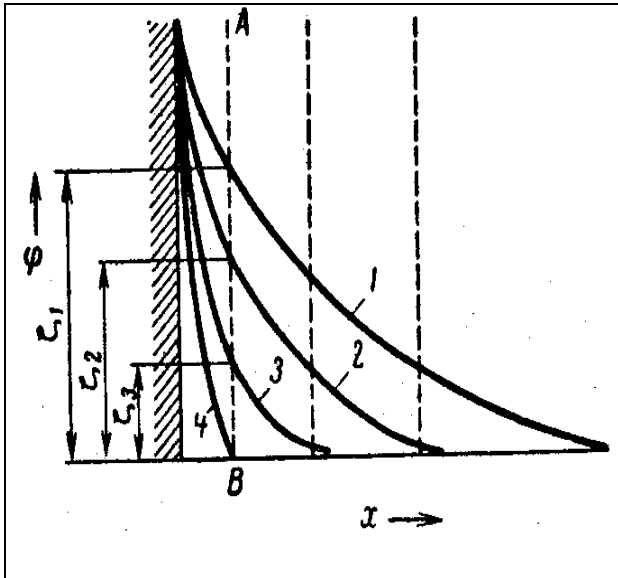


Рис. 3.7. Влияние индифферентного электролита на толщину двойного электрического слоя и ζ -потенциал (концентрация электролита увеличивается в направлении от кривой 1 к кривой 4). АВ – граница скольжения.

устанавливающее связь между объемной плотностью электрического заряда ρ и изменением потенциала φ по трем координатным осям в любой точке ДЭС:

$$\nabla\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0},$$

где ∇ - сокращенное обозначение оператора Лапласа:

$$\nabla\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}.$$

Потенциал φ изменяется только по нормали к поверхности, так что $(\partial^2\varphi/\partial y^2) = 0$ и $(\partial^2\varphi/\partial z^2) = 0$, поэтому

$$(3.4) \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

Объемную плотность заряда в любой точке ионного облака можно представить (для бинарного симметричного электролита, как оговорено выше):

$$\rho = zF(c_+ - c_-) \quad \text{Под-}$$

ставив значения c_+ и c_- из (3.3), получим:

$$\rho = zFc_\infty \left[\exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right]$$

Введя полученное выражение в (3.4), получаем объединенное урав-

нение Пуассона – Больцмана:

$$(3.5) \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{zFc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right].$$

Для нахождения искомой зависимости $\varphi = f(x)$ требуется дважды интегрировать это уравнение.

Первое интегрирование. Умножим обе части уравнения на $d\varphi$:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) d\varphi = \frac{d\varphi}{dx} d \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{zFc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right] d\varphi$$

В правую часть полученного выражения введем $\frac{zF\varphi}{RT}$:

$$\frac{d\varphi}{dx} d \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{RTc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right] d \left(\frac{zF\varphi}{RT} \right).$$

Интегрируем полученное выражение в пределах от 0 до ∞ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 &= \frac{RTc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^\varphi \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right] d \left(\frac{zF\varphi}{RT} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 &= \frac{RTc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^\varphi \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right] d \left(\frac{zF\varphi}{RT} \right) = \frac{zFc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \right]^2 \end{aligned}$$

Отсюда получаем уравнение диффузного ДЭС в дифференциальной форме:

$$(3.6) \quad \frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RTc_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0}} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \right]$$

Из него вытекают некоторые выводы, позволяющие объяснить влияние различных факторов на величину ζ -потенциала.

1) С увеличением концентрации индифферентного электролита в растворе c_∞ , согласно уравнению (3.6), возрастает значение отрицательной производной $\frac{d\varphi}{dx}$, т.е. увеличивается крутизна кривой $\varphi = f(x)$. Это соответствует *сжатию* ДЭС и уменьшению ζ -потенциала (что иллюстрирует приведенный ранее рис. 6.5).

2) Уравнение (3.6) также показывает, что увеличение заряда противоиона должно приводить к резкому сжатию ДЭС и, следовательно, к резкому уменьшению ζ -потенциала, что подтверждается многочисленными экспери-

ментальными данными.

3) Согласно уравнению (3.6), крутизна кривых $\varphi = f(x)$ должна возрастать и, соответственно, ζ -потенциал должен снижаться при уменьшении диэлектрической проницаемости среды (снижении величины ε). Таким образом, можно ожидать снижения ζ -потенциала, например, при ведении в водную дисперсионную среду органического растворителя (спирта или ацетона) и увеличении объемной доли последнего (при этом относительная диэлектрическая проницаемость ε и полярность смешанного водно-органического растворителя уменьшается). Физическая сущность рассматриваемой закономерности в том, что при снижении величины ε уменьшается экранирующее действие полярной среды на электростатическое взаимодействие (кулоновское притяжение) между противоионами и заряженной поверхностью. Поэтому противоионы сильнее притягиваются к поверхности, образуя более «компактное» ионное облако.

Второе интегрирование позволяет получить уравнение диффузного ДЭС в интегральной форме.

Умножим обе части уравнения (3.6) на $\frac{zF}{2RT}$:

$$2 \frac{d\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right)}{dx} = -\sqrt{\frac{2(zF)^2 c_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}} \left[\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \right].$$

Разделим переменные и проинтегрируем, учитывая, что при $x=0$ $\varphi = \varphi_0$:

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{2d\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right)}{\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\varphi}{2RT}\right)} = -\kappa \int_0^x dx = -\kappa x, \text{ где}$$

$$(3.7) \quad \kappa = \sqrt{\frac{2(zF)^2 c_\infty}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}$$

Произведем замену переменной: пусть $\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) = y$. Тогда

$$dy = y d\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \quad \text{и} \quad d\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) = \frac{dy}{y};$$

$$\int_{y_0}^y \frac{2dy}{y(y-y^{-1})} = \int_{y_0}^y \frac{2dy}{y^2-1} = \ln \frac{(y-1)(y_0+1)}{(y+1)(y_0-1)} = \kappa x, \text{ откуда}$$

$$(3.8) \quad \frac{\exp(zF\varphi / 2RT) - 1}{\exp(zF\varphi / 2RT) + 1} = \frac{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) - 1}{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) + 1} e^{-\kappa x}$$

Полученное уравнение (3.8) представляет собой *уравнение диффузного ДЭС в интегральной форме*. Оно в неявном виде дает зависимость $\varphi = f(x)$, т.е. описывает кривую падения потенциала в диффузном ДЭС. Это уравнение принимает более простой вид в двух частных случаях.

1) Пусть φ_0 меньше 50 мВ, т.е. золь слабо заряжен. Тогда $\frac{zF\varphi_0}{2RT} \ll 1$ и тем более $\frac{zF\varphi}{2RT} \ll 1$. Воспользовавшись разложением в ряд функций $\exp\left(\frac{zF\varphi_0}{2RT}\right)$ и $\exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right)$ (разложение в ряд Маклорена $e^x \approx 1 + x + \frac{1}{x^2} + \dots$ при $x \ll 1$), получим:

$$(3.9) \quad \varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}.$$

Полученное выражение (3.9) представляет собой *уравнение диффузного ДЭС для слабо заряженных поверхностей*.

Уравнение (3.9) позволяет выяснить *физический смысл параметра κ* . Из соображений размерности ($[\kappa] = \text{м}^{-1}$, а $[\frac{1}{\kappa}] = \text{м}$) величина $\frac{1}{\kappa}$ есть некоторое *расстояние* до заряженной поверхности. Пусть расстояние от данной точки поля до поверхности $x = \frac{1}{\kappa}$, тогда из уравнения (3.9) следует, что $\varphi = \frac{\varphi_0}{e}$. Таким образом, $\frac{1}{\kappa}$ - *такое расстояние от заряженной поверхности, на котором потенциал ДЭС уменьшается в e раз*. Величина $\lambda = 1/\kappa$ - это мера толщины диффузного ДЭС, называемая его *эффективной толщиной*.

Величина $\lambda = 1/\kappa$ уменьшается с увеличением концентрации и заряда противоионов согласно выражению, которое следует из уравнения (3.7)

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2(zF)^2 c_\infty}}$$

или в более общем случае в присутствии электролитов любого типа

$$(3.10) \quad \lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}},$$

где I – ионная сила среды.

По уравнению (3.10) легко подсчитать, что в растворе 1-1-валентного электролита при $c_\infty = 10^{-5}$ моль/л величина $\lambda \approx 100$ нм, т.е. эффективная толщина диффузного ДЭС на три порядка превышает молекулярные размеры. Но уже при $c_\infty = 0,1$ моль/л толщинам диффузного слоя падает до значения ≈ 1 нм, т.е. диффузный слой сжимается практически полностью (до монослоя).

2) Пусть $\varphi_0 > 100$ мВ – случай сильно заряженных зольей, тогда условие $\frac{zF\varphi_0}{2RT} \ll 1$ не выполняется. Рассмотрим ту часть кривой падения потенциала (на периферии двойного электрического слоя), где он уже невелик ($\varphi < 50$ мВ). Тогда, введя обозначение $y = \exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right)$, уравнение (3.8) приведем к виду:

$$\frac{y}{y+2} = \gamma e^{-\kappa x},$$

откуда (учитывая, что $y \ll 2$) получаем, что

$$(3.11) \quad \varphi = \frac{4RT\gamma}{zF} e^{-\kappa x}, \quad \text{где } \gamma - \text{ параметр, завися-}$$

щий от полного потенциала частицы φ_0 :

$$(3.12) \quad \gamma = \frac{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) - 1}{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) + 1}.$$

Уравнение (3.11) описывает зависимость $\varphi = f(x)$ для периферической части диффузного ДЭС в случае сильно заряженных поверхностей.

Теория диффузного слоя Гуи и Чепмена в ряде случаев случаев входит в противоречие с опытом и не может объяснить некоторые явления, о которых будет сказано ниже. Дальнейшее развитие теория диффузного ДЭС получила в работах Штерна, в которых он предложил схему строения ДЭС,

объединяющую представления теорий Гельмгольца-Перрена и Гуи-Чепмена.

3.3.3. Теория Штерна основана на следующих предпосылках.

1) Равновесная структура ДЭС формируется под совокупным влиянием трех факторов, которые включают не только силы кулоновского электростатического взаимодействия противоионов и коионов с заряженной поверхностью и силы теплового движения, но также специфическое (адсорбционное) взаимодействие ионов с поверхностью. По Штерну, часть противоионов под действием как электростатических, так и адсорбционных (вандерваальсовых) сил притягиваются вплотную к поверхности, образуя на ней **плотный** слой в духе представлений Гельмгольца (его также называют гельмгольцевским, штерновским или адсорбционным слоем). По существу он представляет собой адсорбционный моноионный слой. Остальные противоионы, более удаленные от поверхности, под влиянием теплового движения образуют **диффузную** часть (слой Гуи). В результате ДЭС приобретает структуру, схематически представленную на рис. 3.8. Соответственно, полный скачок

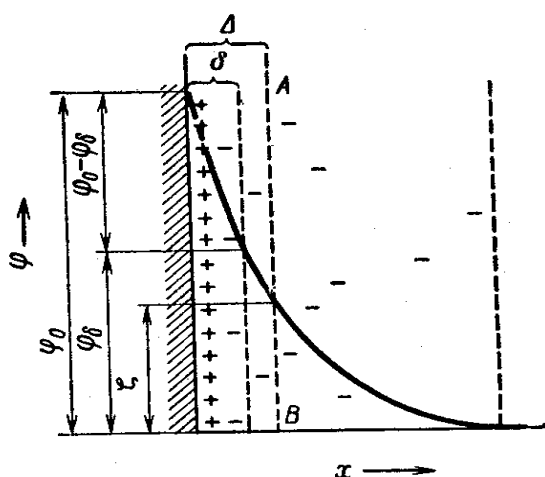


Рис. 3.8. Двойной электрический слой по Штерну и падение в нем потенциала. АВ – граница скольжения.

потенциала складывается из падения потенциала в плотном слое ($\varphi_0 - \varphi_\delta$) и в диффузной части ДЭС (φ_δ). Величина φ_δ называется штерновским потенциалом или *потенциалом диффузного слоя*.

Распределение противоионов между плотной и диффузной частями ДЭС зависит от их специфической адсорбционной способности и от ионной силы среды. При увеличении концентрации электролита в дисперсионной

среде диффузная часть ДЭС сжимается и все большая часть противоионов накапливается в плотной части ДЭС. При этом ДЭС по структуре приближается к слою, предусмотренному в теории Гельмгольца-Перрена, а φ_δ - потенциал падает, достигая нуля, когда слой Гуи полностью исчезает.

2) Ионы имеют конечные размеры и поэтому электрические заряды противоионов не могут подходить к поверхности ближе, чем на расстояние, равное радиусу гидратированного иона. В теории Гуи-Чепмена заряды рассматривались как точечные, способные бесконечно близко подходить к поверхности. Это приводило к сильно завышенным результатам при расчете электрической емкости ДЭС. Учет собственного размера ионов позволил получить значения емкости ДЭС, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными (результатами электрокапиллярных измерений).

Представления Штерна позволяют объяснить те явления, которые не укладывались в рамки теории Гуи-Чепмена.

1. Согласно экспериментальным данным, в ряду противоионов одинаковой валентности по мере возрастания ионного радиуса увеличивается способность сжимать ДЭС и снижать величину ζ -потенциала. Так, эффективность действия противоионов возрастает в рядах катионов щелочных металлов $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ и щелочноземельных металлов $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ (рис. 3.10). В случае положительно заряженных поверхностей способность сжимать ДЭС и понижать ζ -потенциал возрастает в ряду галогенид-анионов от F^- к I^- . Между тем согласно уравнению (3.6) противоионы с одинаковым зарядом должны в одинаковой мере влиять на крутизну кривых $\varphi = f(x)$ и на величину ζ -потенциала. По Штерну это противоречие устраняется, если учесть, что с увеличением ионного радиуса (размера электронной оболочки атомов) возрастает специфическая адсорбционная способность ионов, связанная с их поляризуемостью и степенью гидратации. С увеличением размера электронной оболочки возрастает поляризуемость ионов, а это приводит к появлению дополнительных адсорбционных сил притяжения между твердой фазой и индуцированными диполями. Кроме того при этом

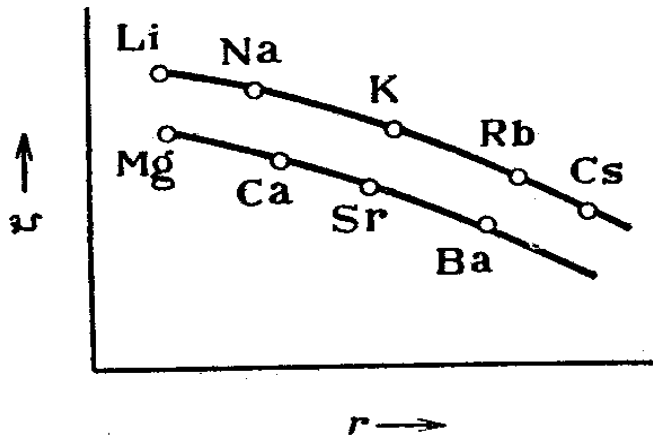


Рис. 3.10. Зависимость ζ -потенциала отрицательно заряженных частиц глины от радиуса противоионов r .

уменьшается толщина гидратной оболочки ионов, которая препятствует электростатическому взаимодействию их с твердой фазой. Оба фактора способствуют вхождению большего количества ионов в плотный (адсорбционный слой), что уменьшает толщину диффузной части ДЭС.

Для количественного учета адсорбционной способности ионов Штерн ввел в математический аппарат теории ДЭС величины специфических адсорбционных потенциалов для положительных (θ_+) и отрицательных (θ_-) ионов. Тогда общий адсорбционный потенциал i -го иона (Φ_i), т.е. *работа переноса одного моля ионов из объема раствора в точку поля с потенциалом ϕ* , определяется выражением $\Phi_i = \theta_i \pm z_i F \phi$, где знак плюс относится к положительным ионам, а минус – к отрицательным. Произведение $z_i F \phi$ выражает неспецифическую работу кулоновских сил по переносу электрических зарядов, а θ_i дает *специфическую* работу адсорбции, связанную с природой ионов (их размером, поляризуемостью, гидратацией).

2) Теория Гуи-Чепмена не могла объяснить изменение знака заряда частиц при введении в золь некоторых электролитов – явление *перезарядки* зольей. Перезарядка обычно происходит при введении в дисперсную систему солей с крупными многозарядными противоионами (для отрицательно заряженных зольей это могут быть соли железа (III), алюминия, тория и т.д.). По Штерну это явление связано с высокой адсорбционной способностью таких

ионов и сверхэквивалентным вхождением их в плотную часть ДЭС. Этому способствует как сильное электростатическое притяжение к поверхности благодаря большому заряду ионов, так и значительные специфические адсорбционные силы, обусловленные легкой деформируемостью электронных оболочек (поляризуемостью) ионов и их малой гидратацией. На рис. 3.10 дана схема явления перезарядки (для отрицательно заряженной поверхности). До перезарядки потенциал в ДЭС падает по кривой 1. Введем в

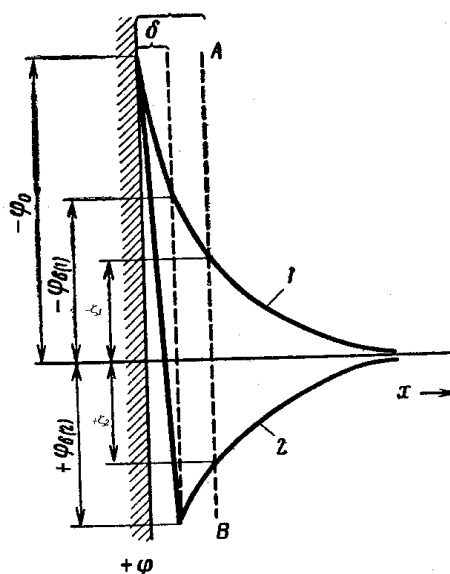


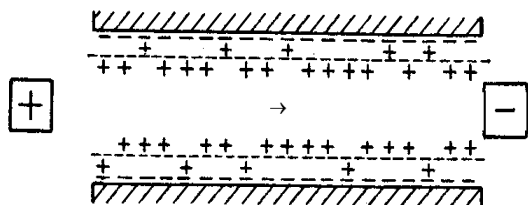
Рис. 3.10. Схема перезарядки отрицательно заряженной частицы при введении сильно адсорбирующихся противоионов. АВ – граница скольжения.

золь раствор соли трехвалентного металла, катион которого не входит в кристаллическую решетку частицы (электролит является индифферентным). Пусть это будет FeCl_3 . Ионы Fe^{3+} адсорбируются на поверхности в количестве, сверхэквивалентном по отношению к заряду поверхности, т.е. вносят в слой Штерна положительный заряд, превышающий отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов. В результате характер кривой падения потенциала в ДЭС меняется (кривая 2): в слое Штерна потенциал падает от отрицательного значения до положительного, после чего, как обычно, уменьшается по абсолютной величине с удалением от поверхности. При этом оказывается, что φ_0 и ζ -потенциал имеют разные знаки.

3.4. Электрокинетические явления

3.4.1. Электроосмос – это направленное перемещение (течение) жидкости в

пористом теле под действием приложенной разности потенциалов (см. рис. 3.4 б). Поясним возникновение такого течения на примере отдельного капилляра (рис. 3.11). Пусть это будет кварцевый капилляр, заполненный водой.



3.11. Схема движения жидкости и противоионов при электроосмосе

Твердая фаза заряжена отрицательно (см. стр. 88.), противоионы сообщают жидкости положительный заряд. Капилляр помещен во внешнее электрическое поле, силовые линии которого параллельны поверхности. Противоионы, находящиеся в периферийной части слоя Гуи и слабо связанные с поверхностью электростатические линии которого параллельны поверхности. Противоионы, находящиеся в периферийной части слоя Гуи и слабо связанные с поверхностью электростатическими силами, при наложении внешнего электрического поля начинают перемещаться в направлении действия поля и при этом за счет сил внутреннего трения вовлекают за собой в движение окружающую жидкость. Если диаметр капилляра не слишком велик, то приходит в движение весь цилиндрический столбик жидкости, заполняющей капилляр, за исключением тонкого пристенного слоя за границей скольжения, закрепленного на поверхности адгезионными силами. Этот слой включает в себе противоионы адсорбционного слоя (слоя Штерна) и некоторую часть противоионов слоя Гуи, наиболее близких к заряженной «стенке» и испытывающих сильное электростатическое притяжение к ней. Для получения уравнения, связывающего скорость относительного движения фаз с параметрами дисперсионной среды, воспользуемся схемой (рис. 3.12). Она показывает изменение потенциала φ и скорости течения жидкости u под действием внешнего электрического поля напряженностью H в капилляре в зависимости от расстояния x до межфазной поверхности. (Пусть диаметр ка-

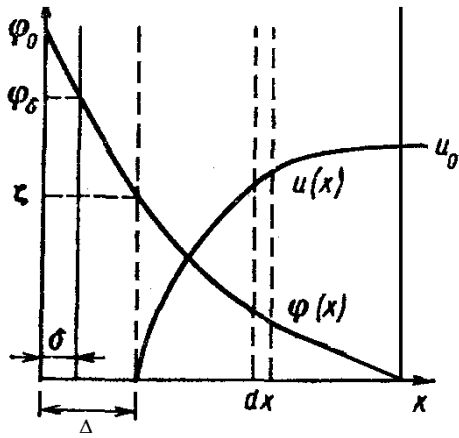


Рис. 3.12. Изменение потенциала φ и скорости движения жидкости u с расстоянием x от поверхности капилляра

пилляра значительно превышает толщину ДЭС, так что межфазную поверхность можно считать плоской). На границе скольжения ($x = \Delta$) скорость движения жидкости равна нулю, потенциал равен ζ , на расстоянии $x = \infty$ скорость достигает наибольшего постоянного значения u_0 , потенциал снижается до нуля.

Перемещение жидкости под действием электрического поля уравновешивается действием возникающей силы трения. В стационарном состоянии общая сила, действующая на любой сколь угодно тонкий слой жидкости толщиной dx , равна нулю и он движется с постоянной скоростью u . Пусть слой жидкости dx имеет площадь, равную единице. Тогда действующая на него тангенциально электрическая движущая сила F_e равна:

$$(3.13) \quad dF_e = Hdq = H\rho dx = -H \varepsilon \varepsilon_0 (d^2 \varphi / dx^2) dx,$$

где dq – заряд слоя с площадью, равной единице и толщиной dx ; ρ – объемная плотность заряда, выраженная в соответствии с уравнением Пуассона ((3.4), с. 95) как $\rho = -\varepsilon \varepsilon_0 (d^2 \varphi / dx^2)$. Тормозящая сила трения F_η приходящаяся на единицу площади слоя, согласно закону вязкого течения Ньютона равна $F_\eta = \eta(du/dx)$, а ее дифференциал:

$$(3.14) \quad dF_\eta = \eta(d^2 u / dx^2) dx.$$

Для стационарного состояния $dF_e = dF_\eta$, поэтому, приравнявая правые части уравнений (3.13) и (3.14), получим:

$$(3.15) \quad \frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{H \varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{d^2 \varphi}{dx^2}.$$

Решение полученного уравнения сводится фактически к определению граничных условий. Согласно рис. 3.12 они таковы: при $x = \Delta$: $\varphi = \zeta$; $u = 0$; при $x = \infty$: $\varphi = 0$ и $(d\varphi/dx) = 0$; $u = u_0$. После первого интегрирования в пределах от x до ∞ получаем:

$$(3.16) \quad H\epsilon\epsilon_0 d\varphi = -\eta du ,$$

откуда после второго интегрирования в пределах от ζ до 0 (левая часть уравнения (3.16) и от 0 до u_0 (правая часть того же уравнения) получаем выражение, известное как *уравнение Гельмгольца-Смолуховского*:

$$(3.17) \quad u_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 H \zeta}{\eta}$$

Отношение u_0/H называют *электроосмотической подвижностью* ($u_{\text{эо}}$):

$$u_{\text{эо}} = \frac{u_0}{H} = \frac{\epsilon\epsilon_0 \zeta}{\eta}$$

Электроосмотический перенос жидкости через капиллярно-пористое тело (мембрану) удобно изучать с помощью прибора, схематически изображенного на рис. 3.13. Мембрана 2 помещена между электродами, на которые подается разность потенциалов. Градуированный капилляр 1 служит для точного определения объема протекающей через мембрану жидкости. Для использования уравнения Гельмгольца-Смолуховского необходимо выразить линейную скорость течения u через объемную скорость течения V .

Пусть s – общая площадь сечения капилляров. Тогда объемная скорость течения численно равна su :

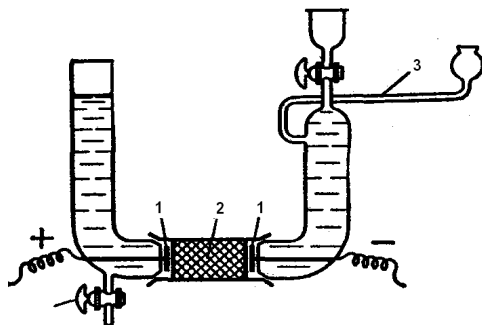


Рис. 3.13. Схема прибора Перрена для измерения объемной скорости электроосмоса

$$(3.18) \quad V = su = s \frac{\epsilon\epsilon_0 H \zeta}{\eta} .$$

Напряженность поля H можно представить как отношение приложенной разности потенциалов E к толщине слоя раствора L . В свою очередь по закону Ома $E = IR = I(L/s\gamma)$ где I – сила тока; R – электрическое сопротивление слоя; γ – удельная электрическая проводимость раствора. Итак, $H = (I/\gamma s)$ и после подстановки этого выражения в уравнение (3.18) получим

$$V = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 I \zeta}{\eta\gamma},$$

откуда

$$(3.19) \quad \zeta = \frac{V\eta\gamma}{\varepsilon\varepsilon_0 I}.$$

Уравнение (3.19) позволяет рассчитывать электрокинетический потенциал капиллярно-пористых дисперсных систем по скорости электроосмотического переноса жидкости.

Учет поверхностной проводимости. В случае микропористых капиллярных систем такие расчеты требуют внесения поправки на эффект, называемый *поверхностной проводимостью*. Дело в том, что пристенный слой раствора, заключающий в себе диффузную часть ДЭС, всегда отличается по составу от объема благодаря наличию избытка положительных или отрицательных ионов. В результате электропроводность в двойном слое оказывается выше, чем в объеме раствора вдали от стенки. И соответственно общая (средняя) проводимость раствора в капилляре $\bar{\gamma}$ выше, чем проводимость равновесного с ним раствора вне капилляра (γ): $\bar{\gamma} > \gamma$. Общая проводимость может быть в несколько раз выше объемной. *Поверхностная проводимость (γ_s) представляет собой приращение проводимости раствора в капилляре вследствие наличия двойного электрического слоя: $\gamma_s = \bar{\gamma} - \gamma$.* (Следует обратить внимание на то, что γ_s не есть проводимость пристенного слоя раствора, это добавочная проводимость, усредненная («размазанная») по всему объему капилляра). Очевидно, что вклад поверхностной проводимости должен зависеть от относительной доли объема пристенного слоя раствора, обладающего повышенной проводимостью. Чем уже капилляр, тем больше до-

ля раствора с аномальной проводимостью и выше ее вклад в общую проводимость. Это ясно из рассмотрения схемы (рис. 3.14), где приведены поперечные сечения двух капилляров различного диаметра. Вместе с тем доля

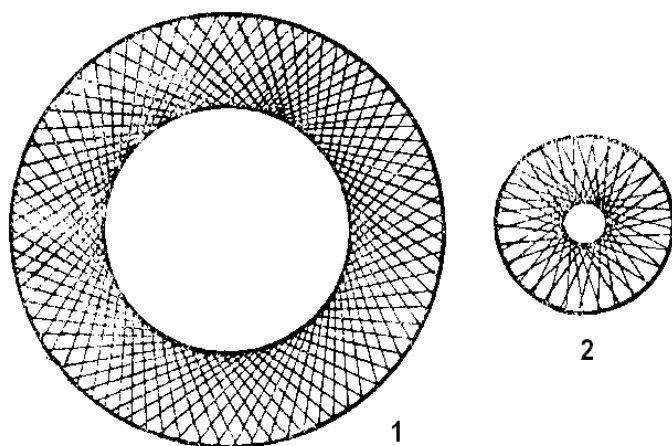


Рис. 3.14. Соотношение между площадью сечения ДЭС и площадью сечения капилляра: в случае 2 вклад поверхностной проводимости в общую проводимость раствора в капилляре выше, чем в случае 1.

аномального раствора снижается при равном размере капилляров с увеличением концентрации электролита в растворе вследствие сжатия двойного электрического слоя (другими словами – вследствие сближения составов пристенного слоя и объема раствора).

Таким образом, вклад поверхностной проводимости в общую (суммарную) проводимость электролита, заполняющего капилляры, возрастает 1) при уменьшении диаметра капилляров (увеличении дисперсности капиллярно-пористой системы) и 2) при разбавлении электролита.

В случае достаточно тонких капилляров неучет поверхностной проводимости приводит к заниженным значениям при расчете ζ -потенциала по формуле (3.19), т.к. используется объемное значение удельной электропроводности дисперсионной среды γ , меньшее, чем средняя проводимость в капиллярах $\bar{\gamma}$.

Для определения $\bar{\gamma}$ обычно используется простой прием, основанный на том, что вклад поверхностной проводимости становится пренебрежимо мал при полном сжатии ДЭС, т.е. при условии $c_{\text{эл}} \rightarrow \infty$, тогда можно принять, что $\bar{\gamma} \approx \gamma$. Измеряют электрическое сопротивление мембраны, заполненной испытуемым раствором (R_m) и той же мембраны, заполненной стандартным раствором, отвечающим вышеприведенному условию (R_m^0).

Тогда можно записать:

$$\frac{1/R_m}{1/R_m^0} = \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\gamma}_0} \cong \frac{\bar{\gamma}}{\gamma_0}, \text{ откуда } \bar{\gamma} = \gamma_0 \frac{R_m^0}{R_m},$$

где $\bar{\gamma}_0$ - средняя удельная электропроводность стандартного раствора в капиллярах, γ_0 - объемное значение удельной электропроводности стандартного раствора ($\bar{\gamma}_0 \approx \gamma_0$).

Введение поправки на поверхностную проводимость позволяет устранить кажущуюся зависимость ζ -потенциала капиллярной системы от радиуса капилляров (рис. 3.15).

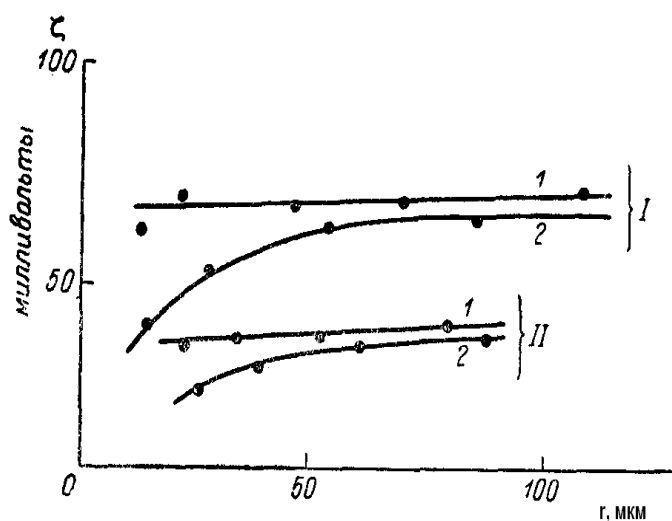


Рис. 3.15. Величины ζ - потенциала диафрагм из кварца (I) и корунда (II) без учета (кривые 2) и с учетом (кривые 1) поверхностной проводимости (по данным И.И.Жукова и соавт.)

3.4.2. Электрофорез – это *направленное перемещение частиц дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов*. Это явление можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах. При наложении на такую систему внешней разности потенциалов происходит разрыв диффузной части ДЭС по плоскости скольжения, в результате чего образуется комплекс дисперсная частица+часть противоионов внешней обкладки ДЭС (куда входят противоионы слоя Штерна и наиболее прочно связанные с поверхностью ионы диффузного слоя). Так как поверхностный заряд частицы в таком случае не полностью скомпенсирован противоионами, такой комплекс несет электрический заряд и во внешнем электрическом поле перемещается к соответствующему электроду.

Выражение для скорости электрофореза в зависимости от параметров системы, как и в случае электроосмоса, базируется на рассмотрении баланса

движущих сил процесса – электрической силы и силы трения. Различие состоит лишь в выбранной системе координат. Если в случае электроосмоса рассматривается движение жидкости относительно твердого тела, то при электрофорезе, наоборот, частицы движутся относительно среды. Поэтому для электрофореза справедливо полученные выше дифференциальное уравнение (3.15) и следующее из него уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$(3.20) \quad u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 H \zeta}{\eta},$$

где в данном случае u означает линейную скорость движения частицы относительно дисперсионной среды. Отношение скорости движения частиц к напряженности приложенного электрического поля u/H называют электрофоретической подвижностью ($u_{эф}$):

$$(3.21) \quad u_{эф} = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta}{\eta}.$$

Обычно экспериментально найденные значения электрофоретической подвижности оказываются меньше, чем рассчитанные с помощью уравнения (3.20). Причина этого в том, что уравнение Гельмгольца-Смолуховского (3.20) не учитывает двух явлений, сопровождающих электрофорез. 1) Э л е к т р о ф о р е т и ч е с к о е т о р м о ж е н и е - эффект, вызываемый действием внешнего поля на ДЭС: под действием поля противоионы диффузного слоя перемещаются в направлении, противоположном движению частиц, вовлекая за собой вследствие внутреннего трения окружающую дисперсионную среду. В результате частица перемещается в потоке жидкости, движущейся в противоположном направлении, что снижает электрофоретическую скорость. Поэтому уравнение Гельмгольца-Смолуховского может применяться лишь когда толщина ДЭС намного меньше размера частицы, т.е. при условии: $(r/\lambda) \gg 1$ или $kr \gg 1$ (параметр kr называют безразмерным радиусом частицы).

Хюккель (1924 г.) вывел уравнение электрофореза для случая, когда толщина ДЭС, напротив, значительно больше размера частиц: $kr \gg 1$:

$$(3.22) \quad u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{\eta}$$

В общем случае для любых значений κr Генри (1931 г.) предложил уравнение

$$(3.23) \quad u = f(\kappa r) \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{\eta},$$

где f - коэффициент, учитывающий эффект электрофоретического торможения. Его численное значение зависит от соотношения размера частицы и толщины ДЭС (κr). Если толщина ДЭС мала по сравнению с радиусом частицы, то $f \rightarrow 1,5$ и уравнение (3.23) превращается в уравнение Гельмгольца-Смолуховского; в обратном случае ($\kappa r \ll 1$) $f \rightarrow 1$ и тогда справедливо уравнение Гюккеля (3.22). Для непроводящих частиц различной формы зависимость поправочного коэффициента f от параметра κr имеет вид, представленный на рис. 3.16.

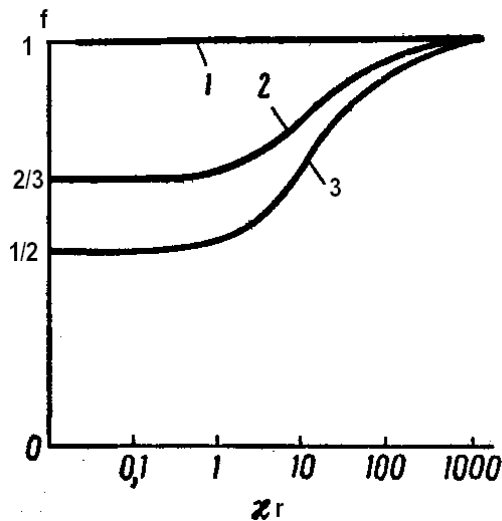


Рис. 3.16. Зависимость f от параметра κr для непроводящих частиц: 1 – цилиндрическая (ось параллельна полю); 2 – сферическая; 3 – цилиндрическая (ось перпендикулярна полю)

2) эффект электрической релаксации появляется вследствие того, что при относительном движении фаз нарушается первоначальная симметрия диффузного ДЭС вокруг частицы: противоионы диффузной части ДЭС отстают от движущейся частицы (рис. 3.17). Вследствие электропроводности и диффузии двойной слой стремится восстановить симметрию, но это требует времени (времени релаксации), так что в каждый момент времени внешняя часть двойного слоя остается позади движущейся частицы. Возникает диполь, электрическое поле которого направлено против внешнего поля.

В результате эффективное значение движущей электрической силы, действующей на частицу, понижается, что снижает скорость электрофореза.

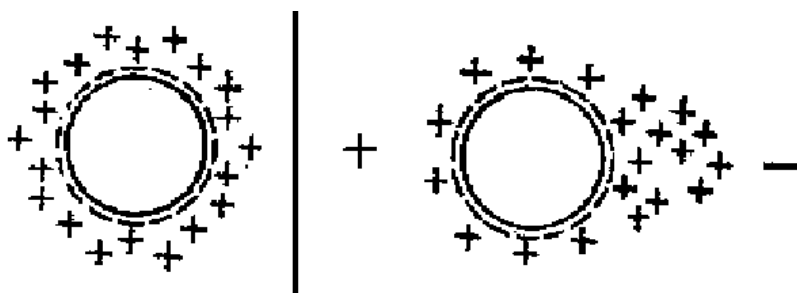


Рис. 3.17. Релаксационное торможение при электрофорезе

Согласно Овербеку вклад эффекта релаксации зависит от величины ζ -потенциала, параметра kr и заряда ионов, присутствующих в системе. При малых значениях ζ -потенциала (не более 25 мВ) и в присутствии лишь однозарядных ионов поправка на релаксацию мала (порядка 3 %), так что ею обычно пренебрегают.

3.4.3. Потенциал течения. При течении дисперсионной среды через пористую мембрану под действием перепада давления по обе стороны ее появляется разность потенциалов (см. рис. 3.4 в, с. 87), называемая **п о т е н ц и а л о м т е ч е н и я** (или потенциалом протекания). Это явление, обратное электроосмосу. Движущаяся в капилляре жидкость увлекает за собой противоионы диффузной части ДЭС и становится носителем поверхностного электрического тока (**т о к а т е ч е н и я** I_s). На концах капилляра вследствие переноса зарядов возникает разность потенциалов, которая вызывает встречный объемный поток ионов противоположного знака по всему объему капилляра (**т о к у т е ч к и** I_v). При установлении стационарного состояния потоки ионов становятся равными ($I_s = I_v$) и разность потенциалов на концах капилляра принимает постоянное значение, равное потенциалу течения $E_{меч}$. В этом случае уравнение Гельмгольца-Смолуховского принимает вид:

$$(3.24) \quad E_{меч} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta p\zeta}{\eta\gamma},$$

где Δp - разность давлений на концах капилляра; γ - удельная электропро-

водность жидкости. Это уравнение используется для расчета электрокинетического потенциала капиллярно-пористых тел.

3.4.4. Потенциал оседания (седиментации) – явление, обратное электрофорезу. Этот потенциал возникает (см. рис. 3.4 г, стр. 90), когда частицы твердой фазы, несущие диффузный двойной электрический слой, оседают под действием силы тяжести, либо силы центробежного поля. При оседании ионы диффузной части ДЭС отстают вследствие молекулярного трения от движущейся частицы и таким образом возникает поток заряженных частиц, т.е. возникает электрический ток. А ему соответствует некоторая разность потенциалов между точками на разной высоте столба жидкости – потенциал оседания $E_{сед}$.

Выражение Гельмгольца-Смолуховского для потенциала седиментации можно получить из уравнения (3.24). В этом случае роль движущей силы вместо перепада давлений будет играть сила тяжести частиц F_g :

$$E_{сед} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 F_g \zeta}{\eta\gamma}$$

Для монодисперсной суспензии сферических частиц радиусом r сила F_g равна

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g v l .$$

Потенциал седиментации возникает в технологических процессах разделения фаз при оседании (всплывании) капель эмульсий, частиц суспензий и может достигать значительных величин.

3.4.5. Практическое значение электрокинетических явлений. Явление электрофореза нашло применение как метод нанесения тонких пленок (покрытий защитных, антикоррозионных, декоративных и т.д.) путем электроосаждения частиц дисперсной фазы зольей, суспензий эмульсий. Это может быть гуммирование деталей химической аппаратуры, поверхностей химических реакторов, получение электроизоляционных пленок, нанесение слоев лакокрасочных покрытий. Так, в 80-х годах разработан и внедрен (на Волжском автозаводе) эффективный и экономичный метод электроосаждения для

нанесения грунтовочных покрытий на кузовные автомобильные детали. Метод основан на электрофоретическом переносе и осаждении частиц полимерного связующего на поверхность металла (И.А.Крылова). В настоящее время этот метод распространен на многие другие производства. В медицине метод электрофореза используется для целевой доставки лекарственных веществ к определенным органам и тканям в организме больного. Различие в электрофоретической подвижности макромолекул белков, антибиотиков, ферментов, антител, зависящее от химического строения, позволяет применять электрофорез для качественного и количественного анализа, а также разделения сложных смесей подобных объектов. Так, компоненты плазмы крови при длительном электрофорезе разделяются на отдельные зоны, которые можно с помощью сложных оптических схем с разверткой выявить и идентифицировать. Полученная электрофореграмма (рис. 3.18) имеет различный вид в норме (а) и при патологии (б). Подобные данные могут быть использованы как для диагноза,

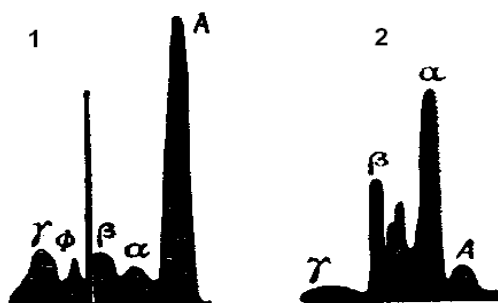


Рис. 3.18. Электрофореграмма плазмы крови: а - в норме; б - при нефрите

так и для контроля за ходом болезни и процессом нормализации белкового состава крови.

Явление электроосмотического переноса применяется для быстрого обезвоживания капиллярно-пористых тел, например, удаления избытка воды из плотин, дамб и других гидротехнических сооружений при возведении их намывом грунта из водоемов, для осушения заболоченных участков местности при прокладке транспортных магистралей, для осушки стен сырых зданий. В химической технологии находит применение метод электроосмотического обезвоживания различных осадков путем наложения электрического поля на фильтрпрессы. Интересно использование явления электроосмо-

са для устранения прилипания сырого грунта, глины к рабочим частям металлических инструментов (например, ковшам экскаваторов). В этом случае металл присоединяют к катоду, и при прохождении тока через ком грунта на его границе с ковшом возникает «водяная смазка», препятствующая налипанию.

Большие возможности практического применения имеют потенциалы течения. При протекании природных вод через грунты и горные породы возникают потенциалы течения, которые образуют «естественное поле» земной коры. Исследование этого поля и его аномалий, которые могут быть связаны с залеганием проводящих рудных тел, широко используется в геофизике для разведки полезных ископаемых, для картографии подземных вод и т.д.

Потенциалы течения, возникающие при течении крови через капилляры кровеносной системы, являются одним из источников биопотенциалов в организме. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы обусловлен потенциалами течения крови в коронарной системе кровеносных сосудов.

Потенциалы течения могут представлять собой грозную опасность в условиях транспортировки жидкого углеводородного топлива, в частности, при течении по трубопроводам. Вследствие очень малых значений электропроводности γ углеводородных жидкостей в соответствии с формулой (3.24) величина потенциала течения $E_{\text{теч}}$ может достигать значений в сотни и тысячи киловольт. Это влечет за собой угрозу искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары, что порой случается на нефтеналивных судах. Эффективное снижение величины $E_{\text{теч}}$ может быть достигнуто применением олеофильных ПАВ, растворимых в углеводородах и частично диссоциирующих в неполярных средах.

Большую опасность представляют и потенциалы седиментации при работе с жидким топливом. Отмывка резервуаров и танкеров приводит к образованию эмульсий, а при их отстаивании, необходимом для разделения фаз, возникают высокие значения $E_{\text{сед}}$, что тоже может служить причиной искро-

вого разряда. Грозовые разряды в атмосфере также связаны с возникновением $E_{\text{сед}}$ (благодаря оседанию заряженных капель воды в газовой дисперсионной среде аэрозоля, каковым являются облака).

Глава 4. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

4.1. Общие положения

Под устойчивостью коллоидных систем подразумевают *их способность сохранять постоянными во времени основные параметры: 1) дисперсность; 2) распределение частиц по объему среды.*

Проблема устойчивости – центральная проблема коллоидной химии. Обеспечение устойчивости свободно-дисперсных систем необходимо при их хранении, транспортировке, получении различных изделий, покрытий, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т.д. Напротив, переработка коллоидных систем в изделия и материалы требует регулируемого нарушения устойчивости, выделения диспергированного вещества в виде макрофазы – пленки, покрытия, пространственно структурированного материала, коагулята при выделении каучука из латекса и т.д. Скорость разрушения коллоидных систем может быть весьма различной – от практически мгновенной до протекания процесса в течение геологических эпох – в случае образования почв, формирования горных пород.

Устойчивость свободно-дисперсных систем подразделяют на два вида (Н.П.Песков, 1920).

1) *Кинетическая* (седиментационная) – устойчивость к осаждению дисперсной фазы в поле сил гравитации (или центробежных сил при центрифугировании). Кинетическая устойчивость – это устойчивость к разделению фаз. Она характеризует способность системы сохранять равномерное распределение частиц по объему дисперсионной среды (жидкой или газовой). Коллоидно-дисперсные системы (золи) в отличие от грубо дисперсных систем (суспензий, эмульсий), обладают очень высокой седиментационной устойчивостью.

2) *Агрегативная* – устойчивость к агрегации – слипанию частиц под действием сил притяжения при их столкновениях, т.е. способность системы сохранять во времени свою дисперсность.

Потеря АУ проявляется в следующих процессах.

Коагуляция – процесс слипания частиц с образованием плотных компактных агрегатов. Сопровождается потерей седиментационной устойчивости. Обратный процесс распада агрегатов называется *пептизацией*. Прилипание (адгезию) частиц к макроповерхностям называют *адагуляцией*. Коагуляция разнородных частиц (коагуляция смесей зольей) называется *гетерокоагуляцией*

Флокуляция – разновидность коагуляции, при которой частицы образуют крупные рыхлые агрегаты (*флокулы*), удерживающие большое количество дисперсионной среды. При этом частицы сохраняют свою индивидуальность, взаимодействуют через прослойки среды. Обычно флокуляция происходит под действием малых добавок полимера (*флокулянта*). Макромолекулы адсорбируются своими разными частями на соседних частицах, образуя молекулярные мостики между ними и связывая их в рыхлые агрегаты (рис. 1).

Коалесценция – процесс разделения фаз в эмульсиях путем агрегации и последующего слияния капель.

Структурообразование – процесс образования в объеме системы непрерывного трехмерного каркаса (пространственной сетки) за счет локальных коагуляционных или фазовых контактов между частицами.

В отношении агрегативной устойчивости все дисперсные системы делятся на два принципиально различных класса.

1. *Лиофобные* системы – те, у которых наблюдается слабое межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела дисперсная фаза/дисперсионная среда, большая ненасыщенность поля поверхностных сил, высокое значение межфазного натяжения: $\sigma_{12} \gg 0$. Образование таких систем требует затраты работы на диспергирование, которая не компенсируется убылью энергии при взаимодействии дисперсной фазы со средой. Поэтому

такие системы характеризуются огромным избытком свободной поверхностной энергии, являются термодинамически неустойчивыми и неравновесными. Таковы гидрозолы нерастворимых в воде веществ: металлов, оксидов, гидроксидов тяжелых металлов, солей, дисперсии гидрофобных веществ (серы, канифоли и других смол), коллоидные дисперсии полимеров – латексы. Существование таких систем в метастабильном состоянии без агрегации (т.е. проявление агрегативной устойчивости) возможно лишь при наличии некоторых *факторов стабилизации*, препятствующих слипанию частиц при их столкновениях. Основные факторы стабилизации:

1. *Ионно-электростатический* – обусловлен наличием на частицах диффузного ДЭС. На больших расстояниях силы электростатического взаимодействия не обнаруживаются, т.к. в целом частицы являются электронейтральными. При сближении частиц происходит взаимное наложение (перекрывание) их диффузных ионных оболочек, возникают силы электростатического отталкивания, препятствующие дальнейшему сближению частиц и их слипанию под действием сил притяжения.

2. *Адсорбционно-сольватный* фактор проявляет себя при наличии на поверхности частиц достаточно развитых толстых сольватных слоев молекул дисперсионной среды. Их защитное действие обусловлено 1) снижением поверхностной энергии при адсорбционном закреплении молекул среды на поверхности; 2) механической прочностью сольватных слоев – при их перекрывании требуется совершение работы для их разрушения, для частичной десорбции молекул среды, другими словами - для превращения сольватно связанной жидкости с аномальными свойствами в нормальную объемную жидкость.

Достаточно развитая сольватная оболочка может возникать, если (1) поверхность лиофильна по своей природе, либо (2) лиофилизирована за счет адсорбции ПАВ. В первом случае на поверхности имеются сильно взаимодействующие со средой функциональные группы, например, гидроксилы в золях нерастворимых гидроксидов (кремниевой кислоты, гидроксидов желе-

за (+3), алюминия и др.). В золях оксидов поверхность обычно гидроксильрована за счет поверхностной гидратации с образованием гидроксилсодержащих группировок (например, $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Fe-OH}$). В латексах, эмульсиях типа масло-вода поверхность гидрофобных частиц (каучука, масла) лиофилизирована за счет адсорбции молекул ПАВ-эмульгатора, которые обращены своими полярными группами в водную среду и при достаточной поверхностной концентрации образуют плотный адсорбционно-сольватный слой.

3. *Структурно-механический* фактор устойчивости (структурно-механический барьер) – сильный фактор стабилизации, который по Ребиндеру возникает при адсорбции на поверхности частиц таких молекул, которые способны к образованию *структурированного* адсорбционного слоя, представляющего собой поверхностный гель (или студень). Таковы молекулы коллоидных мицеллообразующих ПАВ, а также макромолекулы полимеров в том числе белков, например, желатины. Так, сильное стабилизирующее действие белков (например, в эмульсиях) объясняется тем, что благодаря повышенной концентрации макромолекул на поверхности частиц происходит процесс застудневания – образование поперечных связей между макромолекулами и переход адсорбционного слоя в состояние поверхностного (пленочного) студня. *Студень – это твердообразная нетекучая система полимер-растворитель, в которой между макромолекулами имеются поперечные связи, и они образуют пространственный каркас - трехмерную структурную сетку, удерживающую в себе дисперсионную среду.* Связи могут иметь различную природу. Это могут быть химические (ковалентные) связи, связи за счет сил межмолекулярного притяжения полярных групп, гидрофобные взаимодействия.

В случае стабилизации коллоидными ПАВ в адсорбционных слоях возможно структурирование за счет образования поверхностных мицеллярных структур, подобных ламеллярным (пластинчатым) мицеллам, возникающим в объеме растворов при повышенной концентрации ПАВ. При достаточно высокой концентрации ПАВ в адсорбционном слое такие структуры

образуют поверхностный (пленочный) гель, подобный объемному мыльному гелю в концентрированных системах вода-ПАВ.

Такие структурированные адсорбционные слои (двухмерные студни или гели) обладают защитными свойствами при сочетании двух условий (Рейбиндер).

1. При наличии механической прочности – способности сопротивляться деформации и разрушению под действием тех напряжений, которые возникают при соударении частиц. Это условие реализуется для достаточно плотных (не разреженных) адсорбционных слоев и если достаточно высоки: (а) энергия взаимодействия молекул адсорбционного слоя с поверхностью (т.е. прочность закрепления адсорбционного слоя) и (б) прочность поперечных связей между адсорбированными молекулами. Тогда такой слой проявляет упругость, не разрушается и не вытесняется из зоны контакта частиц при столкновениях (рис. 4.1).

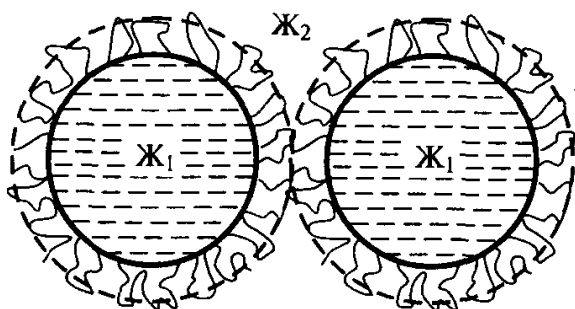


Рис. 4.1. Схема стабилизации капель эмульсии структурно-механическим барьером

2. При достаточной лиофильности наружной части адсорбционного слоя («родственности» его дисперсионной среде). Иначе возможно сцепление частиц за счет сил межмолекулярного взаимодействия между периферическими частями самих адсорбционных оболочек частиц. Этому условию отвечают малые значения сложной константы Гамакера A^* , достигаемые при адсорбционном модифицировании поверхности стабилизатором. Численные оценки показывают, что если значение A^* примерно на 2 порядка меньше этой величины для системы в отсутствие стабилизатора, то система стано-

вится «псевдолиофильной» - термодинамически устойчивой против коагуляции.

Разновидностью структурно-механического барьера является *стерическая стабилизация*. Она характерна для макромолекул, содержащих резко различные по химической природе и сродству к растворителю части - лиофильную и лиофобную (что обычно свойственно *блоксополимерам*). Леофобная часть адсорбционными силами закрепляется на поверхности частиц, а лиофильная остается в дисперсионной среде и сохраняет способность к тепловому движению. При перекрывании лиофильных частей адсорбционных слоев возникают силы отталкивания *энтропийной природы*. Они обусловлены: (1) уменьшением числа возможных конформаций макромолекул в зоне контакта и (2) увеличением осмотического давления в тонкой прослойке среды между частицами, что вызывает приток растворителя в зону контакта и увеличение толщины этой прослойки.

2. Леофильные дисперсные системы – это термодинамически устойчивые равновесные системы, для которых характерно высокое молекулярное сродство между фазами, низкое значение межфазного натяжения, равновесное распределение частиц по размерам, которое не зависит от пути получения системы. Такие системы образуются путем самопроизвольного диспергирования одной из фаз (критические эмульсии), либо путем конденсации молекул вещества дисперсной фазы (таковы, например, ассоциативные коллоиды - мицеллярные растворы ПАВ). В обоих случаях межфазное натяжение $\sigma_{12} \rightarrow 0$, а изменение потенциала Гиббса образования системы отрицательно: $\Delta G < 0$.

Условие самопроизвольного диспергирования может быть сформулировано на основе рассмотрения объединенного уравнения 1 и 2 законов термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энтальпии складывается (1) из затраты энергии на разрыв межмолекулярных связей и (2) из выигрыша энергии в результате сольвата-

ции образовавшейся поверхности. Изменение энтропии в процессе диспергирования положительно, т.к. частицы совершают броуновское движение, что приводит к более вероятному (равномерному) распределению дисперсной фазы в среде.

Очевидно, самопроизвольное диспергирование становится возможным ($\Delta G < 0$), если *возрастание свободной энергии, связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется энергией сольватации поверхности и повышением энтропии системы за счет включения частиц в тепловое движение*. При этом изменение энтальпии должно быть отрицательным ($\Delta H < 0$), либо может быть $\Delta H > 0$, но при этом $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Как показали Е.Д.Щукин и П.А.Ребиндер, достаточно малые и даже отрицательные значения энтальпии достигаются при очень низких значениях σ_{12} , не превышающих некоторого критического значения

$$(4.1) \quad \sigma_{12} \leq \sigma_{кр} = \beta \frac{kT}{r^2},$$

(*критерий Щукина-Ребиндера*), где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, r – радиус образовавшихся частиц. Коэффициент β зависит от формы частиц. Правая часть этого выражения характеризует соотношение между энергией теплового движения (kT) и поверхностной энергией, которая пропорциональна квадрату радиуса (площади поверхности) частицы.

Для частиц с радиусом порядка нескольких *нм* значение $\sigma_{кр}$ составляет величину порядка $0,1 \dots 0,01$ мДж/м². Такие ультранизкие значения межфазного натяжения достигаются, например, вблизи критической температуры смешения ограниченно взаимно растворимых жидкостей, тогда энергии теплового движения оказывается достаточным для диспергирования и образования типичной лиофильной системы - *критической эмульсии*.

4.2. Коагуляция лиофильных золей электролитами

Ниже представлены общие закономерности электролитной коагуляции.

1. Коагуляцию способны вызывать *любые* электролиты (Сельми, Грэм, Борщов). Коагулирующее действие не является специфическим.

2. Коагулирующее действие вызывают ионы с противоположным знаком заряда по отношению к частице, т.е. противоионы.

3. Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита – *порог коагуляции* (γ , моль/л). ПК характеризует (а) устойчивость золя к коагулирующему действию данного электролита и (б) коагулирующую способность его противоионов.

4. Эмпирическое правило Шульце-Гарди: коагулирующая способность ионов очень резко возрастает с увеличением их заряда. Это правило обычно иллюстрируют соотношением величин ПК для коагулирующих ионов различной валентности. Так, для отрицательно заряженного гидрозоль As_2S_3 соотношение ПК при коагуляции ионами Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} :

$$\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} = 78 : 1 : 0,14$$

Для бутадиен-стирольного латекса, стабилизированного анионактивным эмульгатором лауратом калия, при коагуляции ионами Na^+ , Ba^{2+} , La^{3+} найдено:

$$\gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} = 61 : 1 : 0,08.$$

5. Коагулирующая способность противоионов, имеющих одинаковый заряд, повышается (величина ПК снижается) с увеличением ионного радиуса. Так, для отрицательно заряженного золя AgJ при коагуляции солями $LiCl$, $NaCl$, KCl , значения ПК составляют соответственно 582, 300, 255 ммоль/л.

6. Коагуляция обычно наступает при снижении ζ -потенциала под действием электролита до некоторого критического значения $\zeta_{кр} \cong 20...25$ мВ.

Для изучения коагуляции применяют методы, позволяющие проводить измерения числа частиц и его изменение в ходе коагуляции – электронную микроскопию, ультрамикроскопию (а также ее вариант – поточную ультрамикроскопию). Во втором случае можно оценить скорость коагуляции V как отрицательную производную числа частиц v по времени t : $V = -(\partial v / \partial t)$. Обычно определяют начальную скорость коагуляции $V_0 = -(\partial v / \partial t)_{t \rightarrow 0}$.

Широкое распространение получила косвенная оценка скорости коагуляции, основанная на наблюдении за изменением дисперсности по измене-

нию оптической плотности или мутности коагулирующей системы. Согласно уравнению Рэлея (уравнение (6.10), с. 224) мутность коллоидной системы τ прямо пропорциональна кубу радиуса частиц r : $\tau \sim \frac{cr^3}{\lambda^4}$, (здесь c – концентрация дисперсной фазы, λ – длина волны падающего света). Образование агрегатов (укрупнение) частиц в ходе коагуляции вызывает резкий рост светорассеяния и мутности системы во времени. Косвенная характеристика скорости коагуляции дается выражением $V = -(\partial\tau/\partial t)$, а начальная скорость коагуляции: $V_0 = -(\partial\tau/\partial t)_{t \rightarrow 0}$.

4.2.1. Кинетика коагуляции

На рис.4.2 представлена типичная зависимость начальной скорости коагуляции лиофобного золья от концентрации введенного электролита.

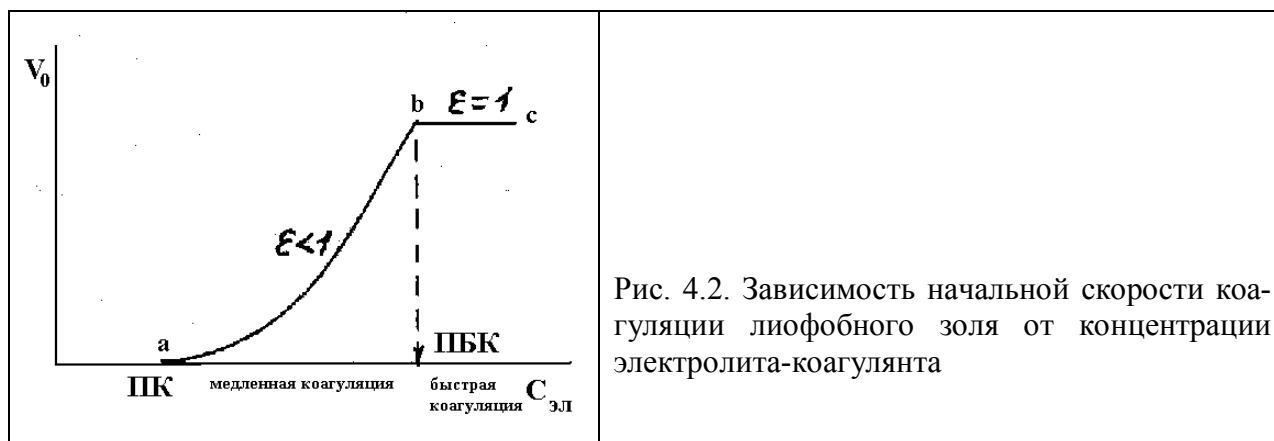


Рис. 4.2. Зависимость начальной скорости коагуляции лиофобного золья от концентрации электролита-коагулянта

При малых концентрациях электролита ($c_{эл} < ПК$) коагуляция отсутствует – золь сохраняет агрегативную устойчивость. При $c_{эл} > ПК$ скорость коагуляции растет с увеличением концентрации электролита (участок ab), а затем достигает предельно большого значения, которое не изменяется при дальнейшем росте концентрации электролита (участок bc). Таким образом, можно выделить две концентрационные зоны, различающиеся по характеру зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита- коагулянта. На участке ab коагуляцию называют *медленной*, на участке bc - *быстрой*. Под быстрой коагуляцией подразумевают такую, при которой все броунов-

ские столкновения частиц завершаются слипанием (доля эффективных столкновений $\varepsilon = 1$). При медленной коагуляции доля эффективных столкновений $\varepsilon < 1$, т.е. не все столкновения приводят к коагуляции, причем величина ε увеличивается с повышением концентрации электролита. *Концентрацию c_k , при которой наблюдается переход от медленной к быстрой коагуляции, называют порогом быстрой коагуляции (ПБК).*

Следует подчеркнуть, что понятия «быстрая» и «медленная» коагуляция указывают лишь на *различный характер зависимости* скорости коагуляции от интенсивности коагулирующего воздействия (концентрации электролита), но не всегда - на различие в скорости протекания процесса. В режиме медленной коагуляции процесс можно провести практически мгновенно (например, при высокой концентрации дисперсной фазы), а быстрая коагуляция может протекать многие часы и сутки для сильно разбавленных золей.

Теория кинетики быстрой коагуляции развита М.Смолуховским (1916). Основные предпосылки теории: 1) между частицами на достаточно малых расстояниях действуют силы как притяжения, так и отталкивания (природу сил он не рассматривал), причем последние ослабевают при введении электролита, и при концентрации $c = \text{ПБК}$ обусловленный ими потенциальный барьер отталкивания падает до нуля; 2) скорость коагуляции в каждый момент времени зависит от численной концентрации частиц (числа частиц в единице объема), от подвижности частиц, характеризуемой коэффициентом диффузии D и от *радиуса захвата* R – критического расстояния, на которое должны сблизиться частицы (их центры), чтобы произошло слипание; 3) столкновения частиц являются *парными* (столкновения тройные и более высокого порядка маловероятны), поэтому коагуляцию формально можно рассматривать как бимолекулярную химическую реакцию.

Пусть v_0 - первоначальное число частиц в единице объема системы (исходная численная концентрация золя); x – число частиц, претерпевших столкновение к моменту времени t , тогда скорость коагуляции может быть выражена уравнением бимолекулярной реакции:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\sigma} (v_0 - x)^2$$

Выражение в скобке $v_0 - x = v_t$ дает число частиц всех порядков, оставшихся к моменту времени t . Учитывая, что $-dx = dv_t$, получим

$$dv_t/dt = -K_{\sigma} v_t^2$$

Разделим переменные и проинтегрируем от нуля до времени t :

$$\int_{v_0}^{v_t} \frac{dv_t}{v_t^2} = -K_{\sigma} \int_0^t dt.$$

Интегрирование приводит к выражению

$$(4.2) \quad v_t = \frac{v_0}{1 + K_{\sigma} v_0 t}$$

которое описывает *изменение суммарного числа частиц всех порядков в зависимости от времени*. Это - уравнение Смолуховского для скорости быстрой коагуляции.

Уравнение Смолуховского можно записать в виде:

$$(4.2 \text{ а}) \quad v_t = \frac{v_0}{1 + t/\theta}$$

Здесь величина $\theta = 1/(K_{\sigma} v_0)$ - некоторое характеристическое время коагуляции. Оно равно тому времени, за которое число частиц в системе уменьшается вдвое. Действительно, при $t = \theta$ величина $v_t = \frac{v_0}{2}$. Поэтому параметр θ называют *временем половиной коагуляции* (или *периодом коагуляции*). При быстрой коагуляции эта величина не зависит от времени, что согласуется с ее физическим смыслом. Определение θ по экспериментальным данным позволяет рассчитать константу скорости быстрой коагуляции K_{σ} .

В теории Смолуховского величина константы K_{σ} определяется выражением $K_{\sigma} = 8\pi DR$. Если принять, что радиус сферы захвата $R = 2r$, где r - радиус частиц, а коэффициент диффузии D выразить с помощью уравнения Эйнштейна $D = kT/6\pi\eta r$ (η - вязкость среды), то получим выражение для расчета теоретического значения константы скорости быстрой коагуляции

$$(4.3) \quad K_{\sigma} = \frac{8 kT}{3 \eta}.$$

Можно видеть, что при быстрой коагуляции константа скорости зависит только от температуры и вязкости среды. Так, для гидрозолей она составляет $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ см³/с, а для аэрозолей $\sim 60 \cdot 10^{-11}$ см³/с.

При протекании процесса в режиме медленной коагуляции его замедление может быть вызвано двумя причинами. (1) Энергетический барьер, препятствующий коагуляции снят не полностью, так что не каждое столкновение оказывается «эффективным» ($\varepsilon < 1$). Доля эффективных столкновений ε , определяемая вероятностью преодоления остаточного энергетического барьера, возрастает пропорционально фактору Больцмана:

$$\varepsilon \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right),$$

т.е. при уменьшении ΔE . (2) В момент столкновения частицы должны иметь такое пространственное взаимное расположение, которое благоприятствует образованию коагуляционного контакта между ними. Например, при коагуляции латекса наиболее вероятно слипание частиц при столкновении их гидрофобными участками поверхности, не защищенными адсорбционным слоем эмульгатора (ПАВ). В случае анизометрических частиц (палочкообразные, пластинчатые) более благоприятны для слипания столкновения с участием ребер, вершин, и других участков поверхности, где наиболее ослаблен адсорбционно-сольватный фактор устойчивости. Благоприятное пространственное расположение частиц при столкновении учитывает стерический множитель $P < 1$.

С учетом этих замедляющих факторов выражение для константы скорости медленной коагуляции можно записать следующим образом:

$$K_{\sigma} = K_{\sigma} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad \text{или} \quad K_{\sigma} = \frac{8 kT}{3 \eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right).$$

Отношение констант быстрой и медленной коагуляции W

$$K_{\sigma}/K_{\sigma} = W \geq 1$$

называют коэффициентом замедления (или коэффициентом стабильности) золя. При постоянных условиях коэффициент W характеризует в суммарном виде уменьшение скорости медленной коагуляции по сравнению с быстрой, обусловленное совокупным действием указанных выше факторов замедления.

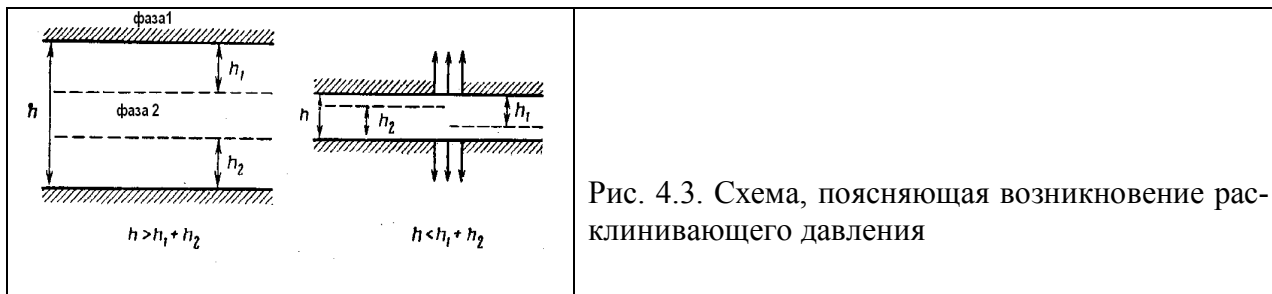
Коэффициент замедления снижается при увеличении концентрации коагулирующих ионов и достигает значения, равного единице, при наступлении быстрой коагуляции ($K_b = K_m$), когда все столкновения становятся эффективными.

4.2.2. Физическая теория устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов (теория ДЛФО)

Современная физическая теория устойчивости и коагуляции лиофобных зольей электролитами заложена в работах Б.В.Дерягина и Л.Д.Ландау (1937-1941 г.г.). Позднее аналогичный подход был осуществлен Фервеем и Овербеком (Голландия). Отсюда краткое название - теория ДЛФО. Эта теория рассматривает устойчивость и коагуляцию лиофобных коллоидов как результат совокупного действия молекулярных (вандерваальсовых) сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами, причем эти силы имеют дальнедействующий характер, их радиус действия достигает сотен и тысяч молекулярных диаметров. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости (межфазной пленке) между сближающимися телами (частицами) возникает либо положительное расклинивающее давление (отталкивание), препятствующее их соединению, либо отрицательное расклинивающее давление (притяжение), приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Понятие о расклинивающем давлении было введено Б.В.Дерягиным. При малых расстояниях между частицами (фаза 1) возникает тонкая прослойка дисперсионной среды (фаза 2) – межфазная пленка толщиной h (рис 4.3). Утончение пленки, начиная с некоторой малой толщины, требует преодоления некоторого дополнительного (избыточного) давления, которое

возникает при перекрытии поверхностных слоев – тех переходных зон вблизи границы фаз 1 и 2 (толщиной h_1 и h_2), в которых плотности экстенсивных величин (свободной энергии и др.) изменяются от значений, отвечающих фазе 1, до значений, характерных для объема фазы 2 (см. раздел 2.1.1). Дру-



гими словами, речь идет о перекрытии поверхностных слоев фазы 1 со стороны фазы 2. Если расстояние между телами $h > h_1 + h_2$, то свободная поверхностная энергия двусторонней пленки F_{nl} в расчете на единицу площади равна удвоенному значению удельной межфазной энергии σ границы раздела фаз 1 и 2: $F_{nl} = \sigma_{nl} = 2\sigma_{12}$. Если же $h < h_1 + h_2$, т.е. имеет место перекрытие поверхностных слоев, то дальнейшее утончение пленки требует совершения работы ΔW . В изотермическом процессе эта работа переходит в избыточную свободную энергию пленки, зависящую от толщины: $\Delta W = \Delta F_{nl}(h)$. Поэтому при $h < h_1 + h_2$ удельная свободная поверхностная энергия пленки будет равна:

$$F_{nl}(h) = \sigma_{nl} = 2\sigma_{12} + \Delta F_{nl}(h) = 2\sigma + \Delta\sigma_{nl}.$$

Разность $\Delta\sigma_{nl} = \sigma_{nl} - 2\sigma_{12}$ характеризует энергию взаимодействия в пленке.

Изменение энергии системы при уменьшении толщины пленки h можно рассматривать как результат действия в ней некоторого избыточного давления, которое Дерягин и назвал расклинивающим давлением (*disjoining pressure*). Расклинивающее давление $\Pi(h)$ – то *избыточное давление, которое надо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина оставалась постоянной*, т.е. чтобы система находилась в

состоянии термодинамического равновесия. Его также можно рассматривать как избыточное (по сравнению с объемом фаз 1 и 2) давление, действующее со стороны пленки на ограничивающие ее поверхности, и стремящееся раздвинуть (расклинить) их. Это избыточное давление численно равно разности гидростатических давлений в пленке P и в объеме дисперсионной среды P_0 , с которой она граничит по периметру и находится с ней в равновесии:

$$\Pi(h) = P - P_0.$$

Чтобы в равновесном процессе уменьшить толщину пленки на величину dh , необходимо совершить работу $dW = - \Pi(h)dh$. Отсюда следует связь между расклинивающим давлением, энергией пленки и ее толщиной:

$$\Pi(h) = -\frac{dW}{dh} = -\frac{dF_{nl}}{dh} = \frac{d\Delta F_{nl}(h)}{dh}.$$

Это выражение по смыслу аналогично известному соотношению $P = -\frac{dF}{dV}$ для объемных фаз.

Расклинивающее давление может быть обусловлено факторами различной природы и, соответственно, включает различные составляющие.

1) Молекулярная составляющая $\Pi_m(h)$ обусловлена межмолекулярными силами притяжения фаз; эта составляющая обычно отрицательна, т.е. способствует сближению частиц и нарушению агрегативной устойчивости дисперсных систем.

2) Ионно-электростатическая составляющая $\Pi_e(h)$ обусловлена взаимным отталкиванием, наступающим в результате перекрывания диффузных двойных электрических слоев частиц при достаточном для этого их сближе-

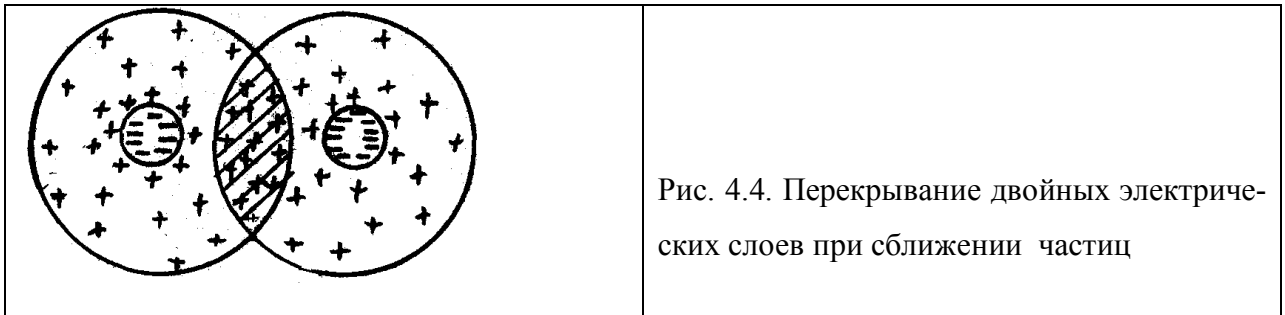


Рис. 4.4. Перекрывание двойных электрических слоев при сближении частиц

нии (рис. 4.4). Эта составляющая препятствует утончению межфазной плен-

ки и способствует сохранению агрегативной устойчивости.

3) На весьма малых расстояниях обнаруживается действие структурно-турной составляющей расклинивающего давления $\Pi_s(h)$. Она возникает, когда толщина пленки h становится меньше суммарной толщины сольватных слоев жидкости на поверхности частиц, т.е. при перекрытии сольватных оболочек частиц. Сольватно связанная жидкость, как известно, обладает структурой и свойствами, отличными от свойств соответствующей объемной фазы. При перекрытии сольватных оболочек часть структурно измененных слоев жидкости выдавливается в объем «нормальной» жидкости. Это требует совершения работы, и ее можно рассматривать как работу по преодолению некоторого добавочного давления, которое и составляет «структурный» вклад в расклинивающее давление.

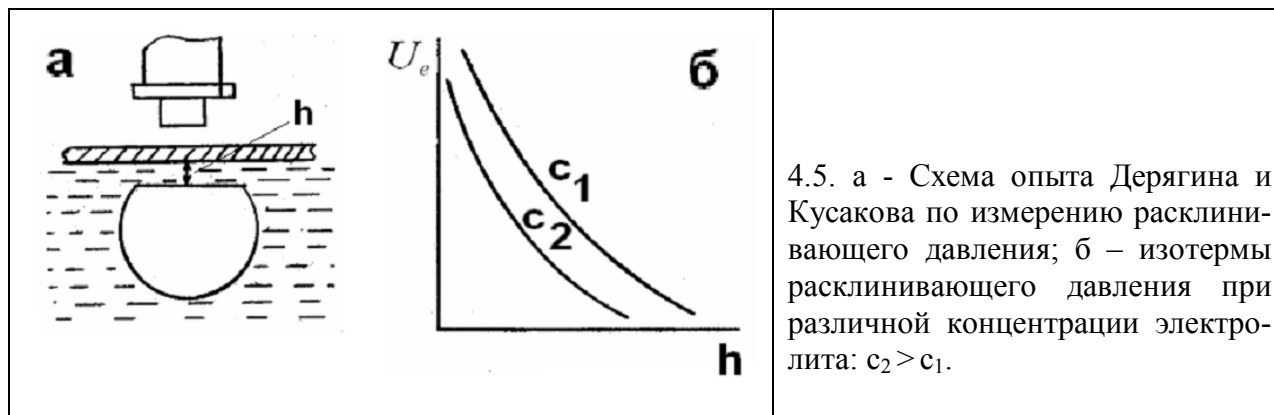
Таким образом, расклинивающее давление может быть представлено как сумма трех слагаемых:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h).$$

В зависимости от соотношения вкладов различных составляющих результирующее расклинивающее давление может быть положительным (отталкивание), либо отрицательным (притяжение).

Дерягиным с сотрудниками в ряде тонких прецизионных опытов были проведены экспериментальные определения расклинивающего давления и влияния на него различных факторов. Один из них заключается в следующем (Дерягин, Кусаков). К стеклянной или кварцевой пластинке, находящейся в водном растворе электролита, прижимают с давлением P пузырек воздуха (рис. 4.5 а). Между пластинкой и поверхностью пузырька остается тонкая пленка жидкости, толщину которой h измеряют с помощью интерференционного микроскопа. Чтобы уменьшить толщину пленки, необходимо преодолеть расклинивающее давление прослойки $\Pi(h)$ и повысить внешнее давление P . Любому давлению $P = -\Pi(h)$ соответствует равновесная величина h (рис. 4.5 б). Поскольку поверхности несут электрический заряд (отрицательный – за счет диссоциации силанольных групп на поверхности кварца и ад-

сорбции анионов электролита на поверхности пузырька), то расклинивающее давление обусловлено электростатическим отталкиванием, возникающим при перекрытии диффузных ионных атмосфер смежных поверхностей. Это



подтверждают следующие факты. (а) Отталкивание начинает обнаруживаться ($P(h) > 0$) лишь, когда поверхности сближаются на расстояние примерно равное эффективной толщине диффузной части ДЭС $\lambda = 1/\kappa$. Как известно, величина λ в разбавленных растворах электролитов достигает сотен молекулярных диаметров, что определяет дальнедействующий характер электростатических сил отталкивания. (б) При увеличении концентрации электролита в растворе величина P падает – изотерма расклинивающего давления проходит ниже (см. рис. 4.5 б). Это обусловлено сжатием диффузных ионных облаков, уменьшением степени их перекрывания и, соответственно, уменьшением сил отталкивания при фиксированном расстоянии между поверхностями.

Существенно, что даже при значительной концентрации электролита (1 н. NaCl), когда отсутствует диффузная часть ДЭС и он приобретает структуру молекулярного конденсатора, остаются значительные силы отталкивания и сохраняется прослойка среды предельно малой толщины (порядка 100 \AA), дальнейшее утончение которой требует преодоления теперь уже структурной составляющей расклинивающего давления.

4.2.3. Электростатическая составляющая расклинивающего давления

Теория ДЛФО позволяет вычислить электростатическую составляющую расклинивающего давления и соответствующее значение потенциальной энер-

гии отталкивания частиц в зависимости от расстояния между ними (Дерягин, Ландау, 1935 г.).

Рассмотрим взаимодействие частиц, рассматривая их как плоскопараллельные пластины (заряженные до потенциала φ_0). Подобное приближение справедливо для случая не слишком малых частиц, когда их размер значительно больше толщины ДЭС. Пусть частицы заряжены до потенциала φ_0 и при сближении до расстояния $h = 2x$ произошло перекрывание их диффузных ионных атмосфер (рис. 4.6). Тогда имеет место суперпозиция их электриче-

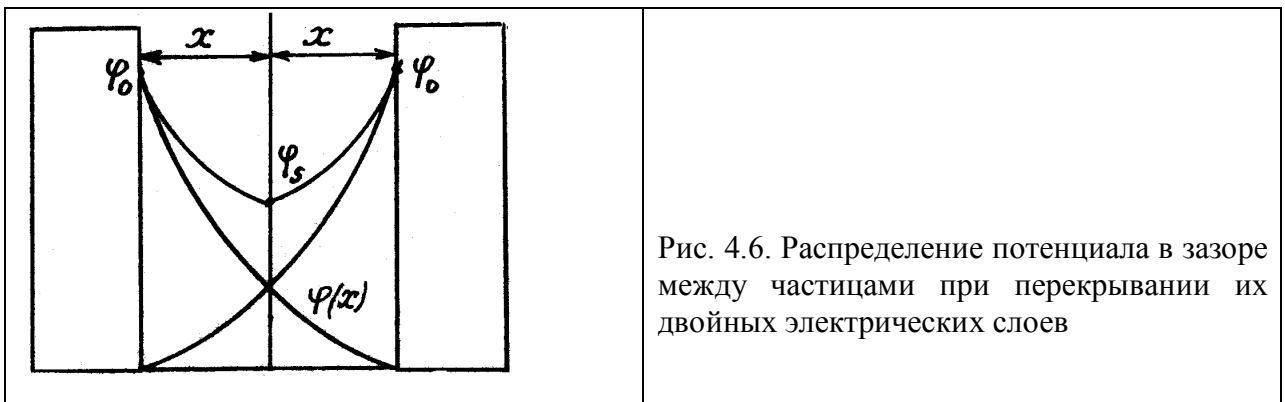


Рис. 4.6. Распределение потенциала в зазоре между частицами при перекрывании их двойных электрических слоев

ских полей, и в зазоре между пластинами изменение электрического потенциала ДЭС происходит по кривой, получаемой суммированием потенциалов $\varphi(x)$ каждой из двух пластин. Поскольку картина является симметричной, кривые $\varphi(x)$ пересекаются в точке, лежащей в плоскости симметрии, а суммарное значение потенциала в этой плоскости равно $\varphi_s = 2\varphi_x$. Давление электростатического отталкивания численно равно внешнему уравновешивающему давлению и противоположно ему по знаку:

$$d\Pi_e = -\rho d\varphi,$$

где ρ – объемная плотность заряда ДЭС на расстоянии x . Для вычисления Π_e необходимо интегрировать в пределах от $\varphi = 0$ до $\varphi = \varphi_s$:

$$\Pi_e = -\int_0^{\varphi_s} \rho d\varphi.$$

Для случая бинарного симметричного электролита

$$\rho = zFc_{\infty} \left[\exp\left(-\frac{zF\varphi_x}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF\varphi_x}{RT}\right) \right].$$

Пусть величина φ_x мала и $\frac{zF\varphi_x}{RT} \ll 1$. Тогда, используя разложение экспоненциальных функций в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, будем иметь:

$$\exp\left(-\frac{zF\varphi_x}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF\varphi_x}{RT}\right) = 1 - \frac{zF\varphi_x}{RT} - \left(1 + \frac{zF\varphi_x}{RT}\right) = -\frac{2zF\varphi_x}{RT},$$

$$\rho = -\frac{2(zF)^2 c_{\infty}}{RT} \varphi_x,$$

$$(4.4) \quad \Pi_e = \frac{2(zF)^2 c_{\infty}}{RT} \int_0^{\varphi_s} \varphi d\varphi = \frac{(zF)^2 c_{\infty}}{RT} \varphi_s^2.$$

Полученное выражение (4.4) показывает, что электростатическое отталкивание частиц сильно зависит от значения потенциала (величина Π_e пропорциональна φ_s^2). Следует заметить, что с ростом потенциала эта зависимость становится менее заметной. При больших значениях φ_s^2 величина расклинивающего давления электростатического давления отталкивания перестает зависеть от потенциала. Это объясняется тем, что с ростом потенциала одновременно увеличивается притяжение противоположно заряженных ионов к поверхности, т.е. возрастает их *экранирующее действие* на электрическое поле, создаваемое потенциалопределяющими ионами, так что эффективный заряд поверхности почти не изменяется.

Потенциальная энергия U_e электростатического отталкивания пластин может быть вычислена как величина работы, которую надо совершить против сил электростатического расклинивающего давления для сближения двух пластин из объема раствора на расстояние x :

$$U_e = -2 \int_0^{\varphi_s} \Pi_e dx = -\frac{2(zF)^2 c_{\infty}}{RT} \int_{\infty}^x \varphi_s^2 dx$$

Учитывая, что $\varphi_s^2 = (2\varphi_x^2)$ и полагая $\varphi_x = \frac{4RT}{zF} \gamma e^{-\kappa x}$ (см. уравнение (3.11), с. 96), получим после интегрирования энергию электростатического отталкивания частиц:

$$(4.5) \quad U_e = \frac{64RTc_\infty}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa x}.$$

Здесь γ – параметр, зависящий от потенциала частицы φ_0 (см. уравнение (3.12), с. 96), κ – обратная величина эффективной толщины диффузной части ДЭС (см. уравнение (3.7), с. 95).

Таким образом, энергия электростатического отталкивания согласно уравнению (4.5) падает по экспоненциальному закону с увеличением расстояния между частицами. Величина U_e является сложной функцией концентрации электролита в растворе c_∞ : величина c_∞ входит также в выражение для κ (3.7), согласно которому $\kappa \sim \sqrt{c_\infty}$. Наиболее сильное влияние на значение U_e оказывает экспонента $e^{-2\kappa x}$, так что расчеты U_e по уравнению (4.5) показывают *снижение энергии отталкивания с увеличением концентрации c_∞* , что согласуется с результатами, полученными на основании прямых измерений электростатического расклинивающего давления.

4.2.4. Молекулярная составляющая расклинивающего давления. Согласно теории ДЛФО силы притяжения между частицами, вызывающие их слипание (коагуляцию), имеют ту же природу, что и силы взаимного притяжения молекул в газах и конденсированных телах, т.е. это силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Из сил Ван-дер-Ваальса наиболее универсальны и существенны лондоновские силы дисперсионного взаимодействия. Как известно, сила F_m и энергия притяжения U между отдельными молекулами очень быстро падают с расстоянием:

$$F_m = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{6a}{r^7} \text{ и } U = -\frac{a}{r^6},$$

где r – расстояние, a – константа, зависящая от природы молекул. На расстоянии уже порядка молекулярных размеров сила и энергия притяжения падают практически до нуля. Между тем силы электростатического отталкивания, как предсказывает теория и показывает опыт, являются дальнедействующими и проявляют себя на расстояниях порядка сотен молекулярных диаметров. В теории ДЛФО показано, что при переходе от отдельных молекул к макротелам (каковыми можно рассматривать коллоидные частицы в

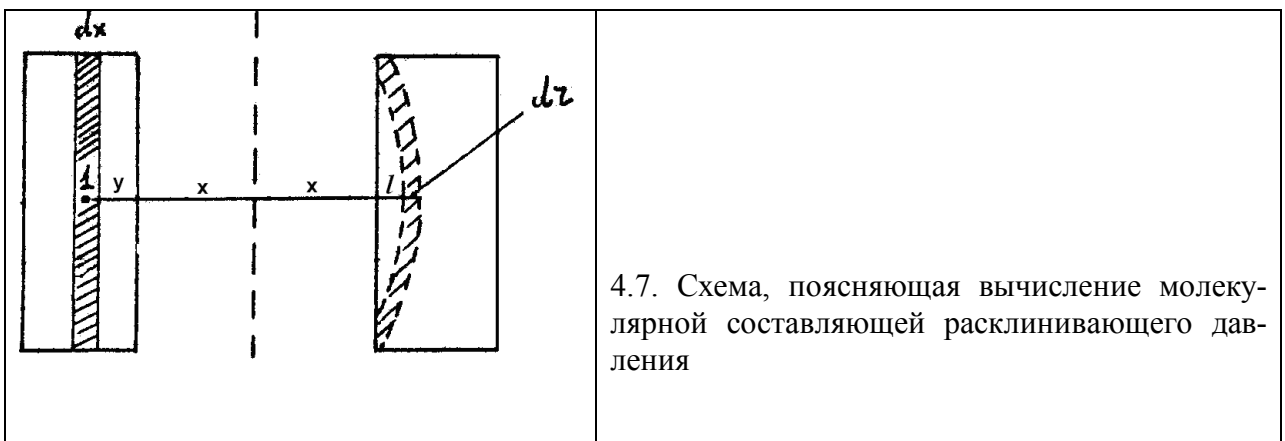
сравнении с молекулами) изменяется закон, по которому происходит снижение энергии молекулярного взаимодействия с расстоянием: оно замедляется. Для расчета энергии молекулярного притяжения между частицами в форме плоскопараллельных пластин можно в первом приближении допустить, что дисперсионные силы незранируемы и аддитивны. Последнее означает, что энергия притяжения между двумя коллоидными частицами может быть получена суммированием (интегрированием) по объему энергии всех парных взаимодействий (притяжения) молекул.

Будем рассматривать взаимодействие двух частиц (в форме плоскопараллельных пластин), размер которых весьма велик в сравнении с расстоянием между ними.

Пусть две пластины находятся (в вакууме) на расстоянии $h = 2x$ друг от друга, где x – расстояние до плоскости симметрии (рис. 4.7). Выберем в левой пластине молекулу 1 на расстоянии y до ее поверхности. Выделим в правой частице все молекулы, находящиеся на одинаковом расстоянии от молекулы 1. Для этого правой частице построим шаровой сегмент высотой l . Построим второй шаровой сегмент радиусом $(l + dr)$. На основании принципа аддитивности энергия взаимодействия всех молекул, заключенных в шаровом слое бесконечно малой толщины dr , с молекулой 1 в левой частице:

$$(4.6) \quad dU_1 = -\frac{\beta}{r^6} ndV,$$

где ndV – число молекул в объеме правой частицы. Воспользуемся формулой для шарово-



го сегмента

$$(V = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r - l)).$$

По разности объемов двух шаровых сегментов с высотами l и $(l + dr)$ находим:

$$dV=2\pi r l dr$$

Подставляя значение dV в (4.6) и учитывая, что $l = r - (y + 2x)$, получаем:

$$dU_1 = -2\pi n\beta \frac{r - (y + 2x)}{r^5} dr$$

Интегрируя на всю правую частицу в пределах от $(y + 2x)$ до ∞

$$dU_1 = -2\pi n\beta \int_{(y+2x)}^{\infty} \frac{r - (y + 2x)}{r^5} dr ,$$

получаем:

$$(4.7) \quad U_1 = -\frac{\pi n\beta}{6} \frac{1}{(y + 2x)^3}$$

Выражение (4.7) представляет собой энергию вандерваальсова взаимодействия одной молекулы левой частицы со всей правой частицей. Как следует из (4.7), эта энергия убывает с расстоянием уже не столь быстро, как энергия взаимодействия двух молекул.

Следует заметить, что с учетом с принципа неэкранируемости дисперсионных взаимодействий уравнение (4.7) выражает также энергию притяжения молекул газа или пара к твердой поверхности, т.е. энергию адсорбции. Это уравнение используется в теории адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах.

Обобщим выражение (4.7) на всю левую частицу. Выделим в левой частице дифференциально тонкий слой dx (см. рис. 3.1). На основании принципа аддитивности можем записать:

$$dU = -\frac{\pi n\beta}{6} \frac{ndx}{(y + 2x)^3} .$$

Интегрируем в пределах от $x = 0$ до $x = \infty$:

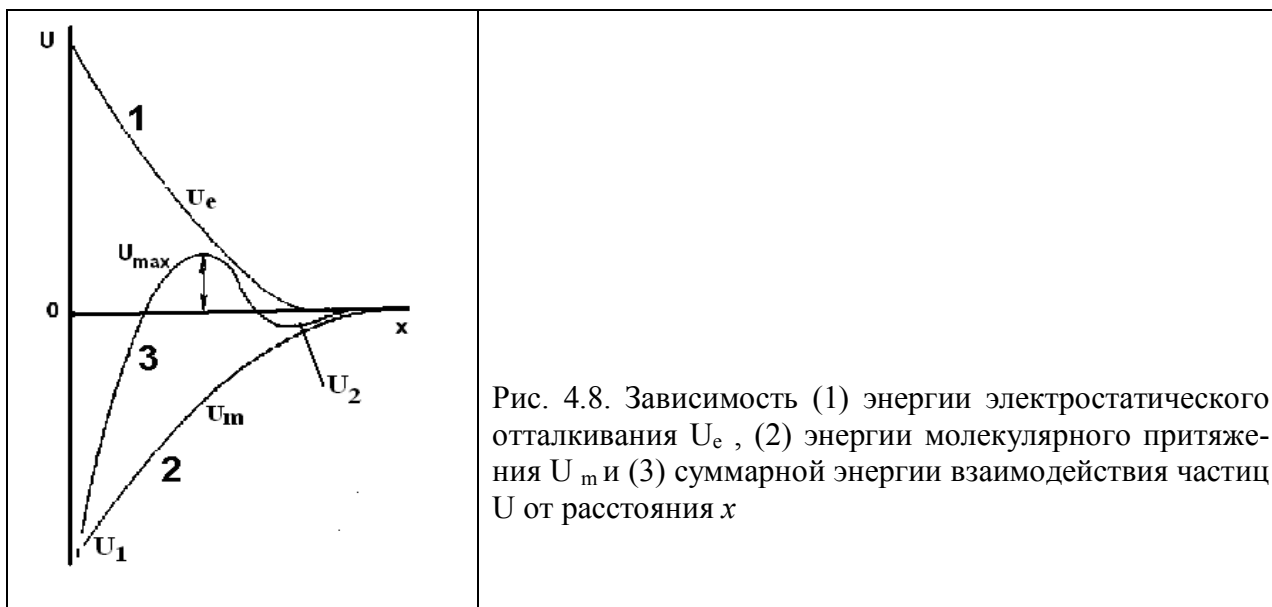
$$U = -\frac{\pi n^2 \beta}{6} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(y + 2x)^3}$$

Полученное выражение для расчета энергии молекулярного притяжения между частицами имеет вид:

$$(4.8) \quad U = -\frac{\pi n^2 \beta}{12} \frac{1}{(2x)^2} = \frac{A}{48x^2} ,$$

Здесь $\pi n^2 \beta = A$ - константа Гаммакера, характеризующая энергию вандерваальсова взаимодействия двух частиц и зависящая от природы частиц. Значение A обычно имеет порядок величины 10^{-20} - 10^{-19} Дж.

Как показывают расчеты по уравнениям (4.5) и (4.8), энергия вандерваальсова притяжения частиц U_m убывает с расстоянием медленнее, чем энергия электростатического отталкивания U_e (рис. 4.8) (U_m убывает по степенному закону, а U_e – более круто, по экспоненциальному закону), т.е. силы



силы притяжения являются более дальнедействующими, чем силы отталкивания. Это обстоятельство, как будет показано далее, имеет весьма существенное значение для характеристики взаимодействия частиц на дальних расстояниях.

Уравнение (4.8) справедливо для случая взаимодействия пластин в вакууме. При наличии разделяющей частицы жидкой среды константа Гамакера должна учитывать взаимодействие частиц со средой, и в этом случае константа A заменяется на величину A^* , называемую сложной константой Гамакера:

$$(4.9) \quad A^* = A_0 + A_1 - 2A_{01},$$

где A_0 и A_1 константа Гамакера (в вакууме) для среды и частиц соответственно, а A_{01} – константа, характеризующая взаимодействие частиц со средой, зависящая от лиофильности частиц.

Чем сильнее взаимодействует дисперсная фаза со средой, тем больше A_{0l} и меньше A^* , а значит и меньше притяжение между частицами (т.е. выше агрегативная устойчивость системы).

Путем сложения выражений (4.5) и (4.8) для энергий отталкивания и притяжения получим общую потенциальную энергию их взаимодействия $U = U_e + U_m$ в зависимости от расстояния:

$$(4.10) \quad U = \frac{64RTc_{\kappa}}{\kappa_{\kappa}} \gamma^2 e^{-2\kappa_{\kappa}x} - \frac{A^*}{48\pi x_{\kappa}^2}.$$

Для энергии взаимодействия сферических частиц теория дает более сложные уравнения. Так, для сферических частиц с низким значением потенциала ϕ_{δ} при условии $r = 1/\kappa$ приближенное решение имеет вид:

$$(4.11) \quad U \cong 2\pi\epsilon\epsilon_0\phi_{\delta}^2 \ln(1 + e^{-2\kappa x}) - \frac{A^*r}{24x^2}.$$

4.2.5. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия частиц в зависимости от расстояния. В соответствии с теорией ДЛФО поведение дисперсных систем (их агрегативная устойчивость, скорость коагуляции) определяется характером изменения суммарной потенциальной энергии U частиц при их сближении. Типичный вид зависимости U от расстояния между частицами представлен на рис. 4.8, кривая 3.

Отметим, что в уравнениях (4.10) и (4.11) слагаемые, характеризующие отталкивание и притяжение, имеют разные знаки ($U_e > 0$, $U_m < 0$). Результирующий знак суммарной потенциальной энергии U может быть положительным (преобладает отталкивание), либо отрицательным (преобладает притяжение). Предсказать его нельзя, т.к. U_e и U_m изменяются с расстоянием по различным законам: для U_e зависимость от x имеет экспоненциальный характер, а для U_m – степенной.

Обратим также внимание, что при $x \rightarrow 0$ $U_e \rightarrow const$, а $U_m \rightarrow \infty$ (если не учитывать отталкивание при сближении электронных оболочек атомов соседних частиц). Поэтому на очень малых расстояниях (порядка нескольких нм) между частицами преобладает притяжение. Поскольку степен-

ная функция (U_m) убывает медленнее, чем экспоненциальная (U_e), то на больших расстояниях также преобладает притяжение. На средних расстояниях (до ~ 100 нм) при малых значениях κ , т.е. при больших толщинах диффузной части ДЭС (в разбавленных растворах электролитов) обычно преобладает отталкивание. В этом случае на кривых $U(x)$ появляется максимум в положительной области, т.е. *потенциальный барьер отталкивания* электростатической природы U_{max} (см. рис. 4.8, кривая 3) который препятствует коагуляции и который могут преодолеть (и скоагулировать) лишь частицы, обладающие при столкновении достаточной кинетической энергией. Таким образом, на суммарной кривой потенциальной энергии системы двух сближающихся частиц можно выделить: 1) первый, или ближний минимум (U_1), отвечающий ближайшему взаимодействию частиц (или «истинной» коагуляции) – слипанию их непосредственно поверхностями; 2) второй (дальний) минимум U_2 , характеризующий дальнейшее взаимодействие частиц – их взаимное притяжение на расстояниях порядка $\sim 10^2$ нм, когда между ними сохраняется тонкая прослойка дисперсионной среды), 3) потенциальный барьер U_{max} на средних расстояниях.

Агрегативная устойчивость (и скорость коагуляции) зависят соотношения величин U_{max}, U_1, U_2 и средней энергии теплового движения частиц (kT). Увеличению потенциального барьера U_{max} способствует рост потенциала диффузного слоя φ_δ (в области не слишком больших его значений), а также снижение константы Гамакера A^* . Снижению потенциального барьера способствует увеличение концентрации электролита, т.к. происходит сжатие диффузного ДЭС (увеличение κ), что в соответствии с уравнением (4.5) приводит к снижению энергии отталкивания. При этом энергия вандерваальсова притяжения остается неизменной.

Рассмотрим изменение состояния системы при возрастании концентрации электролита, сопоставляя вид суммарных потенциальных кривых $U(x)$ с изменением начальной скорости коагуляции золя в зависимости от концентрации электролита (рис. 4.9).

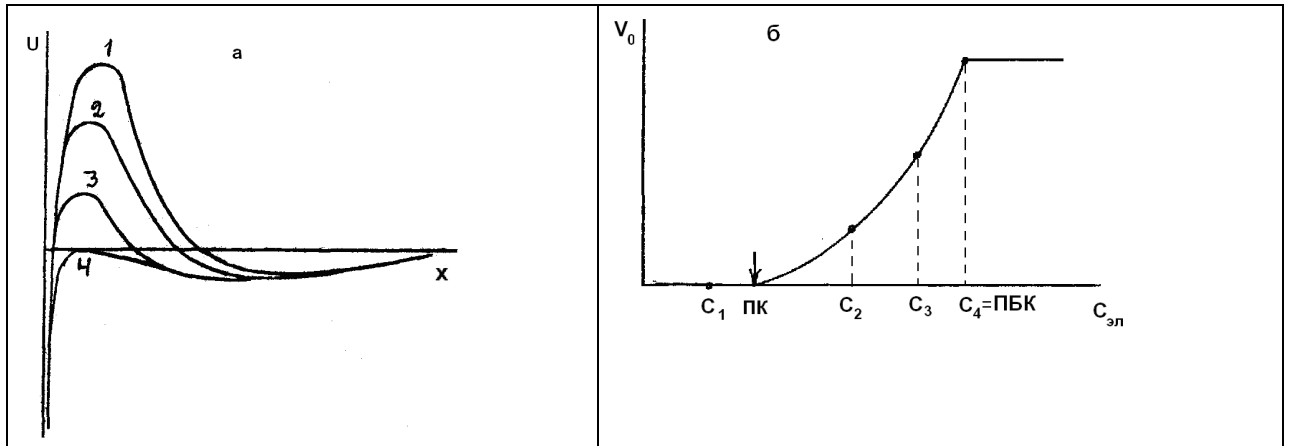


Рис. 4.9. Влияние электролита-коагулянта : а – на величину электростатического потенциального барьера отталкивания (концентрация электролита возрастает в ряду $1 < 2 < 3 < 4$); б - на скорость коагуляции

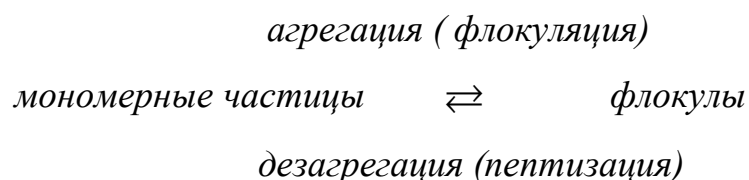
1) Пусть высота барьера велика ($U_{max} \gg kT$), а глубина второго минимума мала ($U_2 < kT$) (рис. 4.9 а, кривая 1). Частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Этому случаю отвечает точка $c_1 < ПК$ (порог коагуляции) на кривой зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита (рис. 4.9, б). Кривая 1 характеризует агрегативно устойчивый золь.

2) Кривые 2 и 3 (точки c_2 и c_3) отвечают случаю, когда концентрация электролита превышает некоторое пороговое значение - порог коагуляции (ПК), при котором U_{max} снижается настолько, что становится возможна коагуляция, но не все столкновения эффективны (приводят к слипанию), т.к. остаточный потенциальный барьер $U_{max} > 0$, и преодолеть его могут не все частицы, а лишь наиболее «горячие», т.е. обладающие достаточной для этого кинетической энергией. По мере повышения концентрации электролита величина U_{max} снижается, доля эффективных соударений растет, и скорость коагуляции увеличивается, т.е. происходит медленная коагуляция.

3) Кривая 4 отвечает случаю, когда потенциальный барьер понижен до нуля ($U_{max} = 0$), тогда все столкновения эффективны, т.е. завершаются слипанием. Скорость коагуляции достигает предельно большого и постоянного

значения (т.к. при любых $c > c_4$ потенциальная кривая лежит в отрицательной области и на любых расстояниях преобладает притяжение). Таким образом, при $c \geq c_4$ протекает быстрая коагуляция, а $c_4 = \text{ПБК}$ (порог быстрой коагуляции). Отсюда следует, что *ПБК – это та минимальная концентрация электролита, при которой потенциальный барьер, препятствующий коагуляции, снижается до нуля.*

Важное значение имеет случай, когда глубина второго минимума велика ($U_2 > kT$). Тогда независимо от высоты барьера U_{max} происходит так называемое дальнее взаимодействие частиц – их взаимное притяжение через прослойку дисперсионной среды и взаимная фиксация на дне потенциальной ямы U_2 , где они могут лишь совершать колебательные движения, но не могут ни сблизиться до слипания, ни разойтись. При малой концентрации дисперсной фазы частицы образуют рыхлые слабо связанные непрочные агрегаты – флоккулы. При сравнительно небольшой глубине второго минимума ($1kT < U_2 < 10 kT$) флоккулы могут обратимо распадаться за счет тепловых флуктуаций и устанавливается коагуляционное равновесие:



Как показывают расчеты (Ефремов, Нерпин), глубина второго минимума возрастает с увеличением числа частиц (уменьшением среднего расстояния между ними), что способствует протеканию коллективных взаимодействий. При достаточной концентрации дисперсной фазы это приводит к превращению золя в сильно структурированную жидкость с аномалией вязкого течения или даже в полностью структурированную систему (гель), проявляющую механические свойства твердообразного тела – прочность на сдвиг и др. При этом благодаря малой прочности и сравнительно легкой восстанавливаемости связей между частицами такие системы обнаруживают явление тропии – способность к обратимому разрушению структуры во времени под действием приложенной механической нагрузки с последующим ее вос-

становлением после снятия нагрузки. Для структурированных жидкостей тиксотропия проявляется в том, что происходит уменьшение вязкости во времени при механическом воздействии (например, при перемешивании, интенсивном встряхивании и т.д.) и последующее увеличение вязкости при выдерживании в покое. Для гелеобразных тел можно наблюдать падение прочности (предельного напряжения сдвига) вплоть до разжижения геля с превращением его в золь при действии механической нагрузки и постепенное гелеобразование и повышение прочности геля после снятия нагрузки.

Тиксотропно-обратимые структуры играют большую роль в ряде прикладных областей. Тиксотропными свойствами должны обладать лакокрасочные материалы, промывочные жидкости, применяемые при бурении при бурении скважин и т.д. Тиксотропией объясняются некоторые природные явления: своеобразные свойства «зыбучих» песков, поведение плывунов и др.

Теория ДЛФО позволила обосновать эмпирическое правило Шульце-Гарди, согласно которому коагулирующая способность противоионов резко возрастает с увеличением их заряда (и соответственно – резко снижаются значения ПБК).

Рассмотрим это обоснование. Очевидно, что необходимое условие наступление быстрой коагуляции: $U_{max} = 0$. Но его недостаточно, т.к. полная потенциальная энергия равна нулю также в точках пересечения кривой $U(x)$ с осью абсцисс. Необходимо также условие максимума: $\frac{dU}{dx} = 0$.

Согласно первому условию

$$(4.12) \quad \frac{64RTc_{\kappa}}{\kappa_{\kappa}} \gamma^2 e^{-2\kappa_{\kappa}x_{\kappa}} = \frac{A^*}{48\pi x_{\kappa}^2},$$

где c_{κ} = ПБК, κ_{κ} и x_{κ} – значения κ и x , отвечающие порогу быстрой коагуляции. Второе условие получим, дифференцируя (4.12) по x и приравнявая производную нулю:

$$(4.13) \quad 64RTc_{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa_{\kappa}x_{\kappa}} = \frac{A^*}{48\pi x_{\kappa}^3}$$

Разделив (4.12) на (4.13), получим: $x_{\kappa} = 1/\kappa_{\kappa}$. Это означает, что при $c = \text{ПБК}$ максимум потенциальной энергии системы достигается при сближении частиц на расстояние, равное толщине диффузного ДЭС. Подставляя полученное значение x_{κ} в (4.13), получим

$$(4.14) \quad 64RTc_{\kappa} \gamma^2 e^{-2} = \frac{A^*}{48\pi} \kappa_{\kappa}^3$$

Если подставим в (4.14) значение $\kappa_k = \sqrt{\frac{2(zF)^2 c_k}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}}$ и внесем под знак *const* все величины кроме заряда иона z , то получим:

$$(4.15) \quad c_k = \text{ПБК} = \frac{\text{const}}{z^6} \quad \text{или} \quad c_k z^6 = \text{const}.$$

Выражения (4.15) представляют собой «закон шестой степени Дерягина», устанавливающий зависимость ПБК или коагулирующей способности от заряда иона. Из (4.15) следует, что пороги быстрой коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных противоионов относятся между собой следующим образом:

$$c_k(\text{I}) : c_k(\text{II}) : c_k(\text{III}) = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 64 : 16 : 0,09,$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Большой интерес для теории и практики представляет явление г е т е р о к о а г у л я ц и и – взаимодействие между частицами, различными по природе, составу или размеру. Применение теории ДЛФО к процессам гетрокоагуляции показывает, что в некоторых случаях величина энергии притяжения U_m меняет знак с отрицательного на положительный. Это не означает, что изменяется природа молекулярных сил (они всегда остаются силами притяжения), но при суммировании взаимодействий между частицами и средой результатирующее значение константы Гамакера A^* (и, следовательно, U_m) может изменить знак, что соответствует отталкиванию частиц ($U_m > 0$). Это может иметь место, если одна из фаз сильно взаимодействует со средой.

В системах с противоположно заряженными частицами, для которых $U_e < 0$ и $U_m > 0$, увеличение концентрации электролита, понижающее электростатическое притяжение, должно приводить не к снижению устойчивости, а, напротив, к ее повышению (стабилизации системы). Этот парадоксальный вывод подтвержден экспериментально для системы золь Au-золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Ю.М.Чернобережский, ЛГУ), для случая взаимной коагуляции латексов с противоположно заряженными частицами (В.Н.Вережников, ВГУ).

Глава 5. Лиофильные дисперсные системы. Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ

Такие растворы представляют собой дисперсии ПАВ в воде (или в органических средах), отличающиеся следующими особенностями: 1) коллоидные частицы (мицеллы) образуются самопроизвольно путем ассоциации мономерных гидрофильных молекул (ионов) ПАВ (это пример ассоциативных коллоидов); 2) мицеллы находятся в термодинамическом равновесии с дисперсионной средой – истинным раствором ПАВ; 3) размер мицелл (степень ассоциации) слишком мал, чтобы к ним могло быть в полной мере приложимо термодинамическое определение фазы, так что мицеллярные растворы ПАВ это системы промежуточные между однофазными и двухфазными. Структура этих самоорганизующихся частиц всегда такова, что их внешняя часть, граничащая со средой, представляет собой слой полярных групп (в водных растворах), ковалентно связанных с внутренней гидрофобной частью, образованной ассоциированными углеводородными цепями. Это обеспечивает высокое молекулярное сродство мицелл к дисперсионной среде и сообщает системе свойства термодинамически устойчивых и равновесных лиофильных коллоидов.

5.1. Классификация и общая характеристика ПАВ. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе

Характерной отличительной особенностью молекулярного строения ПАВ является наличие гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (олеофильной) частей - своеобразное «раздвоение личности» по образному выражению Гартли (одного из первых исследователей явления мицеллообразования).

Согласно классификации ПАВ по химическому строению их делят на *ионогенные* и *неионогенные*, а ионогенные в свою очередь подразделяют на анионные, катионные и амфолитные (амфотерные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. ПАВ этого типа составляют наиболее значительную часть мирового производства поверхностно-активных веществ. К ним относятся:

- а) карбоновые кислоты их соли (мыла) общей формулы RCOOMe , где Me – металл (обычно щелочной – Na , K), например пальмитат калия $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$. Соли промышленных смесей синтетических жирных кислот различного фракционного состава называют парафинатами;
- б) алкилсульфаты ROSO_2OM – соли неполных эфиров серной кислоты, например, додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$;
- в) алкил-, алкилбензол, алкилнафталинсульфонаты – соли соответствующих сульфокислот RSO_2OM , содержащие алкильный радикал или замещенное бензольное (или нафталиновое) кольцо. Примеры: додецилсульфонат $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$, додецилбензолсульфонат $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ArSO}_3\text{Na}$.

СульфоПАВ, будучи солями сильных кислот, могут использоваться в кислых и солевых растворах, тогда как мыла переходят в таких средах в нерастворимую форму вследствие гидролиза или взаимодействия с двух-, трехвалентными катионами с образованием нерастворимых солей. Анионные ПАВ нашли широкое применение в качестве эмульгаторов в процессах получения синтетических каучуков и латексов методом эмульсионной полимеризации.

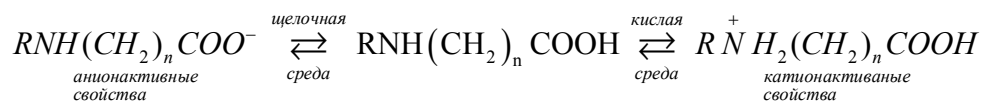
Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относятся:

- а) соли алифатических и ароматических аминов, например гидрохлорид додециламина $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (или $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$);
- б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований, например бромид гексадецилтриметиламмония (или цетилтриметиламмонийбромид);
- в) соли алкилзамещенных пиридина, например, цетилпиридинийхлорид (ЦПХ).

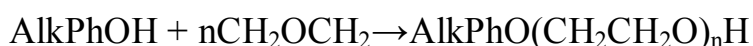
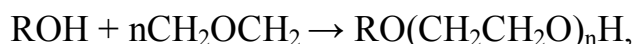
Катионные ПАВ совмещают в себе поверхностно-активные свойства с биологической активностью и могут использоваться в качестве бактерицид-

ных фунгицидных, дезинфицирующих веществ, а также ингибиторов коррозии.

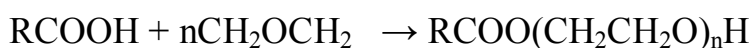
Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы различные по основности и в зависимости от pH среды проявляют анионактивные или катионактивные свойства, таковы, например, аминокислоты:



Неионогенные ПАВ (НПАВ), не диссоциирующие в водных растворах на ионы – это обширная группа ПАВ, которые представляют собой продукты присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, амидам, алкилфенолам, аминам и другим соединениям, содержащим подвижный атом водорода. Например, в случае спиртов и алкилфенолов получают соединения типа простых эфиров полиэтиленгликоля:



в случае карбоновых кислот – соответствующие сложные эфиры:



Получаемые продукты являются обычно смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой (ПОЭ) цепи. Роль гидрофильной части молекулы НПАВ играет полиоксиэтиленовая цепь: экспериментально показано (Думанский, Демченко), что гетероатом кислорода координирует около себя 2-3 молекулы воды. Чем длиннее ПОЭ-цепь, тем сильнее выражены гидрофильные свойства НПАВ.

Все дифильные поверхностно-активные вещества в зависимости от их способности к самоорганизации в растворах (способности к образованию надмолекулярных структур) делят на две большие группы: **и с т и н н о р а с т в о р и м ы е** и **к о л л о и д н ы е** (мицеллообразующие).

К ПАВ первой группы относятся вещества дифильной структуры, но содержащие короткий углеводородный радикал, хорошо растворимые в воде и образующие молекулярно-дисперсные (истинные) растворы вплоть до кон-

центраций, соответствующих их насыщению и разделению системы на две макрофазы. Это низкомолекулярные члены гомологических рядов органических кислот, спиртов, аминов, эфиров и др. дифильных веществ. ПАВ этой группы находят применение в качестве смачивателей, пенообразователей и гидрофобизаторов при флотации, диспергаторов (веществ, облегчающих образование новых поверхностей) и т.д.

Значительно больший интерес в прикладном и научном отношении имеют вещества второй группы, главной особенностью которых является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) дисперсные системы – ассоциативные, или мицеллярные, коллоиды при концентрации выше некоторого критического значения, называемого *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

5.2. Мицеллообразование: общая характеристика явления

Если в молекуле ПАВ имеется длинный углеводородный радикал R и сильно гидрофильная полярная группа (ПГ), то введение таких ПАВ в воду вызывает два эффекта – *адсорбцию* и *мицеллообразование*. Это хорошо отражает кривая $\sigma(c)$ (рис. 5.1).

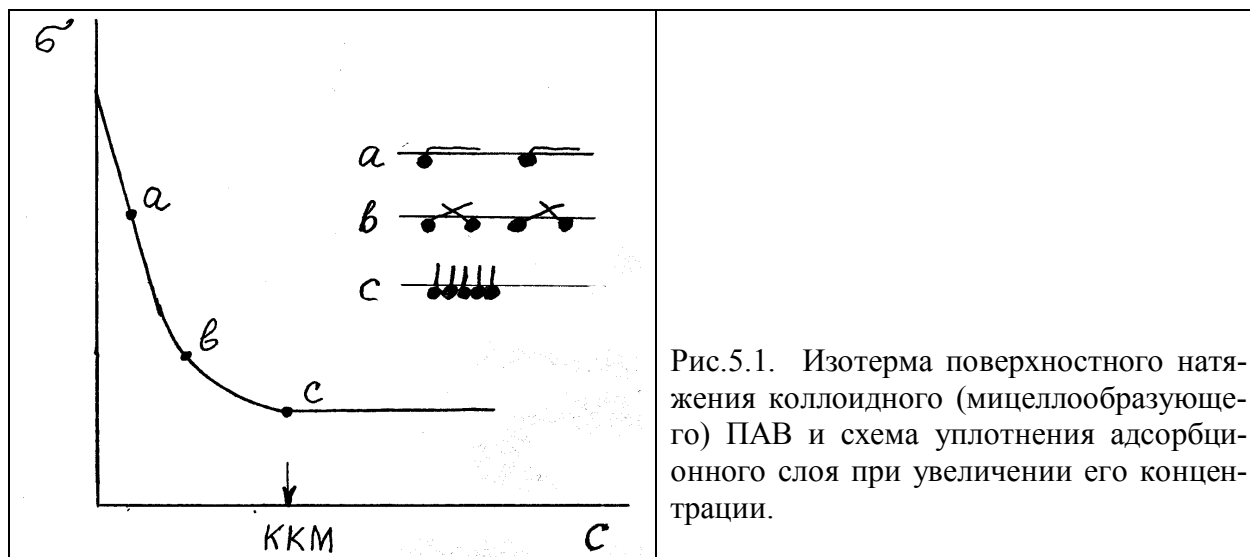


Рис.5.1. Изотерма поверхностного натяжения коллоидного (мицеллообразующего) ПАВ и схема уплотнения адсорбционного слоя при увеличении его концентрации.

На участке кривой до точки *c* снижение σ свидетельствует о самопроизвольном переходе молекул ПАВ на поверхность раздела, их концентрировании на границе раздела фаз и образовании адсорбционного слоя, ориенти-

рованного углеводородными радикалами в неполярную фазу. При этом снижается запас свободной энергии (в форме свободной поверхностной энергии). С повышением концентрации ПАВ и увеличением адсорбции происходит уплотнение адсорбционного слоя (точки *a*, *в*). В точке *c* возможность снижения свободной энергии путем адсорбции исчерпывается, т.к. достигается предельная адсорбция с максимально плотной упаковкой адсорбционного слоя. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ минимизация энергии Гиббса системы может быть реализована лишь за счет структурных изменений в объеме раствора: молекулы спонтанно образуют ассоциаты – *мицеллы*. При этом, как и в случае адсорбции, углеводородные радикалы переходят из воды в неполярную фазу – углеводородное ядро мицелл (рис. 5.2 а). Происходит фазовое разделение раствора на микроуровне или *самоорганизация* молекул (ионов) ПАВ с образованием наноразмерной псевдофазы. Этот процесс имеет коллективный (кооперативный) характер, т.е. мицелла образуется не путем постепенного прибавления отдельный мономерных молекул к растущему агрегату, а путем одновременного объединения



многих молекул в крупный агрегат, равновесный с молекулярным раствором.

Важно отметить, что способность к мицеллообразованию является не столь универсальным свойством как адсорбция. Она возникает лишь оптимальном соотношении (сбалансированности) гидрофильных и гидрофобных (олеофильных, или липофильных) свойств в молекулах ПАВ. Оптимальный

баланс этих свойств (*гидрофильно-дипофильный баланс* – ГЛБ) характерен для ПАВ, в молекулах которых содержится сильно гидрофильная (обычно ионизированная) полярная группа при наличии достаточно крупного (длинного) углеводородного радикала. При нарушении ГЛБ в ту или иную сторону мицеллообразующая способность утрачивается. Так, у солей низших жирных кислот превалируют гидрофильные свойства при наличии ионизированной полярной группы, и мицеллообразование им несвойственно. Выигрыш энергии при ассоциации коротких углеводородных радикалов оказывается недостаточным для компенсации дезагрегирующего действия теплового движения. Мицеллообразующая способность появляется лишь при достаточной длине алкильной цепи ПАВ (начиная примерно с C_6 – C_7), т.е. при усилении гидрофобных свойств молекул. Вместе с тем замена в таких длинноцепочечных молекулах сильно гидрофильной ионизированной полярной группы на неионизированную (например, при переходе от мыл к соответствующим карбоновым кислотам $RCOO^- \rightarrow RCOOH$) мицеллообразование также становится невозможным, т.к. резкое усиление гидрофобных свойств приводит к утрате растворимости ПАВ. В гомологических рядах ПАВ с прямой углеводородной цепью оптимальная сбалансированность гидрофильных и олеофильных свойств достигается при длине цепи C_{12} – C_{18} и наличии сильно гидрофильной (ионизированной) полярной группы (в случае НПАВ – при достаточно й длине полиоксиэтиленовой цепи). Именно такие коллоидные ПАВ находят самое широкое применение в качестве эффективных моющих и очищающих средств, стабилизаторов различных дисперсных систем, эмульгаторов, пенообразователей и т.д.

У некоторых ПАВ настолько выражены гидрофобные (олеофильные) свойства, что они нерастворимы в воде, но растворяются в неполярных средах. (Обычно это ПАВ, имеющие два углеводородных радикала, например, кальциевые и магниевые соли высших жирных кислот, например, $R(COO)_2Ca$). Такие *маслорастворимые* ПАВ также способны к мицеллообразованию, но в этом случае возникают мицеллы с противоположной ориента-

цией молекул (так называемые *обратные мицеллы*): полярные группы объединяются в гидрофильное (олеофобное) ядро, а углеводородные радикалы обращаются в сторону родственной им неполярной среды, образуя олеофильную оболочку, которая экранирует внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с гидрофобной углеводородной средой (см. рис. 5.2 б).

В обоих случаях при $c > \text{ККМ}$ имеем прозрачные оптически однородные системы, содержащие в объеме гомогенной среды частицы наноразмерной псевдофазы. Мицеллярные растворы - переходный тип систем между гомогенными и гетерогенными. Их можно считать гомогенными и однородными в макромасштабе, но гетерогенными на наноуровне.

Микрогетерогенность таких систем ярко проявляет себя в третьей фундаментальной особенности растворов ПАВ – способности сильно повышать растворимость гидрофобных органических веществ за счет поглощения молекул этих веществ мицеллярной псевдофазой (*солюбилизации*).

Характерные особенности мицелл: 1) динамический характер – непрерывный обмен молекулам с объемной фазой (время жизни одной молекулы в мицелле составляет 10^{-7} - 10^{-5} с); 2) мицеллярная микрофаза практически не имеет макроскопического аналога; 3) имеют исключительно высокую неоднородность в радиальном направлении, характеризуются резким изменением свойств – диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и др. физико-химических свойств в направлении от поверхности к центру частицы (так, диэлектрическая проницаемость изменяется от 78 до 4-6 на расстоянии всего нескольких нм); 4) с повышением концентрации раствора способны к полиморфным превращениям – повышается асимметричность формы и увеличивается размер мицелл с переходом от малых сферических частиц в пределе к протяженным асимметричным пластинчатым мицеллам.

5.3. Мицеллообразование как явление самопроизвольного образования термодинамически равновесной лиофильной дисперсной системы

Как известно, существуют два пути получения ДС: 1) диспергационный

– путем дробления макрофазы за счет работы внешних сил; 2) конденсационный – путем выделения новой фазы из исходной метастабильной системы (истинного раствора или однокомпонентной системы).

При этом возможны два принципиально различных случая. 1) Энергия межмолекулярного взаимодействия мала (значение σ высокое). Тогда энергия диспергирования не компенсируется ее уменьшением за счет сольватации, дисперсия обладает большей энергией, чем исходные фазы и является термодинамически неустойчивой *лиофобной* системой. 2) При очень низких значениях σ диспергирование может происходить самопроизвольно (за счет теплового движения), тогда образуется термодинамически устойчивая *лиофильная* ДС (П.А.Ребиндер). Для лиофильных систем характерно равновесное распределение частиц по размерам, которое не зависит от пути получения системы (путем диспергирования или конденсации). Такое самопроизвольное образование равновесных коллоидно-дисперсных систем (мицеллярных растворов) и характерно для ПАВ.

Образование частиц дисперсной фазы всегда приводит к увеличению свободной поверхностной энергии $\Delta G_s = \sigma \Delta s$. Включение частиц в тепловое движение вызывает повышение энтропии ($\Delta S > 0$) и уменьшение свободной энергии на величину $T\Delta S$. П.А.Ребиндер и Е.Д.Щукин рассмотрели роль энтропийного фактора, что привело к установлению термодинамического критерия, определяющего возможность или невозможность самопроизвольного диспергирования.

Пусть v_1 – число частиц в n молях растворителя, n_1 и n_2 – число моль частиц ($n_1 = v_1/N_A$) и растворителя соответственно. Тогда увеличение энтропии можно выразить как энтропию смешения:

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) = k \left(v_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 N_A \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right)$$

В коллоидных системах $n_1 \ll n_2$. Так, если объемная доля дисперсной фазы равна 0,1%, а $r = 10$ нм, то $(n_1/n_2) = 10^{-8}$, т.е. $(n_1/n_2) \ll 1$. Тогда $\ln(1 + \frac{n_1}{n_2}) \approx \frac{n_1}{n_2}$ и

$$\Delta S \approx k \left[\nu_1 \ln\left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right) + \nu_1 \right] = k\nu_1 \left[\ln\left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right) + 1 \right] = k\nu_1 \left(\ln \frac{n_2}{n_1} + 1 \right),$$

или

$$\Delta S = k\nu_1\beta,$$

где $\beta = \ln \frac{n_2}{n_1} + 1 \approx \ln \frac{n_2}{n_1} \approx 15 \dots 30$.

Общее изменение свободной энергии при образовании ДС с ν_1 частицами радиусом r можно представить как

$$\Delta G = \nu_1 4\pi r^2 \sigma - T\Delta S = \nu_1 (4\pi r^2 \sigma - \beta kT).$$

Здесь ΔG – разность свободных энергий ДС и макрорегетерогенной системы того же состава. Первое слагаемое энтальпийное, отражает работу увеличения поверхности, второе – изменение энтропии вследствие включения частиц в тепловое движение.

Чтобы найти условия образования термодинамически равновесной коллоидной системы, надо рассмотреть зависимость ΔG от размера частиц d . Уравнение (3) можно записать в виде:

$$\Delta G = \alpha_1 \frac{V_1}{d} \sigma - \alpha_2 \beta kT \frac{V_1}{d^3}.$$

Здесь d – линейный размер частиц произвольной формы, α_1 и α_2 – коэффициенты, учитывающие форму частиц и включающие ν_1 .

Можно видеть, что энтропийное слагаемое резко растет (пропорционально d^{-3}) с уменьшением размера частиц.

Расчет показывает, что если $\sigma \gg 0$, то в процессе диспергирования, т.е. уменьшения d , энтальпийное слагаемое превалирует над энтропийным, и происходит увеличение энергии системы (рис. 5.3, кривая 1). Образуется лиофобная коллоидная система. Если же $\sigma \rightarrow 0$, то прирост энтропии становится существенным, и может появиться область значений d , для которых $\Delta G < 0$, т.е. области, где состояние ДС термодинамически более выгодно, чем состояние макрорегетерогенной системы.

Пусть величина σ не зависит от размера частиц. Тогда кривая $\Delta G(d)$ имеет только максимум (рис. 5.3, кривая 2). Начиная с некоторого малого значения d , величина $\Delta G < 0$, но $|\Delta G|$ непрерывно растет при дальнейшем дроблении частиц, и система самопроизвольно диспергируется вплоть до молекулярно-дисперсного состояния, т.е. образуется истинный (гомогенный)

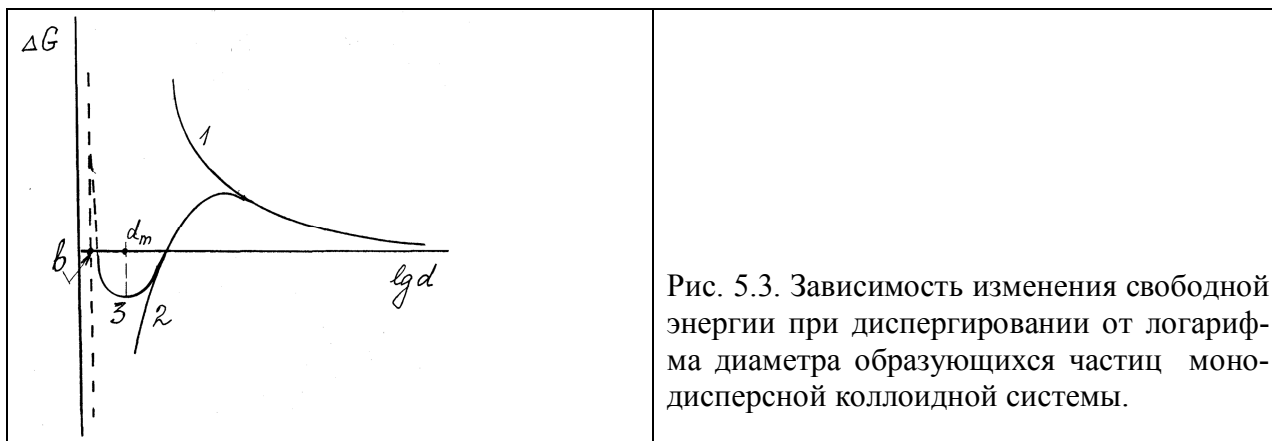


Рис. 5.3. Зависимость изменения свободной энергии при диспергировании от логарифма диаметра образующихся частиц монодисперсной коллоидной системы.

раствор. Таким образом, система неустойчива в отношении молекулярного диспергирования.

Чтобы система была устойчива в отношении молекулярного диспергирования, на кривой должен быть минимум в области малых d , причем $d > b$ (b – размер молекул). Такой минимум появляется, поскольку в действительности при малых размерах частиц σ становится функцией размера: *величина σ растет с уменьшением d* . Поэтому для реальных систем в области значений $\Delta G < 0$ имеется минимум при некотором $d_m > b$. Таким образом, возникает термодинамически устойчивая система, для которой невыгодно как уменьшение, так и увеличение размера частиц. Чтобы происходило самопроизвольное диспергирование, должно соблюдаться неравенство:

$$4\pi r^2 \sigma < \beta kT,$$

что возможно, если σ не превышает некоторого критического значения $\sigma_{кр}$

$$(5.1) \quad \sigma \leq \sigma_{кр} = \beta \frac{kT}{4\pi r^2} \quad \text{или} \quad \sigma \leq \sigma_{кр} = \beta' \frac{kT}{d^2}$$

Выражение (5.1) – критерий самопроизвольного диспергирования (*критерий Щукина-Ребиндера*). Его физический смысл: *если межфазное натяжение мало, то возможно самопроизвольное образование коллоидных частиц, поскольку работа образования поверхности компенсируется выигрышем энергии в результате прироста энтропии из-за участия образовавшихся частиц в тепловом движении*.

Мицеллярные дисперсии ПАВ, как уже отмечалось, являются термодинамически устойчивыми лиофильными дисперсными системами. В случае

мицелл благодаря лиофильности наружной оболочки, экранирующей углеводородное ядро от контакта с водой, поверхностное натяжение на границе мицелла/среда удовлетворяет условию $\sigma \leq \sigma_{кр}$, что обуславливает термодинамическую устойчивость мицеллярных систем относительно макрофазы. С другой стороны, они устойчивы и относительно молекулярно-дисперсного состояния. Существование частиц с $d < d_m$ термодинамически невыгодно, т.к. при уменьшении числа молекул в мицелле резко растет σ . Размер мицелл отвечает условию минимума на кривой $\Delta G(\lg d)$.

В чем причина роста σ в области d_m ? Она обусловлена способностью полярных групп *экранировать* гидрофобное углеводородное ядро мицеллы от термодинамически невыгодного контакта с водой. С уменьшением числа агрегации m уменьшается отношение числа полярных групп к площади поверхности мицеллы, а соответственно понижается степень экранирования. В результате происходит резкое увеличение эффективного значения σ с уменьшением радиуса мицелл. Термодинамически выгодно существование мицелл сферической формы с оптимальным числом агрегации, отвечающим частице с радиусом $R \approx L$ (L – длина углеводородного радикала ПАВ).

Оценка роста σ на границе раздела мицелла/вода с уменьшением их размера дана А.В.Перцовым [1].

Пусть каждая полярная группа способна экранировать углеводородное ядро от контакта с водой на некоторой площади s_{ng} . Величина s_{ng} зависит от размера полярной группы, ее природы (ионогенная или нет), гидратируемости. Величина σ будет тем больше, чем меньше степень экранирования. Примем, что углеводородное ядро мицеллы имеет плотность $\rho_m \approx \rho_{ув}$; обозначим R - радиус мицеллы, V_m - молярный объем углеводорода; V_l и S_l – соответственно объем и поверхность одной мицеллы. Тогда число полярных групп в одной мицелле, равное числу агрегации m будет равно

$$m = \frac{V_l}{V_m / N_A} = \frac{4\pi R^3 N_A}{3V_m}.$$

Доля α поверхности мицеллы, на которой ядро экранировано от контакта с водой:

$$\alpha = \frac{ms_{ng}}{s_l} \cong \frac{4\pi R^3 N_A}{3V_m} s_{ng} = \frac{Rs_{ng} N_A}{3V_m}.$$

Величина α уменьшается с уменьшением размера мицеллы. Отсюда можно оценить, как будет расти эффективное значение σ с уменьшением размера мицелл.

Положим, что на незранированной части поверхности $\sigma \approx \sigma_0$ (σ_0 - поверхностное натяжение на границе углеводород/вода, равное $\sim 40-50$ мДж/м²), на экранированной $\sigma \ll \sigma_0$ (сотые доли мДж/м²). Эффективное (среднее) значение $\sigma \sim (1 - \alpha)$, тогда

$$\sigma_{миц} \cong \sigma_0 \left(1 - \frac{R s_{ПГ} N_A}{3V_m} \right)$$

Пусть L - длина углеводородного радикала молекулы ПАВ, s_R - площадь его поперечного сечения, тогда V_m можно выразить через объем отдельной цепи так:

$$\frac{V_m}{N_A} = L s_m,$$

Учитывая, что $R \approx L$, получим:

$$\sigma_{миц} \cong \sigma_0 \left(1 - \frac{s_{ПГ}}{3s_R} \right).$$

Если $s_{ПГ} > 3 s_m$, но $s_{ПГ} \rightarrow 3 s_R$, то $\sigma_{миц} \rightarrow 0$.

Таким образом, полная экранировка поверхности мицелл и ультранизкое значение $\sigma \leq \sigma_{кр}$ достигается при сечении полярной группы $\approx 3 s_R$. Соответственно, способностью к мицеллообразованию обладают ПАВ, имеющие наряду с длинным углеводородным радикалом также сильно гидрофильную (хорошо гидратированную) полярную группу. Способность к гидратации резко повышается при ионизации полярной группы. Поэтому типичные мицеллообразующие ПАВ – это ионогенные ПАВ, имеющие полярную группу в ионизированной форме, т.е. соли, имеющие поверхностно-активный анион (RCOO^- , RSO_3^- , ROSO_3^- и др.) или катион [RNH_3^+ , $\text{R}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{N}^+$ и др.]. В случае неионогенных мицеллообразующих ПАВ гидрофильная часть молекулы представлена длинной полиоксиэтиленовой цепочкой $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, свернутой в клубок и хорошо экранирующей ядро мицеллы. Вещества, содержащие низкомолекулярную полярную группу в неионизированной слабо гидратированной форме (например, RCOOH , RNH_2) не способны к образованию мицелл (уже в силу того, что при достаточно большой длине алкильной цепи R являются практически нерастворимыми).

5.4. Модели мицеллообразования

Мицеллярные растворы ПАВ – нанодисперсные системы, промежуточные между макрогетерогенными (истинно гетерогенными) и гомогенными (истинными) растворами. Они имеют двойственную природу, несут в себе черты, свойственные системам обоого типа и вместе с тем отличаются от них. Сходство с макрогетерогенными системами: 1) наличие поверхности раздела между коллоидной микро- и объемной макрофазой растворителя; 2) способность к поглощению третьего компонента (например, углеводорода) с равновесным распределением его между этими фазами, что имеет место в явлении солубилизации. Отличия: 1) дисперсная фаза (мицеллы) не имеет макроскопического аналога, идентичного ей по структуре и свойствам; 2) свойства частиц дисперсной фазы (мицелл), например, поверхностное натяжение, плотность упаковки, величина поверхностного электрического заряда зависят от размера.

Сходство с гомогенными системами обусловлено участием мицелл в тепловом (броуновском) движении, благодаря чему велик вклад энтропийного фактора в свободную энергию системы. С позиций гомогенной трактовки мицеллы можно рассматривать как гигантские молекулы, но в то же время они имеют черты, свойственные фазе. Этот своеобразный дуализм свойств мицеллярных растворов (а точнее – дисперсий ПАВ в водной либо углеводородной среде) породил два подхода к их описанию (две модели мицеллообразования).

Согласно *двухфазной* (или *псевдофазной*) модели мицеллообразование рассматривается как процесс разделения фаз, а ККМ – как концентрация насыщения раствора молекулярно-дисперсным ПАВ, т.е. ККМ – это концентрация, отвечающая пределу растворимости ПАВ в молекулярной форме. Учитывая жидкообразное состояние мицелл, обычно рассматривают мицеллообразование как процесс, аналогичный конденсации насыщенного пара. Тогда ККМ – аналог давления насыщенного пара, и при $c > \text{ККМ}$ концентрация молекулярного раствора остается постоянной и численно равной ККМ,

подобно тому как давление насыщенного пара остается постоянным при конденсации. Подтверждением фазовой природы мицеллообразования служит наличие резких изломов на кривых концентрационной зависимости различных объемных и поверхностных свойств растворов в области ККМ (рис. 5.4).

Гомогенная модель мицеллообразования трактует этот процесс как обратимую химическую реакцию, подчиняющуюся закону действующих масс, а мицеллярные растворы как гомогенные системы.

Пусть M_1 – неагрегированная молекула ПАВ («мономер»); M_n –

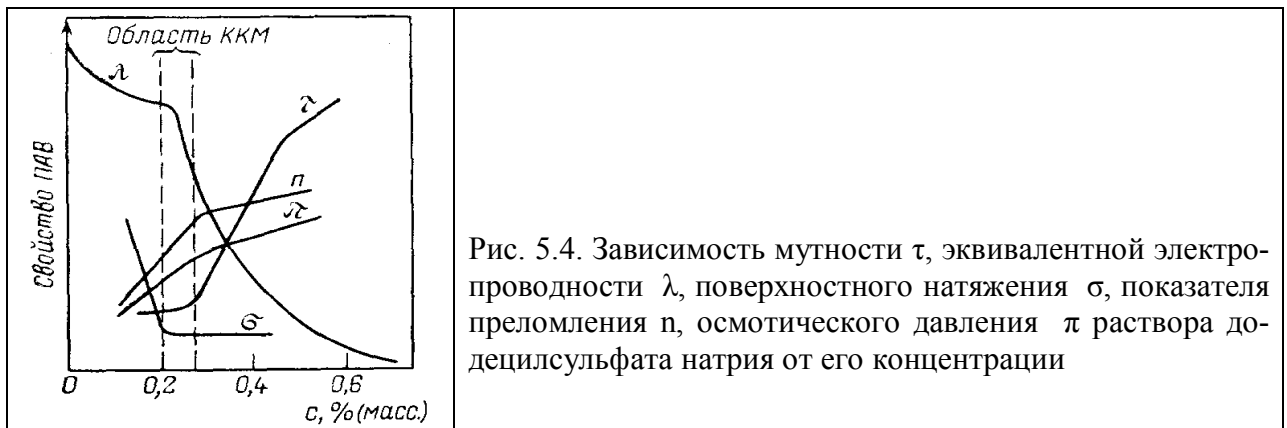
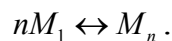


Рис. 5.4. Зависимость мутности τ , эквивалентной электропроводности λ , поверхностного натяжения σ , показателя преломления n , осмотического давления π раствора додецилсульфата натрия от его концентрации

ла с числом агрегации n . Тогда равновесие реакции мицеллообразования можно записать так:



Константа равновесия мицеллообразования будет равна

$$K_m = \frac{[M_n]}{[M_1]^n} .$$

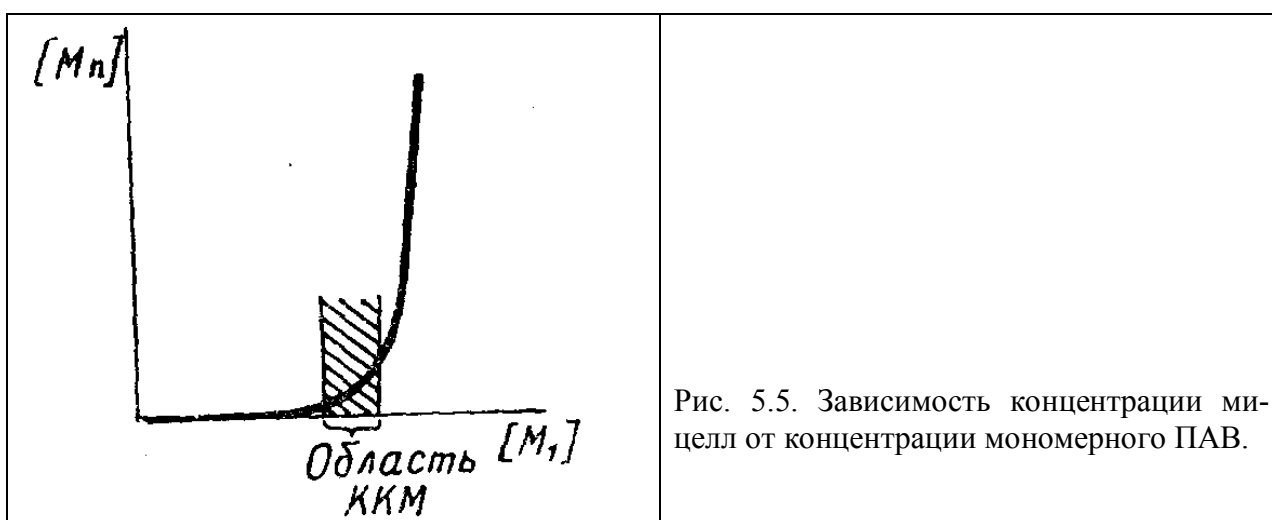
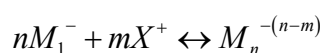
В отличие от двухфазной модели принимается: 1) при всех концентрациях ПАВ система гомогенна; 2) мицеллы могут существовать при любой концентрации, в том числе до ККМ; 3) концентрация мономера $[M_1]$ не остается постоянной, а растет с увеличением общей концентрации раствора.

Резкое изменение свойств при ККМ объясняется тогда следующим образом. Связь между концентрацией мономера и мицелл дает выражение:

$$[M_n] = K_m [M_1]^n .$$

Т.к. $n \gg 1$, то $[M_n]$ с увеличением концентрации мономера резко растет, начиная от исчезающе малых значений (рис. 5.5). Начало резкого подъема кривой отвечает величине (точнее – области ККМ).

В случае ионогенных ПАВ необходимо учитывать, что часть противоионов прочно связана с поверхностью мицеллы (образует слой Штерна), т.е. ПАВ не полностью диссоциировано в мицелле. Пусть мицелла с числом агрегации n связывает m противоионов ($m < n$). Тогда



и

$$K_m = \frac{[M_n]}{[M_1^-]^n [X^+]^m}$$

(коэффициенты активности принимаем равными 1).

Недостатки модели: не учитывает полидисперсности мицелл (для каждого сорта мицелл должно быть свое значение K_m) и того, что эффективная степень диссоциации мицелл зависит от различных факторов.

5.5. Энтропийная природа мицеллообразования. Гидрофобные взаимодействия

По современным представлениям, мицеллообразование – это одно из тех явлений, которые объединяют общим термином «гидрофобные взаимодействия» (ГВз) [2]. *Гидрофобное взаимодействие – это взаимное притяже-*

ние гидрофобных частиц в полярной водной среде. Такими частицами могут быть молекулы углеводов, углеводородные радикалы молекул ПАВ, капли эмульсий масло/вода, твердые частицы суспензий гидрофобных веществ и т.д. Результатом ГВз является уменьшение термодинамически невыгодных контактов гидрофобная частица/вода, что и происходит в процессах адсорбции, мицеллообразования, солюбилизации, коагуляции, при конформационных превращениях (глобулизации) белковых молекул и макромолекул других полимеров в воде. В случае ПАВ это достигается за счет перехода углеводородного радикала дифильных молекул из водной среды в неполярную фазу (при адсорбции – в соседнюю неполярную макрофазу, при мицеллообразовании – в микрофазу, т.е. в углеводородное ядро мицеллы).

На первый взгляд ГВз представляется как результат взаимного притяжения гидрофобных частиц (за счет сил Ван-дер-Ваальса). Однако термодинамический анализ этого явления приводит к выводу, что причиной ГВз является *изменение структуры растворителя* (воды) при введении в нее гидрофобных частиц. Чтобы понять природу ГВз, целесообразно вначале выяснить причину плохой растворимости углеводов в воде.

Рассмотрим изменение термодинамических функций растворения алканов в воде. Для ряда C_1 - C_4 энтальпия растворения составляет $-11 \dots -4,2$ кДж/моль, т.е. $\Delta H < 0$, процесс экзотермичен, что должно способствовать растворению. Однако расчет показывает, что растворение углеводов сопровождается сильным уменьшением энтропии. В нашем случае $\Delta S = -76 \dots -97$ Дж/моль·К. В результате $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и, в соответствии с уравнением

$$(5.2) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$\Delta G > 0$, т.е. *растворение углеводов термодинамически невыгодно из-за положительного вклада энтропийного фактора в свободную энергию*. Известно, что энтропия смешения всегда положительна. Почему же в данном случае $\Delta S < 0$? Поскольку доля углеводорода в воде ничтожно мала, то наблюдаемое изменение энтропии обусловлено изменением свойств воды в результате внедрения в нее «чужеродных» гидрофобных молекул, а именно –

упорядочиванием структуры воды в присутствии гидрофобных частиц. Как известно, вода – сильно структурированная жидкость. Значительная доля ее молекул образует водородные связи с соседними молекулами. Это связывание имеет *кооперативный характер*, т.е. образование Н-связи между двумя соседними молекулами способствует возникновению более прочной связи с другими молекулами. В результате возникают ассоциаты молекул, связанных Н-связями (кластеры), которые сосуществуют в равновесии с несвязанными молекулами. Ассоциаты имеют «ажурную» рыхлую структуру, подобную структуре льда. При 20⁰ С ~ 70% молекул воды находится в кластерах, каждый кластер содержит ~60 молекул, время жизни кластера порядка 10⁻¹⁰ с. Образование кластеров – процесс экзотермичный, но сопровождается уменьшением энтропии. Вода в кластерах имеет меньшую энергию и энтропию, а также меньшую плотность, более высокую теплоемкость.

Равновесие между структурированной и несвязанной водой может смещаться под действием различных факторов: температуры, введения добавок различных электролитов и неэлектролитов.

Из приведенного факта отрицательной энтропии растворения углеводов следует, что введение углеводов сдвигает равновесие в сторону более упорядоченной структуры воды. Это подтверждается данными ИКС и ЯМР-спектроскопии: при растворении углеводов увеличивается относительное количество водородных связей в воде (табл. 5.1) [2]. Таким образом, плохая растворимость углеводов в воде, как и низкая растворимость ПАВ в молекулярной форме, обусловлена понижением энтропии вследствие упорядочивания структуры воды в присутствии гидрофобных частиц (молекул углеводорода или углеводородных радикалов ПАВ).

Очевидно, что любой процесс, в результате которого уменьшается площадь контакта углеводородных цепей с водой, термодинамически выгоден, т.к. приведет к снижению структурированности воды и повышению энтропии. Таким процессом может быть слипание молекул углеводорода и образование капель (разделение фаз) при достижении его предела раствори-

Таблица 5.1. Относительное количество водородных связей в воде и в водном растворе углеводорода

Т, °С	Вода	Углеводород	
		ароматический	алифатический
0	0.53	0.63	0.67
20	0.46	0.56	0.59
40	0.41	0.49	0.52
60	0.37	0.43	0.46
70	0.36	0.41	0.44

мости; слипание углеводородных радикалов при достижении ККМ (образование мицелл) в случае ПАВ; перенос молекул углеводорода из водной среды в мицеллы (солюбилизация); перенос углеводородных радикалов в смежную неполярную макрофазу (адсорбция). Сюда же относятся слипание и коалесценция (слияние) капель эмульсии М/В, коагуляция гидрофобных частиц полимеров в латексах и другие явления.

Во всех случаях эти процессы имеют энтропийную природу, выражают стремление воды избавиться от чужеродных молекул, присутствие которых уменьшает энтропию.

Итак, ГВз следует понимать как взаимное притяжение гидрофобных частиц в воде, при котором преобладающим является энтропийный вклад, обусловленный уменьшением структурированности воды (ван-дер-ваальсово притяжение между ними также имеет место). ГВз называют также «квази-притяжением», поскольку гидрофобные молекулы не столько притягиваются, сколько прижимаются друг к другу сильно взаимодействующими между собой молекулами воды.

Важная специфическая особенность ГВз, отличающая этот тип межмолекулярных взаимодействий от всех других – необычный характер влияния температуры на энергию этого взаимодействия. ГВз – процесс эндотермический, поскольку на разрушение структуры воды требуется затрата теплоты, т.е. ГВз усиливается с повышением температуры, тогда как все другие виды межмолекулярных взаимодействий ослабляются.

Действительно, как показывают данные табл. 5.1, повышение темпера-

туры вызывает разрушение водородных связей и в воде, и в водном растворе углеводорода, т.е. происходит процесс, препятствующий упорядочиванию воды. Значит, усиливается стремление воды избавиться от чужеродных молекул углеводорода, т.е. происходит процесс, препятствующий упорядочиванию воды, а это эквивалентно усилению ГВз. Хорошей иллюстрацией этому служит снижение растворимости углеводородов в воде при повышении температуры.

Рассмотрим с позиций ГВз образование мицелл (для простоты - неионогенного ПАВ). Проанализируем термодинамические функции мицеллообразования. Они могут быть получены следующим образом. Исходя из псевдофазной модели, мицеллы – частицы, находящиеся в равновесии с молекулярным раствором ПАВ. Тогда химический потенциал ПАВ в мицеллах μ_m и в растворе μ_v равны:

$$\mu_m = \mu_v.$$

Для мицелл (чистая фаза)

$$\mu_m = \mu_m^0.$$

Для раствора

$$\mu_v = \mu_v^0 + RT \ln a_v,$$

где a_v - активность ПАВ в молекулярно-дисперсном растворе.

Приравнявая химические потенциалы мицелл и раствора и учитывая, что стандартная энергия Гиббса процесса мицеллообразования (ΔG_m^0) равна

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_v^0,$$

а также принимая, что при концентрации, равной ККМ $a_v \approx c_v = \text{ККМ}$, получим:

$$(5.3) \quad \Delta G_m^0 = RT \ln \text{ККМ}.$$

Для расчета стандартной энтальпии мицеллообразования (ΔH_m^0) воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^0}{T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H_m^0}{T^2}.$$

Подставляя в него значение ΔG_m^0 из уравнения (5.3), получим:

$$(5.4) \quad \Delta H_m^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_P.$$

Уравнение (5.4) аналогично уравнению Клаузиуса-Клапейрона, описывающему фазовые переходы чистых веществ (превращения агрегатных состояний). В интегральной форме:

$$(5.5) \quad \ln KKM = const + \frac{\Delta H_m^0}{R} \frac{1}{T}.$$

Зная ΔG_m^0 и ΔH_m^0 , можно рассчитать стандартную энтропию мицеллообразования:

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T}.$$

Эксперимент показывает, что величина ККМ неионогенных ПАВ *снижается* при повышении температуры, а зависимость $\ln KKM - \frac{1}{T}$ линейна и имеет положительный наклон. Это дает значения $\Delta H_m^0 > 0$ и $T\Delta S > 0$, а $\Delta G_m^0 < 0$. Т.е. процесс мицеллообразования *эндотермичен* и сопровождается ростом энтропии. Понижение ККМ с температурой означает уменьшение молекулярной (истинной) растворимости НПАВ. Все это характерные признаки гидрофобного взаимодействия.

Следует заметить, что при традиционной трактовке этого явления без учета структурных изменений воды следует ожидать, напротив, отрицательной энтальпии и уменьшения энтропии (вследствие повышения упорядоченности системы при возникновении ассоциатов молекул ПАВ).

Таким образом, процесс мицеллообразования можно представить следующим образом. При внедрении молекул ПАВ в воду энергия молекул воды повышается, т.к. их энергия их взаимодействия с радикалами ПАВ меньше, чем между собою. Компенсация этого эффекта достигается за счет образования дополнительных Н-связей, т.е. углеводородные радикалы промотируют структурирование воды. Вокруг них образуются структурированные участки льдоподобной воды («айсберги»), что сильно снижает энтропию системы. Вначале при малых концентрациях ПАВ убыль энтропии компенсируется от-

рицательной энтальпией, причем $|\Delta H| > |\Delta S|$. Однако, начиная с некоторой критической концентрации дальнейшее уменьшение энтропии при структурообразовании в воде не может более компенсироваться уменьшением энтальпии. Эта концентрация соответствует ККМ, При $c \geq \text{ККМ}$ «избыточные» молекулы ПАВ образуют ассоциаты, при этом радикалы переходят в углеводородное ядро мицелл, что сопровождается разрушением («плавлением») льдоподобных структур воды. При этом поглощается теплота ($\Delta H_m^0 > 0$) и увеличивается энтропия ($\Delta S_m^0 > 0$).

Необходимо отметить, что определенный вклад в положительную энтропию мицеллообразования вносит также увеличение конфигурационной энтропии углеводородных цепей молекул ПАВ при переходе их из воды в углеводородную среду мицеллярной микрофазы.

5.6. Влияние различных факторов на ККМ

Величина ККМ – важная коллодно-химическая характеристика ПАВ. Она связана с олеофильно-гидрофильным балансом молекул и зависит как от особенностей молекулярной структуры ПАВ, так и от внешних факторов – температуры, давления, состава дисперсионной среды. Общая термодинамическая основа закономерностей влияния различных факторов на ККМ – влияние их на изменение энергии Гиббса системы переходе ПАВ в мицеллярное состояние в соответствии с объединенным уравнением 1 и 2 закона термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Влияние длины и строения углеводородного радикала. Образование мицелл уменьшает энергию Гиббса G благодаря слипанию углеводородных радикалов и формированию частиц, которые можно трактовать как неполярные «капли» масла, покрытые оболочкой из гидрофильных групп. Чем длиннее углеводородная цепь, тем больше выигрыш энергии за счет выхода цепей из полярной среды и когезии их в мицелле и тем меньше концентрация ПАВ, необходимая для образования мицелл. Эта закономерность проявляет себя в резком уменьшении величины ККМ в гомологических рядах ПАВ по мере увеличения молекулярной массы и выражается эмпирическим уравнением

$$(5.6) \quad \ln KKM = a - bn_C,$$

где a и b – эмпирические постоянные; n_C – число групп CH_2 в прямой насыщенной углеводородной цепи.

В теории мицеллообразования связь между величиной ККМ и длиной цепи для нормальных гомологов дается следующим уравнением [3]:

$$(5.7) \quad \ln KKM = \text{cost} - \frac{n\Delta W_m}{RT} - K_g \ln c_i,$$

где ΔW_m - изменение свободной энергии при переходе 1 моль групп $-\text{CH}_2-$ из водной среды в мицеллу (инкремент работы мицеллообразования, аналог величины ΔW_a – инкремента работы адсорбции); K_g – константа, характеризующая влияние противоионов на электрическую энергию мицеллообразования; c_i - общая концентрация противоионов (т.е. сумма концентраций добавленного противоиона и ПАВ).

В отсутствие посторонних электролитов концентрация противоионов при ККМ численно равна ККМ (для 1-1-валентных ПАВ). Для этого случая получим, заменяя в правой части уравнения (5.7) c_i на ККМ:

$$(5.8) \quad \ln KKM = \text{cost} - \frac{n\Delta W_m}{(1 + K_g)RT}.$$

Уравнение (5.8) является теоретическим аналогом эмпирической зависимости, выраженной уравнением (5.7).

Мицеллообразование неионогенных ПАВ не связано с затратой энергии на преодоление электрических сил отталкивания полярных групп. В то случае коэффициент $K_g = 0$ и уравнение (5.8) принимает вид:

$$(5.9) \quad \ln KKM = \text{cost} - \frac{n\Delta W_m}{RT}.$$

Можно видеть, что уравнения (5.8) и (5.9) аналогичны уравнению (2.23, с. 51), выражающему правило Дюкло-Траубе. Это указывает на связь объемных и поверхностных свойств растворов ПАВ и на общность явлений адсорбции и мицеллообразования как проявлений гидрофобного взаимодействия молекул ПАВ в водной среде.

В гомологических рядах ПАВ величина ККМ изменяется обратно про-

порционально поверхностной активности, так что отношение ККМ соседних гомологов соответствует коэффициенту правила Дюкло-Траубе:

$$(5.10) \quad \frac{(KKM)_n}{(KKM)_{n+1}} \cong \frac{(G)_{n+1}}{(G)_n} = \beta \cong 3,2$$

В уравнениях (5.8), (5.9) величина $n\Delta W_m$ характеризует вклад углеводородного радикала (W_R) в свободную энергию мицеллообразования. Любые изменения структуры радикала, влияющие на энергию его взаимодействия со средой, должны приводить к изменению W_R и, следовательно, величины ККМ по сравнению с ПАВ, имеющими алкильный радикал с тем же числом атомов углерода. Влияние некоторых особенностей молекулярного строения ПАВ на величину ККМ иллюстрируют данные, приведенные в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Влияние строения углеводородного радикала на величину ККМ

ПАВ	Формула	n_c	ККМ, ммоль/л
н-Октилсульфонат натрия	$C_8H_{17}SO_3Na$	8	177
н-Тетрадецилсульфонат натрия	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	14	2,5
н-Октилбензолсульфонат натрия	$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	14	11
н-Октадецилбензолсульфонат натрия	$C_{18}H_{37}C_6H_4SO_3Na$	18	0,64
Стеарат натрия	$C_{17}H_{35}COONa$	17	0,18
Олеат натрия	$C_{17}H_{33}COONa$	17	1,1
Рицинолеат натрия	$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COONa$	17	75,2
Миристетат калия	$C_{13}H_{27}COOK$	14	5,8
Дециловый эфир β -оксипропионата калия	$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2COOK$	14	23,1
Деаноат калия	$C_9H_{19}COOK$	9	100

Из табл. 5.2 следует, что при равном количестве углеродных атомов величина ККМ возрастает:

1) при циклизации цепи (алкилсульфонаты \rightarrow алкилбензолсульфонаты);

2) при введении в углеводородный радикал полярных групп, гетероатомов (стеарат → олеат → рицинолеат, миристант → дециловый эфир β -оксипропионата калия).

В соответствии с уравнением (5.8) это означает уменьшение энергии переноса углеводородных радикалов из воды в мицеллу по сравнению с парафиновой цепью. Другими словами, ароматические циклы, кратные связи, полярные группы, гетероатомы приводят к уменьшению гидрофобности углеводородного радикала.

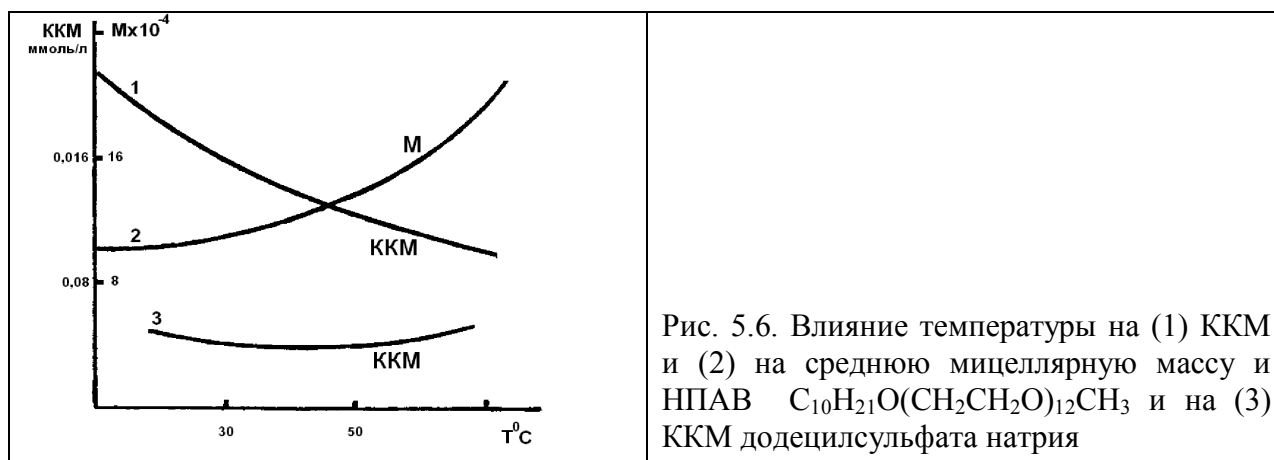
Ароматические циклы обладают повышенным по сравнению с парафиновой цепочкой сродством к воде за счет сопряженной системы π -связей (это проявляется, в частности, в известном факте большей растворимости и воде ароматических углеводородов по сравнению с парафинами при равном количестве углеродных атомов). Гидрофилизирующее действие кратных связей, гетероатомов, полярных заместителей подтверждается calorиметрическими измерениями теплот смачивания твердых ПАВ водой и углеводородами.

Влияние температуры. С повышением температуры уменьшается гидратация полярных групп молекул ПАВ, что способствует мицеллообразованию.

Кроме того повышение температуры вызывает разупорядочение воды, а это, как уже отмечалось, означает усиление гидрофобных взаимодействий, что должно проявляться в снижении ККМ. Вместе с тем нагревание должно затруднять образование мицелл вследствие дезагрегирующего влияния теплового движения молекул. В случае НПАВ действие первых факторов превалирует и наблюдается снижение ККМ (и повышение мицеллярной массы) с повышением температуры раствора (рис. 5.6, кривые 1 и 2). При некоторой критической температуре, характерной для каждого НПАВ, рост мицелл завершается истинным фазовым разделением: НПАВ утрачивает растворимость и образует дисперсию, что сопровождается резким помутнением системы. Температура помутнения ($T_{п}$) наряду с ККМ является важной физико-химической характеристикой НПАВ.

В случае ионогенных ПАВ появляется дополнительный фактор – влияние заряженных полярных групп, которые оказывают разрушающее действие на структуру воды. Переход мономерных ионов из объема фазы в мицеллу

создает возможность дополнительного структурирования воды, что сопровождается выделением тепла. Повышение температуры препятствует этому процессу и затрудняет мицеллообразование. В совокупности указан-



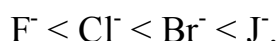
ные факторы в значительной мере компенсируют друг друга, вследствие чего изменение температуры оказывает незначительное влияние на ККМ ионогенных ПАВ (см. рис. 5.6, кривая 3).

Влияние электролитов. Введение электролитов в растворы ионогенных ПАВ *вызывает снижение ККМ*, что обусловлено двумя причинами. (1) Возрастание ионной силы раствора уменьшает эффективную степень диссоциации поверхностно-активного электролита как в истинном растворе, так и в мицеллярном состоянии, возрастает доля противоионов, связанных с поверхностью мицеллы, т.е. входящих в слой Штерна. (Обычно этот эффект трактуется как *экранирование противоионами* электрического заряда частицы). Это уменьшает *положительный вклад в электрическую составляющую свободной энергии* мицеллообразования, обусловленную необходимостью совершения работы против сил электростатического отталкивания при вхождении мицеллообразующего иона в одноименно заряженную мицеллу. В результате отрицательное изменение энергии Гиббса возрастает, что облегчает мицеллообразование. (2) Введенный в раствор электролит частично *дегидратирует* полярные группы ионов ПАВ, уменьшая их молекулярное сродство к молекулам среды и, следовательно, понижая истинную растворимость ПАВ, что обнаруживается в снижении ККМ.

Ионы одинаковой валентности по эффективности влияния на ККМ располагаются в *лиотропные ряды*. При этом наблюдается возрастание способности снижать ККМ по мере увеличения ионного радиуса, например, в случае анионных ПАВ от лития к сезию:



а для катионных ПАВ – от фтора к иоду:



В приведенных рядах с увеличением ионного радиуса снижается собственная гидратация ионов, возрастает способность экранировать электрический заряд мицелл, в связи с чем увеличивается способность ионов связываться с поверхностью мицеллы и снижать электрические силы отталкивания, препятствующие мицеллообразованию.

При введении в раствор ПАВ солей, содержащих ион, одинаковый с противоионами ПАВ, зависимость величины ККМ от их концентрации выражается эмпирическим уравнением:

$$\ln n = \alpha - \beta \ln c_i,$$

где α и β – константы. Теоретический аналог этого эмпирического выражения получается из уравнения (5.8), если принять $n = \text{const}$, т.е. рассматривать влияние на ККМ только одной переменной - c_i . Тогда выражение $n\Delta W_m/RT$ перейдет под знак const и получим:

$$(5.11) \quad \ln KKM = \text{const} - K_g \ln c_i,$$

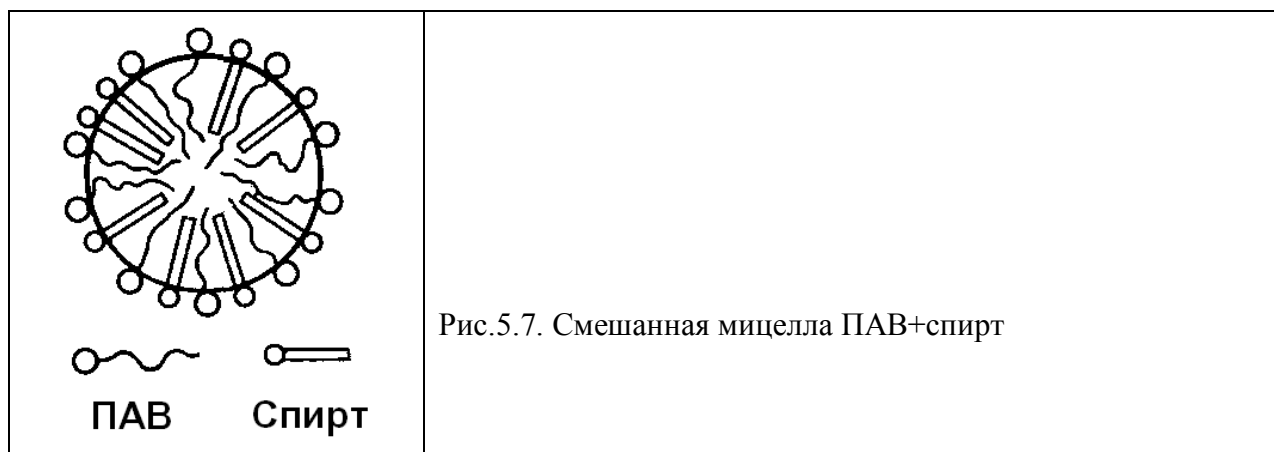
где K_g – коэффициент, характеризующий *влияние противоионов на электрическую энергию мицеллообразования*. Его физический смысл можно пояснить следующим образом. При введении мицеллообразующего иона в мицеллу интегральная работа электрических сил равна $e\varphi_0$ (e – элементарный электрический заряд, φ_0 – электрический потенциал на поверхности мицеллы). Однако каждый поверхностно-активный ион из-за сопровождающих его противоионов сообщает мицелле заряд, несколько меньший, чем e . Тогда эффективная электрическая работа на один ион ПАВ равна $K_g e\varphi_0$, где $K_g < 1$.

Из всего сказанного выше следует, что введение электролитов подавляет факторы, препятствующие мицеллообразованию. Это проявляется не только в снижении ККМ (а также $ККМ_2$), но также в возрастании размера мицелл (числа агрегации) при введении электролитов (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Влияние хлорида натрия на мицеллярную массу и число агрегации ПАВ

ПАВ	Концентрация NaCl, моль/л	Мицеллярная масса	Число агрегации
Додецилсульфат натрия	0	17800	62
	0,02	19000	66
	0,03	23500	72
	0,20	29500	101
Додециламмонийхлорид	0	12300	56
	0,016	20500	92
	0,046	31400	142

Влияние полярных органических веществ зависит от размера их углеводородного радикала. Так, длинноцепочечные жирные спирты снижают ККМ и тем в большей степени, чем выше их молекулярная масса. Это объясняется образованием *смешанных мицелл* ПАВ+спирт (рис. 5.7) в которых благодаря экранирующему действию недиссоциированных полярных групп спирта



уменьшаются силы электростатического отталкивания, что способствует мицеллообразованию. Этому способствует также положительная энтропия смешения компонентов при внедрении молекул спирта в мицеллы.

Низкомолекулярные полярные органические вещества (метанол, ацетон и др.) повышают ККМ и снижают мицеллярную массу коллоидных ПАВ

вследствие снижения диэлектрической проницаемости смешанного растворителя, что приводит к повышению истинной растворимости ПАВ.

5.7. Полиморфизм мицелл

В некоторой области концентраций выше ККМ мицеллы, в соответствии с обобщенным принципом Гиббса-Кюри, имеют сферическую форму (мицеллы Гартли-Ребиндера). При этом ядро мицеллы представляет собой как бы ультрамикрочапельку соответствующего углеводорода, хотя и отличающуюся от жидкого состояния его объемной фазы.

При увеличении концентрации ПАВ в растворе выше ККМ происходит постепенное изменение их размера и формы. При этом наблюдается общая закономерность: с повышением концентрации ПАВ *увеличивается размер и степень асимметризации мицелл*. На рис. 5.8 представлена упрощенная схема структурных превращений в растворах мицеллообразующих ПАВ по мере роста концентрации. Исходные предельно симметричные сферические мицеллы самопроизвольно перестраиваются вначале в слабо асимметричные эллипсоидальные мицеллы (не показаны на схеме), которые по мере роста вдоль длинной оси превращаются в цилиндрические. Последние при дальнейшем увеличении $c_{\text{ПАВ}}$ образуют крупные агрегаты гексагональной структуры, в которых цилиндрические частицы расположены параллельно друг другу. Наконец, в концентрированных растворах ($c_{\text{ПАВ}} \gg \text{ККМ}$) гек-

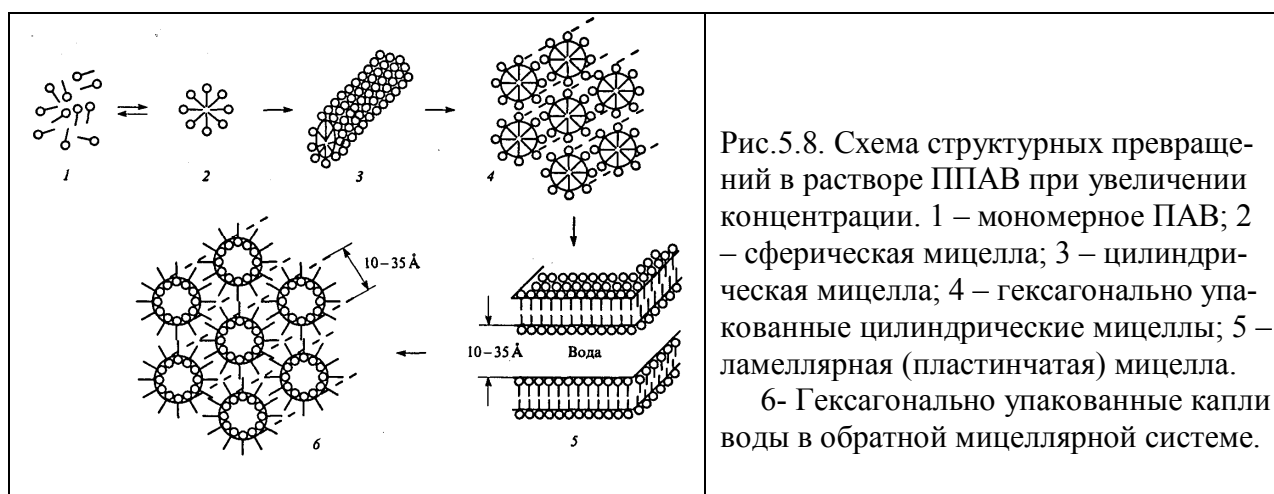


Рис.5.8. Схема структурных превращений в растворе ППАВ при увеличении концентрации. 1 – мономерное ПАВ; 2 – сферическая мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламеллярная (пластинчатая) мицелла. 6- Гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе.

сагональные структуры преобразовываются в предельно асимметричные ламеллярные (пластинчатые) мицеллы – протяженные бимолекулярные слоимолекул ПАВ ориентированных параллельно друг другу и образующих чередующиеся слои полярных групп и углеводородных радикалов.

Пластинчатые мицеллы в известной степени аналогичны кристаллам соответствующих ПАВ, отличаясь от них несколько более «рыхлой» упаковкой и наличием прослоек воды между смежными слоями полярных групп. В отличие от сферических мицелл они слабо заряжены, что обусловлено высокой степенью связывания противоионов с поверхностью мицелл вследствие большой ионной силы концентрированных растворов ПАВ. Пластинчатые мицеллы являют собой пример *жидкокристаллического* состояния вещества (это жидкие кристаллы *сметического* типа).

Каждый тип мицелл является устойчивым и преобладающим в определенной области концентраций и более или менее резко превращается в другой тип при переходе через граничную концентрацию (точнее – узкую концентрационную зону), разделяющую эти области.

Процесс скачкообразного взаимопревращения мицеллярных структур находит отражение на кривых концентрационной зависимости различных физико-химических свойств растворов ПАВ. Концентрация, при которой совершается переход от сферических к асимметричным несферическим мицеллам, называется *критической концентрацией асимметризации мицелл* (или $ККМ_2$). Величина $ККМ_2$ обычно в сотни раз превышает $ККМ$ (так, для цетилпиридинийхлорида эти величины равны соответственно 180 и 0.9 ммоль/л).

Согласно результатам различных физических методов исследования анизометрические мицеллы отличаются от сферических меньшей сегментной подвижностью углеводородных цепей молекул ПАВ, большей упорядоченностью их расположения в мицелле, более плотной упаковкой (меньшей площадью, приходящейся на одну полярную группу на поверхности мицеллы). Так, для цилиндрических мицелл полное экранирование углеводородного ядра достигается при сечении полярной группы, равном удвоенному сечению алкильной цепи (для сферических – утроенному), а для плоских (ламеллярных) – при равных значениях сечений.

Имеются данные, согласно которым в анизометрических мицеллах обнаруживаются элементы кристаллоподобной структуры.

Полиморфные превращения мицелл могут быть вызваны также (при $c_{\text{ПАВ}} = \text{const}$) изменением температуры, введением электролитов. Оба фактора влияют на состояние молекул ПАВ в мицеллах (их гидратацию, молекулярную подвижность, состояние двойного электрического слоя и т.д.), способствуя структурным превращениям мицеллярной фазы.

Так, при изучении температурной зависимости вязкости водных растворов цетилпиридинийроданида (ЦПР) [3] нами обнаружены два структурных превращения при $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}_2$, т.е. в области существования анизометрических мицелл (рис. 6). Кривые $\ln \eta_{\text{отн}} - 1/T$, построенные в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\eta = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right)$$

в его линейной форме

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{E_{\eta}}{RT}$$

имеют три линейных участка. (В приведенных уравнениях величина E_{η} – энергия активации вязкого течения).

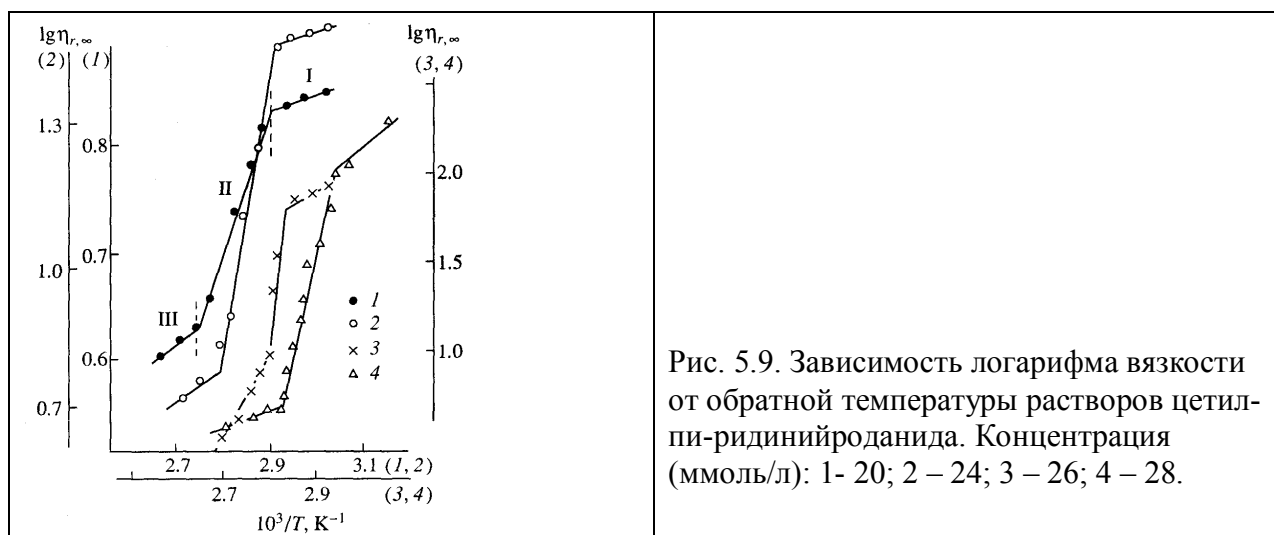


Рис. 5.9. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры растворов цетилпиридинийроданида. Концентрация (ммоль/л): 1- 20; 2 – 24; 3 – 26; 4 – 28.

Высокотемпературные участки III отвечают существованию сферических мицелл, т.к. в этой области значения вязкости и энергии активации (табл. 2) невелики и близки к таковым для растворов с концентрацией $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}_2$. На участках II значения энергии активации в 5-10 раз выше и увеличиваются с возрастанием $c_{\text{ПАВ}}$. В этой области существ-

вуют цилиндрические мицеллы, размер (длина) которых возрастает с ростом концентрации ПАВ, как это известно для других ПАВ.

Таблица 5.4. Энергия активации течения растворов цетилпиридинийроданида

Концентрация, ммоль/л	Энергия активации, кДж/моль		
	$E_{\eta, I}$	$E_{\eta, II}$	$E_{\eta, III}$
0.4	-	-	17.2
20.0	-	80.1	16.2
24.0	17.6	111.8	29.7
26.0	41.3	159.3	23.7
28.0	80.7	164.8	20.1

Низкотемпературные участки I отвечают перестройке цилиндрических мицелл в дискообразные (их можно аппроксимировать как эллипсоиды вращения вокруг короткой оси эллипса). Меньшая степень их асимметричности в сравнении с цилиндрическими объясняет меньшие значения энергии активации течения, а повышение E_{η} с ростом $c_{ПАВ}$ указывает на увеличение размера мицелл, подобно тому, как это наблюдается для цилиндрических мицелл.

Детальный термодинамический анализ явления мицеллярного полиморфизма, включая рассмотрение условий упаковки дифильных молекул ПАВ в мицеллы сложной формы, дан в монографии А.И.Русанова [4].

5.8. Температурная область мицеллообразования: точка и линия Крафта

ККМ ограничивает снизу концентрационную область существования мицелл. Она обнаруживается по резкому изгибу на кривых свойство-концентрация (см. рис. 5.4). Аналогичный изгиб имеется и на кривых растворимости – изобарических кривых зависимости равновесной температуры сосуществования фаз чистого (сольватированного) ПАВ и его насыщенного раствора (рис. 5.10). Такое аномальное явление впервые наблюдал Крафт (1895 г.) при изучении растворимости мыл. Температура начала резкого роста растворимости получила название *точки Крафта* ($T_{Кр}$). Позже было показано, что при $T_{Кр}$ концентрационная координата соответствующей точки кривой растворимости представляет собой ККМ при температуре $T_{Кр}$

(ККМ_{Кр}). Поэтому в настоящее время точку Крафта рассматривают как точку на фазовой диаграмме системы вода-ПАВ, определяемую двумя координатами: $t = T_{Кр}$ и $c = c_{Кр}$ (ККМ_{Кр}). Такую фазовую диаграмму получим, проведя из точки $T_{Кр}$ кривую зависимости ККМ от температуры (рис. 5.11). Истолкование этой диаграммы основано на представлениях двухфазной модели мицеллообразования. Мицеллы рассматриваются как жидкие частицы, мономерное ПАВ – подобно пару. Тогда линия АК выражает равновесие кристаллы (гидратированное ПАВ) ↔ мономер (Т-пар), КВ - равновесие кристаллы ↔ мицеллы (Т-Ж), а КС – равновесие мицеллы ↔ мономер (Ж-пар). Пунктир – кривая *метастабильного* существования мицелл, т.е. состояния переохлажденного мицеллярного раствора. (Возможность такого состояния – факт принципиальной важности – доказательство термодинамической устойчиво-

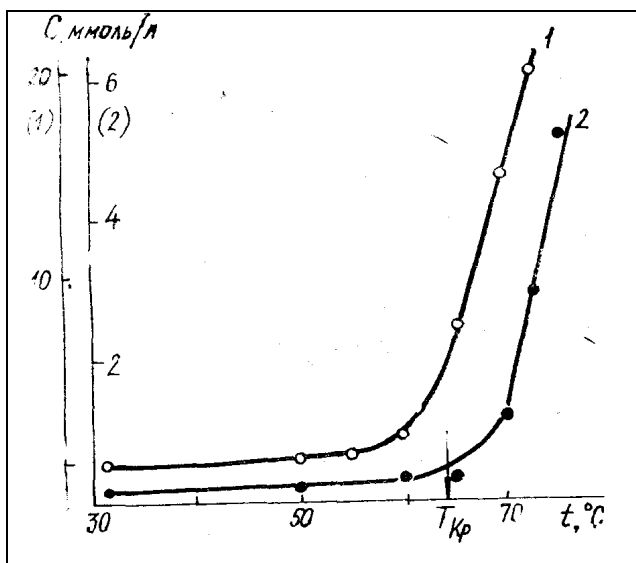


Рис. 5.10. Температурная зависимость растворимости динатриевых солей гексадецилового (1) и октадецилового (2) эфиров сульфоянтарной кислоты.

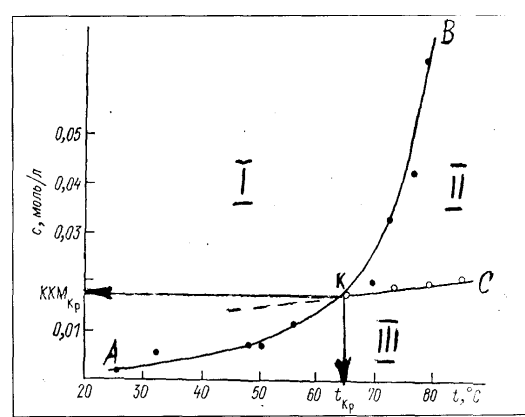


Рис. 5.11. Фазовая диаграмма мицеллообразующего ПАВ в области точки Крафта

сти мицеллярного раствора и того, что мицеллы не являются «зародышами» твердой фазы, как это иногда утверждают). Поля фазовой диаграммы, ограниченные кривыми АКВ и АКС, представляют собой области существования

кристаллического гидратированного ПАВ (I), области мицелл (II) и области существования мономерного ПАВ (III). При таком подходе точка Крафта $T_{кр}$ воспринимается как тройная точка, подобно тройной точке на фазовой диаграмме чистого вещества (например, воды).

Однако простой аналогии между $T_{кр}$ и тройной точкой нет, она лишь условно может считаться тройной точкой [4]. Действительно, в этой точке сосуществуют три фазы: кристаллы твердого ПАВ, раствор и мицеллы. Но под тройной точкой необходимо понимать равновесие трех макрофаз. В нашем случае имеются лишь две макрофазы (Т и раствор), а третья фаза (Ж) – это микрофаза. Для нее ввиду огромной кривизны поверхности значение такого параметра состояния как давление будет отличаться от давления в макрофазах. Т.е. условие $P = const$ на диаграмме ПАВ не соблюдается. Более того, равновесие $T \rightleftharpoons$ мицеллы имеет место и в любой другой точке на кривой мицеллярной растворимости КВ. Поэтому эта кривая получила название «граница Крафта» или «линия Крафта» (А.И.Русанов).

Возникает вопрос, приложимо ли правило фаз Гиббса к рассматриваемой двухкомпонентной системе. При одновременном наличии в системе плоских и искривленных поверхностей число степеней свободы определяется формулой:

$$f = n - r_0 + z + 1,$$

где n – число компонентов; r_0 – число макрофаз с плоской поверхностью; z – число областей, имеющих внутри себя общее значение давления (т.е. мицеллы не должны учитываться даже и трактуемые как фазовые частицы). В нашем случае $z = 1$ (макрофаза твердого ПАВ в растворе) и

$$f = n - r_0 + 2,$$

как и по традиционной форме правила фаз Гиббса.

Если задать $P = const$, то $f = 2 - 2 + 1 = 1$, т.е. на изобарической фазовой диаграмме должна быть не точка, а линия, отвечающая сосуществованию твердого ПАВ, мицелл и раствора, что находится в согласии с экспериментом.

Ход этой линии можно количественно охарактеризовать уравнением *двухфазного равновесия* Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_P^\alpha = - \frac{(x^\beta - x^\alpha)}{S_{\alpha,\beta}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T}^\alpha,$$

где символы α и β относятся соответственно к раствору (в том числе и к мицеллярному) и к твердой фазе; x – мольная доля ПАВ; G – молярный термодинамический потенциал Гиббса; $s_{\alpha,\beta}$ – дифференциальная молярная энтропия фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$.

Это уравнение предсказывает экспериментально наблюдаемые свойства линии Крафта. Величина $s_{\alpha,\beta} < 0$, т.к. β – твердая фаза; $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$ по условиям равновесия;

$x^\beta \gg x^\alpha$. Все это дает $(\frac{\partial T}{\partial x})^\alpha > 0$, т.е. на границе Крафта зависимость $T(c)$ должна резко возрастать, что и наблюдается в эксперименте.

Температура точки Крафта ($T_{Кр}$) снижается с увеличением растворимости ПАВ: при уменьшении длины углеводородного радикала, его разветвлении, при наличии кратных связей, с введением в радикал полярных групп.

5.9. Солюбилизация

Этим термином обозначают *способность мицеллярных дисперсий ПАВ растворять вещества, нерастворимые в дисперсионной среде данной мицеллярной системы*. Это растворение гидрофобных веществ («масел») – углеводов или нерастворимых в воде полярных веществ (например, спиртов) с крупным углеводородным радикалом – в водных дисперсиях прямых мицелл. Или, напротив, растворение гидрофильных веществ в углеводородных средах - дисперсиях обратных мицелл. Повышение растворимости нерастворимых в данной среде веществ в присутствии ПАВ может быть весьма значительным. Так, *n*-октан и *n*-октанол практически не растворяются в воде, концентрация их насыщенных растворов в воде составляет соответственно 0.0015 и 0.059 мас. %. В то же время в 10%-ном водном растворе олеата натрия эти концентрации составляют соответственно 2.05 и 0.92 мас. %, т.е. растворимость возрастает на 1-3 порядка.

Особенности явления солюбилизации. 1) Солюбилизация начинает проявляться только при $c > ККМ$, т.е. ее причина связана с существованием мицелл. Доказано, что солюбилизация - это по существу поглощение молекул добавленного в систему нерастворимого вещества мицеллами ПАВ (поэтому ее также называют мицеллярным растворением, с о п р я ж е н - н ы

м растворе н и е м). 2) Солюбилизация приводит к образованию термодинамически устойчивых равновесных систем (с о п р я ж е н н ы х р а с т в о р о в). При избытке добавки достигается предельное значение солюбилизации, которое характеризует солюбилизирующую способность ПАВ и выражается величиной относительной (молярной) солюбилизации (S_m), выраженной в моль/моль ПАВ.

Любая промежуточная степень насыщения мицелл солюбилизатом может быть достигнута либо введением в систему соответствующего количества добавки, либо путем разбавления насыщенного сопряженного раствора исходным раствором ПАВ.

5.9.1. Механизм солюбилизации. Поскольку солюбилизация обусловлена связыванием вводимых в систему веществ мицеллами ПАВ, существенным является вопрос о том, где располагаются и как ориентируются солюбилизированные молекулы в мицеллах. Это важно для понимания механизма процессов, протекающих в системе ПАВ-солюбилизат, при эмульсионной полимеризации, в явлениях мицеллярного катализа и др. Для выяснения этого вопроса привлекались данные рентгенографии, УФ- и ЯМР-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и других физических методов анализа. Основные способы локализации молекул солюбилизата в мицеллах представлены схематически на рис. 5.12)

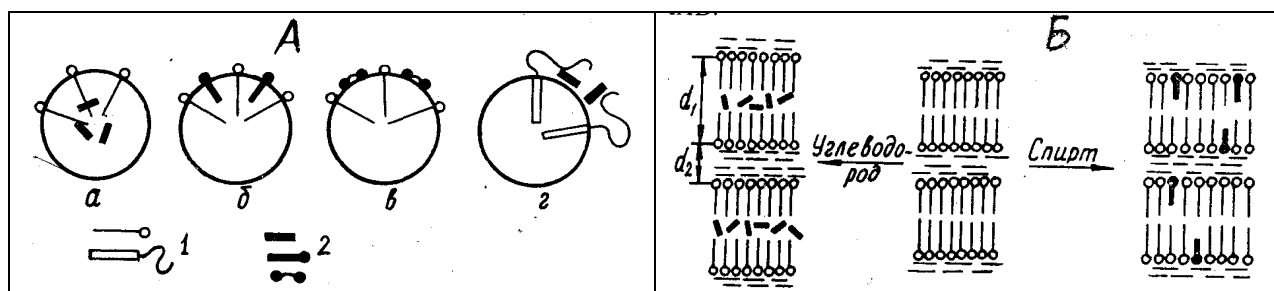


Рис.5.12. Схематическое изображение возможных способов локализации молекул солюбилизата: А – в сферических мицеллах; Б – в пластинчатых мицеллах. 1- молекулы ПАВ (сверху вниз - ионогенного и неионогенного); 2 - молекулы солюбилизата (сверху вниз – углеводороды; спирты; соединения с двумя полярными группами).

Неполярные гидрофобные вещества (парафиновые и ароматические углево-

дороды) при солюбилизации внедряются вглубь мицеллы, т.е. растворяются в ее жидком углеводородном содержимом. Такая локализация отвечает наиболее полному устранению термодинамически невыгодных контактов вода-углеводород.

Солюбилизация полярных гидрофобных органических веществ (длинноцепочечные спирты, амины) происходит путем внедрения их молекул в поверхностный слой мицелл, где они ориентируются параллельно молекулам ПАВ, обращаясь полярными группами в водную фазу. Такая ориентация обусловлена дифильным характером этих веществ. Энергия связи полярной группы с водой препятствует полному вовлечению молекул солюбилизата в ядро мицеллы. В предельном случае, при заметном преобладании в них гидрофильных свойств, реализуется третий тип локализации - адсорбция молекул солюбилизата на гидрофильной поверхности мицеллы (как это найдено, например, для случая солюбилизации диметилфталата и бензойной кислоты).

Для неионогенных ПАВ характерен четвертый тип локализации солюбилизата – внедрение его молекул в наружную гидрофильную оболочку мицелл, образованную беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями. Такой способ локализации найден для фенола и его производных, для водорастворимых красителей. При этом гидроксильная группа фенолов образует водородную связь с эфирным атомом кислорода оксиэтиленовых групп, что препятствует проникновению молекул солюбилизата внутрь мицеллы.

Для мицелл НПАВ обнаруживается интересная особенность, связанная с наличием двух зон, доступных для солюбилизата – гидрофобного углеводородного ядра и толстой (полимолекулярной) гидрофильной полиоксиэтиленовой оболочки. В случае если солюбилизат может растворяться как в ядре, так и в гидрофильной наружной оболочке мицелл, он равновесно распределяется между этими двумя зонами. Это наблюдается в случае солюбилизации ароматических углеводов и длинноцепочечных спиртов. В то же время предельно гидрофобные парафиновые углеводороды локализуются при солюбилизации лишь в углеводородном ядре мицелл.

Способы включения солюбилизата в пластинчатые мицеллы в принципе аналогичны рассмотренным. Исследования дифракции рентгеновских лучей в концентрированных растворах ПАВ, содержащих солюбилизат, показали, что при растворении углеводов происходит внедрение молекул солюбилизата во внутримицеллярное пространство между углеводородными концами молекул ПАВ (см. рис. 5.12 Б). Толщина прослойки воды между соседними бимолекулярными слоями и плотность упаковки цепей при этом практически не изменяются. В случае же полярных солюбилизатов их молекулы внедряются в слои, образующие мицеллу, где они располагаются параллельно молекулярным цепям ПАВ.

5.9.2. Влияние различных факторов на солюбилизацию. Согласно эмпирическим данным, солюбилизующая способность ПАВ возрастает, когда те или иные изменения молекулярной структуры приводят к *повышению гидрофобности* молекул ПАВ, и, следовательно - *олеофильности* образуемых ими мицелл. Так, S_m растет в гомологических рядах ПАВ с увеличением длины алкильной цепи молекулы R . При этом наблюдается определенная корреляция между ККМ, средним размером мицелл (мицеллярной массой \bar{M}) и S_m : с увеличением R уменьшается ККМ, возрастает \bar{M} и увеличивается солюбилизующая способность S_m .

Напротив, S_m понижается при уменьшении гидрофобности молекул ПАВ, что происходит при: 1) введении в углеводородный радикал кратных связей; 2) гетероатомов (например, $-O-$); 3) полярных групп (например, $-OH$); 4) ароматических циклов. Эти изменения сопровождаются повышением ККМ и снижением мицеллярной массы \bar{M} .

Обратная сторона вопроса: как влияет природа солюбилизата на его мицеллярную растворимость. Общая закономерность: солюбилизация повышается при *уменьшении гидрофобности* (снижении олеофильности) растворимого углеводорода. Так, величина S_m повышается в ряду:

n -октан < n -гептан < этилбензол < толуол < бензол,

т.е.: а) при уменьшении длины углеводородной цепи молекул парафинов или алкильного заместителя; б) при переходе от алканов к ароматическим соединениям (с тем же количеством углеродных атомов). Казалось бы, снижение гидрофобности солюбилизата должно снижать ее сродство к мицеллярной фазе уменьшать его мицеллярную растворимость. Это на самом деле и наблюдается, если оценивать коллоидную растворимость по величине K_p : она снижается в приведенном ряду. Пример: в растворах олеата натрия в области существования сферических мицелл ($c < c_s$) величина K_p увеличивается на порядок при переходе от гексанола к деканолу:

Вещество	<i>n</i> -гексанол	<i>n</i> -октанол	<i>n</i> -деканол
K_p	950	5100	10 000

В заключение отметим, что явление солюбилизации имеет большое практическое значение. Вот некоторые примеры. 1) Оно лежит в основе нового направления химической кинетики – *мицеллярного катализа*. 2) Солюбилизация мономеров в мицеллах ПАВ-эмульгаторов позволяет синтезировать коллоидные дисперсии полимеров – *латексы*. 3) Солюбилизация жировых загрязнений – один из факторов *моющего* действия мыл. 4) В мицеллах синтезируют *наночастицы* различных материалов. 5) Солюбилизация жиров – один из этапов сложного процесса *ассимиляции* их в водной среде организма человека и животных.

5.9.3. Взаимосвязь между солюбилизацией и структурой мицелл. Исследования П.А.Ребиндера и З.Н.Маркиной позволили выдвинуть важное концептуальное положение: *солюбилизирующая способность ПАВ зависит от структуры (типа) мицелл и, с другой стороны, солюбилизация влияет на мицеллярную структуру раствора ПАВ*. Другими словами, имеется *взаимосвязь* между мицеллярной структурой и солюбилизирующей способностью мицелл. Рассмотрим обе стороны этого явления.

1) Выявлена общая закономерность: *солюбилизирующая способность ПАВ растет по мере асимметризации и укрупнения мицелл*. Это видно, на-

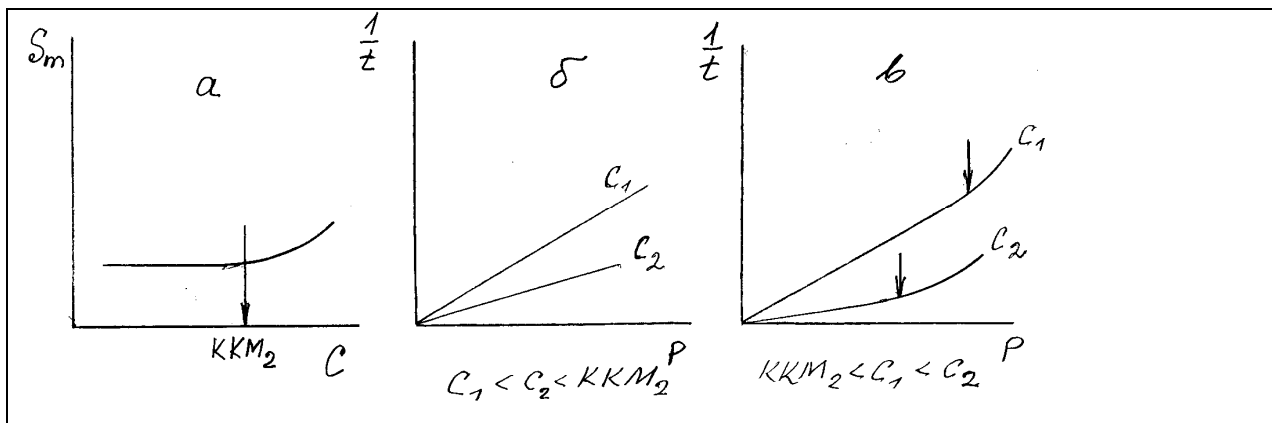


Рис. 13. а - Зависимость молярной солюбилизации углеводорода от концентрации олеата натрия и кривые течения водных растворов олеата при концентрациях меньше (б) и больше (в), чем $ККМ_2$. Стрелками (в) отмечены концентрации перехода к неньютоновскому течению.

пример, из характера концентрационной зависимости S_m для олеата натрия (OL) при солюбилизации углеводородов и сопоставления ее с кривыми течения растворов OL различной концентрации. Эта зависимость в схематическом виде представлена на рис 5.13.

В области малых концентраций ($c_{OL} < ККМ_2$) величина молярной солюбилизации сохраняет малое постоянное значение с ростом c_{OL} (рис.5.13 а).

Найдено, что в этой области кривые течения $\frac{1}{t} - P$ (t - время истечения жидкости при давлении P) не обнаруживают аномалии – отклонения от закона

вязкого течения Ньютона (рис. 5.13 б), а величина ньютоновской

вязкости линейно возрастает с увеличением c_{OL} в соответствии с уравнением

Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$, где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно, φ – объемная доля мицеллярного ПАВ. Совокупность этих

данных указывает на существование в данной концентрационной области сферических мицелл, сообщающих раствору постоянную и малую солюби-

зирующую способность. При превышении критического значения $c_{OL} = ККМ_2$

величина S_m резко растет, а на кривых течения появляется и усиливается с дальнейшим увеличением концентрации *аномалия вязкости* (рис. 5.13 в) -

отклонение от линейной зависимости между скоростью течения и давлением. Это свидетельствует об асимметризации и укрупнении мицелл в процес-

се их структурных превращений с ростом концентрации (см. рис. 5.8). Еще

Мак Бэн (1949 г.) предположил, а позже было доказано, что каждый «сорт» мицелл обладает определенной «олеофильной емкостью» - способностью поглощать молекулы олеофильных веществ, причем она *повышается по мере укрупнения мицелл, их асимметризации и возрастания объема углеводородной части.*

1) Обратная сторона указанной взаимосвязи: *солюбилизация оказывает влияние на мицеллярную структуру раствора.*

В области существования сферических мицелл η_0 в результате солюбилизации возрастает, но течение остается ньютоновским, т.е. размер мицелл увеличивается, однако они сохраняют сферическую форму. Расчеты с помощью уравнения Эйнштейна показывают, что объемная доля мицеллярной фазы в результате солюбилизации возрастает в 2-3 раза. Показано, что это увеличение объема мицелл происходит не только за счет поглощения углеводорода, но и вследствие *увеличения числа агрегации* мицелл. Причина последнего: при солюбилизации возрастает объем и поверхность углеводородного ядра мицелл, что нарушает гидрофильно-гидрофобный баланс мицеллярного агрегата. Сохранение равновесия раствор-мицеллы требует дополнительного количества полярных групп для экранирования углеводородного ядра, что достигается включением в мицеллы дополнительного количества молекул ПАВ.

В области пластинчатых мицелл (при высокой концентрации ПАВ, $c \gg$ ККМ) наблюдается прямо противоположное, причем более глубокое и резкое, изменение мицеллярной структуры под действием солюбилизированного углеводорода. Кривые течения концентрированных растворов олеата натрия при $c > c_s$ указывают на резкое разжижение растворов в результате солюбилизации углеводородов (рис. 5.14 а) [5]. При этом утрачивается ветвь аномальной (структурной) вязкости, растворы текут как ньютоновские жидкости. Причина этого в том, что поглощенный углеводород проникает во внутреннюю часть пластинчатых мицелл, сильно гидрофобизируя их, они становятся неустойчивыми и самопроизвольно перестраиваются с образованием

более устойчивых сферических мицелл. Роль гидрофобизации подтверждается тем, что эффект разжижения возрастает с увеличением гидрофобности добавленного вещества (например, при увеличении длины цепи алканов, при переходе от ароматических к парафиновым углеводородам).

Картина резко меняется при солюбилизации полярных органических веществ (например, спиртов). Во всех случаях (и пластинчатые, и сферические мицеллы) наблюдается загущающий эффект (рис. 5.14 б).

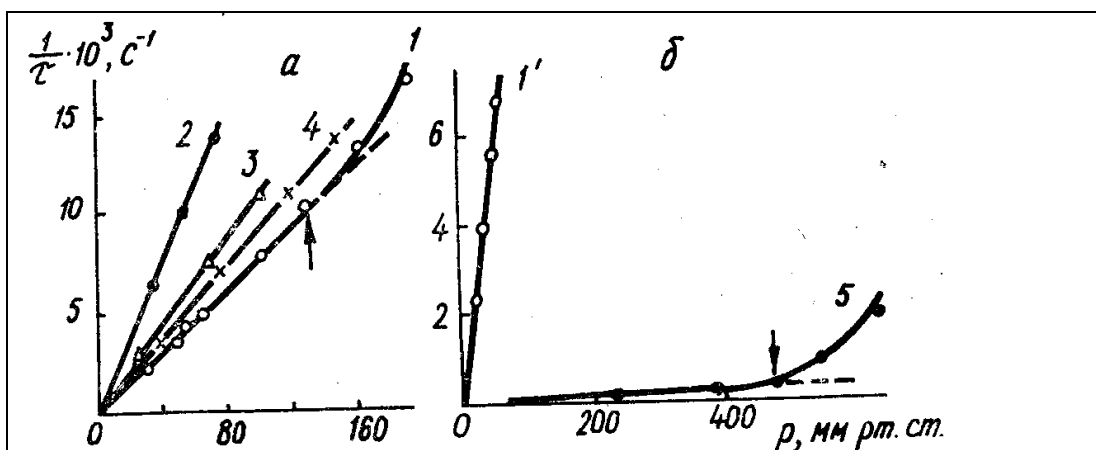


Рис. 5.14. Кривые течения водных растворов олеата натрия в присутствии неполярных (а) и полярных (б) солюбилизаторов: 1, 1' – исходные водные растворы ПАВ. Солюбилизаторы: 2 – октан; 3 – этилбензол; 4 – бензол; 5 – гексанол. Концентрация ПАВ (моль/л): а – 0,33; б 0- 0,30 [5].

Характерно, что в случае растворов, которые в исходном состоянии имеют сферические мицеллы, поглощение таких веществ приводит к появлению аномалии вязкости, что указывает на пространственное структурирование системы. Эти эффекты объясняются способностью молекул полярных добавок образовывать своеобразные «молекулярные мостики» между отдельными мицеллами, внедряясь в них своими разными частями.

5.10. Микроэмульсии

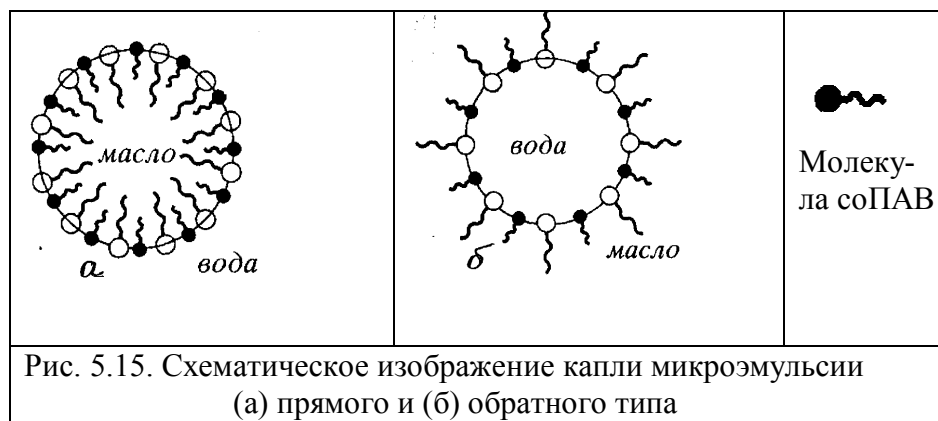
Обычные эмульсии типа масло/вода – грубодисперсные системы, в которых диаметр частиц превышает верхнюю границу коллоидной степени дисперсности ($d \approx 1...10 \text{ мкм}$). Частицы таких размеров не проявляют способности к броуновскому движению, системы не обладают кинетической (седиментационной) устойчивостью, расслаиваются со временем. Такие сис-

темы полидисперсны, распределение частиц по размерам можно оценить по скорости седиментации или с помощью оптического микроскопа. Это типичный пример лиофобных дисперсных систем, агрегативная устойчивость которых обеспечивается наличием третьего компонента - стабилизатора, в качестве которого чаще всего служит ПАВ. Адсорбционные слои ПАВ на поверхности капель создают защитный потенциальный барьер отталкивания, включающий электростатическую и неэлектростатическую составляющие. Природа последней связана с гидратацией адсорбционного слоя и его структурно-механическими свойствами. Это системы оптически неоднородные (мутные), при большой концентрации – молочно-белого цвета.

Термином «микроэмульсии» обозначают системы, принципиально отличные от обычных (макро)эмульсий. Они впервые исследованы и описаны в 1943 г. (Хоар и Шульман). Обнаружено, что эмульсия бензола в воде, стабилизированная олеатом калия, при добавлении гексанола становится прозрачной и однородной, а при изменении соотношения вода/углеводород расслаивается на две макрофазы (одна из которых является коллоидным раствором воды в углеводороде или наоборот).

Исследование подобно рода систем показало, что они *предельно высокодисперсны (ультрамикрогетерогенны), термодинамически устойчивы и равновесны (в отличие от макроэмульсий), т.е. представляют собой лиофильные дисперсные системы*. Обычно микроэмульсии содержат четыре компонента: воду, углеводород («масло»), коллоидное ПАВ и неионогенное ПАВ (соПАВ), например спирт. В случае оксиэтилированных НПВВ микроэмульсии могут образовываться и без четвертого компонента (соПАВ).

В зависимости от состава и условий частицы микроэмульсий представляют собой ультрамикрочапельки углеводорода в водной среде, содержащей молекулы ПАВ (прямые микроэмульсии типа М/В) (рис. 5.15 а) или, наоборот, ультрамикрочапельки воды в среде углеводорода, содержащего молекулы ПАВ (обратные микроэмульсии типа В/М) рис. 5.15 б). В обоих случаях



капельки покрыты адсорбционным слоем ПАВ (и соПАВ) спрямой либо обратной ориентацией. Размер таких капель лежит в коллоидной области (10...100 нм).

При изменении состава или условий микроэмульсии могут расслаиваться, образуя две или даже три равновесные макрофазы. Структурные переходы в микроэмульсионных системах характеризуют с помощью трехкомпонентных диаграмм состояния. (Обычно в случае четырехкомпонентных микроэмульсий смесь ПАВ+соПАВ с определенным соотношением принимают за один компонент и получают (псевдо)трехкомпонентную диаграмму). Типичный вид такой диаграммы (идеализированный случай) представлен на рис. 5.16.

Рассмотрим, как изменяется строение (псевдо)трехкомпонентной системы при изменении соотношения вода/масло и $c_{\text{ПАВ+соПАВ}} = \text{const}$ (далее для краткости будем использовать обозначение $c_{\text{ПАВ}}$).

При высокой концентрации ПАВ (линия *a*) образуется макроскопически однородная система – микроэмульсия. При более низких $c_{\text{ПАВ}}$ появляются области расслоения (линия *b*). В точке *A* образуются две макрофазы: микроэмульсия состава *C* и водный раствор ПАВ, содержащий мицеллы с солюбилизированным углеводородом (равновесная система WII по Винзору). Аналогично в точке *B* в равновесии сосуществуют две макрофазы: микроэмульсия состава *D* и раствор ПАВ в углеводороде, содержащий обратные мицеллы с

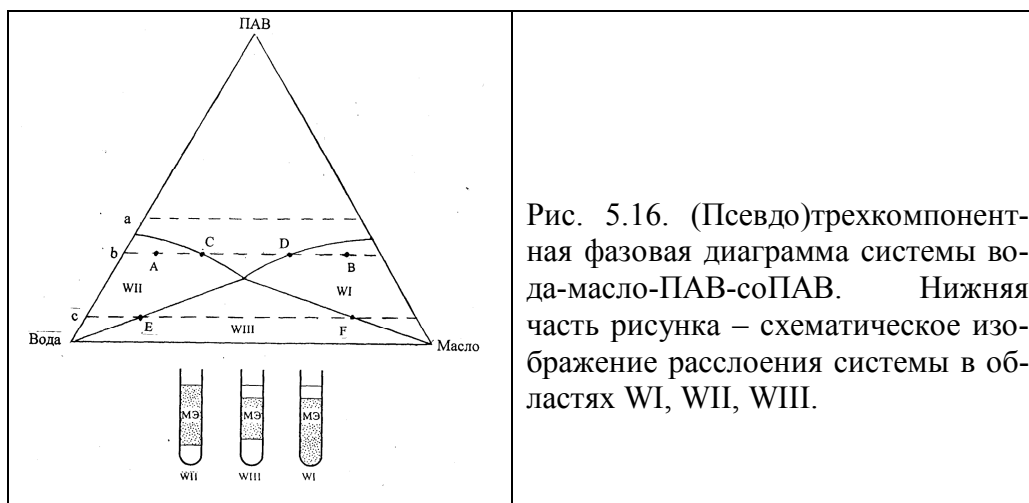


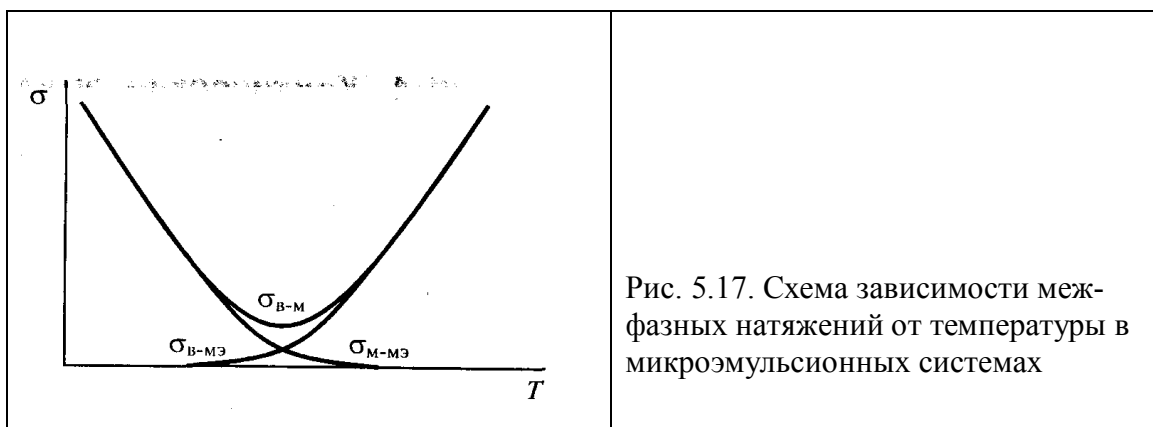
Рис. 5.16. (Псевдо)трехкомпонентная фазовая диаграмма системы вода-масло-ПАВ-соПАВ. Нижняя часть рисунка – схематическое изображение расслоения системы в областях WI, WII, WIII.

солюбилизированной водой (равновесие WI). В промежуточной области (точки на участке CD) устойчива «однофазная» микроэмульсия. При еще более низких $c_{ПАВ}$ в зависимости от соотношения в/м (линия c) имеет место одна из упомянутых двухфазных областей, либо (в точках на участке EF) возникает расслаивание на три фазы: средняя фаза - микроэмульсия, верхняя - углеводородная, нижняя – водная (равновесие типа WIII по Винзору).

Повышение температуры и добавление электролитов вызывает дегидратацию полярных групп. Это увеличивает сродство молекул ПАВ к углеводороду снижает сродство к воде. Поэтому при увеличении температуры (или концентрации электролита) наблюдается уменьшение области расслоения типа WI, т.е. богатой углеводородом области и расширяется область расслоения систем, обогащенных водой (WII).

Изменение состояния ПАВ при упомянутых воздействиях обнаруживается по изменению характера температурной зависимости поверхностного натяжения σ на границах раздела равновесных фаз. Это наиболее отчетливо видно для систем на основе НПАВ (рис.5.17).

Дегидратация молекул НПАВ при повышении температуры приводит к тому, что $\sigma_{в/мэ}$ (область WII) растет с температурой, а $\sigma_{м/мэ}$ - снижается. При исчезающе малых значениях σ граница раздела исчезает, происходит «гомогенизация» системы за счет поглощения микроэмульсией соответственно во-



ды или масла.

Величина $\sigma_{в/м}$ (если удалить фазу микроэмульсии из системы WIII) с повышением температуры проходит через минимум. Важно отметить, что в точке минимума величина $\sigma_{в/м}$ имеет ультранизкое значение порядка $0.1...0.001$ мДж/м². Возможность получения таких ультранизких значений межфазного натяжения определяет некоторые области применения микроэмульсионных систем, например, для повышения нефтеотдачи пластов. (Остаточная нефть, покрывающая стенки капилляров породы, при прокачивании через пласт микроэмульсии с большой концентрацией ПАВ, как бы «смывается» с породы, оттесняется к промысловой скважине).

Большой интерес в настоящее время привлекают микроэмульсии как организованные микрогетерогенные среды для получения наночастиц с узким распределением по размерам.

5.11. Реакции в организованных микрогетерогенных средах. Мицеллярные системы (сопряженные растворы, микроэмульсии) можно рассматривать как особый тип растворителей – *организованные микрогетерогенные среды*, которые благодаря особенностям своей структуры совмещают в себе свойства, присущие как полярным, так и неполярным растворителям.

Как известно, растворитель – не только среда, но и активный компонент химического процесса. Его влияние на химический процесс определяется, прежде всего, двумя характеристиками: 1) донорно-акцепторными (кислотно-основными) свойствами; 2) полярностью (диэлектрической прони-

цаемостью). Чтобы управлять химическим процессом, надо управлять свойствами реакционной среды. Самый простой и очевидный способ – использование смесей, т.е. водно-органических растворителей. Варьируя состав смесей, можно создавать различные донорно-акцепторные и диэлектрические свойства среды. Это дает возможность направленно воздействовать на растворимость и ионизацию реагентов, процессы ассоциации их молекул, регулировать кислотно-основные комплексообразующие, окислительно-восстановительные свойства реагентов.

Однако на этом пути остается много проблем. Электропроводность таких сред невелика, реакции между гидрофобными и ионными (гидрофильными) веществами не всегда возможны или протекают с малой скоростью, часто наблюдается фазовое разделение компонентов. Для изучения биохимических реакций такие среды непригодны, т.к. ферменты в них теряют активность. Принципиально иной путь открывает применение мицеллярных систем, способных поглощать молекулы нерастворимых в данной среде веществ и влиять на их свойства и реакционную способность. Солюбилизированное вещество переходит из водной (или органической) макрофазы в частицы микрофазы. Таким образом, изменение свойств солюбилизированных молекул под действием среды обуславливается изменением состояния среды только в их *микроокружении*, а не во всем объеме растворителя, т.е. определяющую роль играет *локальный эффект*. В этом принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от привычных гомогенных растворов.

В таких организованных средах *высокая полярность водной макрофазы (а значит возможность сохранения высокой скорости ионных реакций) сочетается с пониженной полярностью микроокружения растворенного реагента, а это изменяет его свойства в соответствии с диэлектрическими и сольватационными свойствами реакционной зоны, каковой является мицелла*. Поэтому такие среды открывают широкие возможности для регулирования химических процессов и получения продуктов с заранее

заданными свойствами. Они являются универсальными средами для проведения многих химических процессов как органической, так и неорганической химии.

Основные направления использования микрогетерогенных сред:

- 1) синтез наночастиц, обладающих необходимыми размерами (распределением по размерам) и формой;
- 2) каталитическое действие мицеллярных систем в органических реакциях;
- 3) в аналитической химии для снижения порога чувствительности, повышения избирательности аналитических реакций;
- 4) в химии полимеров – для синтеза коллоидных дисперсий полимеров (латексов).

Рассмотрим некоторые примеры.

5.11.1. Синтез наночастиц. Широко распространен способ получения металлических наночастиц путем восстановления соответствующих солей (восстановители – водород, гидразин, оксид углерода (II), сероводород и др.). Проведение этой реакции в микроэмульсиях типа в/м позволило в 1982 г. впервые получить монодисперсные наночастицы Pt, Pd, Rh, Ir. Впоследствии эту реакцию в микроэмульсии стали широко использовать для получения разнообразных частиц – как индивидуальных металлов, так и их соединений.

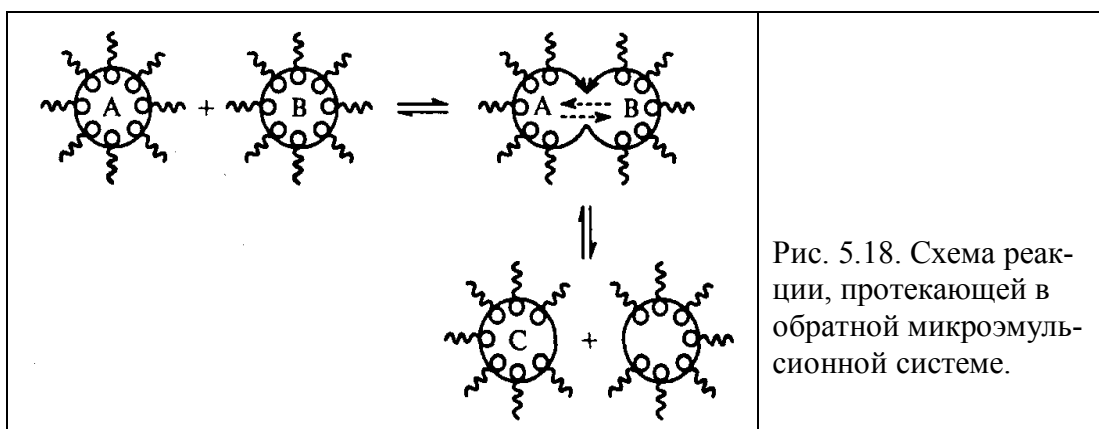
Высокодисперсные капли воды, стабилизированные адсорбционным слоем ПАВ, представляют собой идеальные микрореакторы для синтеза наночастиц, поскольку размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых частиц. Форма частиц зависит от структуры мицеллярных фаз в микроэмульсии, а они могут быть изотропными (сферические мицеллы или анизотропными (стержни, гексагональные фазы, ламелли и др.). Морфология мицеллярной фазы в значительной мере влияет на структуру выращиваемых наночастиц.

Рассмотрим общую схему реакции в микроэмульсионной системе. Схема учитывает, что частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют (сливаются) и вновь разрушаются, что приводит к непрерыв-

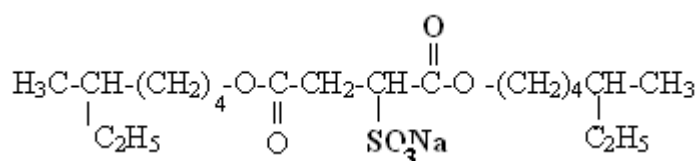
ному обмену их содержимым. Частота столкновений зависит от скорости диффузии капель, процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности.

Смешивают две идентичные микроэмульсии В/М, водные микрофазы которых содержат вещества А и Б, образующие в ходе химической реакции вещество трудно растворимое С. Последовательность стадий процесса представлена схематически на рис. 5.18. Размеры частиц новой фазы будут ограничены размером капель полярной фазы. Именно таким способом были впервые получены наночастицы металлов платиновой группы восстановлением их солей гидразином. Замечательная особенность реакций в микроэмульсиях – возможность регулировать не только размер, но и форму наночастиц. Последняя в значительной мере зависит от морфологии мицеллярной фазы, а ее можно тонко регулировать, изменяя молекулярную структуру ПАВ, состав микроэмульсии, вводя различные добавки, например, электролиты.

Приведем пример, показывающий возможность эффективного регулирования раз-



меров и формы наночастиц при получении их в микроэмульсиях (цит. по[6]). Это процесс синтеза наночастиц меди в микроэмульсиях на основе бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия] («аэрозоль ОТ»):



Использовали натриевую и медную формы этой соли NaAOT и Cu(AOT)₂. Масляная фаза – изооктан. Cu (AOT)₂ играет двойную роль – как стабилизатор капель и в то же время как источник ионов Cu²⁺ в каплях. Смешивают две микроэмульсии типа В/М. В одной из них капли стабилизированы смесью Na- и Cu-форм ПАВ, другая – микроэмульсия водного раствора борогидрида натрия (NaBH₄), стабилизированная NaAOT. Начинается обмен веществами между каплями и происходит реакция восстановления Cu²⁺ → Cu⁰. Найдено, что и размер, и форма частиц в заметной степени определяется соотношением $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$ в микроэмульсии, поскольку структура последней также зависит от этого соотношения.

1. $\omega < 4$. В микроэмульсии только сферические капли, диаметр которых пропорционален величине ω , В результате реакции наночастицы меди также имеют сферическую форму, их размер 1...12 нм.

2. $4 < \omega < 5.5$. Капли имеют эллипсоидальную форму, формируются частицы меди двух сортов: сферические диаметром 8 и 12 нм и цилиндрические диаметром 12 и длиной 19 нм.

3. $5.5 < \omega < 11$. Микроэмульсия имеет структуру биконтинуальной фазы и в ней формируются частицы сферические диаметром 6.7 и 9.5 нм и стержневидные диаметром 9.5 нм, длиной 22.6 нм.

4. $\omega > 11$. Микроэмульсия имеет ламеллярную структуру, в ней образуются частицы только цилиндрической формы диаметром 10...30 нм и длиной 300...1500 нм.

В микроэмульсиях проводят также реакции обмена, гидролиза и др. Варьируя природу ПАВ, состав, структуру микроэмульсий получают не только сферы и цилиндры, но и волокна (получены, например, нановолокна BaCO₃), нанотрубки (например, углерода).

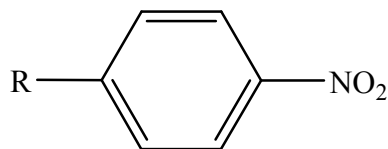
5.11.2. Мицеллярный катализ. Под мицеллярным катализом понимают *ускорение или замедление органических реакций в мицеллярных растворах по сравнению с реакцией в растворителе в отсутствие мицелл.*

Изучено каталитическое действие мицелл в реакциях гидролиза и сольволиза сложных эфиров, ацеталей, ортоэфиров, в реакциях замещения соединений алифатического и ароматического рядов. Изменение константы скорости реакции в мицеллах может достигать 1-3 десятичных порядков.

При изучении мицеллярного катализа в качестве модельных систем часто служат реакции щелочного гидролиза сложных эфиров. Важность изучения таких реакции в присутствии мицелл определяется, в частности, тем, что они распространены в биологических системах, где реакция катализируется ферментами. Изучение реакций в мицеллах позволяет моделировать функционирование биомакромолекул в живых организмах.

Приведем некоторые примеры каталитического действия мицелл.

Исследовано влияние мицелл на скорость щелочного гидролиза сложных эфиров строения (*n*-нитрофенилацилаты):



где R - C₁, C₇, C₁₁

Найдено, что реакция ингибируется (константа скорости реакции снижается) в мицеллах АПАВ

(рис. 5.19 А), ускоряется мицеллами КПАВ (рис. 5.19 Б). (В последнем случае каталитический эффект проходит через максимум). Каталитический эффект усиливается при увеличении длины алкильной цепи субстрата. Мицеллы НПАВ обычно не оказывают влияния на скорость щелочного гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот (или слабо замедляют его).

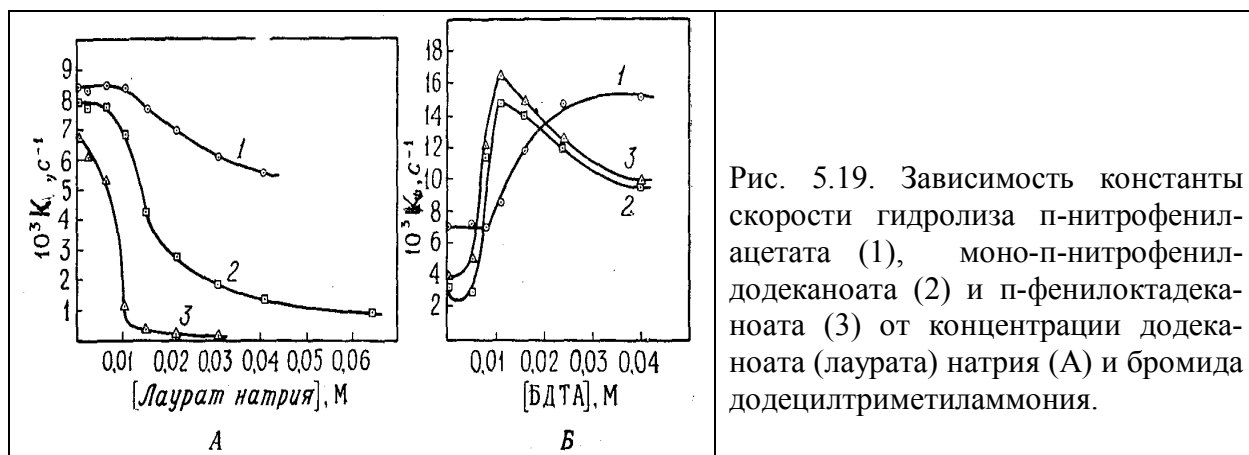
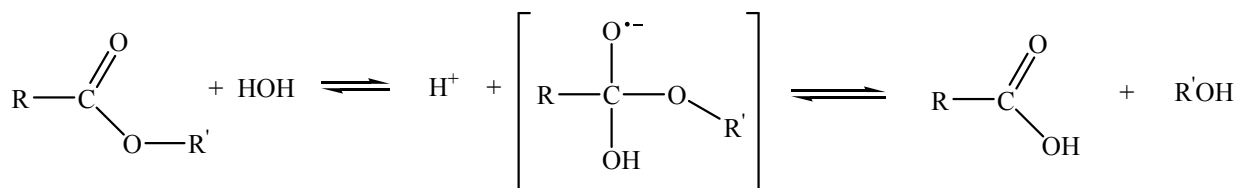


Рис. 5.19. Зависимость константы скорости гидролиза *p*-нитрофенилацетата (1), моно-*p*-нитрофенилдодеканоата (2) и *p*-фенилоктадеканоата (3) от концентрации додеканоата (лаурата) натрия (А) и бромидодецилтриметиламмония.

Подобные закономерности можно объяснить с учетом механизма щелочного гидролиза. Молекулы субстрата, сольбилизованные в мицеллах, подвергаются гидролизу по схеме:



Реакция идет через стадию образования промежуточного соединения (тетраэдрической структуры), которое затем распадается с разрывом связи ацил-кислород. В случае КПАВ усиление щелочного гидролиза можно объяснить стабилизацией переходного состояния вследствие электростатического взаимодействия анион-радикала с положительно заряженными группами мицелл. Роль электростатического фактора подтверждается тем, что каталитический эффект снижается при введении неорганических солей, т.к. их анионы, сжимая ДЭС, понижают эффективный поверхностный заряд мицелл. При этом влияние солей усиливается в ряду анионов $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ по мере возрастания адсорбционной способности с увеличением ионного радиуса.

Вместе с тем приведенные данные указывают на важное значение гидрофобных взаимодействий в мицеллярном катализе: каталитический эффект возрастает с увеличением длины углеводородной цепи алкильных групп, которое сопровождается увеличением гидрофобности субстрата, степени его связывания с мицеллами.

Исходя из электростатических соображений, можно ожидать, что катионные мицеллы будут ускорять реакции нуклеофильных реагентов с незаряженными субстратами, анионные будут замедлять такие реакции (как это видно из приведенного примера), а неионные ПАВ не должны оказывать существенного влияния. В таком случае НПАВ должны в смеси с катионными ПАВ снижать положительный каталитический эффект последних. Действительно, в смесях цетилтриметиламонибромиды с НПАВ (оксиэтилированные алкилфенолы) ускорение реакции щелочного гидролиза эфиров фосфоновой кислоты, наблюдаемое в присутствии катионных мицелл, снижается с увеличением доли НПАВ в смеси (по мере уменьшения положительного заряда смешанных мицелл), как это показывает рис. 5.20 [7].

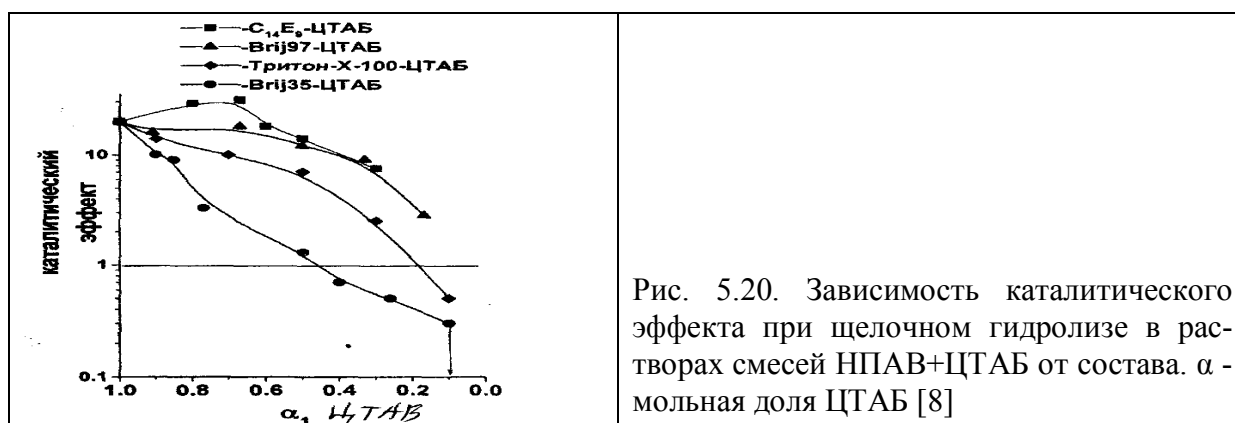


Рис. 5.20. Зависимость каталитического эффекта при щелочном гидролизе в растворах смесей НПАВ+ЦТАБ от состава. α_1 - мольная доля ЦТАБ [8]

Современные представления о мицеллярном катализе базируются на кинетической модели, исходящей из псевдофазового подхода к мицеллообра-

зованию [8]. Максимальное ускорение реакции, наблюдаемое при оптимальной концентрации ПАВ, описывается выражением:

$$(5.12) \quad \frac{k_{\max}}{k_0} = \frac{k_{2,m}}{k_{2,0}} \frac{k_s k_{Nu}}{V(\sqrt{k_s} + \sqrt{k_{Nu}})^2},$$

где k_{\max} - максимальное значение константы скорости; k_0 - константа скорости в отсутствие ПАВ; $k_{2,0}$ и $k_{2,m}$ - константы скорости второго порядка в водной и мицеллярной фазах соответственно; k_s и k_{Nu} - константы связывания субстрата и нуклеофила соответственно; V - молярный объем ПАВ.

Отношение $k_{2,m}/k_{2,0} = F_m$ - *фактор мицеллярного микроокружения*, который характеризует изменение реакционной способности при переносе реагентов из водной фазы в мицеллу, отражает специфическое влияние мицелл на переходное состояние реакции (включая, в частности, электростатическое взаимодействие промежуточного переходного состояния реакции с поверхностным зарядом мицеллы). Фактор F_m зависит от природы мицеллярной фазы, от способа локализации молекул субстрата в мицелле, их ориентации.

Второй сомножитель уравнения (5.12), включающий константы связывания реагентов с мицеллой, F_c - *фактор концентрирования*. Он характеризует «тривиальный» эффект ускорения реакции за счет локального концентрирования реагентов в мицеллярной фазе. Вклад фактора концентрирования определяется эффективностью ионных и гидрофобных взаимодействий между молекулами реагентов и мицеллами. (Следует заметить, что фактор концентрирования во многих случаях является практически единственным источником мицеллярного катализа).

Относительный вклад факторов микроокружения и концентрирования может меняться в широких пределах и зависит от природы реагентов, природы ПАВ, строения мицелл.

Яркий пример влияния структуры мицелл на эффект микроокружения дают опыты с мицеллярными системами, где имеют место мицеллярно-полиморфные превращения сфера-цилиндр. Эти превращения могут быть

вызваны повышением концентрации ПАВ, снижением температуры, введением неорганических солей. В любом случае при достижении определенных условий термодинамические и геометрические факторы, определяющие размер и форму мицелл, становятся более благоприятными для частиц цилиндрической формы, и происходит самопроизвольная перестройка мицелл. Этот переход подтверждается многими физическими методами, в том числе вискозиметрическими данными.

Различными методами (комбинационного рассеяния света, ЯМР ^{13}C и др.) показано, что превращение мицелл типа сфера-цилиндр сопровождается изменением состояния молекул ПАВ в мицеллах, характера их взаимодействия. Для цилиндрических мицелл отмечено уменьшение внутримолекулярной подвижности алкильных цепей, повышение упорядоченности их взаимного расположения и плотности упаковки. В совокупности эти изменения существенно изменяют эффект микроокружения. Так, при щелочном гидролизе эфиров фосфоновой кислоты наблюдается резкий излом в точке, соответствующей переходу сфера-цилиндр (рис. 5.21). (В данном случае этот переход инициирован введением солей - NaCl, NaBr, салицилата натрия NaSal).

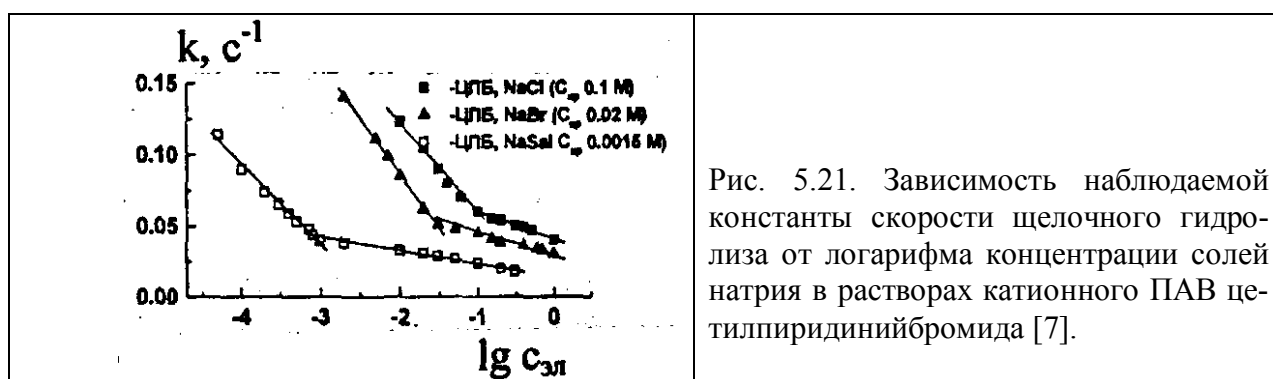


Рис. 5.21. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза от логарифма концентрации солей натрия в растворах катионного ПАВ цетилпиридинийбромид [7].

Другой пример, показывающий тесную связь фактора микроокружения со структурой организованных сред, связан с явлением *электрической перколяции* в микроэмульсиях типа В/М. В таких системах при высоком содержании масла электрическая проводимость очень мала, а при высоком содержании воды проводимость резко (на 3-4 порядка) возрастает. Это обусловлено-

изменением внутренней структуры системы – непрерывным образованием и распадом протяженных вытянутых кластеров из ультрамикрокапелек воды, в результате чего создается биконтинуальная (бинепрерывная) структура системы – две взаимопроникающие пространственные темы – две взаимопроникающие пространственные сетки из непрерывных углеводородной и водной фаз. Последняя и является источником высокой электрической проводимости. Перколяционные переходы могут быть инициированы изменением температуры при определенных соотношениях компонентов микроэмульсии. Обнаружено [7], что при переходе через температурный порог перколяции температурная зависимость скорости гидролиза радикально меняется - не только по величине, но и по знаку (рис.5.22) .

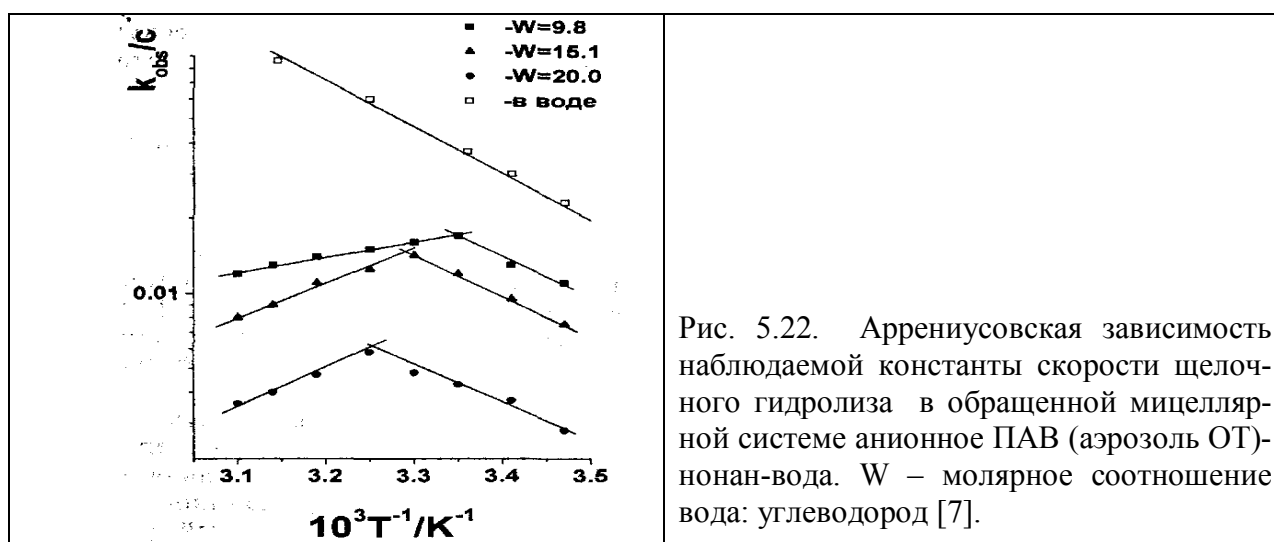


Рис. 5.22. Аррениусовская зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза в обращенной мицеллярной системе анионное ПАВ (аэрозоль ОТ)-нонан-вода. W – молярное соотношение вода: углеводород [7].

Это обусловлено теми температурными изменениями в структуре обратных мицелл, которые вызывают их кластеризацию. При этом могут изменяться некоторые характеристики мицеллярного микроокружения (микрополярность, способ локализации реагентов, коэффициенты распределения, поверхностный потенциал и др.), которые оказывают влияние на реакционную способность соединений. Действительно, исследования локализации реагентов методами ЯМР, оптической спектроскопии, компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что ниже порога перколяции реакция протекает в поверхностном слое, Выше этого порога зафиксировано изменение способа

локализации реагентов, а, следовательно, и микроскопических свойств среды в области их локализации, что приводит к изменению наклона аррениусовской зависимости.

В заключение отметим, что организованные среды типа обратных мицелл и микроэмульсий В/М могут служить для солубилизации ферментов. По составу такие системы представляют собой как бы «растворы» ферментов в углеводороде, однако он на самом деле локализован в частицах водной микрофазы, а образующие мицеллу молекулы ПАВ защищают фермент от контакта с неблагоприятной для него органической средой. В результате фермент практически полностью сохраняет свою каталитическую активность и специфичность действия.

Подобные системы важны в биоорганической химии как модели ферментов, функционирующих *in vivo* в биологических мембранах, а также при изучении роли воды в механизме ферментативного катализа.

5.11.3. Организованные среды в аналитической химии. Одна из основных проблем в аналитической химии - снижение предела обнаружения веществ до нано- и пикомолей (10^{-9} - 10^{-12} М) и улучшения селективности определений. Эту проблему решают разными путями, один из них – замена водных сред водно-органическими или неводными. Однако этот путь не позволяет решить ряд ключевых вопросов. К ним относятся: необходимость локального концентрирования реагентов, особенно вблизи предела обнаружения веществ, когда раствор сильно разбавлен. (10^{-8} - 10^{-10} М); преодоление несовместимости гидрофильных и гидрофобных компонентов реакции и др. В последние два десятилетия прогресс в решении этих вопросов стал возможным в значительной мере благодаря привлечению в аналитическую химию нано-размерных организованных систем – мицеллярных растворов и микроэмульсий прямого и обратного типов [9].

Для аналитической химии существенны следующие основные признаки организованных систем.

1) Способность солюбилизировать вещества, нерастворимые в растворителе, образующем дисперсионную среду системы. На этом основана их способность «сближать» и концентрировать компоненты аналитической реакции, даже если они значительно различаются по гидрофобности.

2) При проведении аналитической реакции в организованных средах определяющую роль играет *локальный эффект*, т.е. изменение свойств веществ в солюбилизированном состоянии обусловлено изменением свойств среды только в их микроокружении (в ядре или поверхности мицелл или капель микроэмульсии).

3) Изменение свойств солюбилизированного вещества происходит в результате его взаимодействия с микрофазой, которое имеет многоцентровый и многофункциональный характер (рис. 5.23) Сюда входят электростатическое, донорно-акцепторное, ван-дер-ваальсово и ги-



Рис. 5.23. Влияние солюбилизации на свойства и параметры реагентов [9]

дрофобное взаимодействия, среди которых гидрофобное играет доминирующую роль.

4) Весьма существенной особенностью является значительная микрогетерогенность среды внутри микропсевдофазы в различных направлениях (резкое изменение микрополярности, микровязкости, микрокислотности и др. свойств).

Перечисленные особенности организованных мицеллярных сред лежат в основе механизма их физико-химического действия на свойства реагентов, на аналитические реакции, на процессы разделения определяемых веществ.

Спектроскопическими методами с помощью различных молекулярных зондов установлено, что аналит или компоненты аналитической реакции могут локализоваться в различных местах организованной системы. При этом гидрофильные компоненты реакции концентрируются на (или вблизи) полярной поверхности раздела мицелла/вода, а гидрофобные – в различных частях углеводородного ядра. Таким путем реализуется их «вынужденное» концентрирование, сближение и последующее взаимодействие. Это позволяет достигнуть сочетания уникальных свойств водной среды, необходимых для приведения в активное состояние гидрофильных компонентов аналитической реакции с гидрофобным и ориентирующим микроокружением для неполярных реагентов.

Солюбилизация участников аналитического процесса приводит к существенному изменению целого ряда их физико-химических, спектроскопических, электрохимических, адсорбционных свойств. Изменяются гидратация (гидрофобность) молекул, их конформация, характер распределения заряда в молекуле, эффективность внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения, а также скорость, направление и состояние равновесия аналитической реакции. В результате зачастую в значительной мере увеличивается интенсивность аналитического сигнала, оптимизируются спектроскопические, электролитические и хроматографические параметры, условия электрофоретического разделения и, как следствие, увеличивается чувствительность и улучшается селективность аналитических определений.

Во многих работах по применению мицелл в спектрофотометрии показано, что комплексообразование металлов с органическими реагентами в мицеллах может сопровождаться 2-10-кратным увеличением интенсивности поглощения раствора и дополнительным батохромным сдвигом в спектрах на 20-100 нм. Эти изменения вызваны изменениями характера гидратации реагентов и хелатов, что влечет за собой ряд эффектов: увеличение числа координируемых ионом металла лигандов реагента; сдвиг интервала pH комплексообразования хелата в более кислую область; увеличение устойчивости хелатов в водном растворе и др.

Применение мицелл (преимущественно прямых) позволило улучшить

методики определения более 50 металлов, 8 анионов, более 30 органических соединений [9]).

Во флуориметрии, фосфориметрии, использующих люминесцентные свойства органических соединений и хелатов металлов, в хемилюминесценции кроме прямых используют обратные мицеллы и микроэмульсии. Причем обнаружено, что спектральные изменения и аналитические эффекты в люминесценции оказались даже более значительными, чем в фотометрии. Интенсивность люминесценции многих соединений увеличилась в 2-1000 раз, что позволило на 1-2 порядка снизить предел обнаружения 28 элементов и более 40 органических соединений (до уровня нано- и пикограммов).

Увеличилось число соединений, определяемых люминесцентным методом, что явилось следствием повышения растворимости гидрофобных люминофоров благодаря их солубилизации в мицеллах и каплях микроэмульсий.

Интересные результаты получены в фосфориметрии. Установлено, что при использовании организованных сред (мицеллярных растворов, микроэмульсий) фосфоресценция возникает не в замороженных образцах при 77 К (-196 °С), а при комнатной температуре.

ПАВ нашли применение и в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Применение мицелл и микроэмульсий в этой области анализа привело к следующим основным достижениям. Достигнуто 1.5-4-кратное увеличение интенсивности аналитического сигнала; уменьшение интенсивности фонового сигнала; расширение интервала рН и определяемых концентраций ионов металлов.

5.11.4. Синтез латексов. Латексы – это *коллоидные* водные дисперсии полимеров (гидрозоли). В качестве дисперсной фазы (микрофазы) в них служат частицы полимера (обычно это эластомеры) сферической или близкой к ней формы, а непрерывной дисперсионной средой является водная макрофаза, содержащая некоторые истинно растворенные в ней компоненты, применяющиеся при синтезе латексов. Синтетические латексы получают методом

эмульсионной полимеризации (и сополимеризации) различных виниловых и диеновых мономеров.

Эмульсионная полимеризация – один из способов проведения полимеризации, отличающийся тем, что реакция полимеризации протекает в сложной многокомпонентной микрогетерогенной системе – водной эмульсии нерастворимого в воде мономера (или смеси мономеров) в присутствии коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – *эмульгаторов*. При всем многообразии условий проведения этого процесса (природа и растворимость мономеров, природа и концентрация инициатора и эмульгатора и др.) он проходит через стадии зарождения и роста (укрупнения) *полимерно-мономерных частиц* (ПМЧ), содержимое которых представляет собой по существу раствор полимера в собственном мономере. Зарождение ПМЧ обычно происходит путем инициирования полимеризации мономера, сольубилизованного в мицеллах ПАВ-эмульгатора. ПМЧ представляют собой своеобразные микрореакторы, где протекают элементарные реакции процесса полимеризации и на завершающей стадии представляют собой коллоидные частицы дисперсной фазы полимера, несущие на своей поверхности адсорбционный слой молекул эмульгатора.

Представления о механизме и топохимии эмульсионной полимеризации (А.И.Юрженко, Харкинс) известны как *мицеллярная теория* эмульсионной полимеризации).

Рассмотрим строение исходной эмульсионной системы, образующейся при диспергировании гидрофобного нерастворимого в воде мономера (мономеров) в водной фазе, содержащей ионогенный эмульгатор (его концентрация значительно превосходит ККМ) и водорастворимый инициатор.

В исходной эмульсионной системе эмульгатор находится в водной фазе преимущественно в виде мицелл (число агрегации порядка 100, диаметр ~5 нм), их численная концентрации очень велика (порядка 10^{18} см⁻³). Незначительная часть эмульгатора присутствует в объеме водной фазы в истинно растворенном состоянии (концентрация «мономерного» ПАВ численно при-

мерно равна ККМ) и в виде адсорбционных слоев на поверхности капель эмульсии мономера.

Мономер находится преимущественно в каплях эмульсии, которые по размеру значительно превосходят мицеллы (диаметр 3...5 мкм), но концентрация их во много раз меньше ($\sim 10^{10}$ см⁻³). Некоторая (незначительная) часть мономера солюбилизируется в мицеллах эмульгатора.

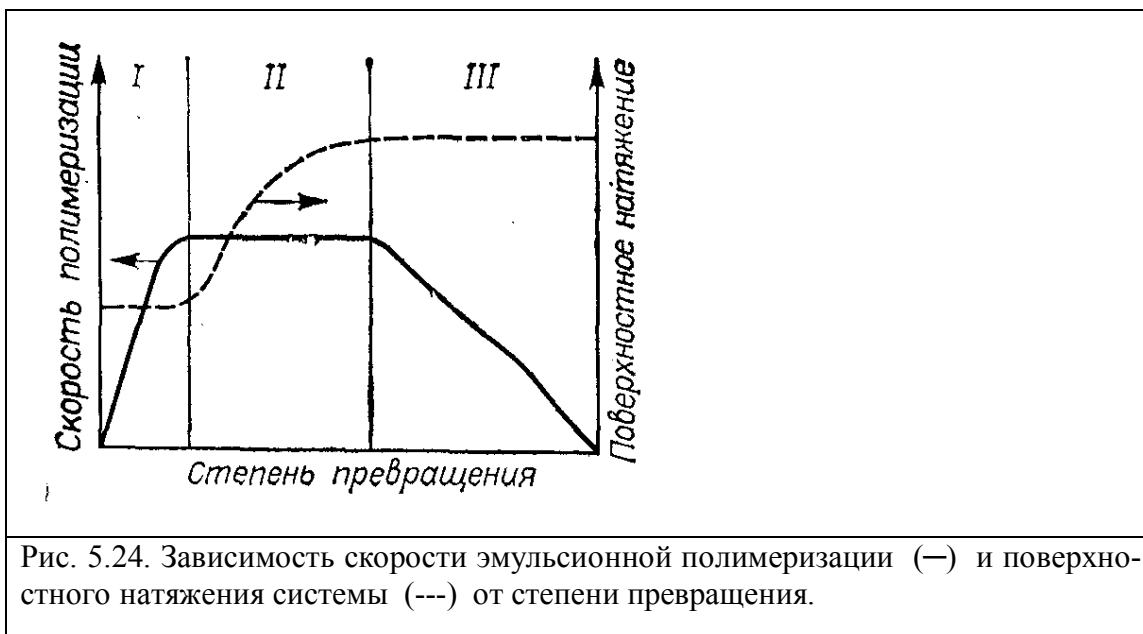
Таким образом, в начале процесса почти весь эмульгатор находится в мицеллах, а почти весь мономер – в каплях. При этом важно, что суммарная поверхность мицелл благодаря их малому размеру и высокой концентрации значительно (в $\sim 100...1000$ раз) превосходит поверхность капель. Поэтому, по Юрженко и Харкинсу, зарождение и рост полимерных цепей наиболее вероятны не в каплях мономера (и не в воде, т.к. мономер практически нерастворим), а в мицеллах, содержащих солюбилизованный мономер. Важно, что число образующихся радикалов значительно меньше числа мицелл (примерное соотношение между ними составляет 1:(700÷1000), так что зарождение полимера происходит не во всех мицеллах, часть их остается «холостыми».

Далее в мицеллах развивается процесс роста цепей полимера. Снижение концентрации мономера в этих своеобразных «микрореакторах» восполняется диффузией его из капель и «холостых» мицелл. Таким образом, мицеллы превращаются в *полимерно-мономерные частицы* (ПМЧ), представляющие собой ультрамикрокапельки раствора полимера в собственном мономере, покрытые адсорбционным слоем молекул эмульгатора.

По мере протекания полимеризации в системе происходят изменения, которые определяют характер зависимости скорости полимеризации W ($W = dP/dt$) и поверхностного натяжения водной фазы от степени превращения мономера (глубины конверсии) P (рис. 5.24).

Можно выделить три кинетические фазы (стадии) процесса эмульсионной полимеризации. На I стадии происходит зарождение ПМЧ, их *число растет*, скорость полимеризации увеличивается с увеличением конверсии

за счет расширения зоны протекания реакции. Растущие частица адсорбируют на своей все возрастающей поверхности молекулы эмульгатора из



объема водной фазы. Убыль концентрации ПАВ в ней компенсируется за счет разрушения «холостых» мицелл. Величина σ при этом сохраняет постоянное значение, пока в объеме водной фазы сохраняется ПАВ в мицеллярной форме.

При конверсии ~13-15 % достигается полное израсходование мицеллярного ПАВ. Этим определяется переход ко II стадии процесса, для которой характерны *постоянная скорость полимеризации* (стационарный режим) и возрастание значения поверхностного натяжения. Увеличение σ на этой стадии обусловлено уменьшением концентрации молекулярно растворенного эмульгатора вследствие адсорбции на поверхности растущих частиц при отсутствии мицеллярной микрофазы. При этом *новые ПМЧ уже не образуются* вследствие отсутствия мицелл с солюбилизированным мономером. Стационарный режим в течение II стадии процесса поддерживается за счет: (а) постоянной концентрации мономера в ПМЧ за счет диффузии его из капель; (б) стационарной концентрации свободных радикалов, которая обеспечивается следующим образом. Возникающие при продолжающемся распаде инициатора новые свободные радикалы захватываются растущими частица-

ми. Однако расчет показывает, что на одну ПМЧ в среднем приходится не более одной растущей полимерной цепи. Это обусловлено тем, что скорость поступления радикалов в частицу значительно меньше скорости их взаимного уничтожения за счет рекомбинации или диспропорционирования (время совместной жизни двух радикалов равно $\sim 10^{-3}$ с, а новые радикалы внедряются в частицу со скоростью ~ 2 радикала за 10 с).

Стационарный режим завершается при полном израсходовании всех капель мономера (при конверсии $\sim 60-65\%$). Скорость полимеризации начинает падать (стадия III), т.к. уменьшение концентрации мономера в ПМЧ более не компенсируется его притоком извне. При синтезе каучуковых латексов при достижении указанной конверсии процесс обрывают (введением стопперов).

Таким образом, переход от одной кинетической стадии эмульсионной полимеризации к другой определяется изменением фазового состава системы: исчезновением мицеллярной микрофазы эмульгатора (благодаря чему становится невозможным увеличение числа ПМЧ) и израсходованием капель мономера (обеспечивающих постоянство концентрации мономера в зоне реакции роста цепей в ПМЧ).

Глава 6. Некоторые физико-химические свойства дисперсных систем

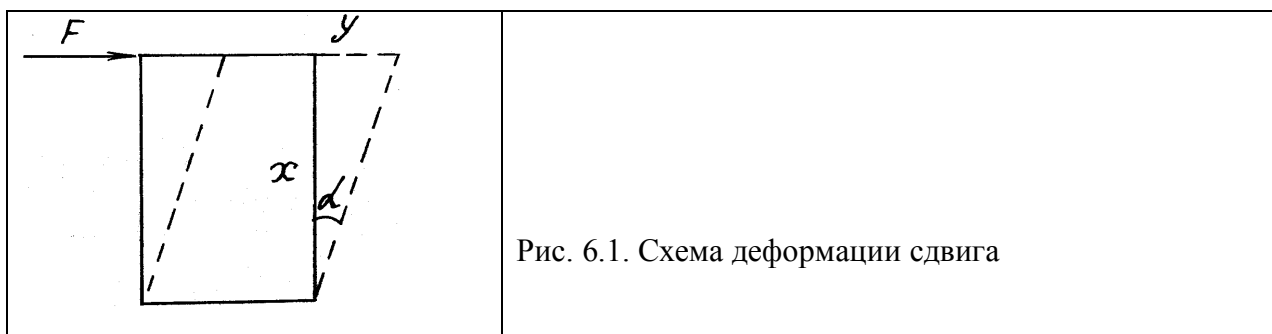
6.1. Реологические свойства дисперсных систем

Реология – наука о деформационных свойствах тел, она изучает законы, связывающие механическое усилие, деформацию и время. Реологические свойства тел выявляются через закономерности развития деформации под действием внешнего механического усилия. Эти свойства в сильной степени зависят от структуры тел. Под структурой тел подразумевается природа составных частей тела (атомы, молекулы, дисперсные частицы) и их пространственное взаимное расположение.

Термин **д е ф о р м а ц и я** означает относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Различают обратимую

(упругую) и остаточную (необратимую) деформацию. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется пластической. Течение - вид необратимой деформации, при которой ее величина непрерывно возрастает во времени при действии постоянной нагрузки. Жидкости с точки зрения реологии – это тела, которые обнаруживают течение при любой сколь угодно малой нагрузке.

Деформирующая нагрузка, действующая тангенциально к поверхности тела, называется сдвиговой, а ее величина, отнесенная к единице площади поверхности - **напряжением сдвига** (τ , Н/м²). Сдвиговое напряжение вызывает деформацию сдвига – такую деформацию, при которой все нормальные сечения тела поворачиваются на некоторый угол α (рис. 6.1).



Относительная деформация сдвига γ определяется выражением:

$$\gamma = y/x = \operatorname{tg} \alpha \text{ или } \gamma = dy/dx,$$

где y – смещение верхнего слоя, x - толщина тела.

Скорость сдвиговой деформации определяется производной $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$.

Все основные структурно-механические свойства тел (вязкость, упругость, пластичность, прочность) проявляются в условиях именно сдвиговой деформации, которая поэтому наиболее важна в реологических исследованиях.

6.1.1. Структурированные дисперсные системы Структура разбавленных агрегативно-устойчивых коллоидных растворов сходна со структурой истинных растворов. Основное отличие состоит в значительно большем размере структурных единиц коллоидного раствора (частиц дисперсной фазы). Рео-

логическое поведение тех и других систем подчиняется законам вязкого течения жидкостей.

При частичной дестабилизации коллоидных растворов возможны процессы коагуляции с возникновением локальных контактов между частицами, что не приводит к выделению макроскопически сплошного коагулюма, но способствует *структурообразованию*, которое заключается в *фиксации взаимного пространственного расположения частиц дисперсной системы*. При структурообразовании происходит связывание частиц с образованием пространственной структурной сетки, трехмерного каркаса, в ячейках которого удерживается дисперсионная среда. Если каркас охватывает весь объем системы, наблюдается превращение свободнодисперсной системы (золя) в связнодисперсную систему (гель) с появлением механических свойств, присущих твердым телам – упругости, пластичности, прочности.

Возможен промежуточный переходный случай - структурообразование ограничивается возникновением пространственно структурированных агрегатов («обрывков» структурной сетки), являющимися отдельными кинетическими единицами системы. В таком промежуточном случае мы имеем систему, именуемую *слабоструктурированной жидкостью*. Вязкое течение таких жидкостей обнаруживает аномалии, отличающие их от поведения «нормальных» жидкостей (чистых жидкостей и истинных растворов).

Учение о закономерностях структурообразования, механических свойствах структурированных систем и материалов, о путях управления структурой и механическими свойствами дисперсных систем и материалов на их основе составляет крупный раздел коллоидной химии, называемый *физико-химической механикой*. Основы этого учения заложены в трудах П.А.Ребиндера.

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил П.А.Ребиндеру разделить их на два класса в соответствии с характером взаимодействия частиц дисперсной фазы. 1) *Коагуляционные* структуры образуются при коагуляции во втором минимуме потенциальной

кривой (U_2). Взаимодействие частиц осуществляется за счет вандерваальсова притяжения через прослойку среды. Энергия такого взаимодействия ($U_2 \geq kT$) и прочность контактов невелики, так что каркас такой структуры не может обладать высокой прочностью. Коагуляционная структура способна разрушаться при механических воздействиях и восстанавливаться во времени после их прекращения (тиксотропия). Поэтому коагуляционные структуры называют также тиксотропно-обратимыми. Таковы, например, умеренно концентрированные водные суспензии каолина и других глинистых минералов, органосуспензии минеральных пигментов. 2) Конденсационно-кристаллизационные структуры отвечают коагуляции в первом минимуме потенциальной кривой (в ближней потенциальной яме U_1) связь между частицами осуществляется за счет непосредственного химического взаимодействия и образования фазовых контактов, приводящих к срастанию частиц с образованием жесткого трехмерного каркаса. Если частицы имеют кристаллическое строение, соответствующие структуры называют кристаллизационными, если они аморфны, то – конденсационными. Примером последних является силикагель, образующийся при коагуляции гидрозоля кремнекислоты и срастании частиц геля за счет развития фазовых контактов между ними в пересыщенной дисперсионной среде. Высокопрочные структуры кристаллизационного типа формируются, например, в концентрированных водных дисперсиях минеральных вяжущих (гипс, цемент). Для кристаллизационных структур характерна высокая прочность и необратимое хрупкое разрушение.

Сложное реологическое поведение структурированных дисперсных систем базируется на фундаментальных законах реологического поведения простейших в реологическом отношении систем – чистых жидкостей и истинных растворов.

6.2.3. Вязкость истинных и коллоидных растворов. Пусть на верхний тонкий слой жидкости (рис. 6.2) действует тангенциальная сила F и вызывает

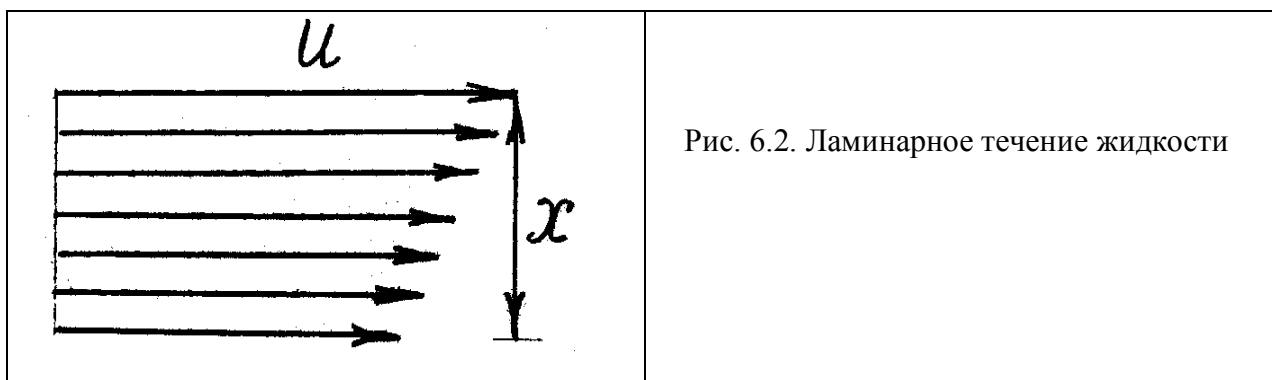


Рис. 6.2. Ламинарное течение жидкости

его движение со скоростью u . Тогда нижележащие слои тоже придут в движение в направлении действия силы: верхний слой благодаря внутреннему трению увлекает нижележащие слои, причем скорость движения этих слоев уменьшается от верхнего к нижнему, т.к. нижние слои тормозят движение вышележащих. (Внутреннее трение является следствием хаотического теплового движения и действия межмолекулярных сил притяжения между смежными слоями).

Свойство жидкостей (или газов) оказывать сопротивление относительному передвижению в них слоев под действием приложенного извне напряжения сдвига называется вязкостью.

По Ньютону, сила внутреннего трения, равная по величине и обратная по направлению приложенной извне силе, пропорциональна площади слоя S , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения du/dx между слоями:

$$(6.1) \quad F = \eta S (du/dx)$$

или

$$(6.2) \quad \tau = \eta (du/dx),$$

где τ – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости. Можно показать, что величина *градиента скорости течения* du/dx равна *скорости деформации* $\dot{\gamma}$. Действительно,

$$du/dx = \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

и, таким образом,

$$(6.2 \text{ а}) \quad \tau = \eta \dot{\gamma}$$

Уравнения (6.1), (6.2) и (6.2 а) выражают закон вязкого течения жидкостей Ньютона. Согласно этим уравнениям единицей измерения вязкости является Па·с. Вязкость, равная одному Па·с означает, для поддержания в данной жидкости градиента скорости в 1 с^{-1} нужно приложить силу в 1 Н на 1 м^2 . Входящее в уравнение Ньютона значение вязкости η называется динамической вязкостью. Отношение динамической вязкости к плотности жидкости дает кинематическую вязкость (обозначается ν):

$$\nu = \eta / \rho \text{ (м/с}^2\text{)}.$$

Интегрированием уравнения Ньютона может быть получено уравнение, описывающее истечение жидкости через цилиндрические капилляры:

$$(6.3) \quad Q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} t,$$

где P – давление, под действием которого происходит течение; r и l – радиус и длина капилляра соответственно; Q – объём жидкости, вытекающей за время t . Это уравнение известно как уравнение Пуазейля, который впервые получил его эмпирическим путем. Если течение жидкости подчиняется закону Ньютона, для нее справедливо уравнение Пуазейля и наоборот. Такие жидкости называются *ньютоновскими* и для них характерно, что *вязкость не зависит от приложенного напряжения сдвига*.

Уравнение Пуазейля лежит в основе одного из наиболее распространенных методов определения вязкости – метода капиллярной вискозиметрии, который заключается в определении времени истечения определенного объёма жидкости через капиллярную трубку с известным значением радиуса и длины. Рассчитанное по уравнению (3) значение вязкости представляет собой абсолютную вязкость жидкости. Часто измеряют не абсолютную, а относительную вязкость $\eta_{\text{отн}} = (\eta / \eta_0)$, где η_0 – вязкость какой-либо жидкости, выбранной за стандартную. В случае растворов в качестве таковой обычно принимается растворитель. Из уравнения Пуазейля следу-

ет, что $\eta = \frac{\pi Rr^4}{8Ql}t$ и $\eta_0 = \frac{\pi P_0r^4}{8Ql}t_0$. Тогда относительная вязкость

$\eta_{\text{отн}} = (\eta/\eta_0) = \frac{Pt}{P_0t_0}$. Если истечение жидкости происходит под действием соб-

ственного веса, то отношение давлений можно заменить отношением плот-

ностей, тогда $\eta_{\text{отн}} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$. Для не очень концентрированных растворов можно

принять, что $\rho \approx \rho_0$ и тогда $\eta_{\text{отн}} = (t/t_0)$, т.е. определение относительной вязко-
сти сводится только к измерению времени истечения испытуемой и стан-
дартной жидкости.

Используются и другие способы выражения вязкости:

у д е л ь н а я вязкость $\eta_{\text{уд}}$ – относительное приращение вязкости за
счет растворенного вещества: $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$;

п р и в е д е н н а я вязкость $\eta_{\text{пр}}$ – значение удельной вязкости, отнесен-
ное к концентрации раствора: $\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$;

х а р а к т е р и с т и ч е с к а я вязкость $[\eta]$ – предел, к которому стре-
мится приведенная вязкость при бесконечном разбавлении: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$.

Величина $[\eta]$ характеризует гидродинамическое сопротивление, кото-
рое оказывают течению жидкости отдельные частицы (или макромолекулы в
случае растворов полимеров) и связано с размером частиц (молекулярной
массой полимера).

Уравнения Ньютона и Пуазейля описывают течение жидкостей, но ничего не гово-
рят о его молекулярном механизме. Представления об этом механизме развиты в работах
Я.И.Френкеля, а также Эйринга. Молекулы жидкости находятся в непрерывном теплом
движении, совершая скачки из одного положения с минимумом потенциальной энергии в
другое. Если отсутствуют внешние силы, перемещения равновероятны во всех направле-
ниях. При наличии внешнего силового поля потенциальная энергия (E_2) после перехода в
новое положение *в направлении действия силы* будет меньше потенциальной энергии
(E_1) до перехода, такие переходы энергетически предпочтительнее, чем в обратном на-
правлении и происходят чаще. Хаотическое движение приобретает направленность и воз-

никает перенос вещества, т.е. течение жидкости. При повышении температуры с увеличением средней кинетической энергии теплового движения молекул повышается частота тепловых скачков, уменьшается время «оседлой» жизни частиц, что проявляется в снижении вязкости. Кроме того с повышением температуры увеличивается число молекул, обладающих энергией, необходимой для преодоления потенциального барьера, разделяющего положение с энергией E_1 и E_2 . Наконец, и сама высота этого потенциального барьера снижается вследствие теплового расширения жидкости, увеличения среднего расстояния между молекулами и уменьшения энергии межмолекулярного взаимодействия. Все это объясняет хорошо известный факт заметного с н и - ж е н и я в я з к о с т и (и повышения текучести) жидкостей с повышением температуры. В не слишком широкой области температур вязкость снижается при нагревании приблизительно в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\eta = A \exp(E/RT),$$

где E – энергия активации вязкого течения – энергия, которую должна приобрести молекула, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перескочить в новое положение равновесия, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, A – коэффициент, слабо зависящий от температуры.

6.2.2.1. Зависимость вязкости коллоидных растворов от концентрации дисперсной фазы. Вязкость коллоидных растворов всегда выше вязкости чистой дисперсионной среды вследствие гидродинамического сопротивления, которое оказывают частицы движению слоев при течении жидкости. Эйнштейн (1906 г.), исходя из чисто гидродинамических представлений, вывел уравнение, устанавливающее связь между вязкостью коллоидного раствора (золя) и концентрацией дисперсной фазы:

$$(6.4) \quad \eta_s = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

где η_s и η_0 - вязкость золя и дисперсионной среды соответственно; φ - объемная концентрация (объемная доля) дисперсной фазы. Объемная доля дисперсной фазы численно равна суммарному объему частиц, содержащихся в единице объема системы, так что, если известна весовая концентрация золя c ($\text{г}/\text{см}^3$) и плотность частиц ρ ($\text{г}/\text{см}^3$), то $\varphi = (c/\rho)$.

Уравнение (6.4) справедливо при условии, что частицы являются твердыми, имеют сферическую форму, концентрация их невелика, так что между ними отсутствуют взаимодействия.

В общем случае

$$\eta_s = \eta_0 (1 + \alpha\varphi),$$

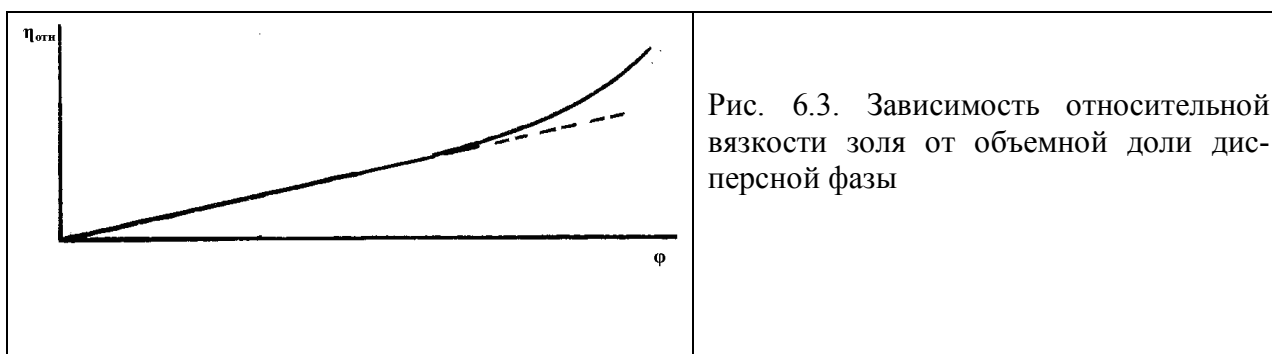
где α - коэффициент, численное значение которого зависит от формы частиц.

В соответствии с уравнением Эйнштейна относительная вязкость золя возрастает прямо пропорционально концентрации дисперсной фазы:

$$(6.5) \quad \eta_{\text{отн}} = (\eta/\eta_0) = 1 + 2.5\varphi$$

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\varphi$$

Эта закономерность сохраняется в области малых концентраций, но при повышении φ наблюдается отклонение от линейной зависимости (на рис. 6.3 представлена схематически такая зависимость для относительной вязкости). Подобные отклонения могут быть вызваны различными по физической природе причинами. Это могут быть гидродинамические и механиче-



ские взаимодействия коллоидных частиц, взаимодействия, связанные с наличием заряда и двойного электрического слоя на поверхности частиц. В последнем случае возникает так называемый электровязкостный эффект, который обнаруживается в том, что вязкость зелей, частицы которых несут электрический заряд, выше вязкости зелей с незаряженными части-

цами. Смолуховский вывел уравнение, связывающее удельную вязкость золя с величиной электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) частиц:

$$(6.6) \quad (\eta_{\text{зо}} = 2,5\varphi \left(1 + A \frac{\zeta^2}{\kappa r^2} \right)),$$

где r - радиус частиц; κ - удельная электропроводность дисперсионной среды; A – постоянная, которая включает в себя некоторые параметры дисперсионной среды.

Согласно уравнению Смолуховского, вязкость коллоидных растворов должна снижаться при введении электролитов, что подтверждается экспериментально. Это происходит как вследствие сжатия ДЭС и понижения ζ -потенциала, так и в результате увеличения электропроводности межмицеллярной жидкости.

Интересно отметить, что вязкость заряженных золь в соответствии с уравнением Смолуховского зависит от радиуса частиц в отличие от золь с незаряженными частицами (в уравнение Эйнштейна размер частиц не входит).

6.2.2.2. Количественная оценка сольватации частиц по вискозиметрическим данным. Явления сольватации (в водных системах – гидратации) охватывают широкий диапазон явлений, обусловленных взаимодействием растворенных или коллоидно диспергированных веществ, а также макроповерхностей с молекулами окружающей жидкой среды. Это сольватация ионов и неионизированных молекул в истинных растворах как низкомолекулярных веществ, так и полимеров, гидратация коллоидных частиц с гидрофилизированной поверхностью, образование полимолекулярных граничных сольватных слоев на макроскопических поверхностях, погруженных в жидкость и др.

Существуют различные способы количественной оценки гидратации, основанные на том, что жидкость в граничных сольватных прослойках, как установлено многочисленными исследованиями, обладает особой структурой и вследствие этого аномальными свойствами, отличающими ее от обычной

жидкости в объеме. В частности для сольватно связанной жидкости характерно наличие упругости и прочности на сдвиг, что характеризует ее как твердообразное тело. Сольватные слои, связанные с поверхностью частицы молекулярными силами, в кинетическом отношении образуют вместе с частицей единое целое и перемещаются вместе с ней.

Влияние сольватных слоев на реологические свойства золей проявляется в том, что они увеличивают эффективный объем дисперсной фазы и в соответствии с уравнением Эйнштейна повышают вязкость системы. Этот эффект может быть использован для расчета толщины сольватной оболочки по вискозиметрическим данным.

Пусть сферическая частица радиусом r имеет слой сольватно связанной жидкости толщиной Δ (рис. 6.4), в результате чего *эффективная* объемная доля дисперсной фазы золя φ^* выше *истинной* объемной доли φ , не вклю-

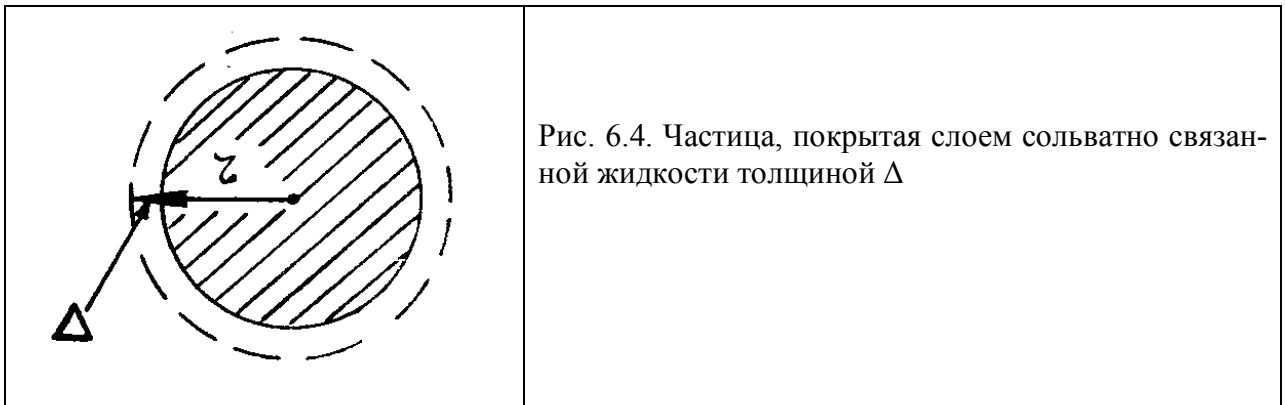


Рис. 6.4. Частица, покрытая слоем сольватно связанной жидкости толщиной Δ

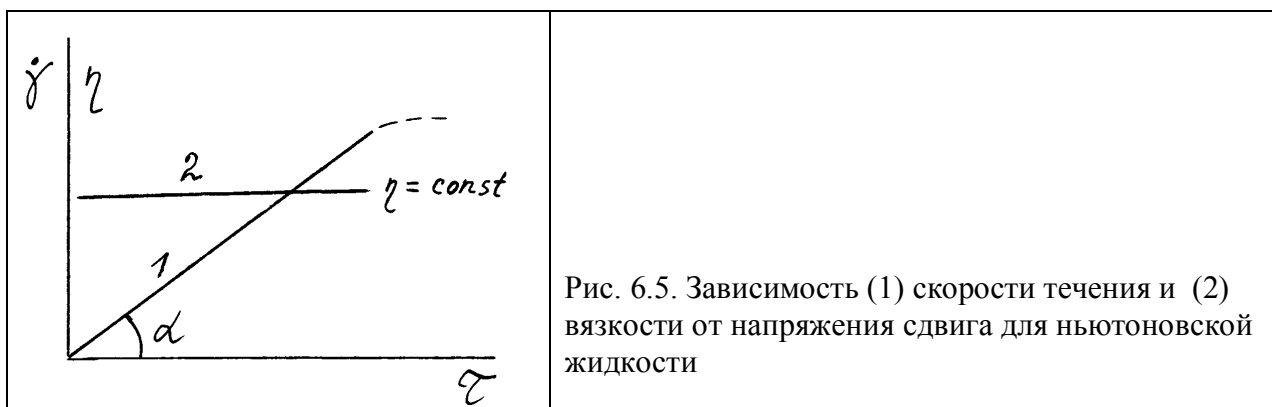
чающей объём сольватного слоя: $\varphi^* > \varphi$. Отношение этих величин дает величину коэффициента сольватации $K = (\varphi^*/\varphi) > 1$. Пусть ν - численная концентрация золя (число частиц в единице объема золя). Величины φ и φ^* можно представить так: $\varphi = \frac{4}{3}\pi r^3 \nu$ и $\varphi^* = \frac{4}{3}\pi (r + \Delta)^3$. Разделив почленно эти уравнения одно на другое и решая полученное выражение относительно величины Δ , получим:

$$(6.7) \quad \Delta = r(\sqrt[3]{K} - 1).$$

Для расчета K истинную объемную долю φ находят по формуле $\varphi = (c/\rho)$, величину φ^* рассчитывают, используя уравнение Эйнштейна (5) (заменяя в нем величину φ на φ^*), или одну из его модификаций. Для полидисперсных систем речь идет о среднем радиусе и об усредненной (эффективной) толщине гидратных слоев.

Найденные из вискозиметрических измерений эффективные толщины гидратных прослоек на поверхности частиц синтетических латексов составляют по данным различных авторов от 3-5 до 15-20 нм.

6.2.2.3. Зависимость вязкости от скорости течения жидкости (напряжения сдвига). Закон вязкого течения жидкостей Ньютона справедлив для течения в ламинарном (послойном) режиме, при условии, что сдвиговые напряжения не вызывают перестройки структуры системы. В таком случае в соответствии с уравнениями (6.2) и (6.2а) между приложенным напряжением сдвига и скоростью течения имеется прямо пропорциональная зависимость (рис. 6.5), а соответствующая прямая выходит из начала координат.



Последнее означает, что течение начинается при *любой сколь угодно малой величине напряжения сдвига*, что является признаком, отличающим жидкое (и газообразное) агрегатное состояние. Величина вязкости характеризуется наклоном прямой $\tau = f(\dot{\gamma})$: $\eta = ctg\alpha$.

График в координатах уравнения Ньютона $\tau = f(\dot{\gamma})$ называется кривой течения (или *реологической кривой*). Критерий,, по которому

жидкость может быть отнесена к ньютоновским (или нормальным) – линейная зависимость между напряжением сдвига и скоростью течения и, следовательно, *независимость вязкости от напряжения сдвига* (при постоянной температуре и сохранении ламинарного режима течения): $\eta = const$ (см. рис. 6.5). В этом случае вязкость является *инвариантной* характеристикой жидкости, она не зависит от условий измерения (типа и размера вискозиметра, диаметра капилляра – от чего может зависеть скорость течения). При достижении достаточно высокой скорости течения линейность зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$ нарушается, причиной чего является переход к турбулентному течению. Возникающие при этом завихрения, перемешивание слоев «забирают» часть энергии приложенного сдвигового усилия, так что эффективная вязкость жидкости возрастает.

В координатах уравнения Пуазейля реологическая кривая ньютоновской жидкости также имеет линейный характер. В этом случае ее строят в координатах $1/t - P$, где t – время истечения определенного объема жидкости. Величина $1/t$ характеризует скорость течения, P – приложенное напряжение (давление). Между этими величинами, согласно уравнению Пуазейля, прямая пропорциональная зависимость: из уравнения (3) следует $P = C\eta(1/t)$, где $C = \frac{8Ql}{\pi r^4}$. Заметим, что произведение Pt характеризует вязкость: $Pt = C\eta$, так что критерием ньютоновского поведения жидкости в этом случае является *независимость величины Pt от P* .

К ньютоновским жидкостям относятся чистые жидкости, истинные растворы, а также коллоидные растворы не слишком концентрированные, не содержащие удлинённых (анизометрических) или деформирующихся при тчении частиц.

Во многих случаях для коллоидных систем наблюдаются отклонения от ньютоновского закона вязкого течения, т.е. нарушается пропорциональность между напряжением сдвига и скоростью течения, а вязкость перестает быть инвариантной величиной и зависит от скорости деформации (течения).

Такое явление наблюдается, например, для слабо структурированных жидкостей, примером которых могут быть разбавленные водные растворы желатины (менее 0.5 масс. %) или других водорастворимых полимеров. В таких растворах возможно образование поперечных связей между макромолекулами и образование несвязанных между собой «обрывков» малопрочной пространственной структурной сетки, способной разрушаться в результате сдвиговых усилий, возникающих в ламинарном потоке.

Такое рода структурообразование характерно и для малоконцентрированных (~ 10 объем. %) суспензий (например, водных суспензий бентонита (глинистый минерал), охры и др. пигментов).

Типичный вид кривой течения подобных жидкообразных слабо структурированных систем представлен на рис. 6.6 (аналогичный вид

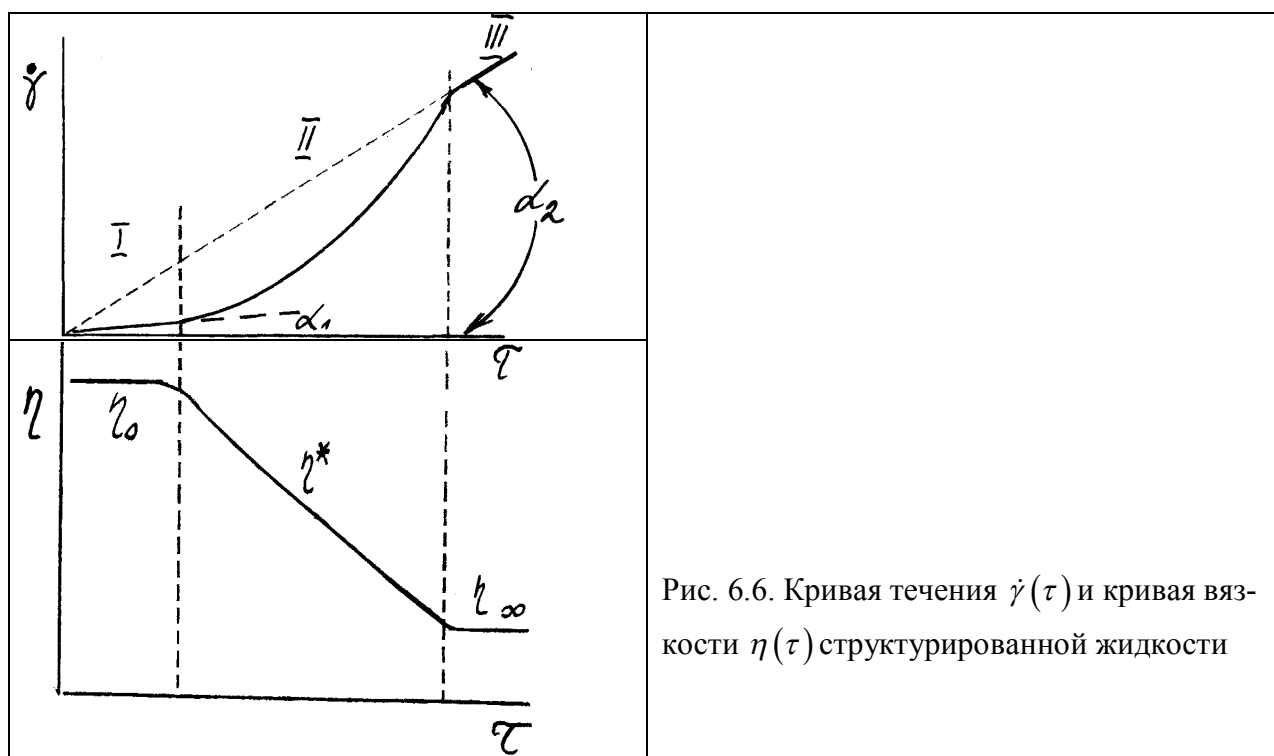


Рис. 6.6. Кривая течения $\dot{\gamma}(\tau)$ и кривая вязкости $\eta(\tau)$ структурированной жидкости

имеет кривая и в координатах уравнения Пуазейля). На кривой можно выделить три участка, различающихся по характеру зависимости скорости течения от напряжения сдвига. На участке I жидкость течет как нормальная с постоянной высокой ньютоновской вязкостью $\eta_0 = ctg\alpha_1$. На этом участке в области малых напряжений сдвига структура жидкости не меняется: элементы

структуры не разрушаются, попадая в соседние слои, движущиеся с различной скоростью, они перемещаются как целое и создают значительное гидродинамическое сопротивление потоку, что определяет высокое значение начальной вязкости η_0 (рис. 6.6). На участке II сдвиговые усилия возрастают и вызывают прогрессирующее (по мере роста напряжения τ) разрушение структурированных участков, что снижает их сопротивление потоку и приводит к более значительному росту скорости течения, чем это отвечает прямой пропорциональности между $\dot{\gamma}$ и τ , т.е. жидкость течет как неньютоновская. На этом участке значение вязкости η^* , рассчитываемое как отношение $\tau/\dot{\gamma}$, является эффективной величиной, зависящей от напряжения сдвига. Можно видеть, что на участке II с увеличением напряжения сдвига эффективная вязкость понижается в связи с изменением структуры жидкости по мере ее разрушения. (Участок II называют ветвью с т р у к т у р н о й в я з к о с т и). В области высоких напряжений сдвига и соответственно – высоких скоростей течения на участке III разрушение структуры полностью завершается, жидкость снова течет как ньютоновская с постоянной минимальной предельной вязкостью η_∞ , которая определяется наклоном этого участка:

$$\eta_\infty = ctg\alpha_2.$$

Помимо структурирования известны и другие причины неподчинения коллоидных систем законам Ньютона и Пуазейля.

Так, описанная выше аномалия вязкого течения характерна также для зольей, имеющих вытянутые, палочкообразные частицы. В этом случае причина аномалии вязкого течения заключается в том, что по мере увеличения напряжения сдвига, обуславливающего течение, анизометрические частицы ориентируются своей длинной осью в направлении потока, что снижает гидродинамическое сопротивление и приводит к снижению вязкости.

Аналогичная аномалия наблюдается у эмульсий и других систем с деформируемыми частицами. Капельки дисперсной фазы с возрастанием приложенного напряжения сдвига удлиняются, приобретая эллипсоидаль-

ную форму, что облегчает течение и понижает вязкость. То же самое наблюдается при течении растворов высокомолекулярных соединений (даже в отсутствие пространственного структурирования и структурной вязкости). Свернутые в статистический клубок макромолекулы разворачиваются, принимая вытянутую конформацию, с ориентацией таких макромолекул в направлении потока.

6.2.3. Пластическая вязкость. Ползучесть. Более сложное реологическое поведение обнаруживают системы, обладающие малопрочной *сплошной* структурной сеткой, способной разрушаться при действии сравнительно малых усилий. К таким системам относятся *студни* – твердообразные тела, образующиеся при охлаждении не слишком разбавленных растворов полимеров (например, 1-5 %-ных водных растворов желатины, агара, полиакриламида и т.д.), а также *гели* – связно-дисперсные системы, в которые превращаются золи (при определенных условиях) в результате молекулярного сцепления отдельных частиц дисперсной фазы с образованием рыхлого каркаса - пространственной сетки, охватывающей весь объем системы. В обоих случаях наличие пространственной сетки (каркаса) приводит к утрате текучести и появлению некоторых свойств, присущих твердому телу - способности сохранять форму, появлению упругости, прочности на сдвиг.

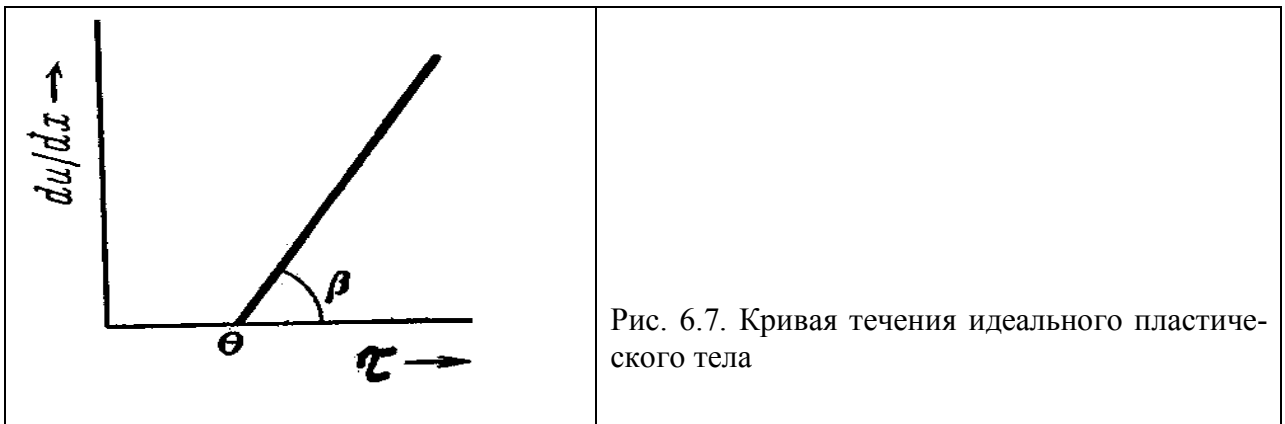
При этом концентрация дисперсной фазы (или полимера в студне) может быть весьма малой. Так, золи V_2O_5 с удлинёнными игольчатыми частицами могут образовывать прочные гели уже при концентрации дисперсной фазы менее 0.1 мас. %. Такие системы по существу представляют собой утратившие текучесть сильно структурированные жидкости.

Ф.Н.Шведов, а позже Бингам предположили, что течение систем с малопрочной пространственной сеткой начинается лишь тогда, когда напряжение сдвига τ превысит некоторое критическое значение θ , т.е. при условии $\tau - \theta > 0$. Такое течение называют *пластическим*, а предельное напряжение сдвига θ - *пределом текучести* (или *пределом упругости*, т.к. при $\tau < \theta$ тело обычно проявляет упругую деформацию). Тела, про-

являющие способность к пластическому течению, называют **пластичными**. Пластическое течение описывается уравнением Бингама:

$$(6.8) \quad \tau - \theta = \eta_B (du/dx),$$

где η_B - **пластическая вязкость** (или бингамовская вязкость). При отсутствии структурной сетки $\theta = 0$ и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость - в истинную (ньютоновскую) вязкость. Кривая течения системы, обладающей пластической вязкостью, имеет вид прямой, выходящей из точки на оси абсцисс, которая отвечает пределу текучести θ (рис. 6.7). Величина пластической (бингамовской) вязкости оп-



ределяется выражением:

$$\eta_B = \frac{\tau - \theta}{(du/dx)}$$

и может быть графически найдена по наклону прямой: $\eta_B = ctg\beta$. Можно видеть, что пластическая (бингамовская) вязкость, как и ньютоновская вязкость нормальных жидкостей, не зависит от напряжения сдвига (при $\tau > \theta$). Систему, точно подчиняющуюся уравнению Бингама, называют идеальным пластическим телом Бингама. Пластичными телами, довольно хорошо подчиняющимися уравнению Бингама, являются консистентные смазки, 5-10 %-ные пасты глинистых минералов.

Однако в большинстве случаев для сильно структурированных систем наблюдается отклонение от закона Бингама, и график течения $\dot{\gamma} - \tau$ имеет вид кривой, представленной на рис. 6.8 а. Это так называемая *полная реологическая*

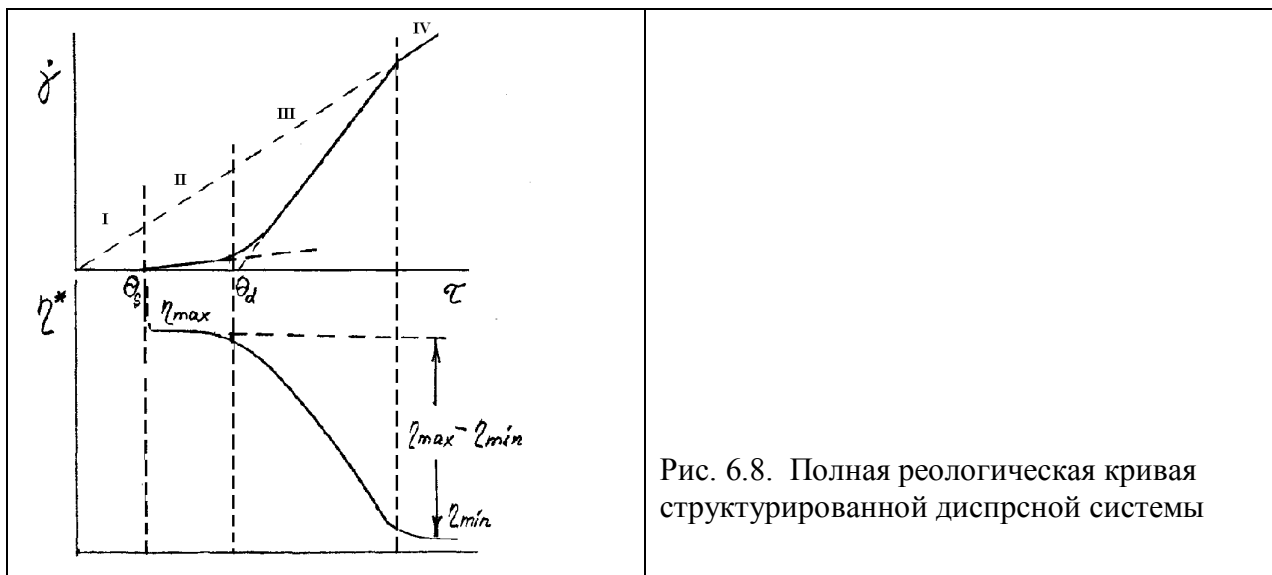


Рис. 6.8. Полная реологическая кривая структурированной дисперсной системы

ская кривая структурированной дисперсной системы. В области очень малых напряжений сдвига (участок I) система ведет себя как твердообразная, деформация имеет упругий характер. При достижении статического предельного напряжения сдвига θ_s (предела текучести) начинается процесс медленного вязко-пластического течения, причем в системе с *практически неразрушенной структурой* – явление, получившее название *ползучести* (Шведов). По Ребиндеру механизм ползучести предполагает, что при любой скорости течения в коагуляционной структуре протекают два противоположных процесса – разрушение и восстановления молекулярного сцепления (контакта) между частицами. Динамическое равновесие между этими процессами в установившемся потоке характеризуется эффективной вязкостью. При малых напряжениях сдвига системе наносятся незначительные повреждения, так как нарушенные контакты вследствие медленности процесса течения успевают тиксотропно восстановиться. В результате течение происходит практически без разрушения структуры, т.е. наблюдается явление ползучести.

При достижении некоторой величины $\tau = \theta_d$ равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения и при $\tau > \theta_d$ наблюдается область течения энергично разрушаемой структуры. Величину θ_d называют предельным динамическим напряжением

м сдвига. После полного разрушения структуры (участок IV) система проявляет свойства ньютоновской жидкости (при условии сохранения ламинарного режима течения).

Полная реологическая кривая также может быть представлена и виде зависимости эффективной вязкости $\eta^* = \tau/\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига (см. рис. 6.8 б); значение η_{\min} отвечает вязкости системы с полностью разрушенной структурой, η_{\max} - вязкости в области ползучести. Разность $\eta_{\max} - \eta_{\min}$ может достигать нескольких порядков.

Следует отметить, что величины θ_s , θ_d и $(\eta_{\max} - \eta_{\min})$ являются важными реологическими параметрами системы, ими характеризуют ее механические свойства.

6.2. Оптические свойства коллоидных систем

6.2.1. Общая характеристика. При прохождении луча света через дисперсную систему (золь) наблюдается ряд характерных явлений.

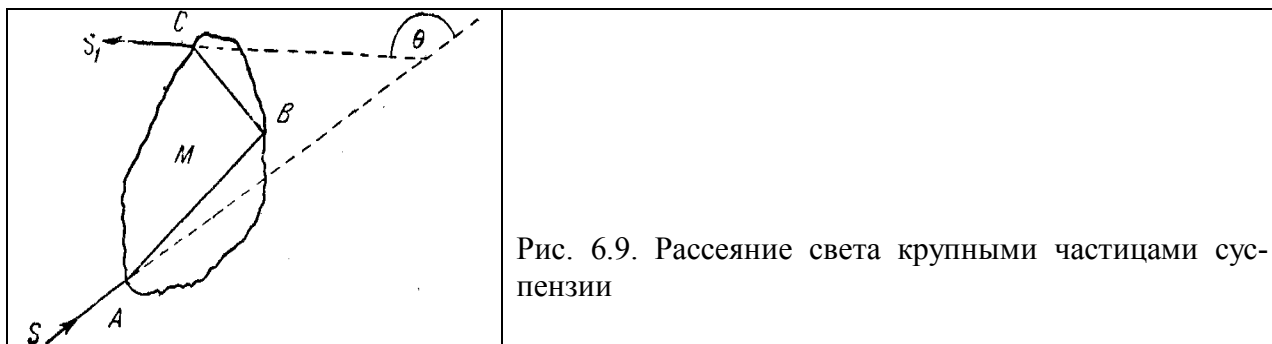
1) Ход луча обнаруживается визуально в виде светящейся полосы (эффект Тиндаля). Такие среды называются **м у т н ы м и** в отличие от чистых жидкостей и истинных растворов, которые являются **о п т и ч е с к и п у с т ы м и**.

2) Происходит ослабление интенсивности проходящего света I_{np} по сравнению с падающим (I_0): $I_{np} < I_0$. 3) В случае разбавленных «белых» золь с неокрашенными (непоглощающими свет) частицами можно заметить неодинаковые оттенки окраски золя в разных направлениях: в проходящем свете - оранжевый, а при наблюдении сбоку – голубоватый.

4) золи металлов обычно имеют яркую окраску, которая зависит не только от природы частиц, но и от степени дисперсности (так, золи золота могут быть красными, синими, коричневыми и др.).

Этот далеко не полный перечень характеризует своеобразие оптических свойств дисперсных систем, связанное с их микрогетерогенностью. Эти свойства обусловлены взаимодействием светового луча с дисперсными час-

тицами. В грубодисперсных системах, когда $d > \lambda$ (d – поперечник частицы, λ – длина волны), происходит отражение луча от поверхности частицы, преломление, полное внутреннее отражение, в результате чего направление распространения луча изменяется (рис. 6.9) - свет распространяется по всем на-



правлениям в пространстве, отличным от первоначального. Этим объясняется мутность грубых взвесей.

В случае коллоидно-дисперсных систем ($d < \lambda$) рассеяние света и мутность имеют другую причину – д и ф р а к ц и ю с в е т а на частицах, малых по сравнению с длиной волны. В этом случае также свет рассеивается по всем направлениям и в результате $I_{np} < I_0$. Для белых золь это уменьшение интенсивности проходящего света обусловлено только рассеянием и называется ф и к т и в н ы м поглощением (о п а л е с ц е н ц и е й). Золи металлов проявляют наряду с фиктивным также истинное поглощение - избирательную абсорбцию, сопровождающуюся превращением световой энергии в теплоту, и обнаруживают определенную окраску.

В совершенно однородной среде свет не рассеивается. В соответствии с принципом Гюйгенса каждую точку среды, до которой дошел фронт волны, можно рассматривать как новый источник колебаний. Вторичные колебания усиливают друг друга в направлении распространения волны и гасятся в других направлениях. Если на пути распространения волны возникает локальная неоднородность (с другим показателем преломления), то каждая точка ее становится самостоятельным центром колебаний. Если размер неоднородности значительно больше длины световой волны, то наблюдается в основном отражение света. При размере неоднородности меньше длины волны колебания, исходящие от каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и усиливают друг друга во всех направлениях. Возникает рассеяние света.

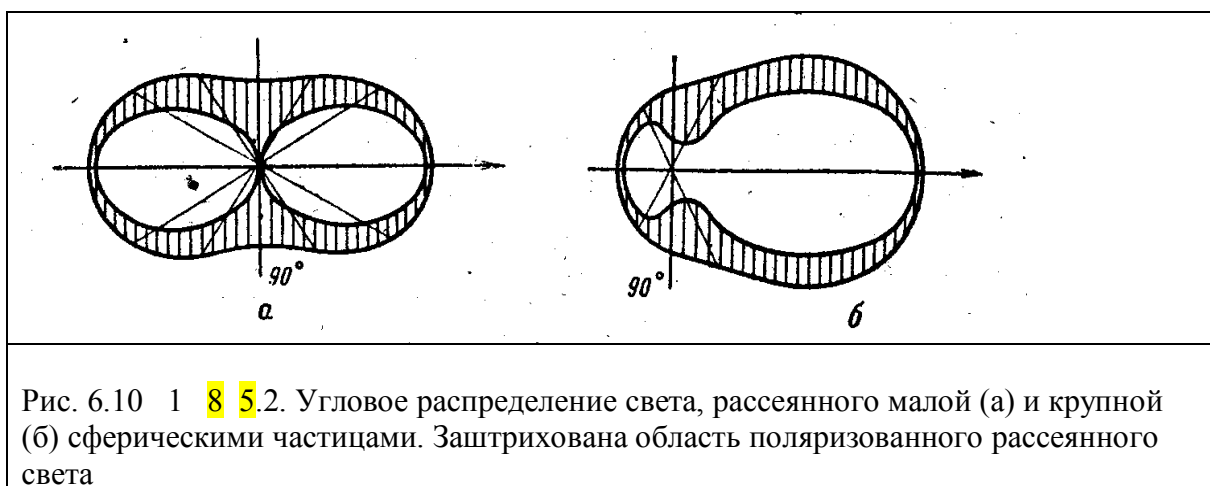
6.2.2. Рассеяние света. Уравнение Рэля. Рассеянный свет характеризуется следующими особенностями.

1) При опалесценции не происходит изменения длины волны; такое рассеяние называют «упругим». Поэтому при освещении золя монохроматическим светом опалесцирующая система имеет тот же цвет, что и падающий луч. Этим данное явление отличается от явлений *люминесценции*, например, *флуоресценции*. (Флуоресценция, наблюдаемая в растворах некоторых веществ, представляет собой внутримолекулярный процесс, состоящий в том, что молекулы флуоресцирующего вещества селективно поглощают свет определенной длины волны и трансформируют его в световые лучи с большей длиной волны.)

2) Интенсивность светорассеяния неодинакова по различным направлениям. Наибольшая доля рассеянного света отвечает направлениям 0° и 180° относительно направления падающего света.

3) Рассеянный свет частично поляризован, причем доля поляризованного света также зависит от направления.

Угловое распределение рассеянного света наглядно представляет векторная диаграмма Ми (рис. 6.10). На ней интенсивность неполяризованного и



поляризованного (заштриховано) рассеянного света представлена радиусами-векторами соответствующей длины и направления. Сплошная линия, соединяющая концы векторов – *индикатриса светорассеяния*. Для очень малых частиц ($d \ll \lambda$) индикатриса симметрична, наибольшее

суммарное светорассеяние наблюдается в прямом и обратном направлениях относительно падающего луча, при этом поляризации не наблюдается. Под углом 90° рассеянный свет полностью поляризован. При увеличении размера частиц ($d \rightarrow \lambda$) увеличивается доля света, рассеивающегося в «прямом» направлении (индикатриса «вытягивается вперед», в направлении падающего луча).

Теория светорассеяния частицами, малыми в сравнении с длиной волны, развита Рэлеем. Он вывел уравнение светорассеяния для сферических непроводящих частиц (диэлектриков), концентрация которых достаточно мала, так что отсутствует вторичное рассеяние (когда свет, рассеянный одной частицей рассеивается на соседней частице). При выполнении всех этих условий суммарная интенсивность света I_p , рассеянного по всем направлениям в пространстве единицей объема рассеивающей среды, равна

$$(6.9) \quad I_p/I_0 = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{vV^2}{\lambda^4} I_0,$$

где n и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – численная концентрация (число частиц в 1 см^3 коллоидной системы); V – объем одной частицы; λ – длина волны монохроматического света в данной среде.

В этом уравнении величина $k = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2$ – оптическая константа данной системы. Она характеризует различие оптических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Отношение I_p/I_0 (коэффициент рассеяния) представляет собой физическую величину, которая характеризует рассеивающую способность системы и называется м у т н о с т ь ю (τ): $\tau = \frac{I_p}{I_0}$.

Мутность численно равна интенсивности света, рассеиваемого единицей объема системы по всем направлениям в пространстве при интенсивности падающего света, равной единице.

Если объем сферической частицы выразить через радиус r , т.е. как $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, а численную концентрацию ν через весовую c (в г/см³) по формуле $\nu = c/(V\rho)$, где ρ – плотность дисперсной фазы, то мутность будет выражаться уравнением

$$(6.10) \quad \tau = \frac{I_p}{I_0} = 32\pi^4 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{cr^3}{\rho\lambda^4}.$$

Из уравнения Рэлея можно сделать следующие выводы.

1. Для частиц данного размера мутность золя прямо пропорциональна его концентрации. Это положение используется для определения концентрации дисперсной фазы с помощью измерения светорассеяния золя.
2. При данной концентрации дисперсной фазы мутность очень резко возрастает с увеличением размера частиц (пропорциональна кубу их радиуса). Линейная зависимость $\tau \sim r^3$ сохраняется лишь в сравнительно узкой области размеров, пока частицы значительно меньше длины волны света. Далее с увеличением размера частиц рост величины τ замедляется, и для частиц с размером, превышающим λ , светорассеяние переходит в отражение света и по мере увеличения частиц интенсивность рассеянного света уменьшается. Таким образом, зависимость $\tau \sim r^3$ проходит через максимум, что подтверждается опытом.
3. Интенсивность светорассеяния резко возрастает с уменьшением длины волны падающего света. Поскольку $\tau \sim \frac{1}{\lambda^4}$, то при освещении бесцветного золя белым светом рассеиваются главным образом короткие волны (синеволновая часть спектра), так что при наблюдении сбоку такой золь имеет синеватую окраску. В проходящем свете золь имеет красновато-оранжевый оттенок, т.к. спектр проходящего света обогащен длинноволновыми лучами.

Преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет ряд природных оптических явлений. Причина голубого цвета неба днем в том, что наблюдатель видит свет, *рассеянный* в атмосфере Земли, а утром и вечером оранжевый или красный цвет неба обусловлен тем, что наблюдается главным образом свет, *прошедший* через атмосфе-

ру. На зависимости светорассеяния от длины световой волны основано также применение синего света для светомаскировки (он сильно рассеивается в толще воздуха и незаметен с самолета), а красного и оранжевого – для сигнализации (противотуманные фары).

Уравнение Рэлея (6.10) широко используется для **определения размера коллоидных частиц** по измерениям мутности. Следует иметь в виду, что область его применимости ограничивается условиями «рэлеевского» рассеяния, когда размер частиц не превышает $1/5 - 1/10$ длины волны падающего света. Для частиц большего размера интенсивность рассеянного света изменяется обратно пропорционально не четвертой, а меньшей степени длины волны: $d \approx \lambda I_p \sim 1/\lambda^n$, где $n \leq 4$. Для непроводящих сферических частиц с увеличением размера до $d \approx \lambda$ величина n уменьшается в пределе до 2.

Геллер предложил выразить мутность формулой:

$$(6.11) \quad \tau = k \frac{1}{\lambda^n},$$

где k – константа, не зависящая от длины волны. При $n = 4$ выражение (6.11) соответствует уравнению Рэлея. В логарифмической форме имеем:

$$(6.12) \quad \lg \tau = \text{const} - n \lg \lambda$$

Зависимость $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ в соответствии с уравнением (6.12) представляет собой прямую, отрицательный тангенс угла наклона которой равен показателю степени n .

Теория светорассеяния частицами, не подчиняющимися уравнению Рэлея (Шифрин) устанавливает связь величины n с параметром (z), выражающим соотношение между размером частиц и длиной волны падающего света

$$(6.13) \quad z = 8\pi \frac{r}{\lambda}.$$

Значения z для различных n рассчитаны и **табулированы**, что дает возможность расчета r по экспериментально найденному значению n . (Для расчета по формуле (6.13) используется среднее значение λ в том интервале, в котором проводилось определение n).

Описанный метод пригоден при размерах частиц до $\sim (1/3)\lambda$, что заметно расширяет диапазон измеряемых величин τ .

6.2.3. Ультрамикроскопия. Изучение явления светорассеяния привело к разработке специфического метода исследования коллоидных растворов, сыгравшего в начале XX столетия большую роль в познании их природы как ультрамикрорегетерогенных систем и становлении коллоидной химии как точной науки. В 1903 г. австрийские ученые Зидентопф и Зигмонди конструировали ультрамикроскоп – прибор, позволяющий с помощью обычного оптического микроскопа зафиксировать наличие и движение коллоидных частиц.

В поле зрения оптического микроскопа коллоидные растворы представляются оптически пустыми, т.к. размеры частиц меньше длины волны лучей видимой части спектра. Однако с помощью микроскопа можно обнаружить свет, рассеиваемый частицами. Это возможно, если объект (золь) освещается *сбоку*, таким образом, чтобы проходящий свет не попадал в поле зрения микроскопа. Тогда частицы, будучи сами не видимыми, обнаруживаются как яркие светящиеся точки на фоне темного поля зрения. Это дает возможность подсчитывать число частиц, наблюдать их движение, оценивать средний размер, судить об их форме. Если частицы имеют неправильную форму (анизометричны), то они наблюдаются как мерцающие светящиеся точки, т.к. при вращении в процессе теплового движения они рассеивают разное количество света в зависимости от ориентации относительно направления падающего луча.

Для наблюдений «на фоне темного поля» широко используются так называемые конденсоры темного поля, которые могут устанавливаться на обычный микроскоп (рис. 6.11). В таком конденсоре центральная диафрагма

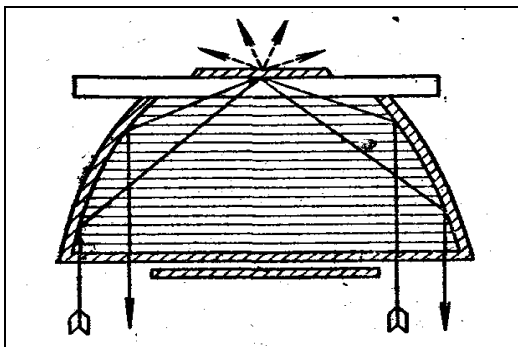


Рис. 6.11 2 9. 5.3. Схема хода лучей в конденсоре темного поля

2 препятствует прямому попаданию света на объект 4, а проходящие боковые лучи 1 отражаются от поверхности зеркальных плоско-выпуклых линз 3, так что они проходят мимо объектива.

С помощью метода ультрамикроскопии были проведены исследования броуновского движения и диффузии в коллоидных системах (Сведберг, Перрен и др.), подтверждена правильность теории этих явлений, развитая Эйнштейном и Смолуховским, показана общность молекулярно-кинетических свойств этих систем и систем молекулярной дисперсности. Все это явилось доказательством правильности молекулярно-кинетической теории в целом, что выходит за рамки собственно коллоидной химии и имеет общенаучное значение.

6.2.4. Рассеяние света в гомогенных средах. Индивидуальные жидкости и газы, казалось бы, не должны рассеивать свет в отсутствие дисперсных частиц, отличающихся от среды по показателю преломления. Между тем в большой толще таких сред также наблюдается заметное светорассеяние. Теория этого явления (Эйнштейн) исходит из того, что в гомогенных средах оптическими неоднородностями, на которых происходит рассеяние света, являются *флуктуации* плотности (в газах, жидкостях) и концентрации (в случае истинных растворов). Флуктуации вызывают локальные отклонения оптических свойств (показателя преломления) в отдельных микрообъемах среды от их среднего значения для данной фазы. Для истинных (молекулярных) растворов Эйнштейн получил на основе этой предпосылки следующее выражение для мутности, вызванной флуктуациями концентрации:

$$(6.14) \quad \tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 (\partial n / \partial c)^2}{3N\lambda^4 \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right)} c$$

Здесь c – концентрация раствора; n_0 и n – показатели преломления растворителя и раствора соответственно; $(\partial n / \partial c)$ – концентрационный градиент (инкремент) показатель преломления; N – число Авогадро; $\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right)$ – концентрационный градиент осмотического давления π .

Обратная зависимость τ от концентрационного градиента осмотического давления связана с тем, что флуктуации в растворе, по Эйнштейну, тем больше, чем менее резко изменяется осмотическое давление при изменении концентрации.

Дебай (1944) применил теорию Эйнштейна к разбавленным растворам полимеров для определения размеров макромолекул (молекулярной массы M). Уравнение (6.14) для краткости представим в виде:

$$(6.15) \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right),$$

где $H = \frac{32\pi^3 n_0^2 (\partial n / \partial c)^2}{3N\lambda^4}$ – величина, постоянная для данной системы. Осмотическое давление для не очень разбавленных растворов полимеров с линейными макромолекулами сможет быть выражено уравнением:

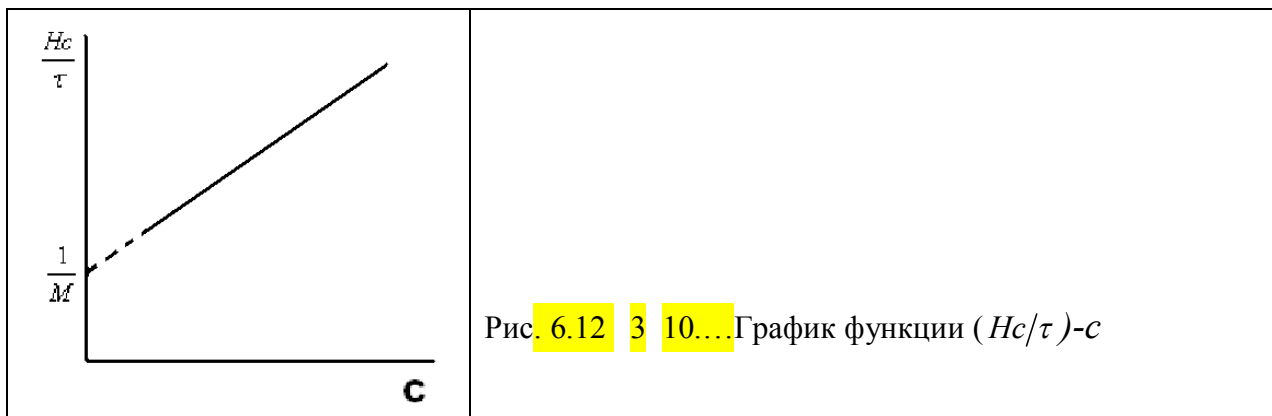
(6.16)
$$\pi = RT \frac{c}{M} + bc^2,$$

где c/M – молярная концентрация раствора; b – постоянная, характеризующая отклонение от идеального раствора (при условии $c \rightarrow 0$ это уравнение превращается в уравнение Вант-Гоффа для идеальных растворов). Подставляя значение π в уравнение (15.3) и дифференцируя по концентрации, получаем:

$$(6.17) \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc, \quad (15.5)$$

где $B = b/RT$. Величина B (как и b в уравнении (6.16)) характеризует взаимодействие между молекулами растворенного вещества.

В соответствии с уравнением (6.17) функция Hc/τ линейна; экстраполируя соответствующую прямую на ось ординат, получаем в точке пересечения с ординатой величину, обратную молекулярной массе (рис. 6.12). Для полидисперсных полимеров речь идет, конечно, о средней молекулярной массе.



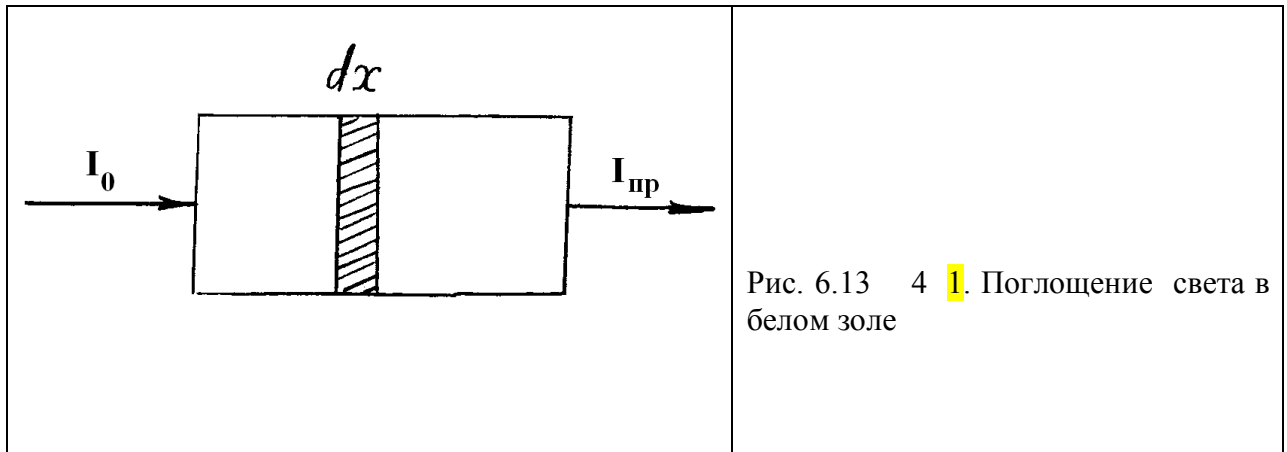
Следует отметить, что оптический метод определения молекулярной массы пригоден лишь в случае, когда размер макромолекул меньше 0.1λ (это условие обычно соблюдается для растворов полимеров, макромолекулы которых свернуты в клубок).

Описанный метод применяется также для определения средней мицеллярной массы в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ.

6.2.5. Абсорбция (поглощение) света в коллоидных растворах. Как отмечалось выше, коллоидные растворы могут иметь определенную окраску, что свидетельствует о способности частиц данной дисперсной фазы селективно поглощать свет, в результате чего интенсивность проходящего через раствор света уменьшается. Определенный вклад в это вносит также рассеяние света на коллоидных частицах.

В случае неокрашенных («белых») зольей также наблюдается ослабление проходящего через них света – происходит кажущееся (фиктивное) поглощение света (без изменения его спектрального состава), обусловленное в данном случае лишь светорассеянием.

Пусть через слой белого золя толщиной l проходит луч монохроматического света, начальная интенсивность которого равна I_0 (рис.6.13). Ослабление ин-



тенсивности света dI , проходящего через слой исследуемой системы толщиной dx , пропорционально интенсивности света I , падающего на этот слой:

$$-dI = kI dx$$

В результате интегрирования в пределах от $x = 0$ и $x = l \dots$ и соответственно от I_0 до I получаем:

$$\ln(I_0/I_n) = kl$$

или

$$(6.18) \quad I_n = I_0 e^{-kl},$$

где k – коэффициент пропорциональности, *характеризующий способность системы рассеивать свет*. Можно показать, что этот коэффициент равен мутности золя τ .

Действительно, если положим в уравнении (6.18) (6.18) $l=1$ и примем, что $I_n = I_0 - I_p$ (в соответствии с законом сохранения энергии), то

$$k = \ln(I_0/I_n) = \ln \frac{I_0 - I_p + I_p}{I_0 - I_p} = \ln \left(1 + \frac{I_p}{I_0 - I_p} \right)$$

Принимая во внимание, что $I_p \ll I_0$, так что величиной I_p можно пренебречь, и учитывая, что $(I_p/I_0) \ll 1$, можно записать:

$$k \approx \ln \left(1 + \frac{I_p}{I_0} \right) \approx \frac{I_p}{I_0} = \tau$$

Таким образом, уравнение (6.19) принимает вид:

$$(6.18 \text{ а}) \quad I_n = I_0 e^{-\tau l}$$

Уравнение (6.18 а) представляет собой аналог уравнения, выражающего закон Бугера-Ламберта-Бэра, описывающего поглощение света истинными растворами. Уравнение (6.18 а) позволяет выявить физический смысл величины τ . Т.к. произведение τl должно быть безразмерным, величина τ должна иметь размерность, обратную длине ($[\tau] = \text{м}^{-1}$). Пусть $l = 1/\tau$, тогда в соответствии с уравнением (6.18 а) $(I_0/I_n) = e$ и, следовательно, *мутность τ - это величина, численно равная обратной толщине слоя, при прохождении через который свет ослабляется в e раз.* Таким образом, мутность может быть количественно охарактеризована как через интенсивность рассеянного света (см. определение на с. 4), так и через интенсивность проходящего света, ослабленного вследствие светорассеяния.

Из уравнения (6.18 а) следует, что

$$\tau = \frac{2,3D}{l},$$

где $D = \lg(I_0/I_n)$ - *оптическая плотность* раствора – величина легко определяемая экспериментально с помощью фотометров.

В случае **металлических золей**, как отмечалось выше, наряду с фиктивным, происходит истинное поглощение света, которое всегда селективно и при котором световая энергия переходит в тепловую. Характерная особенность абсорбции света золями, отличающая их от молекулярных растворов, состоит в том, что приобретаемая ими в результате селективного поглощения света окраска зависит не только от природы поглощающего вещества (дисперсной фазы), *но и от дисперсности*. Так, предельно высокодисперсные золи золота сильно поглощают свет в сине-фиолетовой части спектра ($\lambda \approx 500\text{-}530$ нм) и имеют красную окраску (рис. 6.14, кривая 1), а с повышением размера частиц максимум поглощения сдвигается в область более высоких длин волн и в пределе золи приобретают синюю окраску (рис. 6.14, кривая 2). Причина этого, по крайней мере, частично связана с тем, что на абсорбцию света золями косвенно (через светорассеяние) оказывает влияние размер частиц.

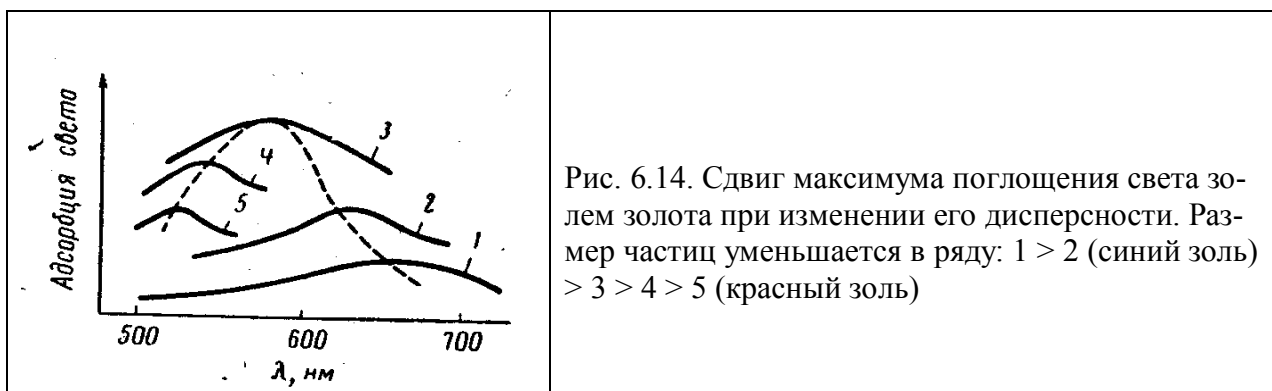


Рис. 6.14. Сдвиг максимума поглощения света зо-лем золота при изменении его дисперсности. Раз-мер частиц уменьшается в ряду: 1 > 2 (синий золь) > 3 > 4 > 5 (красный золь)

Изменяя условия синтеза, можно получить «красный золь» золота со средним размером частиц $d \approx 20$ нм и «синий золь» золота с $d \approx 50$ нм.)

Для поглощающих золей уравнение Бугера-Ламберта-Бэра с учетом фиктивной абсорбции должно иметь вид: $I_n = I_0 e^{-(\varepsilon+k)cl}$, где k – коэффициент фиктивной абсорбции, обусловленной светорассеянием. Так как светорассеяние зависит от размера частиц, то $k = f(r)$, где r – радиус частиц. Если золь подчиняется уравнению Рэлея, то $I_n = I_0 e^{-\left(\varepsilon + \frac{k'}{\lambda^4}\right)cl}$ или $2,3D = \varepsilon + \frac{k'}{\lambda^4} cl$, то есть оптическая плотность, выражающая в данном случае суммарное поглощение (истинное и фиктивное) возрастает с уменьшением длины волны.

Цитированная литература

1. Нейман Р.Э. Диалектика науки о коллоидах. - Воронеж : Изд-во Воронежского университета, 1989.
2. Пчелин В.А.. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. - М. : Знание, 1974.
3. Шинода и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. - М. : ИЛ, 1966.
4. Русанов А.И.. Мицеллообразование в растворах поверхностно- активных веществ.- СПб. : Химия, 1992.
5. Ребиндер П.А.. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М. : Наука, 1978.
6. Сумм Б.Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б.Д.Сумм. Н.И.Иванова // Успехи химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018-1028.
7. Захарова Л.Я. Факторы, определяющие каталитический эффект супра-молекулярных систем на основе поверхностно-активных веществ в ре-акциях нуклеофильного замещения в эфирах кислот тетраординиро-

- ванного фосфора. Автореф. дисс.доктора химических наук. Казань, 2005. 42 с.
8. Мартинек К. Реакции в мицеллах и мицеллярный катализ в водных средах / К.Мартинек, А.К.Яцимирский, А.В.Левашов, И.В.Березин. – В кн.: Мицеллообразование, солубилизация, микроэмульсии / Под ред. В.Н.Измайловой. М.: Мир, 1980.
 9. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С.Н.Штыков // Журн. аналитич. химии. 2002. Т. 57. № 10 С. 1018-1028.