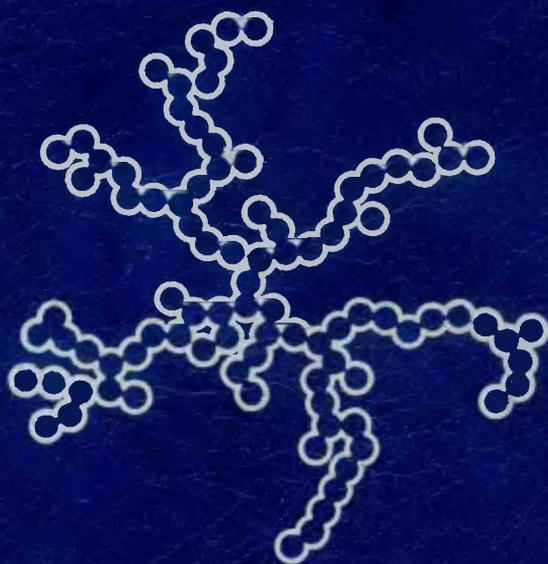


Е.А.Шукин А.В.Перцов
Е.А.Амелина

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Е.Д.Шукин А.В.Перцов
Е.А.Амелина

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Издание третье,
переработанное и дополненное

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника
для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Химия»
и направлению «Химия»



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
2004

УДК 547
ББК 24.6
Щ 95

Рецензенты:

кафедра коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета (зав. кафедрой, академик *А.И. Русанов*);
проф. *В.В. Назаров* (зав. кафедрой коллоидной химии
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева)

Щукин, Е.Д.

Щ 95 Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов/Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 2004.— 445 с.: ил.

ISBN 5-06-004100-X

В учебнике изложены основные разделы современной коллоидной химии — науки о дисперсном состоянии вещества: учение о поверхностных явлениях, свойствах адсорбционных слоев, получении и свойствах дисперсных систем, их устойчивости и стабилизации, структурообразовании в дисперсных системах, даны их теоретические и экспериментальные основы и принципы практического применения. Представлены такие фундаментальные проблемы, как механизмы действия поверхностно-активных веществ, лиофильность и самопроизвольное диспергирование, физико-химическая механика. В третьем издании материал переработан и дополнен в соответствии с новыми данными.

Для студентов университетов и химико-технологических вузов.

УДК 547
ББК 24.6

ISBN 5-06-004100-X

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2004

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещено.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — работа флуктуации
 A — константа Гамакера
 A^* — сложная константа Гамакера
 A — константа уравнения Шишковского (адсорбционная активность)
 a — активность
 a_1 — константа в уравнении Ленарда — Джонса
 a_L — константа Лондоновская
 B — коэффициент вязкого трения
 b — межмолекулярное расстояние; константа уравнения Шишковского
 b_1 — константа в уравнении Ленарда — Джонса
 c — скорость света
 c — концентрация, моль/м³
 D — коэффициент диффузии
 d — диаметр, ширина, толщина слоя Штерна — Гельмгольца
 β — коэффициент экстинкции
 E — модуль упругости
 E — напряженность поля
 e — заряд электрона
 \mathcal{E} — энергия Гельмгольца (свободная энергия)
 $\mathcal{E}_{\text{пл}}$ — свободная энергия пленки
 F — сила
 f — плотность свободной энергии
 g — энергия Гиббса (свободная энтальпия)
 G — модуль сдвига
 G — поверхностная активность
 g — ускорение силы тяжести
 H — энтальпия (теплота)
 H — высота
 h — постоянная Планка
 h — линейный параметр (ширина зазора, расстояние между поверхностями и т. д.)
 I — ток; интенсивность света
 J — частота (образования зародышей, столкновения частиц, молекул)
 j — потоки
 K — внутреннее давление
 k — постоянная Больцмана
 k — константы (равновесия, диссоциации и др.); коэффициенты в формулах
 \mathcal{L} — теплота плавления
 l — длины (образцов, нод на диаграммах и т. д.)
 M — молекулярная масса
 m — масса; степень агрегации в мицеллах
 \mathcal{N} — число (частиц, молекул и т. д.)
 N_A — постоянная (число) Авогадро

- N — число молей (молекул, частиц)
 n — показатель преломления
 n — концентрация (число частиц, молекул, ионов в m^3)
 P — вес; прочность
 p — давление, растягивающее напряжение
 p_1 — прочность контакта между частицами
 Q — потоки
 q — заряд частицы; частота соударений молекул с поверхностью
 R — газовая постоянная
 R — расстояние
 r — радиус частиц; радиус кривизны поверхности
 S — энтропия
 S — площадь поверхности
 S_m — площадь на моль в адсорбционном слое
 S_1 — удельная поверхность
 s — площадь поверхности (сечения) малого объекта; сольубилизация
 s_u — площадь на молекулу в адсорбционном слое
 s_1 — собственное сечение молекул ПАВ
 T — температура
 t — время
 U — энергия на единицу поверхности
 u — энергия на молекулу или контакт
 u_0 — энергия смещения
 V — объем
 v — объем малого объекта; скорость
 W — работа; энергия; фактор замедления коагуляции
 w — вероятность
 x — мольные доли; изменение концентрации при переносе ионов через мембрану
 x, y, z — координаты
 Z — координационное число
 z — зарядовое число иона
 α — относительная адсорбционная активность; коэффициент активности; поляризуемость; пересыщение; постоянные и коэффициенты в уравнениях
 β — постоянная в уравнении Ребиндера — Щукина; отношение теплот смачивания
 Γ — адсорбция
 γ — $= \text{th} \frac{ze\varphi_0}{kT}$; деформация сдвига
 Δ — расстояние до границы скольжения
 δ — толщина поверхностного слоя; толщина ионной атмосферы $1/\kappa$
 ϵ — удельная полная поверхностная энергия; диэлектрическая проницаемость; деформация растяжения
 ϵ_0 — электрическая постоянная, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
 ζ — электрокинетический потенциал

- η — удельная поверхностная энтропия; вязкость
- θ — краевой угол смачивания; степень заполнения адсорбционного слоя $\Gamma/\Gamma_{\text{max}}$; коэффициент вращательной диффузии
- ∞ — обратная толщина ионной атмосферы
- Λ — длина свободного пробега
- λ — длина волны света; эквивалентная электропроводность
- λ_v — удельная объемная электропроводность
- λ_s — удельная поверхностная электропроводность
- μ — химический потенциал; дипольный момент
- ν — частота (света, колебаний)
- Π — расклинивающее давление; осмотическое давление; пористость
- π — 3,14159...
- π — двумерное давление
- ρ — плотность (вещества, распределения величины)
- ρ_v — объемная плотность заряда
- ρ_s — поверхностная плотность заряда
- σ — удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение)
- τ — напряжение сдвига; мутность
- Ф — адсорбционный потенциал
- Ф — потенциал в двойном электрическом слое; инкремент работы адсорбции; объемная доля; угол
- χ₁ — число контактов на единицу поверхности
- χ — угол
- ψ — потенциал внешнего поля
- ω — частота (вращения; круговая)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга отражает основные разделы современной коллоидной химии — крупной самостоятельной области химической науки, изучающей дисперсное состояние вещества и поверхностные явления в дисперсных системах. В ней обобщен многолетний опыт педагогической, методической и научной работы коллектива кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Развитие коллоидной химии и ее преподавание в Московском университете неразрывно связано с деятельностью академика Петра Александровича Ребиндера (1898—1972), который в течение 30 лет заведовал кафедрой коллоидной химии и заложил основы современного курса этой науки. В 1973—1994 гг. кафедрой заведовал акад. РАО Е.Д. Шукин, с 1994 г. кафедру возглавляет проф. Б.Д. Сумм.

При подготовке книги авторы основывались на идеях П.А. Ребиндера о преподавании коллоидной химии как фундаментальной химической дисциплины, своем многолетнем опыте чтения лекций общих и специальных курсов коллоидной химии.

Это третье, переработанное и дополненное издание учебника (2-е изд. — 1992 г.) учитывает 20-летний опыт его использования для преподавания коллоидной химии в МГУ и других вузах СНГ и за рубежом. Первое издание было переведено на испанский (1988 г. «Мир») и чешский (1990 г. «Akademia» Praha) языки, второе — на английский язык (2001 г. Elsevier).

При подготовке этого издания проведена существенная переработка материала. Значительно изменено содержание гл. I, в которой теперь рассматриваются поверхностные явления не только в однокомпонентных системах, но и в двухкомпонентных системах, состоящих из двух конденсированных фаз. Электрокинетические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем рассматриваются с позиций процессов переноса на основе представлений термодинамики необратимых процессов; введен раздел «Методы дисперсионного анализа». Образование дисперсных систем — лиофильных и лиофобных, с подчеркиванием их специфики, объединено в одну главу. Одновременно авторы постарались, не увеличивая существенно объем учебника, включить в него основные понятия и новые подходы, широко используемые в настоящее время в коллоидной химии и смежных дисциплинах.

Авторы стремились сочетать глубину и строгость изложения основного материала с его достаточной доступностью для студентов с различным уровнем подготовки. Материал повышенной степени сложности, содержащий детали выводов, и материал, предназначенный для более углубленного изучения предмета, даются петитом.

Предлагаемый учебник рассчитан прежде всего на студентов химических факультетов университетов. Он может служить пособием для студентов других факультетов университетов и для учащихся других вузов, в которых коллоидная химия изучается как самостоятельный предмет. Книга может использоваться также широким кругом научных работников и аспирантов, инженеров и технологов, занятых в различных областях науки и производства, связанных с применением дисперсных систем и поверхностных явлений.

Авторы стремились максимально учесть пожелания и советы, высказанные преподавателями кафедры коллоидной химии, другими коллегами, в частности, участниками сессии Совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН, посвященной проблемам коллоидно-химического образования (Москва, 2001 г.); всем им авторы выражают самую искреннюю признательность. Авторы приносят благодарность заведующему кафедрой коллоидной химии химического факультета МГУ профессору Борису Давидовичу Сумму за его ценные замечания и советы. Авторы признательны за конкретные рекомендации В.Н. Измайловой, Н.М. Задымовой, Н.И. Ивановой, С.М. Левачеву, Л.И. Лопатиной, В.Н. Матвеевко, В.В. Пелех, А.В. Синевой, З.Н. Скворцовой, О.А. Соболевой, В.Ю. Траскину. С благодарностью приняты замечания и пожелания, выраженные в рецензиях коллективов преподавателей кафедр коллоидной химии Санкт-Петербургского университета (зав. каф. академик А.И. Русанов) и Московского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (зав. каф., проф. В.В. Назаров).

Авторы

Введение

Коллоидная химия — устоявшееся традиционное название науки, изучающей вещество в дисперсном состоянии, с особым вниманием к роли явлений, происходящих на поверхностях раздела фаз (Colloid and Surface Science в англоязычной литературе).

В других химических дисциплинах свойства вещества преимущественно рассматриваются на двух уровнях организации материи: макроскопическом (свойства гомогенных фаз) и молекулярном (строение и свойства отдельных молекул). Между тем реальные объекты неживой и живой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в *дисперсном состоянии*, т. е. содержат в своем составе малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела этих микроскопических фаз. Дисперсное состояние является, как правило, необходимым условием функционирования реальных объектов и возможности их практического использования.

Коллоидная химия ставит своей целью раскрытие особенностей строения и свойств систем (и протекающих в них процессов), связанных с их дисперсным состоянием. Роль коллоидной химии в изучении свойств реальных сложных объектов определяет в значительной степени ее место как дисциплины, завершающей химическое образование.

Дисперсными системами (или дисперсиями) называют гетерогенные, преимущественно микрогетерогенные, двух- и многофазные системы, в которых по крайней мере одна из фаз находится в дисперсном состоянии.

Одной из центральных проблем коллоидной химии является рассмотрение изменения свойств систем по мере увеличения степени раздробленности (дисперсности) дисперсной фазы. Если форма частиц дисперсной фазы близка к изометрической, то степень раздробленности этой фазы может характеризоваться линейным размером частиц (средним радиусом r), *дисперсностью* D , либо *удельной поверхностью* S_1 . Дисперсность D определяют как отношение суммарной поверхности раздела дисперсной фазы 1 с дисперсионной средой 2 (межфазной поверхности) S_{12} к суммарному объему этих частиц V_1 : $D = S_{12}/V_1$. Удельная поверхность — это отношение суммарной

поверхности к общей массе частиц $S_1 = D/\rho$, где ρ — плотность вещества дисперсной фазы. Для монодисперсной системы, состоящей из сферических частиц радиусом r , имеем: $D = 3/r$; для частиц другой формы также сохраняется обратная пропорциональность дисперсности линейному размеру частиц, но с иным численным коэффициентом. Более полное описание дисперсного состава системы основано на изучении функции распределения частиц по размерам (а для анизометричных частиц и по их форме); форма функции распределения характеризует полидисперсность системы (см. гл. V).

Современная коллоидная химия рассматривает широкий диапазон дисперсных систем от *грубодисперсных* с частицами от 1 мкм и выше и удельной поверхностью $S_1 < 1 \text{ м}^2/\text{г}$ до *высокодисперсных*, в том числе ультрамикрорегетерогенных *коллоидных систем (наносистем)* с частицами до 1 нм и удельными поверхностями, достигающими $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Принципиальная особенность высокодисперсных систем — это наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз. Влияние поверхностей раздела фаз и связанных с ними поверхностных явлений на свойства дисперсных систем обусловлено существованием избыточной *поверхностной энергии* на этих поверхностях и с проявлением особых *поверхностных сил* (см. гл. I). Поле поверхностных сил может сохранять заметную интенсивность и на расстояниях, значительно превышающих молекулярные. Поверхностные силы определяют строение и свойства таких специфических коллоидно-химических объектов, как *тонкие пленки*, в том числе биологические мембраны, от функционирования которых зависит жизнедеятельность клеток, клеточных структур и живых организмов. Управление свойствами поверхностей и действующими в них поверхностными силами может осуществляться за счет *адсорбции* на межфазной поверхности *поверхностно-активных веществ* (ПАВ). Такие вещества, внесенные в очень малых количествах в объем фазы, самопроизвольно концентрируются на межфазной границе (см. гл. II, III). Изменение поверхностных сил может происходить и при введении в дисперсионную среду электролитов, что связано с адсорбцией ионов и возникновением на границе раздела фаз *двойного электрического слоя* (см. гл. III).

В основу классификации разнообразных дисперсных систем могут быть положены различные признаки. Выше было проведено разделение дисперсных систем по дисперсности на грубо-, высокодисперсные и коллоидные (наносистемы).

Дисперсные системы могут быть как *свободнодисперсными*, так и *связнодисперсными*, а также *разбавленными* и *концентрированными*. В свободнодисперсных системах частицы обособлены и участвуют в те-

пловом (броуновском) движении и диффузии. В разбавленных связнодисперсных системах частицы образуют сплошную пространственную сетку (*дисперсную структуру*) — возникают *гели*. Связнодисперсными являются и концентрированные системы.

Обычно дисперсная система рассматривается как совокупность частиц *дисперсной фазы* и окружающей их сплошной *дисперсионной среды*. Вместе с тем, в связнодисперсных системах обе фазы могут быть непрерывными, пронизывая друг друга; такие системы называют *биконтинуальными*. Таковы пористые твердые тела с открытой пористостью (катализаторы и сорбенты), грунты, многие породы, в том числе нефтеносные. К этим системам близки по своей структуре гели, а также студни, образующиеся в растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), в том числе ВМС, обладающих клееподобными свойствами (отсюда само название «коллоид» — клееподобный, от греч. *κῆλλα* — клей).

Дисперсные системы могут классифицироваться и по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 1). Тип дисперсной системы принято обозначать двумя буквами, первая из которых относится к дисперсной фазе, а вторая — к дисперсионной среде (буквы Т, Ж, Г обозначают твердое, жидкое и газообразное состояние соответственно).

Системы с жидкой дисперсионной средой — обширный класс дисперсных систем, рассмотрению которых посвящено основное содержание учебника. Сюда относятся разнообразные системы с твердой дисперсной фазой (тип Т/Ж) — высокодисперсные золи (в случае свободнодисперсных систем) и гели (в случае связнодисперсных систем) и грубодисперсные малоконцентрированные суспензии и концентрированные пасты. Системы с жидкой дисперсной фазой (Ж₁/Ж₂) — это эмульсии. Системы с газовой дисперсной фазой (Г/Ж) — газовые эмульсии (при малой концентрации дисперсной фазы) и пены.

Системы с газообразной дисперсионной средой, объединяемые общим названием аэрозолей, включают дымы, пыли и порошки (системы типа Т/Г) и туманы (Ж/Г). Аэрозоли, в которых присутствуют жидкие и твердые частицы дисперсной фазы, называют смогами. Образование дисперсных систем типа Г₁/Г₂ с явными границами фаз невозможно, однако и в газовых смесях возникают неоднородности, обусловленные флуктуациями плотности и концентрации, что до некоторой степени роднит эти системы с дисперсными, например по характерным оптическим свойствам (см. гл. V).

Системы с твердой дисперсионной средой представлены горными породами, различными конструкционными, строительными и другими материалами; большинство их могут рассматриваться как системы типа T_1/T_2 .

Таблица 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда \ Дисперсная фаза	Жидкая	Газообразная (аэрозоли)	Твердая
Твердая	Т/Ж: золи, гели, суспензии, пасты	Т/Г: думы, пыли, порошки	T_1/T_2 : горные породы, сплавы
Жидкая	J_1/J_2 : эмульсии	Ж/Г: туманы	Ж/Т: клетки
Газообразная	Г/Ж: пены	—	Г/Т: пемзы

Дисперсиями типа Г/Т являются разнообразные природные и искусственные пористые материалы (с закрытой пористостью), например туфы, пенопласты, пенобетоны. К системам типа Ж/Т можно (до некоторой степени условно) отнести клетки и образованные ими живые организмы.

Наряду с классификацией дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды и разделением их на грубодисперсные и коллоидные, свободно- и связнодисперсные, разбавленные и концентрированные дисперсии следует провести еще одно разграничение, выделяя два принципиально различных класса дисперсных систем, отличающихся по природе устоичивости и интенсивности межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз. Для *лиофильных коллоидных систем* характерна высокая степень родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды и малая интенсивность поверхностных сил на поверхности раздела фаз, чему отвечают очень низкие значения поверхностной энергии на межфазных поверхностях (см. гл. VI). Эти коллоидные системы могут образовываться самопроизвольно из соответствующих макроскопических фаз; для них характерно термодинамически равновесное распределение частиц дисперсной фазы по размерам (а иногда и по форме), которое зависит только от состава и условий существования системы. В разнообразных *лиофобных* системах (коллоидно- и грубодисперсных) дисперсная фаза и дисперсионная среда менее родственны и различие граничащих фаз по химическому составу и строению проявляется в слабом межфазном взаимодействии, большой интенсивности поверхностных сил и значительном избытке энергии на межфазной поверхности. Такие системы

термодинамически неустойчивы и требуют специальной стабилизации.

Наличие развитой поверхности и связанной с ней большой поверхностной энергии обуславливает необходимость затраты значительной работы на образование лиофобных дисперсных систем как путем измельчения (диспергирования) макроскопических фаз, так и при выделении (конденсации) новых дисперсных фаз из гомогенных систем (см. гл. VI). Избыточная поверхностная энергия обуславливает повышение химической активности вещества дисперсной фазы в высокодисперсном состоянии тем большим, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Это проявляется в увеличении растворимости вещества дисперсной фазы в окружающей среде и повышении давления пара над малыми частицами. Повышенная химическая активность и развитая поверхность раздела между фазами определяют высокую скорость процессов взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой — переноса массы и энергии между ними в гетерогенных химических процессах.

Большой избыток свободной энергии, особенно в высокодисперсных системах, обуславливает главную особенность лиофобных дисперсных систем — их термодинамическую нестабильность и возможность протекания в них процессов, ведущих к понижению поверхностной энергии за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз или частичного насыщения поверхностных сил. Это ведет к изменению строения дисперсных систем и их разрушению (см. гл. VII). Процессами, ведущими к нарушению устойчивости и разрушению дисперсных систем, являются *коагуляция*, *коалесценция* и *изотермическая перегонка вещества* от более химически активных малых частиц к крупным.

Коагуляция — сцепление частиц дисперсной фазы в свободнодисперсной системе — сопровождается и частичным насыщением поверхностных сил в зоне контакта частиц при их сближении и снижением вследствие этого поверхностной энергии. Коагуляция приводит к переходу свободнодисперсной системы в связнодисперсную структурированную систему.

Более существенное снижение поверхностной энергии дисперсной системы достигается при уменьшении поверхности раздела фаз в процессах коалесценции (слияния) капель или пузырьков и при срастании (спекании) твердых частиц, а также при изотермической перегонке. Конечным результатом коалесценции может быть распад дисперсной системы на макрофазы. В ряде случаев нарушение устойчивости дисперсных систем лежит в основе производственных про-

цессов, например таких, как обезвоживание и обессоливание природной нефти.

Коагуляция и срастание частиц придают дисперсной системе качественно новые, *структурно-механические (реологические) свойства*; дисперсная структура приобретает прочность и, тем самым, способность служить материалом (см. гл. IX).

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из центральных в коллоидной химии, так как направленное регулирование устойчивости позволяет управлять свойствами дисперсных систем в зависимости от конкретных требований, предъявляемых к ним на разных стадиях многих технологических процессов (см. гл. VII и VIII).

Применение ПАВ и электролитов позволяет эффективно управлять процессами возникновения и разрушения дисперсных систем, регулировать их устойчивость, структурно-механические и другие свойства. ПАВ участвуют в самых разнообразных микрогетерогенных химических, биохимических, физиологических процессах, таких как мицеллярный катализ, явления обмена, проницаемость мембран и т. д. Управление устойчивостью всевозможных дисперсных систем лежит в основе многих технологических процессов.

Необходимо подчеркнуть, что высокодисперсное состояние вещества служит первичным условием высокой организации материи. Тонкодисперсная структура обуславливает необходимые механические свойства материалов (сталь, керамика и т. п.), а также тканей растений и животных. Лишь на высокоразвитых межфазных поверхностях, т. е. в высокодисперсных системах, интенсивно протекают гетерогенные химические реакции и в промышленности, и в живых организмах. Только высокодисперсная структура, т. е. множество мельчайших ячеек, позволяет хранить и использовать огромные объемы информации в малых физических объемах; это относится и к ЭВМ новых поколений, и к человеческому мозгу.

Из всего вышесказанного становится ясным, что коллоидная химия — область химической науки, изучающая вещество в дисперсном состоянии, выделяется среди других областей химии тем, что в центре ее внимания находятся поверхностные явления. Дисперсные системы и поверхностные явления неразрывны; именно поверхностные явления определяют характерные свойства дисперсных систем и пути управления этими свойствами. Вместе с тем следует подчеркнуть, что коллоидная химия складывалась во взаимодействии с физикой и другими химическими науками. Коллоидная химия тесно связана с изучением кинетики электрохимических процессов на межфазных поверхностях, микрогетерогенности (зарождения новых фаз и дисперсных структур) в дисперсиях природных и синтетических

полимеров, процессов сорбции и ионного обмена в ультрамикropористых системах, а также с такими областями науки, как химия и физика твердого тела, молекулярная физика, механика материалов, реология, гидродинамика и т. п. Это определяет фундаментальную теоретическую разработанность и значительную математизированность многих ведущих разделов коллоидной химии с широким применением методов химической термодинамики и статистики, термодинамики необратимых процессов, электродинамики, квантовой теории, теорий газового и конденсированного состояния вещества, структурной органической химии, статистики макромолекулярных цепей и т. д. Интенсивно развиваются методы молекулярной динамики — численного эксперимента динамического типа с использованием быстродействующих ЭВМ.

Тесные контакты коллоидной химии со смежными дисциплинами способствовали обогащению ее экспериментальной базы. Наряду с классическими методами эксперимента, родившимися именно в коллоидной химии (определение поверхностного натяжения, ультрамикроскопия, диализ и ультрафильтрация, дисперсионный анализ и порометрия, изучение рассеяния света, атомно-силовая микроскопия и т. п.), в разных разделах коллоидной химии эффективно используют всевозможные спектральные методы (ЯМР, ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопия, гашение люминесценции, многократно нарушенное полное внутреннее отражение, эллипсометрия), рентгеновские методы, радиоактивные изотопы, все виды электронной микроскопии. Перспективны современные физические методы исследования поверхностей с использованием медленных электронов, масс-спектроскопии вторичных ионов и т. п. Привлечение этих современных методов ставит среди главных задач раскрытие природы и механизмов поверхностных явлений и процессов на атомно-молекулярном уровне.

Коллоидная химия является одной из самых общих основ прогрессивной технологии (ее интенсификации и оптимизации, повышения производительности труда, экономичности, качества продукции в самых разнообразных гетерогенных процессах химической технологии с участием дисперсных фаз) буквально во всех областях народного хозяйства; наиболее важные примеры прикладных задач коллоидной химии будут рассмотрены в учебнике. Велика роль коллоидной химии и в решении комплекса задач охраны окружающей среды, включая очистку сточных вод, улавливание аэрозолей, борьбу с эрозией почв и др. Коллоидная химия открывает новые подходы к изучению истории земной коры, условий возникновения жизни, механизмов жизнедеятельности; она является одной из ведущих научных основ таких смежных наук, как современная биология, почвоведение, геология, метеорология.

ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Как уже отмечалось во Введении, наиболее характерные свойства дисперсных систем определяются явлениями, происходящими на поверхности раздела фаз, — *поверхностными явлениями*. Молекулы конденсированных фаз, находящиеся в поверхности раздела, обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами в объеме из-за некомпенсированности их межмолекулярных взаимодействий. Это порождает возникновение на поверхности раздела *поверхностных сил* и избытка энергии — *поверхностной энергии*. Наиболее просто связь между поверхностными свойствами и термодинамическими характеристиками контактирующих объемных фаз может быть рассмотрена для однокомпонентных двухфазных систем, а также для двухкомпонентных систем, состоящих из двух конденсированных фаз; именно такие поверхности раздела фаз будут рассматриваться в этой главе. Будут также рассмотрены трехфазные системы — капли жидкости, находящиеся на поверхности твердой или жидкой фаз. Возникающие при этом явления *смачивания и растекания* определяются соотношением поверхностных энергий.

Одно из наиболее важных следствий существования поверхностной энергии — капиллярные явления, связанные с воздействием искривленных поверхностей на контактирующие фазы. Капиллярные явления лежат в основе наиболее распространенных методов исследования поверхностей, а также определяют многие природные и технологические процессы.

I.1. Термодинамические характеристики поверхности в однокомпонентных системах

Две фазы, например жидкость и пар в однокомпонентной системе, могут сосуществовать в равновесии только при наличии устойчивой границы раздела между ними, не проявляющей тенденции к самопроизвольному увеличению (термодинамически устойчивой при постоянных температуре и объеме системы). С макроскопической

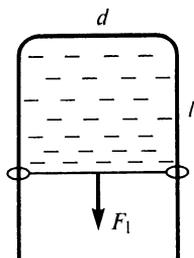


Рис. I-1. Схема опыта Дюпре

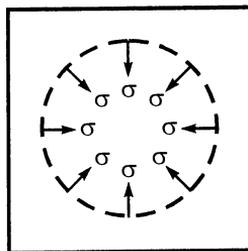


Рис. I-2. Схема действия сил поверхностного натяжения

точки зрения это означает, что с поверхностью связана некоторая энергия, так что общая энергия (свободная) системы не является суммой энергии двух объемных фаз, а включает еще избыточную свободную энергию, пропорциональную площади S поверхности раздела фаз — *свободную поверхностную энергию* \mathcal{F}_s :

$$\mathcal{F}_s = \frac{d\mathcal{F}}{dS} S = \sigma S .$$

Входящая в это выражение величина σ — удельная (приходящаяся на единицу площади поверхности) свободная поверхностная энергия. Наличие на поверхности раздела фаз избытка энергии означает, что для образования новой поверхности требуется совершить работу, поэтому величина σ одновременно представляет собой работу обратимого изотермического образования единицы поверхности; эту величину называют также *поверхностным натяжением*.

Поверхностное натяжение можно трактовать и как силу, действующую вдоль поверхности раздела (тангенциально к ней) и препятствующую ее увеличению. Существование такой силы иллюстрируется опытом А. Дюпре (рис. I-1). На жесткой П-образной рамке шириной d с подвижной перемычкой натянута мыльная пленка. К перемычке приложена сила F_1 . При смещении подвижной перемычки на расстояние Δl происходит увеличение площади пленки на величину $\Delta l d$, а свободная энергия получает приращение, равное $\Delta \mathcal{F}_s = 2\sigma \Delta l d$ (коэффициент 2 отражает наличие двух сторон у такой пленки). Следовательно, сила F_2 , действующая на перемычку со стороны пленки, равна

$$F_2 = \frac{\Delta \mathcal{F}_s}{\Delta l} 2\sigma d .$$

Условию $F_1 = F_2 = 2\sigma d$ соответствует равновесие между пленкой и внешней силой. Таким образом, величина σ может рассматриваться не только как удельная поверхностная энергия, но одновременно и как сила, приложенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность, и направленная вдоль этой поверхности перпендикулярно к контуру (для пленки на рис. I-1 роль части контура выполняет подвижная переключка). Соответственно величину σ выражают в мДж/м² и мН/м.

Для жидкостей поверхностное натяжение численно равно удельной свободной поверхностной энергии. Для твердых тел дело обстоит сложнее, поскольку для них, как правило, не удастся осуществить обратимое изменение площади поверхности раздела фаз без изменения структуры. В некоторых случаях, например при рассмотрении явлений смачивания (см. § I.4), величину, численно равную удельной поверхностной свободной энергии, можно рассматривать как силу поверхностного натяжения, действующую вдоль поверхности. Вместе с тем, в некоторых работах по физике твердого тела поверхностным натяжением твердых тел называют совсем другую величину (которую было бы правильнее называть избыточным поверхностным напряжением), связанную с действующими в поверхностных слоях механическими напряжениями.

Действие поверхностного натяжения можно наглядно представить в виде совокупности сил, стягивающих края поверхности, ограниченной контуром, к центру. Эти силы изображены на рис. I-2 стрелками-векторами; длина стрелок отражает величину поверхностного натяжения, а расстояние между ними соответствует принятой единице длины этого контура.

Если перейти на молекулярный масштаб рассмотрения строения поверхности, то следует иметь в виду, что поверхность раздела жидкость — пар находится в непрерывном тепловом движении: к поверхности прилипают прилетающие из паровой фазы молекулы и от нее отрываются молекулы, уходя в пар, причем в условиях равновесия частота и тех и других событий одинакова. Нетрудно показать, что время жизни молекулы воды до ее перехода в пар составляет около 10^{-5} с. Наряду с этим тепловое движение ведет к возникновению колебаний поверхности различной частоты и амплитуды, такие колебания рассмотрены Мандельштамом и затем Френкелем (см. подробнее гл. VI).

Полное описание строения поверхности раздела фаз жидкость — пар является сложной и до конца еще не решенной задачей молекулярной физики; можно, однако, сопоставить макроскопические характеристики, прежде всего поверхностное натяжение, с усреднен-

ными (как по времени, так и вдоль поверхности) значениями плотностей термодинамических функций. При этом межфазную поверхность, следуя Гиббсу [5], следует рассматривать как конечный по толщине слой, в котором осуществляется переход от свойств, характерных для одной фазы, к свойствам, характерным для другой. Этот неоднородный по свойствам переходный слой был назван Гиббсом *физической поверхностью разрыва*¹. Термодинамическое описание поверхности разрыва основано на рассмотрении закономерностей изменения по мере ее пересечения (в нормальном направлении) усредненных значений плотностей термодинамических функций, например *плотности свободной энергии* f . Чтобы получить связь между характером распределения плотностей термодинамических функций в поверхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объемных фаз используются два подхода: *метод избыточных величин Гиббса*, на котором основано последующее изложение, и *метод слоя конечной толщины*, развитый Гуггенгеймом и затем А.И. Русановым [15].

В методе слоя конечной толщины поверхность разрыва рассматривается как реальный слой, который отличается от объемных фаз тем, что обладает избыточной свободной энергией σS . Таким образом, метод слоя конечной толщины вводит такой термодинамический параметр, как толщина поверхностного слоя², и позволяет рассматривать его зависимость от состояния системы, в частности от температуры. Вместе с тем имеется в виду, что толщина поверхностного слоя может быть некоторой условной характеристикой; более того, этот параметр может быть различным при рассмотрении разных свойств системы. Наиболее физически прозрачным является использование метода слоя конечной толщины при рассмотрении свойств мономолекулярных адсорбционных слоев (см. гл. II).

Гиббс, введя представление о конечной по толщине поверхности разрыва, предпочел пойти по пути более схематического описания термодинамики поверхностных явлений. В методе Гиббса свойства реальной системы сопоставляются со свойствами идеализированной системы сравнения, в которой плотности термодинамических величин сохраняют постоянное (объемное) значение вплоть до некоторой математической (имеющей нулевую толщину) *разделяющей поверхности*. Разность (положительная или отрицательная) между значением

¹ В дальнейшем термины поверхность (граница) раздела, поверхностный слой, межфазный слой и физическая поверхность разрыва будут использоваться как синонимы.

² А.И. Русанов, Ф.М. Куни. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 4. С. 867—878.

термодинамической функции в реальной системе и системе сравнения, отнесенная к единице площади поверхности, рассматривается как удельное значение *избытка* соответствующей величины; именно эта избыточная величина сопоставляется с соответствующей макроскопической характеристикой. При этом определение такого избытка основывается на интегрировании по координате нормальной к поверхности разности плотностей термодинамической функции в реальной системе и системе сравнения. Заметим, что поскольку в методе Гиббса объемы реальной системы и системы сравнения равны, то для термодинамических потенциалов, отличающихся на величину pV , избытки одинаковы. В связи с этим при дальнейшем рассмотрении не делается различий между избытками свободных энергий Гиббса и Гельмгольца, а также между избытками энтальпии и полной (внутренней) энергии.

Соответственно двум представлениям о величине σ как избыточной поверхностной энергии ($\text{мДж}/\text{м}^2$) и как поверхностного натяжения ($\text{мН}/\text{м}$) эту величину можно рассматривать как результат интегрирования избыточных значений плотностей свободной энергии ($\text{Дж}/\text{м}^3$) и давления ($\text{Н}/\text{м}^2$, т. е. Па) соответственно. Рассмотрим сначала первый подход, основанный на анализе изменения плотности свободной энергии по мере пересечения поверхности разрыва при переходе из одной фазы в другую. Термодинамика устанавливает связь свободной энергии \mathcal{F} , изобарно-изотермического потенциала Y и химического потенциала μ вещества в однокомпонентной системе:

$$\mathcal{F} = \mathcal{G} - pV = \mu N - pV = (\mu c - p)V,$$

где p — давление; V — объем; N — число молей; $c = N/V$ — концентрация. Отсюда для плотности свободной энергии f имеем:

$$f = \mu c - p. \quad (I.1)$$

Для находящихся в равновесии фаз, разделенных плоской поверхностью, значения μ и p одинаковы. Согласно соотношению (I.1) различие плотностей свободной энергии в фазах может быть связано в этом случае только с различием в них концентрации вещества. Соответственно, плотность свободной энергии в паре значительно ниже, чем в жидкости.

Следуя Гиббсу, дадим определение избытку свободной энергии \mathcal{F} в двухфазной однокомпонентной системе, например жидкость — пар. Выберем внутри физической поверхности разрыва условную геометрическую *разделяющую поверхность*.

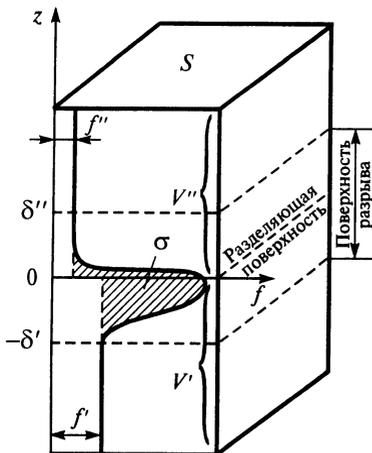


Рис. 1-3. Изменение плотности свободной энергии в поверхности разрыва

Выделим некоторую призму, боковые грани которой перпендикулярны разделяющей поверхности. Эта призма включает объем V' со стороны жидкости и объем V'' со стороны пара (рис. 1-3). На расстоянии $-\delta'$ проведем границу, ниже которой плотность свободной энергии приближенно равна ее объемному значению в жидкости ($f \approx f' = \text{const}$) и на расстоянии $+\delta''$ — еще одну границу, выше которой $f \approx f'' = \text{const}$; f'' — плотность свободной энергии в паре. Заключенный между этими границами поверхностный (межфазный) слой толщиной $\delta' + \delta''$ представляет собой физическую поверхность разрыва. В силу свойств

поверхности разрыва свободная энергия реальной системы \mathcal{F} оказывается выше свободной энергии $\mathcal{F}' + \mathcal{F}'' = f'V' + f''V''$ идеализированной системы, в которой плотности свободной энергии каждой фазы f' и f'' были бы постоянны во всем объеме фаз вплоть до разделяющей (геометрической) поверхности, т. е.

$$\mathcal{F} > \mathcal{F}' + \mathcal{F}''.$$

Избыток свободной энергии реальной системы по сравнению с идеализированной равен:

$$\mathcal{F}_s = \mathcal{F} - (f'V' + f''V'').$$

Свободная энергия идеализированной системы, в которой разделяющая поверхность проведена в плоскости $z = 0$, равна:

$$\mathcal{F}' + \mathcal{F}'' = \left(\int_{-\infty}^0 f' dz + \int_0^{+\infty} f'' dz \right) S,$$

тогда как свободная энергия реальной системы равна:

$$\mathcal{F} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz \right] S.$$

Избыток свободной энергии системы на единицу поверхности составляет

$$\psi = \frac{\mathcal{F} - (\mathcal{F}' + \mathcal{F}'')}{S} = \int_{-\infty}^0 [f(z) - f'] dz + \int_0^{+\infty} [f(z) - f'] dz. \quad (I.2)$$

Так как вне поверхности разрыва отклонения плотности свободной энергии от ее объемного значения малы, бесконечные пределы в интегралах выражения (I.2) могут быть заменены координатами $-\delta'$ и $+\delta''$ плоскостей, ограничивающих поверхность разрыва со стороны каждой из фаз:

$$\psi = \int_{-\delta}^0 [f(z) - f'] dz + \int_0^{+\delta} [f(z) - f'] dz.$$

Геометрически величину ψ можно представить на плоскости заштрихованной площадью, ограниченной кривой $f(z)$, прямыми $f = f'$ и $f = f''$ и отрезком прямой $z = 0$.

Как видно из рис. I-3, при таком подходе величина ψ оказывается зависящей от положения мысленной разделяющей поверхности. Между тем поверхностное натяжение σ — непосредственно экспериментально определяемая величина — не может зависеть от способа описания свойств поверхности. Величины σ и ψ совпадают ($\sigma = \psi$) только при одном положении разделяющей поверхности — для так называемой *эквимолекулярной поверхности* (см. II.1).

Определение величины σ , инвариантное относительно положения разделяющей поверхности, можно получить при втором из указанных выше подходов — рассматривая ее как поверхностное натяжение и интегрируя величины с размерностью давления. Введем величину $p_T = -(f - \mu c)$; в объемах обеих фаз, разделенных плоской поверхностью, эта величина равна давлению p и не зависит от направления (соблюдается закон Паскаля). В отличие от этого в неоднородных областях системы внутри поверхностного слоя (поверхности разрыва) давление начинает зависеть от направления и приобретает сложный характер (становится цилиндрически симметричным относительно оси z тензором второго ранга); при этом соотношение (I.1) перестает выполняться. Тогда поверхностное натяжение σ может быть определено как:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [p - p_T(z)] dz.$$

Это выражение, названное уравнением Беккера, лежит в основе статистических методов расчета поверхностного натяжения [12].

Величина p_T может рассматриваться как «тангенциальное давление», действующее в плоскости, параллельной поверхности раздела, и стремящееся уменьшить площадь раздела фаз (величина p_T представляет собой действующую в данной плоскости компоненту тензора давления). Учитывая, что отличие p_T от p существенно только в пределах поверхности разрыва, уравнение Беккера можно записать в виде

$$\sigma = \int_{-\delta''}^{+\delta'} [p - p_T(z)] dz .$$

Толщина поверхности разрыва $\delta' + \delta''$ в условиях, далеких от критических, имеет молекулярные размеры и составляет примерно несколько b (где b — размер молекул, равный долям нанометра), т. е. $\delta' + \delta''$ составляет $\sim 10^{-9}$ м; значения поверхностного натяжения σ обычно лежат в пределах $10 \div 10^3$ мДж/м² (мН/м). Соответственно, средние значения величины $p - p_T$ составляют в поверхностном слое $\sigma/(\delta' + \delta'') \sim 10^7 \div 10^9$ Па, т. е. $100 \div 10\,000$ атм. Иными словами, тангенциальное давление p_T в поверхности разрыва отрицательно и очень велико по сравнению с гидростатическим давлением p в объемах фаз. Отрицательный знак величины p_T отражает стремление поверхности уменьшить свою площадь.

Таким образом, поверхностное натяжение σ , являющееся макроскопической мерой стремления поверхности раздела к сокращению, может рассматриваться как интегральная характеристика сил, действующих в поверхностном слое. Величина этой тангенциальной силы численно равна площади между кривой $p_T(z)$ и прямой p и не зависит от положения мысленной разделяющей поверхности (рис. I-4), как и должно быть для непосредственно измеряемой величины. Это позволяет при рассмотрении поверхностных явлений на плоских поверхностях избирать любое положение разделяющей поверхности, что и будет использовано при выводе уравнения Гиббса (см. гл. II). При рассмотрении же искривленных поверхностей (см. I.5) ситуация сложнее: в этом случае между двумя фазами существует разность давлений, которая приводит к тому, что поверхностное натяжение зависит от выбора разделяющей поверхности. Гиббсом предложено использовать некоторое определенное положение разделяющей поверхности, называемое «поверхностью натяжения», которому отвечает минимум σ .

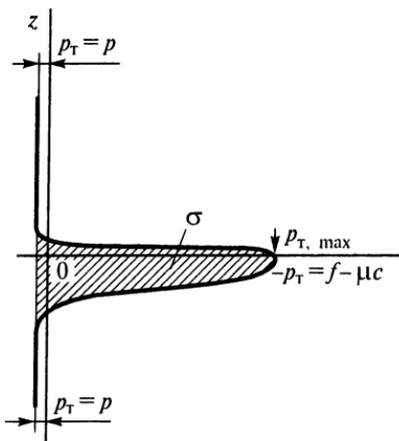


Рис. I-4. Изменение величины $-p_\tau = f(z) - \mu c(z)$ в поверхности разрыва

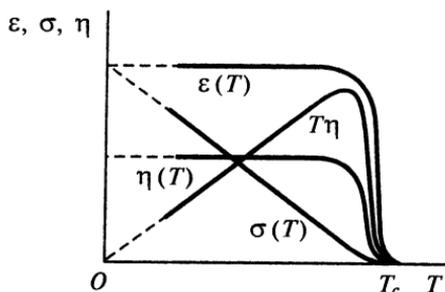


Рис. I-5. Температурная зависимость удельных избытков термодинамических параметров в поверхностном слое: свободной энергии σ , полной энергии ϵ , энтропии η и скрытой теплоты образования поверхности ηT

По аналогии с избытком свободной энергии поверхности σ можно ввести характеристики удельных (связанных с единицей поверхности) избытков полной (внутренней) энергии ϵ и энтропии η в поверхностном слое, также зависящие от положения разделяющей поверхности. Нетрудно показать, что связь между избыточными величинами σ , η и ϵ определяется выражениями, аналогичными известным термодинамическим соотношениям для соответствующих объемных величин:

$$\sigma = \epsilon - \eta T, \quad (I.3)$$

$$\eta = -d\sigma/dT,$$

$$\epsilon = \sigma - T(d\sigma/dT). \quad (I.4)$$

Выражение (I.4) — аналог уравнения Гиббса — Гельмгольца.

Экспериментальные исследования показали (рис. I-5), что для большинства неассоциированных однокомпонентных жидкостей вдали от критической точки зависимость $\sigma(T)$ близка к линейной:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) = (\sigma_0 + \alpha T_0) - \alpha T, \quad (I.5)$$

где σ_0 — значение поверхностного натяжения при некоторой температуре T_0 , большей температуры плавления; α — эмпирическая постоянная.

Сопоставление выражений (I.3) и (I.5) показывает, что $\epsilon = \sigma_0 + \alpha T_0$ и $\eta = \alpha$. Следовательно, в широком температурном интервале и сгущение полной энергии ϵ , и сгущение энтропии η остаются постоянными. Приведенные в табл. I.1 экспериментально найденные значения $\alpha = \eta$ свидетельствуют о том, что величина сгущения энтропии слабо зависит от природы вещества и для очень многих веществ близка к $0,1 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. В пересчете на одну молекулу (или, грубо говоря, на одну степень свободы) в поверхностном слое (10^{19} молекул/ м^2 при размере молекул $b \sim 0,3 \text{ нм}$) сгущение энтропии составляет $0,1 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}/10^{19} \text{ м}^{-2} \sim 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$, что отвечает значению постоянной Больцмана $k = 1,6 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$. Такое увеличение энтропии в поверхностном слое чистой жидкости можно трактовать как большую подвижность молекул в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы.

Т а б л и ц а I.1. Термодинамические характеристики поверхности (σ , η , ϵ) и объема (\mathcal{H}) конденсированных фаз на границе с воздухом (или с собственным паром)

Жидкость	$T, \text{ К}$	$\sigma, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\eta, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2\text{К}}$	$\epsilon, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\mathcal{H}', \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$\frac{1}{4} \mathcal{H} / (V_m^{2/3} N_A^{1/3}), \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$
H_2	14,7	2,9	0,14	5	$9,1 \cdot 10^2$	2,8
N_2	70	10,5	0,19	24	$5,7 \cdot 10^3$	16
NH_3	284	23	0,14	63	$2,1 \cdot 10^4$	70
Октан	293	21,8	0,06	39	—	—
Бензол	293	28,9	0,13	67	$2,3 \cdot 10^4$	35
H_2O	293	72,7	0,16	119	$4,5 \cdot 10^4$	190
NaCl	1096	114	0,07	180	—	—
Hg	273	480	0,22	540	$5,0 \cdot 10^4$	300
Zn	750	753	0,4	1050	—	—
Pt	2273	1820	—	—	—	—

В отличие от сгущения энтропии η , сгущение полной энергии ϵ существенно зависит от природы жидкости (табл. I.1) и, согласно А. Эйнштейну, может рассматриваться в качестве универсальной характеристики ее поверхности. Постоянство ϵ свидетельствует о том, что сгущение теплоемкости $C_s = d\epsilon/dT$ в поверхностном слое в рассматриваемом случае однокомпонентной жидкости равно нулю. Это означает, в свою очередь, что поверхность не сообщает молекулам дополнительных степеней свободы; конечное же положительное значение η говорит о том, что имеющимся степеням свободы присуща бо-

лее высокая энтропия (колебания молекул в направлении, нормальном к поверхности, «более свободны»)¹. Падению поверхностного натяжения σ с ростом температуры при $\epsilon = \text{const}$ отвечает рост скрытой теплоты образования поверхности ηT .

Вблизи критической температуры происходит сближение состава фаз и вследствие этого исчезновение поверхностных избытков термодинамических функций: при этом в интервале нескольких градусов наблюдается резкое уменьшение значений ϵ и η и отклонение зависимости $\sigma(T)$ от линейной (см. рис. I-5).

В заключение отметим, что в ходе дальнейшего изложения мы в основном будем рассматривать величины свободной поверхностной энергии \mathcal{F}_s и удельной свободной поверхностной энергии σ и не будем использовать величину удельной полной энергии ϵ ; поэтому для краткости мы будем применять термин «поверхностная энергия» для величин \mathcal{F}_s и σ .

1.2. Поверхностная энергия и межмолекулярные взаимодействия в однокомпонентных системах

В предыдущем параграфе было введено макроскопическое определение свободной и полной поверхностной энергии как избытка энергии в поверхностном слое. Подойдем к этому вопросу несколько иначе, на основе приближенного рассмотрения энергетики взаимодействия образующих тело частиц — атомов, молекул или ионов, называемых в дальнейшем для краткости «молекулами». При этом отвлечемся от роли энтропийных факторов (температурной зависимости поверхностного натяжения), считая $\sigma \approx \epsilon$.

Рассмотрим в качестве исходного состояния (состояние сравнения) сильно разреженный пар. Конденсация — образование жидкости или кристалла — приводит к уменьшению энергии этой системы вследствие возникновения сил сцепления молекул в конденсированной фазе. Такое уменьшение энергии на моль вещества $\Delta U < 0$, отвечающее по своему физическому смыслу энергии (теплоте) сублимации $\mathcal{H}_{\text{субл}}$ или испарения $\mathcal{H}_{\text{исп}}$ (с обратным знаком), равно²

$$\mathcal{H} \approx -\Delta U \sim \frac{1}{2} Z N_A u_{11},$$

¹ Как известно из теории теплоемкости Эйнштейна — Дебая, энтропия колебаний тем выше, чем меньше жесткость связи колеблющихся частиц.

² Здесь и далее сопоставляем величины U и \mathcal{H} , не производя различия между ними, поскольку рассматриваются конденсированные фазы.

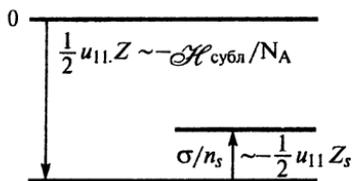


Рис. 1-6. Схема, иллюстрирующая уменьшение энергии (на моль вещества) при переходе молекул из газобразной фазы в объем и на поверхность конденсированной фазы

где Z — координационное число (число соседей молекулы) в объеме данной конденсированной фазы; N_A — постоянная Авогадро; $u_{11} < 0$ — энергия сцепления двух соседних молекул (рис. 1-6). Однако для молекул, оказавшихся на поверхности, где число соседей меньше и не происходит взаимного насыщения межмолекулярных сил, это снижение энергии при конденсации будет меньше по абсолютному значению на величину σS (S — площадь поверхности раздела), т. е. уровень энергии поверхностных молекул окажется выше на ту же величину по сравнению с молекулами в объеме конденсированной фазы (рис. 1-6). Иными словами, избыток энергии поверхностного слоя может трактоваться как «недостаток» энергии сцепления или как неполное снижение энергии при установлении межмолекулярных связей вследствие того, что поверхностные связи остаются некомпенсированными.

Чтобы получить связь поверхностной энергии с энергией сцепления молекул в объеме конденсированной фазы, введем величину W_k , называемую *работой* или *энергией когезии*. Эта величина может быть определена как работа, которую необходимо совершить в обратимом изотермическом процессе разделения на две части столбика единичного сечения, т. е. работа, затраченная на разрыв молекулярных связей в конденсированной фазе. Поскольку в таком процессе образуются две поверхности единичной площади, работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения $W_k = 2\sigma$. Если на единицу площади поверхности приходится n_s молекул, каждая из которых до разделения тела на части взаимодействовала с Z_s соседними молекулами из другой половины тела, то $W_k \approx n_s Z_s |u_{11}|$. Тогда поверхностная энергия может быть оценена как

$$\sigma = \frac{1}{2} W_k \approx \frac{1}{2} n_s Z_s |u_{11}|. \quad (1.6)$$

Плотность молекул на поверхности связана с молярным объемом V_m и объемом молекулы $v_m = V_m / N_A$ соотношением $n_s \approx v_m^{-2/3} = (V_m / N_A)^{-2/3}$, откуда

$$\sigma \approx \frac{H}{V_m^{2/3} N_A^{1/3}} \frac{Z_s}{Z}, \quad (I.7)$$

где значение Z_s/Z составляет доли единицы, например $1/4$.

Следовательно, удельная поверхностная энергия в этом приближении пропорциональна теплоте испарения (сублимации) и обратно пропорциональна молярному объему в степени $2/3$. Подобную связь величин σ и H обычно называют правилом Стефана. Приведенные в табл. I.1 данные свидетельствуют о приближенной выполнимости правила Стефана: изменениям теплоты испарения на три порядка величины при переходе от благородных газов и молекулярных кристаллов к ионным и ковалентным соединениям и металлам отвечает примерно такое же возрастание удельной поверхностной энергии. Для твердых тел, для которых определить величину σ трудно (см. подробнее I.6), соотношение (I.7) позволяет оценить возможные значения поверхностной энергии.

Значения теплот испарения и сублимации близки. При температуре плавления мало различаются также плотности твердого тела и образующегося из него расплава. Соответственно, примерно одинаковы и значения поверхностных энергий на границах жидкость — пар $\sigma_{жг}$ и твердое тело — пар (газ) $\sigma_{тг}$. В отличие от этого межфазная энергия $\sigma_{тж}$ на границе раздела твердого тела с собственным расплавом, как правило, низка: подобно тому как теплота плавления составляет $\sim 10\%$ теплоты испарения, для поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$ наблюдаются обычно значения, не превышающие одной десятой поверхностного натяжения расплава.

Следуя Ребиндеру, рассмотрим связь поверхностной энергии с другой макроскопической величиной, характеризующей межмолекулярные взаимодействия, — внутренним давлением. Пусть для простоты и наглядности жидкая фаза практически нелетуча ($f'' < f'$) и плотность свободной энергии f линейно меняется в поверхности разрыва толщиной $\delta' = \delta$ от объемного значения f' до некоторого значения f_m (рис. I-7). Тогда

$$\sigma = k_1(f_m - f')\delta,$$

где k_1 — безразмерный коэффициент, составляющий $1/2$ в рассматриваемом приближении.

Величина \mathcal{K} , равная

$$\mathcal{K} = \frac{\sigma}{\delta} = k_1(f_m - f'),$$

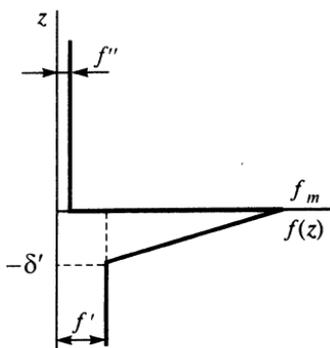


Рис. I-7. Схематизированная зависимость $f(z)$ для системы нелетучая жидкость — пар

есть средняя плотность избытка энергии Дж/м^3 (или недостатка энергии сцепления) в поверхностном слое, близкая по порядку к плотности энергии сцепления в объеме фазы.

При таком подходе по своему физическому смыслу величина \mathcal{K} является мерой «стиснутости» молекул в объеме жидкости из-за их взаимного притяжения и близка к внутреннему давлению, удерживающему молекулы жидкости (или твердого тела) в объеме. В идеальном газе $\mathcal{K} = 0$, в реальном газе \mathcal{K} соответствует поправке на притяжение в уравнении Ван-дер-Ваальса. В конден-

сированных же фазах внутреннее давление достигает весьма больших значений. Если учесть, что толщина поверхностного слоя δ близка к размеру молекул ($\delta \sim b$), а значения σ лежат в пределах от единиц до тысяч мДж/м^2 , то величина \mathcal{K} составляет $10^7 - 10^{10} \text{ Н/м}^2$, т. е. достигает многих тысяч атмосфер¹.

Таким образом, внутреннее давление \mathcal{K} представляет собой совокупность всех действующих между молекулами элементарных сил (на площади 1 м^2), которые необходимо преодолеть, чтобы вывести молекулы из объема на поверхность. Иными словами, для образования новой поверхности нужно совершить работу против сил когезии, и эта работа в изотермическом процессе запасается в поверхностном слое в виде избыточной энергии, характеризуемой плотностью $\mathcal{K} \sim f_m - f'$, Дж/м^3 .

Трактовка поверхностной энергии как меры недостатка энергии сцепления в поверхностном слое подчеркивает, что в непосредственно измеряемой макроскопической величине σ проявляется внутреннее давление \mathcal{K} , которое нельзя определить непосредственно. Именно эту последнюю величину целесообразно рассматривать как «первичную» характеристику сцепления молекул в объеме фазы.

Величины, сходные по размерности ($\text{Н/м}^2 = \text{Дж/м}^3$) и близкие по порядку величин к значению \mathcal{K} , определяют и другие свойства конденсированных фаз (жидких и твердых), также связанные с работой против сил сцепления (когезии). К таким величинам относятся мо-

¹ Следовательно, внутреннее давление \mathcal{K} и тангенциальное давление p_t являются взаимосвязанными величинами одного порядка.

дуть упругости E , равный силе, приходящейся на единицу площади при упругой деформации тела (при условном 100 %-ном удлинении), и так называемая теоретическая прочность идеального кристалла $P_{ид}$ — сила, которая должна быть приложена к единице сечения тела, чтобы произошел одновременный разрыв всех связей в этом сечении. Поскольку $V_m \sim N_A b^3$ и правило Стефана может быть записано в виде $\mathcal{H}_{субл}/V_m \sim \sigma/b$, в этом ряду величин оказывается и упомянутая выше энергия сублимации $\mathcal{H}_{субл}$. Таким образом, устанавливается примерное равенство по порядку величин:

$$\mathcal{K} \sim E \sim P_{ид} \sim \frac{\mathcal{H}_{субл}}{V_m} \sim \frac{\sigma}{b} \sim |P_{т, \max}|,$$

где $P_{т, \max}$ — максимальное значение тангенциального давления в поверхностном слое (см. рис. I-4).

Величины \mathcal{K} , E , $P_{ид}$, $\mathcal{H}_{субл}/V_m$, σ/b представляют собой макроскопические характеристики взаимодействий между молекулами, как силы сцепления на единицу площади или как плотности энергии сцепления, и имеют в конечном счете одну и ту же природу: взаимодействие эффективных электрических зарядов, близких (по порядку величины) к заряду электрона e и находящихся на расстояниях b порядка межатомных.

Величина e^2/b , выражаемая в единицах СИ как $e^2/4\pi\epsilon_0 b$ и равная 10^{-18} Дж, по порядку величины представляет собой энергию, а величина $e^2/4\pi\epsilon_0 b^2 \approx 10^{-9}$ Н — силу взаимодействия соседних атомов или молекул, т. е. прочность их связи¹. Эти две последние величины, умноженные на число атомов (молекул) $n_s = 1/b^2$, приходящихся на 1 м^2 сечения тела, дают соответственно примерную оценку энергии когезии:

$$W_k = 2\sigma \sim e^2/4\pi\epsilon_0 b^3,$$

равную примерно нескольким тысячам мДж/м², и силы сцепления на 1 м^2 (или энергии сцепления в единице объема):

$$\mathcal{K} \sim P_{ид} \sim E \sim \frac{\mathcal{H}_{субл}}{V_m} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 b^4} \sim 10^{10} \text{ Н/м}^2.$$

Изменения эффективного заряда частиц от величины нескольких e до долей заряда электрона и расстояния b в пределах нескольких де-

¹ Электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума) $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м (Кл² · Н⁻¹ · м⁻²); заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

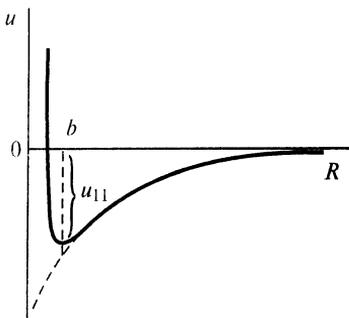


Рис. 1-8. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними

связанных нанометра дают значения σ от единиц и десятков (для «обычных жидкостей») до тысяч мДж/м² (для тугоплавких металлов и соединений). Уточнения проведенной простейшей оценки поверхностной энергии могут осуществляться различными путями в зависимости от природы конденсированной фазы и характера межмолекулярных взаимодействий в ней. Так, межмолекулярное расстояние b можно определить, сопоставляя силы межмолекулярного притяжения и так называемого «борновского» отталкивания молекул на малых расстояниях, возникающего вследствие перекрытия электронных оболочек сближающихся молекул. Равновесное расстояние $R \approx b$ (рис. 1-8) отвечает минимуму потенциала взаимодействия молекул, который может быть описан соотношением вида

$$u = -\frac{a_1}{R^n} + \frac{b_1}{R^m}. \quad (1.8)$$

Первое слагаемое выражения (1.8) описывает взаимное притяжение молекул, а второе — их отталкивание, причем показатель степени m обычно принимается равным $10 \div 12$, тогда как значение n зависит от природы сил притяжения молекул. Очень резкое возрастание энергии борновского отталкивания с уменьшением расстояния между молекулами приводит к тому, что при малых значениях n (для кулоновского взаимодействия ионов) глубина потенциальной ямы u_{11} (см. рис. 1-8) определяется в основном энергией притяжения молекул вблизи положения равновесия.

Приведенные выше соотношения между макроскопическими характеристиками твердых тел (\mathcal{K} , $\rho_{\text{пл}}$, E и H/V_m) и величинами e и b приложимы для описания свойств ионных кристаллов, для которых потенциал сил притяжения между отдельными ионами отвечает закону Кулона ($n = 1$). Однако здесь необходимо учитывать, что наряду с притяжением ближайших ионов существует отталкивание одноименно заряженных ионов следующей координационной сферы, снова притяжение в последующей сфере и т. д., т. е. необходимо производить суммирование взаимодействия всех пар ионов (с учетом их знаков) по обе стороны от будущей поверхности раздела (рис. 1-9). Кро-

ме того, должна быть учтена частичная релаксация в приповерхностном слое при разделении кристалла на части. Указанное суммирование энергии взаимодействия различных ионов дает в итоге численный коэффициент порядка единицы. Небольшое отличие результата от расчета по упрощенной схеме связано со знакоперевающимся характером взаимодействий, когда взаимодействия отдаленных ионов примерно компенсируют друг друга и основной вклад в работу когезии и поверхностную энергию дают ближайшие соседи.

Взаимодействия между незаряженными молекулами, называемые часто ван-дер-ваальсовыми (с ним связано появление поправок в уравнении Ван-дер-Ваальса), приближенно могут быть описаны потенциалом Леннарда—Джонса:

$$u = -\frac{a_1}{R^6} + \frac{b_1}{R^{12}}.$$

Константа межмолекулярного притяжения a_1 в общем случае включает три составляющие, описывающие соответственно:

1) взаимодействие двух постоянных диполей (диполь-дипольное ориентационное взаимодействие), пропорциональное четвертой степени дипольного момента молекул μ ;

2) индукционное взаимодействие — взаимодействие диполя с неполярной молекулой, имеющей поляризуемость α_m , пропорциональное $\mu^2 \alpha_m$;

3) дисперсионное взаимодействие двух неполярных молекул; дисперсионная составляющая a_L константы a_1 , по Лондону, описывается выражением вида

$$a_L = \frac{3}{4} h \nu_0 \alpha_m^2,$$

где h — постоянная Планка; ν_0 — характеристическая частота колебаний зарядов, с которыми связано взаимодействие молекул; $h\nu_0$ — минимальная энергия взаимного возбуждения молекул (отвечает инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой области в спектре поглощения).

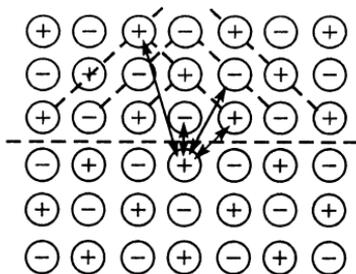


Рис. 1-9. Схема суммирования взаимодействий в ионной решетке

Дисперсионные взаимодействия обусловлены притяжением между флуктуационно возникшим диполем в одной молекуле и наведенным им дипольным моментом другой молекулы. При взаимодействии отдельных молекул ориентационное взаимодействие может составлять от 0 (для неполярных молекул) до $\sim 50\%$ и более (для молекул с большим дипольным моментом, например воды); индукционное взаимодействие обычно не превышает $5-10\%$, тогда как наиболее универсальное дисперсионное взаимодействие составляет во многих случаях более половины всей энергии притяжения, вплоть до 100% для неполярных углеводов.

Существенной особенностью дисперсионных взаимодействий является их аддитивность (по крайней мере приближенная): для двух объемов конденсированной фазы, разделенных зазором, имеет место суммирование притяжения отдельных молекул (хотя значение константы a_1 может отличаться от ее значения в вакууме из-за взаимного влияния молекул в конденсированной фазе). Роль дисперсионной составляющей особенно велика при взаимодействии молекул конденсированных фаз на больших (по сравнению с молекулярными размерами) расстояниях. Суммарный дипольный момент макроскопических фаз в большинстве случаев равен нулю: составляющие их постоянные диполи ориентируются в пространстве таким образом, что их электрические поля взаимно нейтрализуют друг друга. Напротив, каждая молекула данной фазы будет поляризоваться под влиянием флуктуирующих диполей другой фазы и взаимодействовать с ними. Поэтому на больших расстояниях взаимодействие молекул конден-

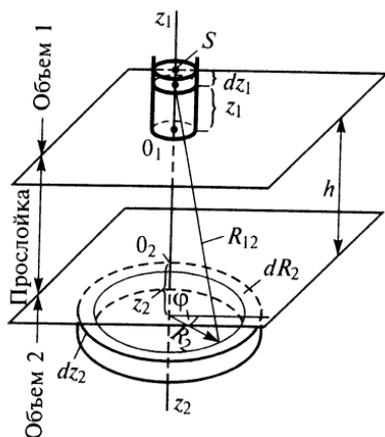


Рис. I-10. Суммирование дисперсионных молекулярных взаимодействий по Гамакеру и Де-Буру

сированных фаз и тем самым обусловленных ими частиц практически полностью обусловлено дисперсионным взаимодействием. Этот случай особенно существен при взаимодействии частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки дисперсионной среды (см. гл. VII).

Чтобы определить работу когезии, рассмотрим, следуя так называемой микроскопической теории Гамакера и Де-Бура, результаты суммирования дисперсионных взаимодействий между молекулами, содержащимися в двух полубесконечных объемах конденсированной фазы, разделенных пло-

ским зазором шириной h (рис. I-10). Сущность такого упрощенного подхода заключается в простом сложении сил притяжения всех молекул, содержащихся в этих объемах. Энергия взаимодействия фаз U_{mol} будет определяться в расчете на единицу площади межфазной поверхности раздела. Соответственно величина U_{mol} равна энергии взаимодействия молекул, находящихся в бесконечно длинном цилиндре единичного сечения S над плоскостью O_1 , с молекулами во всем объеме, расположенном под плоскостью O_2 . Это суммирование взаимодействия молекул может быть приближенно заменено интегрированием по четырем координатам: одной — вертикальной в объеме над O_1 и трем — в объеме под O_2 ; такое интегрирование дает повышение степени при единственном линейном параметре — толщине прослойки h — от -6 до -2 . Соответственно точное рассмотрение дает

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2}, \quad (\text{I.9})$$

где $A_{11} = \pi^2 n^2 a_L$ — константа Гамакера, имеет размерность энергии, Дж.

Из симметрии задачи видно, что удобно воспользоваться цилиндрическими координатами с вертикальными осями z_1 и z_2 (с отчетом z_1 вверх от поверхности O_1 и z_2 вниз от поверхности O_2), радиусом R_2 и углом φ (рис. I-10). Предполагается, что все молекулы, находящиеся в малом элементе объема $1 dV_1 = S dz_1$, одинаково взаимодействуют с молекулами малого элемента dV_2 объема 2, расположенного на расстоянии R_{12} от dV_1 . Следовательно,

$$U_{\text{mol}} = -n^2 a_1 \iiint \int \frac{1}{R_{12}^6} dz_1 dz_2 dR_2 R_2 d\varphi,$$

где $a_1 = a_L = \frac{3}{4} h \nu_0 a_m^2$, так как учитываются только дисперсионные взаимодействия; n — концентрация молекул в объемах 1 и 2. Поскольку все элементы кольца $z_2 = \text{const}$, $R_2 = \text{const}$ находятся на одинаковом расстоянии от dV_1 и объем этого кольца равен $2\pi R_2 dz_2 dR_2$, результат интегрирования по $d\varphi$ можно записать в виде

$$U_{\text{mol}} = -2 \frac{A_{11}}{\pi} \iint \int \frac{R_2}{R_{12}^6} dz_1 dz_2 dR_2.$$

Величины R_2 , R_{12} и $z_1 + z_2 + h$ связаны геометрическим соотношением $R_{12}^2 = R_2^2 + (z_1 + z_2 + h)^2$. Интегрирование по R_2 дает взаимодействие элемента объема dV_1 с веществом, находящимся между плоскостями z_2 и $z_2 + dz_2$:

$$-\frac{A_{11}}{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \frac{d(R_2^2) dz_1 dz_2}{[R_2^2 + (z_1 + z_2 + h)^2]^3} = -\frac{A_{11}}{2\pi(z_1 + z_2 + h)^4} dz_1 dz_2.$$

Третье интегрирование по z_1 дает взаимодействие объема 1 с прослойкой объема 2 толщиной dz_2 :

$$-\frac{A_{11}}{6\pi(z_2 + h)^3} dz_2.$$

Наконец, четвертое интегрирование по z_2 дает искомую величину U_{mol} :

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2}$$

(в единицах энергии на единицу площади поверхностей раздела); знак минус отвечает притяжению.

Развитый Е.М. Лифшицем в его макроскопической теории более строгий путь расчета дисперсионного взаимодействия двух объемов кратко изложен в гл. VII.2.

Работу когезии для конденсированной фазы с молекулярным строением можно рассматривать как предел, к которому стремится величина U_{mol} при уменьшении толщины зазора h до размера молекул b . В таком случае при $h = h_0 = b$

$$\frac{1}{2} W_{\text{к}} = \sigma = -\frac{1}{2} U_{\text{mol}}(b) \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2}. \quad (I.10)$$

На расстояниях, сравнимых с размерами молекул, проведенная ранее замена суммирования взаимодействия отдельных молекул интегрированием утрачивает обоснованность; поэтому величине b можно приписать лишь некоторое эффективное значение, отвечающее по порядку межмолекулярным расстояниям.

Для органических веществ, молекулы которых содержат полярные группы, наряду с дисперсионными силами необходимо рассматривать не дисперсионные составляющие взаимодействия, связанные, в частности, с присутствием постоянных диполей и мультиполей, особенно с образованием водородных связей. Такие силы действуют преимущественно между ближайшими соседями и, в отличие от дисперсионных взаимодействий, не суммируются на больших расстояниях в объеме фаз. Соответственно можно разделить поверхностную энергию на дисперсионную σ^d и недисперсионную σ^n составляющие (по Фоуксу): $\sigma = \sigma^d + \sigma^n$. Вклад той или иной составляющей в поверхностную энергию существенно зависит от природы фазы. Для неполярных конденсированных фаз $\sigma^n < \sigma^d$, для полярных $\sigma^n > \sigma^d$. Так, для предельных углеводородов, в которых между молекулами действуют только дисперсионные силы, $\sigma^n \approx 0$ и $\sigma \approx \sigma^d \approx 20$ мДж/м². Для полярной жидкости, например воды, основной вклад (70 %) в энергию межмолекулярного взаимодействия вносят водородные и дипольные взаимодействия, на долю дисперсион-

ных сил приходится не более 30 %; поэтому для воды $\sigma^n \approx 50$ мДж/м² и $\sigma^d \approx 20$ мДж/м² (см. I.4).

В ионных и ковалентных соединениях, а также металлах дисперсионная составляющая σ^d отличается от ее значений для неполярных органических веществ в основном в пределах различия их плотностей. Поверхностное натяжение σ соединений, в которых когезия обусловлена преимущественно недисперсионными (высокоэнергетическими) взаимодействиями, достигает высоких значений (10³ мДж/м² и более). Поэтому для них вклад дисперсионной составляющей σ^d в величину поверхностного натяжения σ оказывается не столь значительным, как для углеводов. Однако и в этих случаях силы притяжения на больших расстояниях, обуславливающие явления потери устойчивости в коллоидных системах (см. гл. VII), связаны именно с дальнедействующими силами, которые, вследствие своей аддитивности, вносят определяющий вклад во взаимодействие частиц, крупных по сравнению с молекулами. Все сказанное о вкладе дисперсионных и недисперсионных взаимодействий в величину поверхностного натяжения справедливо и для работы когезии.

Равенство $W_k = 2\sigma$ имеет место для любых жидких фаз, полярных и неполярных. Действительно, при сближении двух объемов единичного сечения до их непосредственного соприкосновения, когда $h \approx b$, происходит их слияние и полностью исчезают две поверхности раздела с суммарной энергией 2σ . Равенство же $2\sigma = -U_{\text{mol}}(b)$ справедливо лишь для жидких неполярных фаз, в которых взаимодействие между молекулами обусловлено дисперсионными силами и $\sigma \approx \sigma^d$.

Сближение двух объемов твердой фазы вплоть до непосредственного соприкосновения не сопровождается их полным слиянием даже в вакууме. Вследствие малой подвижности молекул в твердом теле различия структуры на поверхности и в объеме не могут самопроизвольно исчезнуть. Таким образом, даже при непосредственном соприкосновении твердых тел возникает реальная физическая граница раздела с характерной для нее величиной удельной свободной энергии $\sigma^* \neq 0$, которую в случае двух кристаллов называют *удельной свободной энергией границы зерен* $\sigma_{\text{гз}}$. Поэтому и для неполярных твердых тел величина $-1/2 U_{\text{mol}}(b)$ оказывается меньше поверхностной энергии σ , т. е. $-U_{\text{mol}}(b) = 2\sigma - \sigma^*$.

Граница зерен однокомпонентного поликристаллического твердого тела является специфической поверхностью раздела двух объемов одинакового состава, находящихся в одинаковом (твердом) фа-

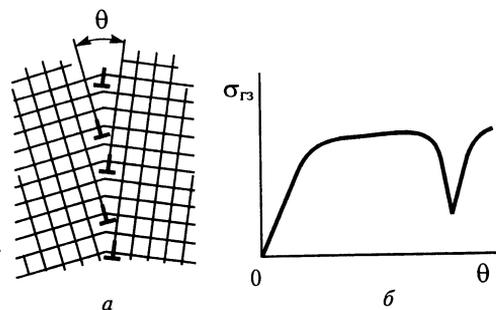


Рис. I-11. Схема границы зерна при малом угле разориентировки θ (а); зависимость удельной свободной энергии границы зерен $\sigma_{гз}$ от угла разориентировки θ (б)

зовом состоянии. Структура границ зерен и их удельная свободная поверхностная энергия $\sigma_{гз}$ во многом определяются степенью разориентировки зерен относительно друг друга. При слабой взаимной разориентации соседних участков кристаллов (их называют в этом случае блоками) величина $\sigma_{гз}$ мала и приблизительно линейно возрастает с увеличением угла разориентировки. На рис. I-11, а изображен простейший вид подобной «малоугловой» границы блоков; края неполных атомных плоскостей могут рассматриваться как особые линейные дефекты структуры твердого тела, называемые краевыми дислокациями (см. IX.4.2).

Для сильно разориентированных зерен вблизи границы возникают участки аморфизованного материала, толщина которых может составлять несколько межмолекулярных расстояний. Энергия таких «большеугловых» границ зерен слабее зависит от их разориентации, но при некоторых углах разориентации, отвечающих, в частности, так называемым двойниковым границам, могут возникать резкие минимумы энергии границы зерна (рис. I-11, б). Максимальные значения $\sigma_{гз}$ зависят от природы твердого тела; они достигают обычно одной трети поверхностной энергии границы раздела твердое тело — пар для металлов и примерно половины для ионных кристаллов.

Повышенная энергия областей твердого тела вблизи границы зерен и других дефектов структуры обуславливает высокую химическую активность материала твердого тела вблизи выходов подобных дефектов на его поверхность. Это может существенно интенсифицировать протекание различных процессов взаимодействия твердых тел с окружающими их фазами, включая многочисленные каталитические и коррозионные процессы. Изучение влияния дефектной струк-

туры твердых тел на их химическую активность составляет одну из главных задач возникшей в последние десятилетия новой области науки — химии твердого тела.

1.3. Поверхности раздела между конденсированными фазами в двухкомпонентных системах

В двухкомпонентных системах, содержащих две конденсированные фазы (две жидкости, жидкость и твердая фаза или две твердые фазы), в условиях равновесия при постоянных давлении и температуре составы взаимно насыщенных контактирующих фаз строго определены и отвечают диаграммам состояния соответствующих систем. Влияние д а в л е н и я на условия равновесия систем, включающих только конденсированные фазы, и на свойства поверхностей раздела в таких системах становится ощутимо лишь при высоких давлениях и не будет приниматься во внимание.

Таким образом, основным варьируемым параметром при изучении границы раздела между конденсированными фазами в двухкомпонентных системах является т е м п е р а т у р а, что в некотором смысле сближает подобные границы раздела фаз с поверхностью жидкость — пар (или твердое тело — пар) в однокомпонентной системе (см. 1.1). Рассмотрим температурную зависимость поверхностного натяжения границ раздела между конденсированными фазами и связь поверхностного натяжения с характером межмолекулярных взаимодействий компонентов на межфазной поверхности.

Важным отличием границ раздела конденсированных фаз от поверхности жидкость — пар в однокомпонентной системе является то, что в двухкомпонентных системах производная поверхностного натяжения межфазной поверхности по температуре может быть как положительной, так и отрицательной или даже менять знак при изменении температуры. Можно считать, что, как и в однокомпонентной системе, величина η , равная $-\delta\sigma/dT$, представляет собой сгущение энтропии в поверхности разрыва. Соответственно для границы раздела конденсированных фаз сгущение энтропии в поверхности в зависимости от химической природы контактирующих фаз и температуры может быть не только положительным (как в однокомпонентных системах), но и отрицательным. Это особенно характерно проявляется для границ раздела между двумя взаимно насыщенными жидкостями.

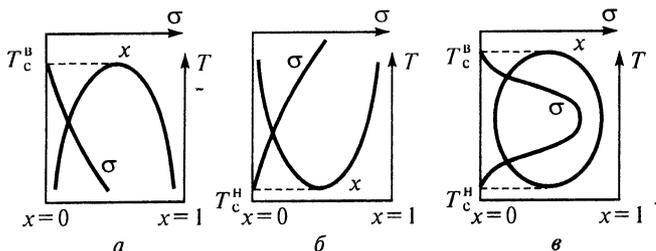


Рис. I-12. Зависимость межфазного натяжения σ от состава x контактирующих фаз и температуры T для двухфазной двухкомпонентной системы с верхней (а), нижней (б) критической температурой смешения и замкнутой областью расслоения на две фазы (в)

Как известно, в двухкомпонентной системе жидкость — жидкость, в отличие от системы жидкость — пар, может существовать не только верхняя, но и нижняя критическая температура. Соответственно различают системы: с верхней критической температурой (типа вода — фенол), с нижней критической температурой (вода — этиламин), с двумя критическими температурами и замкнутой областью существования двухфазных систем (вода — никотин). Неограниченное сближение составов контактирующих фаз, выраженных, например, в мольных долях одного из компонентов (рис. I-12), вблизи критической температуры как для систем жидкость — пар, так и для систем жидкость — жидкость вызывает падение поверхностного натяжения до очень малых величин.

Для систем с верхней критической температурой T_c^B поверхностное натяжение падает с увеличением температуры и, следовательно, сгущение энтропии в поверхностном слое η положительно (рис. I-12, а). Для систем с нижней критической температурой T_c^H (рис. I-12, б) наблюдается увеличение поверхностного натяжения межфазной поверхности выше температуры расслоения системы на две фазы и соответственно значение η отрицательно. Это свидетельствует о сильной ориентации молекул в поверхностном слое из-за существования между ними направленных связей, например водородных. Системам с замкнутой областью расслоения на две фазы (рис. I-12, в) отвечает температурная зависимость поверхностного натяжения, имеющая максимум; величина η стремится к нулю вблизи как верхней, так и нижней критической температуры. В этом случае при низких температурах (ниже температуры, отвечающей наибольшему отличию составов контактирующих фаз и максимальному значению σ) сгущение энтропии в поверхностном слое отрицательное (сильная ориентация

молекул), а при более высоких температурах — положительное, что можно связать с разрушением направленных связей при повышении температуры (например, с дегидратацией молекул для систем, содержащих воду).

Подобная сильная ориентация молекул может проявляться и на межфазной поверхности жидкость — твердое тело, в том числе и при малой взаимной растворимости компонентов (когда обе фазы практически однокомпонентны). По данным Б.В. Дерягина и Н.В. Чураева с сотр., в некоторых системах, например для воды на поверхности кварца, такие структурированные слои могут иметь толщину, отвечающую нескольким межмолекулярным расстояниям и более. Образование таких слоев со структурой, отличающейся от структуры вещества в объеме фазы, имеет важное значение для устойчивости дисперсных систем (см. гл. VII).

Поверхность раздела между двумя твердыми фазами сходна по строению с границами зерен в однокомпонентных твердых телах. Основное отличие заключается в том, что граница зерна в поликристалле принципиально термодинамически неравновесна, тогда как граница раздела двух разнородных твердых фаз может быть равновесной, хотя из-за кинетических затруднений, связанных с малой скоростью диффузионных процессов в твердых телах, такое равновесное состояние часто не достигается.

Переходя к анализу связи энергии границы раздела с характером взаимодействия молекул двух образующих систему компонентов, введем, следуя Дюпре, величину W_a , называемую работой или энергией адгезии. Эта величина по аналогии с работой когезии W_k определяется как работа изотермического обратимого разделения двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичной площади. При таком разделении образуются свободные поверхности раздела обеих конденсированных фаз с газом, имеющие энергии σ_1 и σ_2 , и исчезает межфазная поверхность с энергией σ_{12} (рис. I-13), следовательно,

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}. \quad (I.11)$$

Величина W_a характеризует родственность контактирующих фаз, т. е. степень насыщения нескомпенсированных поверхностных сил при контакте. Межфазная энергия σ_{12} , наоборот, определяет интен-

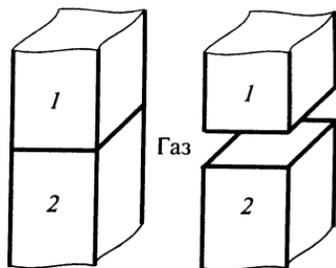


Рис. I-13. К определению энергии адгезии W_a .

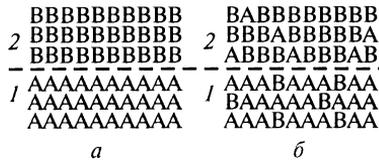


Рис. I-14. Состав фаз и межфазного слоя при полной взаимной нерастворимости (а) и при заметной растворимости (б) компонентов А и В, образующих фазы 1 и 2

сивность остаточных нескомпенсированных сил на границе раздела конденсированных фаз.

Рассмотрим предельный случай, когда компоненты А и В (А образует фазу 1 и В — фазу 2) практически взаимно нерастворимы (рис. I-14, а). Пусть обе фазы близки по структуре, т. е. имеют одинаковые размеры атомов и одинаковые значения координационного числа $Z_A = Z_B = Z$ и числа связей $Z_s n_s$ в единичном сечении (см. гл. I.2). В этом случае в приближении, учитывающем лишь взаимодействия с ближайшими соседями, работа адгезии W_a связана с энергией взаимодействия u_{AB} разнородных атомов (молекул) соотношением, сходным с (I.6):

$$W_a = W_{AB} = -u_{AB} Z_s n_s.$$

Межфазная энергия σ_{12} может быть определена как сумма поверхностных энергий фаз за вычетом работы адгезии. В рассматриваемом простейшем случае, с учетом выражений вида (I.6) для работы когезии обеих фаз, она равна:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a = \frac{1}{2} Z_s n_s (-u_{AA} - u_{BB} + 2u_{AB}) = \frac{Z_s}{Z} n_s u_0, \quad (I.12)$$

где u_{AA} и u_{BB} — энергии взаимодействия однородных атомов (молекул). Величину u_0 , равную

$$u_0 = Z [u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})],$$

называют *энергией смешения* компонентов. Эта величина определяет их взаимную растворимость и может быть оценена из диаграммы состояния двухкомпонентной системы.

При заметной взаимной растворимости компонентов избыточная энергия межфазной поверхности σ уменьшается. Это уменьшение связано, во-первых, с тем, что на межфазной поверхности часть свя-

зей типа А — В заменяется на связи А — А и В — В, во-вторых, с тем, что в объемах фаз доля связей А — В увеличивается (рис. I-14, б).

Проведенное приближенное рассмотрение, вообще говоря, относилось к поверхности раздела между двумя твердыми фазами; оно справедливо и для границ раздела между двумя жидкостями и между жидкостью и твердой фазой.

Сближение составов контактирующих фаз в критической области вызывает, как уже отмечалось, уменьшение поверхностного натяжения межфазной границы раздела до очень малых величин, при которых возможно самопроизвольное возникновение термодинамически стабильных лиофильных коллоидных систем (см. гл. VI).

Как и для однокомпонентных систем, в величине σ можно выделить «неспецифическую» дисперсионную составляющую σ^d и недисперсионную составляющую σ^n , которая определяется типом молекулярных взаимодействий в граничащих фазах. Дисперсионная составляющая поверхностной энергии границы раздела конденсированных фаз приближенно описывается сходным с (I.10) выражением, в котором, как и в (I.12), аддитивно учитываются взаимодействия молекул А с А, В с В и А с В, описываемые соответствующими константами Гамакера A_A , A_B и A_{AB} :

$$\sigma_{12}^d = \frac{A_A + A_B - 2A_{AB}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2},$$

где b — эффективное межмолекулярное расстояние.

Величину A^* , равную

$$A^* = A_A + A_B - 2A_{AB},$$

называют *сложной константой Гамакера*. Константа Гамакера A_{AB} , выражающая взаимодействие разнородных молекул, пропорциональна (\sim) поляризуемости α_m и концентрации n молекул А и В. Если при этом потенциалы ионизации молекул А и В не сильно отличаются, то справедливо часто используемое приближение

$$A_{AB} \sim \alpha_A \alpha_B n_A n_B \sim \sqrt{A_A A_B},$$

т. е. константа Гамакера, отвечающая взаимодействию разнородных молекул, близка к среднему геометрическому констант Гамакера для однородных молекул. Поэтому

$$A^* = A_A + A_B - 2\sqrt{A_A A_B} = (\sqrt{A_A} - \sqrt{A_B})^2. \quad (I.13)$$

Тогда соответственно

$$\sigma_{12}^d \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2.$$

Поэтому общая свободная поверхностная энергия границы раздела конденсированных фаз, согласно Ф. Фоуксу, Л. Джерифалко и Р. Гуду, может быть представлена в виде

$$\sigma_{12} \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2 + \sigma_{12}^n,$$

где σ_{12}^n — составляющая поверхностной энергии, обусловленная некомпенсированными в поверхностном слое недисперсионными взаимодействиями фаз 1 и 2.

Соотношение между дисперсионной и недисперсионной составляющими поверхностной энергии зависит от природы граничащих фаз. Если величина σ одной из фаз содержит недисперсионную компоненту ($\sigma_1^n > 0$), а другая фаза предельно неполярна ($\sigma_2^n = 0$ и $\sigma_2 = \sigma_2^d$), то:

$$\sigma_{12} = (\sqrt{\sigma_1^d}) - (\sqrt{\sigma_{21}^d})^2 + \sigma_1^n. \quad (I.14)$$

Если обе фазы неполярны, то недисперсионная составляющая σ^n поверхностной энергии близка к нулю. Оценить значения дисперсионной и недисперсионной составляющих поверхностного натяжения можно на основе изучения смачивания твердых тел жидкостями (см. ниже).

Для границ между двумя жидкостями часто оказывается справедливым эмпирическое правило Антонава, согласно которому межфазная энергия σ_{12} равна разности между поверхностными натяжениями более полярной σ_1 и менее полярной σ_2 жидкостей:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (I.15)$$

При этом следует отметить, что для взаимно растворимых жидкостей величины σ_1 и σ_2 относятся к их насыщенным растворам. Это особенно важно для полярной жидкости, поскольку ее поверхностное натяжение может сильно снижаться при растворении менее полярного (подробнее см. гл. II). Из табл. I.2 видно, что правило Антонава хорошо выполняется для различных систем органические жидкости — вода. Сопоставление соотношения (I.15), описывающего правило Антонава, с выражением для работы адгезии (I.11) дает

BBBBBVA BBB
 2 VABBBBBBBB
 BBBBVA BBBB
 $W_a \approx W_{k(2)}$
 BBVA BBBB
 / AAAAAVA AAA
 AVAAAAAAA

Рис. I-15. Состав поверхностной конденсированных фаз при выполнении правила Антонава

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = 2\sigma_2 = W_{к(2)},$$

т. е. работа адгезии в этом случае равна работе когезии менее полярной жидкости. Можно сказать, что образование новой поверхности при нарушении контакта жидкостей с резко различающейся полярностью происходит как бы по менее полярной фазе, где взаимодействия слабее, чем в более полярной фазе и на межфазной поверхности (рис. I-15).

Т а б л и ц а I.2. Межфазные натяжения σ_{12} взаимно насыщенных растворов, найденные экспериментально и рассчитанные по правилу Антонова

Жидкости	Поверхностное натяжение мало-полярной фазы σ_2 , мН/м	Поверхностное натяжение вод-ной фазы σ_1 , мН/м	Межфазное натяжение σ_{12} , мН/м	
			эксперименталь-ное	по правилу Ан-тонова
Бензол	28,8	63,2	34,4	34,4
Эфир	17,5	28,1	10,6	10,6
Анилин	42,2	46,4	4,8	4,2
CCl ₄	26,7	70,2	43,8	43,5
Нитробензол	43,2	67,9	24,7	24,7
Амиловый спирт	21,5	26,3	4,8	4,8

I.4. Смачивание и растекание

Если на поверхность твердого тела нанесена капля жидкости, то в такой системе присутствуют три различные поверхности раздела фаз: между твердым телом и газом, жидкостью и газом, а также жидкостью и твердым телом, характеризующиеся удельными свободными поверхностными энергиями $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тж}$. Линию пересечения всех трех поверхностей раздела называют *линией смачивания*, замкнутая линия смачивания (линия трехфазного контакта) образует периметр смачивания. Угол θ между поверхностями жидкость — газ и твердое тело — жидкость называют *краевым углом смачивания*.

Чтобы получить условия равновесия капли жидкости на твердой поверхности, обычно величины удельных поверхностных энергий считают численно равными поверхностным натяжениям, т. е. силам, приложенным к единице длины периметра смачивания и действующим по касательным к соответствующим поверхностям (рис. I-16). Тогда условие механического равновесия этих сил может быть записано в виде:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta$$

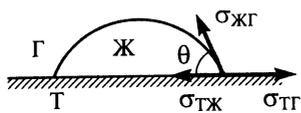


Рис. I-16. Равновесие сил поверхностного натяжения на периметре смачивания

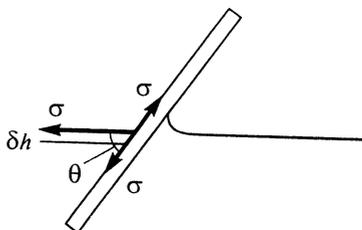


Рис. I-17. Схема равновесия пластинки на поверхности жидкости

или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}; \quad (\text{I.16})$$

полученное выражение называют уравнением Юнга.

Вывод уравнения Юнга на основе рассмотрения механического равновесия сил поверхностного натяжения часто считают нестрогим. Неоднократно высказывались сомнения, могут ли величины $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ рассматриваться как реальные силы, действующие на периметр смачивания. Более строго эта количественная связь между величиной равновесного краевого угла θ и значениями удельных свободных поверхностных энергий границ раздела фаз может быть получена из рассмотрения зависимости свободной энергии системы от формы капли¹. Здесь мы дадим более простой, но столь же строгий вывод, основанный на одном известном методе измерения краевого угла.

В этом методе после погружения пластинки в жидкость изменяют угол ее наклона так, чтобы с одной стороны поверхность жидкости стала бы плоской (рис. I-17), т. е. так, чтобы угол между поверхностью пластинки и горизонтальной поверхностью жидкости стал равным краевому углу θ . Рассмотрим изменение свободной поверхностной энергии системы на единицу длины линии трехфазного контакта при смещении поверхности на δh , например, вниз. При этом появляется поверхность раздела твердое тело — газ площадью $\delta S_{\text{ТГ}}$, исчезает такая же по площади поверхность твердое тело — жидкость $\delta S_{\text{ТЖ}}$ и уменьшается на величину $\delta S_{\text{ЖГ}}$ площадь поверхности жидкость — газ. Из элементарных тригонометрических соотношений можно записать общее изменение свободной поверхностной энергии в виде:

¹ Такой вывод был приведен в двух первых изданиях учебника.

$$\delta \mathcal{F}_s = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) \frac{\delta h}{\sin \theta} - \sigma_{\text{жг}} \frac{\delta h}{\text{tg } \theta}.$$

В условиях равновесия, когда $\delta \mathcal{F}_s = 0$, это выражение переходит в уравнение Юнга [см. (I.6)].

Следует указать, что для очень малых капель заметный вклад в энергетику смачивания может давать избыточная энергия периметра смачивания, так называемое *линейное натяжение* \mathfrak{a} . Эта величина может быть как положительной, так и отрицательной; при $\mathfrak{a} > 0$, когда периметр смачивания стремится дополнительно стянуть каплю, краевой угол θ должен увеличиваться с уменьшением радиуса периметра смачивания r_1 , а при $\mathfrak{a} < 0$ он должен уменьшаться.

Знак и величина линейного натяжения \mathfrak{a} определяются особенностями взаимодействия контактирующих фаз вблизи периметра смачивания.

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают следующие случаи: 1) краевой угол острый: $\theta < 90^\circ$, т. е. $\cos \theta > 0$ — *смачивание* поверхности жидкостью; 2) краевой угол тупой: $\theta > 90^\circ$, т. е. $\cos \theta < 0$ — *несмачивание* поверхности; 3) равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку — *растекание*.

При растекании и хорошем смачивании за счет действия поверхностных сил могут возникать равновесные или метастабильные *смачивающие пленки*, изученные в исследованиях Б.В. Дерягина и Н.В. Чураева (см. подробнее VII.2).

В соответствии с уравнением Юнга (I.16) смачиванию отвечает условие $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{тж}}$, несмачиванию — $\sigma_{\text{тг}} < \sigma_{\text{тж}}$, а растеканию — условие $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}}$. Величина $W_p = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{жг}}$ представляет собой изменение энергии системы, когда единица поверхности твердого тела покрывается плоским слоем жидкости; ее можно рассматривать как *удельную работу растекания* или как движущую силу процесса растекания, т. е. силу, приложенную перпендикулярно к единице длины периметра смачивания вдоль поверхности твердого тела.

Сопоставляя уравнение Юнга с определением работы адгезии W_a (I.11), имеем

$$\cos \theta = \frac{W_a - \sigma_{\text{жг}}}{\sigma_{\text{жг}}}.$$

Это выражение позволяет экспериментально определить работу адгезии W_a на границе твердой и жидкой фаз. Заменяя поверхностное натяжение жидкости на работу когезии $W_k = 2\sigma_{\text{жг}}$, уравнение Юнга можно представить в виде

$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_k}{W_k}. \quad (\text{I.17})$$

Это позволяет выразить термодинамические условия смачивания через соотношения работ когезии и адгезии.

Несмачиванию отвечает условие $W_a < \frac{1}{2} W_k$, смачиванию — $\frac{1}{2} W_k < W_a < W_k$, растеканию жидкости по твердому телу $W_a > W_k$. Работа растекания может быть определена как разность работ адгезии и когезии: $W_p = W_a - W_k$.

Так как в вакууме все конденсированные фазы притягиваются друг к другу, работа адгезии — величина принципиально положительная ($W_a > 0$) и, следовательно, $\cos \theta > -1$, т. е. угол всегда меньше 180° . Как правило, краевой угол в системе жидкость — твердое тело — газ не превышает 150° .

В соответствии с выражением (I.17) хорошее смачивание и растекание возможны при большой работе адгезии (когда молекулярная природа жидкости и твердого тела близки) или при низкой работе когезии (когда поверхностное натяжение жидкости мало). Соответственно углеводороды и другие органические жидкости с малым поверхностным натяжением хорошо смачивают практически любые твердые тела. Наоборот, жидкие металлы (с малой химической активностью), имеющие высокие значения поверхностного натяжения (порядка $10^2 - 10^3$ мДж/м²), хорошо смачивают только неокисленные поверхности твердых металлов. Активные металлы — «раскислители» (например, титан, марганец, цирконий) — способны смачивать и некоторые оксиды.

Вода — жидкость со сравнительно высокой работой когезии в силу полярности ее молекул ($W_k \approx 145$ мДж/м²) — хорошо смачивает оксиды и растекается на некоторых силикатах, но не смачивает парафин и фторорганические полимеры.

Работа адгезии отражает степень взаимного насыщения поверхностных сил жидкости и твердого тела при их соприкосновении; симбатная с ней величина $\cos \theta$ также отражает степень родственности, или, как часто говорят, «фильности», поверхности твердого тела по отношению к жидкости (лиофильности). Так, полярные поверхности, хорошо смачиваемые водой, являются *гидрофильными*, тогда как поверхности твердых углеводородов (парафин, полиэтилен) и особенно фторорганических полимеров, не смачиваемые водой, *гидрофобны*. Так как значение θ определяется не только работой адгезии

жидкости, но и работой когезии, то сопоставление краевых углов, образуемых различными жидкостями на поверхности твердого тела, не позволяет непосредственно сравнивать работы адгезии, т. е. степень родственности жидкости к твердому телу. Так, поверхности полярных тел хорошо смачиваются не только водой, но и углеводородами.

Более показательным в этом смысле является сравнение краевых углов при *избирательном смачивании*, т. е. при установлении равновесия между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей, например воды ($ж_1$) и углеводорода ($ж_2$) (рис. I-18), и твердой поверхностью. При этом краевой угол принято отсчитывать в сторону более полярной жидкости (имеющей большее поверхностное натяжение), в данном случае — воды:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тж_1} - \sigma_{тж_2}}{\sigma_{ж_1, ж_2}}. \quad (I.18)$$

Если каждая из жидкостей порознь смачивает данную твердую поверхность, то при их одновременном контакте с твердой поверхностью между ними происходит конкуренция. В результате устанавливается краевой угол, отвечающий лучшему смачиванию той жидкостью, родственность которой с этой твердой поверхностью больше. Если вода лучше, чем углеводород, избирательно смачивает поверхность, т. е. $\theta < 90^\circ$, то поверхность называют *гидрофильной* (*олеофобной*); если поверхность лучше смачивается неполярным углеводородом, т. е. $\theta > 90^\circ$, то такую поверхность твердого тела называют *гидрофобной* (*олеофильной*). При избирательном смачивании, в отличие от смачивания на воздухе, угол θ может принимать любые значения от 0 до 180° . При $\theta = 0$ более полярная жидкость растекается по поверхности твердого тела, оттесняя менее полярную; при $\theta = 180^\circ$, наоборот, неполярная жидкая фаза полностью оттесняет от твердой поверхности полярную жидкость.

К веществам с гидрофильной поверхностью относят кварц, стекло, оксиды и гидроксиды металлов, окисленные минералы и т. д. Примерами объектов с гидрофобной поверхностью являются твердые углеводороды и их фторированные производные, листья растений, хитиновый покров насекомых, кожа животных.

Среди характерных явлений в дисперсных системах, связанных с избирательным смачиванием, можно назвать просачивание эмуль-

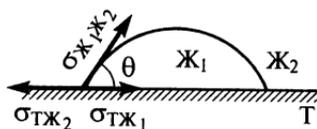


Рис. I-18. Равновесие сил поверхностного натяжения при избирательном смачивании

сий через пористые фильтры. Если крупнопористый фильтр избирательно смачивается каплями дисперсной фазы эмульсии, то эти капли могут прилипнуть к поверхности материала фильтра и задерживаться. Это иногда используют для освобождения нефти от эмульгированной в ней воды (см. гл. VIII.3): нефть фильтруют через крупнопористый гидрофильный фильтр. Тонкопористый фильтр, избирательно смачиваемый дисперсионной средой, также способен задерживать капли эмульсии, размер которых много больше диаметра пор. При этом капли не могут пройти через такой фильтр, так как для этого требуется их сильная деформация, приводящая к возникновению высокого капиллярного давления. Фильтрация через тонкопористый гидрофобный фильтр позволяет очистить от воды бензин.

Важной количественной характеристикой энергетики смачивания, особенно для тонкопористых тел и порошков, а вместе с тем и характера твердой поверхности (ее гидрофильности и гидрофобности, олеофильности и олеофобности) служит *удельная теплота смачивания* — количество энергии, выделяемое при смачивании единицы массы твердого тела. Эта величина равна разности полных поверхностных энергий границ раздела фаз твердое тело — газ и твердое тело — жидкость. По Ребиндеру, отношение теплот смачивания твердых поверхностей водой (H_B) и углеводородом (H_M) служит характеристикой гидрофильности поверхности: для гидрофильных поверхностей $\beta = H_B/H_M > 1$, для гидрофобных — $\beta < 1$. Так, например, для активированного угля $\beta \approx 0,4$ (гидрофобная поверхность), для кварца $\beta \approx 2$ (гидрофильная), для крахмала $\beta \approx 20$ (сильно гидрофильная). При этом в обоих случаях при контакте с водой и углеводородом тепловой эффект смачивания может быть отнесен к единице массы порошка (адсорбента), и, таким образом, отпадает необходимость измерять поверхность исследуемого порошка.

Возвращаясь вновь к анализу влияния природы жидкости на смачивание, рассмотрим более подробно случай, когда взаимодействие на границе твердое тело — жидкость, характеризующее работой адгезии W_a , связано только с проявлением дисперсионных сил. Такая ситуация имеет место при смачивании низкоэнергетических поверхностей — твердых парафинов, полиэтилена и т. п. Можно предположить (гл. I.3), что поверхностное натяжение неполярного твердого тела обусловлено в основном его дисперсионной составляющей, т. е. $\sigma_{\pi}^n = 0$ и $\sigma_{\pi} = \sigma_{\pi}^d$. Тогда, согласно выражению (I.14), для межфазного натяжения на границе твердое тело — жидкость можно записать:

$$\sigma_{\pi\kappa} = \left(\sqrt{\sigma_{\pi}^d} - \sqrt{\sigma_{\kappa}^d} \right)^2 + \sigma_{\kappa}^n.$$

Отсюда видно, что, поскольку дисперсионные составляющие поверхностного натяжения полярных и неполярных фаз отличаются не очень сильно (см. гл. I.2), поверхностное натяжение на границе неполярного твердого тела с полярной

жидкостью определяется в основном недисперсионной составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ж}}^n$. Подставляя это выражение в уравнение Юнга (I.16), получаем

$$\cos \theta = -1 + 2 \frac{\sqrt{\sigma_{\text{т}} \sigma_{\text{ж}}^d}}{\sigma_{\text{ж}}} \quad (\text{I.19})$$

Исследования смачивания органическими жидкостями поверхностей полимеров с низкой поверхностной энергией (тефлон, полиэтилен), а также гидрофобизированных металлов и стекол (см. гл. III. 2) показали, что для жидкостей одного гомологического ряда зависимость $\cos \theta (\sigma_{\text{ж}}^{-1/2})$ линейна. Экстраполяция таких линейных зависимостей для жидкостей, принадлежащих к разным гомологическим рядам, на $\cos \theta = 1$ дает одно и то же значение $\sigma_{\text{ж}}$, характерное для каждой поверхности. Эта величина, соответствующая нулевому краевому углу, названа В. Зисманом *критическим поверхностным натяжением смачивания* $\sigma_{\text{кр}}$.

Следовательно, по определению, критическое поверхностное натяжение смачивания равно поверхностному натяжению жидкости, при котором происходит переход от ограниченного смачивания к полному. Поскольку значение $\sigma_{\text{кр}}$ не зависит от свойств жидкостей, а определяется только природой твердой поверхности, Зисман предложил использовать величину $\sigma_{\text{кр}}$ для характеристики поверхностных свойств твердого тела. В частности, критическое поверхностное натяжение смачивания полимеров и адсорбционных пленок органических веществ весьма чувствительно к составу функциональных групп, выходящих на наружную поверхность, и к плотности упаковки молекул твердой фазы в поверхностном слое.

Значение $\sigma_{\text{кр}}$, найденное на основе измерений краевых углов, может быть использовано и для оценки поверхностной энергии $\sigma_{\text{т}}$ низкоэнергетических твердых тел. Действительно, при смачивании *не полярной* поверхности *не полярной* жидкостью, когда поверхностные натяжения обеих фаз в основном определяются дисперсионными составляющими $\sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{т}}^d$ и $\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{ж}}^d$, выражение (I.19) приобретает вид

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\sigma_{\text{т}}}{\sigma_{\text{ж}}}}$$

В этих условиях $\sigma_{\text{кр}}$ близко к поверхностной энергии твердого тела $\sigma_{\text{кр}} \approx \sigma_{\text{т}}$. Величина $\sigma_{\text{т}}$ может быть найдена по измерениям краевого угла θ для некоторых неполярных жидкостей, с экстраполяцией прямолинейной зависимости $\cos \theta (\sigma_{\text{ж}}^{-1/2})$ на $\cos \theta = 1$. Например, для полиэтилена $\sigma_{\text{т}} = 31$ мДж/м².

Если неполярную поверхность с определенной таким способом поверхностной энергией смочить полярной жидкостью с известным поверхностным натяжением $\sigma_{\text{ж}}$ (например, водой), то из значения краевого угла смачивания, в соответствии с выражением (I.19), можно определить дисперсионную составляющую поверхностного натяжения полярной жидкости $\sigma_{\text{ж}}^d$. Так, для воды такие измерения дают для $\sigma_{\text{ж}}^d$ значения 20—25 мДж/м², а для недисперсионной составляющей поверхностной энергии воды $\sigma_{\text{ж}}^n$ около 50 Дж/м². «Нескомпенсированная» на границе воды с жидким углеводородом (маслом) величина $\sigma_{\text{ж}}^n$ и обуславливает межфазное натяжение $\sigma_{\text{ж/м}} \sim 50$ мДж/м².

На смачивание твердых тел жидкостями большое влияние оказывает состояние поверхности твердого тела, в частности ее микрогеометрия (шероховатость). Поверхность реальных твердых тел не бывает идеально гладкой. На рис. I-19, а приведена

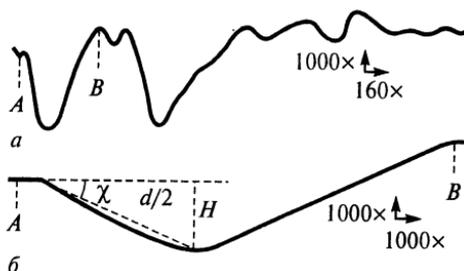


Рис. 1-19. Микропрофилограмма участка поверхности цинка (а) и схематизированная расшифровка участка AB этой профилограммы (б)

микропрофилограмма участка поверхности цинка, снятая на микропрофилографе с алмазной иглой (увеличение по вертикали $1000\times$, по горизонтали — $160\times$), а на рис. 1-19, б — схематизированная «расшифровка» участка AB этой профилограммы. Приблизительно рельеф поверхности можно рассматривать как совокупность микроканалов глубиной H и шириной d ; $H = (d/2)\text{tg } \chi$, где χ — угол между идеализированной плоской поверхностью и боковой стороной канавки. При наличии шероховатости реальная поверхность твердого тела $S_{\text{ист}}$ больше идеализированной поверхности $S_{\text{ид}}$. Отношение фактической площади поверхности к площади ее проекции на идеализированную плоскую поверхность называется *коэффициентом шероховатости*:

$$k_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ист}}}{S_{\text{ид}}} = \frac{d / \cos \chi}{d} = \frac{1}{\cos \chi}.$$

Увеличение истинной площади поверхности твердого тела приводит к соответствующему возрастанию вклада в энергетiku смачивания границ раздела твердое тело — жидкость и твердое тело — газ.

Согласно А. Венцелю и Б.В. Дерягину, в случае контакта жидкости с поверхностью реального твердого тела выражение для работы адгезии следует записать в виде

$$W_a = k_{\text{ш}}(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) + \sigma_{\text{жг}},$$

тогда усредненное («эффективное») значение косинуса краевого угла равно:

$$\cos \theta_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ш}}(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})}{\sigma_{\text{жг}}} = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}} \cos \chi} = \frac{\cos \theta}{\cos \chi}.$$

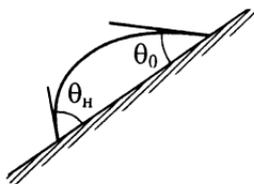


Рис. I-20. Форма капли на наклонной поверхности



Рис. I-21. Гистерезис смачивания при возникновении смачивающих пленок

Из приведенного выражения видно, что при смачивании жидкостью твердого тела шероховатость поверхности улучшает смачивание (угол $\theta_{эф}$ уменьшается), при несмачивании — ухудшает (угол $\theta_{эф}$ увеличивается). Условие $\chi = \theta$ оказывается достаточным, чтобы смачивание перешло в растекание. Это используют, например, в процессах пайки и склеивания, когда наждаком не только удаляют загрязнения, но и наводят шероховатость. Вместе с тем шероховатость поверхности, особенно образованная системой параллельных канавок (например, для поверхностей, подвергшихся механической обработке), усиливает гистерезисные явления при смачивании.

Гистерезисом смачивания называют способность жидкости образовывать при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) краевых углов, отличных по значению от равновесного. Например, краевой угол *натекания* θ_n , образованный при нанесении капли жидкости на твердую поверхность, оказывается значительно больше краевого угла *оттекания* θ_o , который возникает при приведении в контакт пузырька воздуха с той же поверхностью, находящейся в данной жидкости. Гистерезис краевого угла наглядно проявляется, если поверхность твердого тела с нанесенной на нее каплей наклонена: при этом угол в нижней части капли θ_n оказывается значительно больше угла в верхней части капли θ_o (рис. I-20). Гистерезис смачивания может быть связан с загрязнением поверхности, ее химической неоднородностью и другими факторами. Очень сильный гистерезис, достигающий иногда десятков градусов, может быть связан с образованием упомянутых ранее тонких смачивающих пленок. В этом случае (рис. I-21) капля жидкости натекает на сухую поверхность с большим краевым углом θ_n , а при оттекании на поверхности остается смачивающая пленка, и краевой угол оказывается очень мал (несколько градусов и менее).

Влияние шероховатости поверхности на гистерезисные явления можно объяснить следующим образом. Когда капля подходит к краю канавки или царапины и начинает «переливаться» в нее, кажущийся

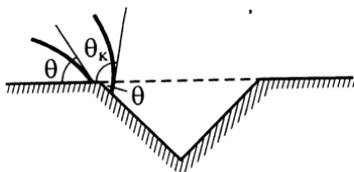


Рис. 1-22. Распространение капли по шероховатой поверхности

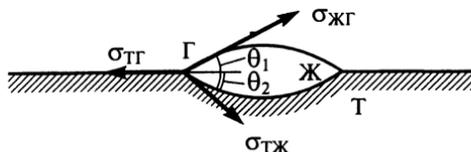


Рис. 1-23. Полное равновесие капли на твердой поверхности (по Нейману)

краевой угол θ_k по отношению к идеализированной плоскости поверхности твердого тела (пунктирная линия на рис. 1-22) должен заметно увеличиваться по сравнению с истинным краевым углом θ . При большом числе канавок на поверхности твердого тела это приводит к отличию среднего угла натекания от угла оттеkania.

При заметной растворимости вещества твердого тела в смачивающей жидкости возможна еще одна причина гистерезисных явлений, а именно изменение профиля поверхности твердого тела при контакте с жидкой фазой. Дело в том, что при смачивании не реализуется условие полного уравнивания всех поверхностных натяжений: вертикальная составляющая вектора $\sigma_{жг}$ не находит компенсации со стороны поверхностных натяжений двух других поверхностей (см. рис. 1-16). При контакте капли жидкости с нерастворимой в ней твердой фазой эта вертикальная составляющая вектора $\sigma_{жг}$, как правило, уравнивается упругой реакцией твердого тела. В случае твердых тел с малым модулем упругости («мягкие» поверхности), например полимерных студней, происходит деформации с образованием валика вдоль линии смачивания. Этот сложный случай был теоретически рассмотрен А.И. Русановым¹ и экспериментально изучен Б.Д. Суммом с сотр. [8]. Иная картина наблюдается при нанесении капли жидкости на поверхность другой жидкости. В этом случае все фазы легкоподвижны и условию равновесия отвечает векторное равенство, называемое *уравнением Неймана*:

$$\vec{\sigma}_{ж_1г} + \vec{\sigma}_{ж_2г} + \vec{\sigma}_{ж_1ж_2} = 0.$$

Сходные условия могут реализоваться и для капли жидкости на поверхности твердого тела при наличии заметной его растворимости в веществе жидкой фазы. При этом диффузия через жидкость способна привести систему к состоянию истинного равновесия, описываемого уравнением Неймана:

¹ А.И. Русанов. Коллоидный журнал, 1977. т. 39, № 4. С. 704—717.

$$\bar{\sigma}_{жг} + \bar{\sigma}_{тг} + \bar{\sigma}_{тж} = 0.$$

В этом случае на поверхности твердой фазы постепенно образуется углубление и поверхность раздела твердого тела с жидкостью также приобретает сферическую форму (рис. I-23). Тогда для описания равновесия необходимо вводить два угла θ_1 — между поверхностью капли и продолжением поверхности раздела твердое тело — газ; θ_2 — между границей раздела твердой и жидкой фаз и продолжением поверхности твердое тело — газ. Равновесие в плоскости поверхности твердой фазы описывается условием

$$\sigma_{тг} = \sigma_{жг} \cos \theta_1 + \sigma_{тж} \cos \theta_2.$$

В вертикальной плоскости справедливо соотношение

$$\sigma_{жг} \sin \theta_1 = \sigma_{тж} \sin \theta_2.$$

Углы θ_1 и θ_2 могут быть определены после замораживания жидкости на шлифе, сделанном перпендикулярно линии смачивания. При известном поверхностном натяжении жидкости $\sigma_{жг}$ измерения этих двух углов позволяют определить одновременно и поверхностное натяжение твердой фазы $\sigma_{тг}$, и межфазное натяжение $\sigma_{тж}$. Этот метод называют методом «нейтральной капли».

Аналогичные процессы изменения профиля поверхности твердого тела при контакте с жидкой фазой могут происходить и в местах выхода на поверхность границ зерен. При этом вдоль границы зерна образуется канавка. Для зерен, одинаковых по составу и по ориентировке относительно границы между ними, условие равновесия в вершине такой канавки описывается соотношением

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\sigma_{гз}}{2\sigma_{тж}},$$

где φ — так называемый двугранный угол (рис. I-24).

В предельном случае при выполнении условия Гиббса — Смита $\sigma_{гз} \geq 2\sigma_{тж}$ жидкой фазе термодинамически выгодно проникнуть вдоль границы зерна с образованием тонкой жидкой прослойки (рис. I-25). Подобное распространение жидкой фазы по границам зерен поликристаллических материалов наблюдалось в ряде систем (например, Zn — Ga, Cu — Bi, NaCl — H₂O). Есть основание полагать, что с этим явлением связан ряд геологических процессов, например перенос вещества в Земле, приводящий к образованию месторождений.

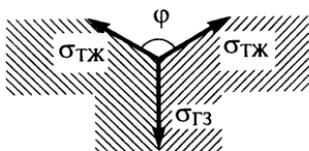


Рис. I-24. Равновесный двугранный угол φ при образовании канавки травления

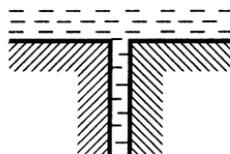


Рис. I-25. Образование жидкой прослойки между зернами поликристалла при выполнении условия Гиббса — Смита

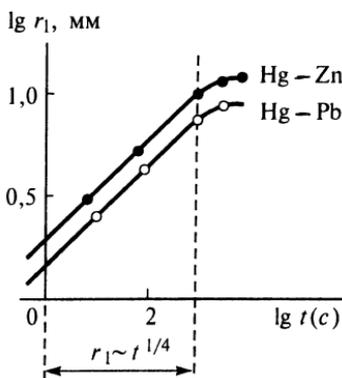


Рис. I-26. Кинетика растекания капли ртути по цинку и свинцу

но пропорционально $t^{1/2}$, соответственно, радиус капли оказывается пропорциональным времени в степени $1/4$. Такая зависимость $r_1 \sim t^{1/4}$, действительно, хорошо описывает во многих случаях кинетику растекания на наиболее длительной стадии процесса. Для примера на рис. I-26 в логарифмических координатах приведены результаты наблюдения растекания капель ртути по цинку и свинцу, отвечающие значению показателя степени $y \sim 0,27$.

При ограниченном смачивании жидкостью твердого тела обычно предполагается, что поверхность капли малых размеров сохраняет сферическую форму, а увеличение во времени площади контакта жидкости с поверхностью твердого тела связано с постепенным уменьшением во времени краевого угла натекания $\theta_n = \theta_n(t)$ до равновесного значения. Движущая сила такого процесса на единицу длины периметра смачивания определяется выражением

$$W_{\text{см}} = \sigma_{\text{п}} - \sigma_{\text{жк}} - \sigma_{\text{жт}} \cos \theta_n(t) = \sigma_{\text{жт}} [\cos \theta_0 - \cos \theta_n(t)],$$

где θ_0 — равновесный краевой угол.

Кинетика изменения краевого угла и связанных с ним радиуса и площади смоченной поверхности зависит от вязкости жидкости, размеров капли и степени приближения к равновесному значению краевого угла, а на начальной стадии может определяться и инерционными силами.

В заключение кратко остановимся на кинетических закономерностях смачивания и растекания — изменении во времени радиуса смоченной поверхности r_1 . Если объем V капли, нанесенной на поверхность твердого тела, постояен, то увеличение радиуса капли ведет к уменьшению ее средней толщины $h = V/\pi r_1^2$. Как отмечалось ранее, при растекании капли на единицу длины периметра действует сила, равная W_p . Эта сила в основном уравнивается силой вязкого сопротивления растекающейся жидкой фазы. По данным Ю.В. Горюнова, Н.В. Перцова, Б.Д. Сумма и Е.Д. Шукина, этот процесс сходен по закономерностям с утоньшением симметричных плоских пленок (см. VII.3): толщина слоя жидкости уменьшается со временем t приблизительно

1.5. Влияние кривизны поверхности на равновесие фаз

До сих пор мы рассматривали поверхностные явления в системах, в которых сосуществующие фазы разделены плоской или практически плоской (с большим радиусом кривизны) межфазной границей. Искривление поверхности раздела фаз вносит существенные изменения в термодинамические свойства системы и обуславливает некоторые важные эффекты, относящиеся к числу *капиллярных явлений*. Для высокодисперсных систем характерна большая кривизна поверхностей раздела фаз, поэтому необходимо учитывать ее влияние на термодинамические свойства таких систем.

1.5.1. ЗАКОН ЛАПЛАСА

Давления в контактирующих фазах, разделенных плоской поверхностью, в условиях равновесия одинаковы. В отличие от этого давления в фазах, разделенных искривленной, например сферической, поверхностью, отличаются. В этом легко убедиться на примере мыльного пузырька, выдутого на трубочке: если оставить отверстие трубочки открытым, то под действием избыточного (по сравнению с атмосферным) давления в пузырьке воздух будет выходить, а размеры пузырька будут уменьшаться вплоть до его полного исчезновения. При этом происходит уменьшение поверхности пузырька и связанной с поверхностями пленки поверхностной энергии. Что избыточное давление возрастает с уменьшением радиуса пузырька, т. е. радиуса кривизны межфазной поверхности, можно доказать, если выдуть два пузырька разных размеров и затем соединить их: маленький пузырек будет уменьшаться, а большой увеличиваться до полного перехода воздуха из малого пузырька в большой.

Чтобы получить связь избыточного давления под искривленной поверхностью с ее поверхностным натяжением и радиусом кривизны, рассмотрим условия равновесия между каплей радиуса r и большим объемом пара при постоянных в каждой фазе давлении и температуре. Пусть вблизи равновесия небольшое число молекул, отвечающее увеличению радиуса капли на δr , переходит из пара в каплю; давление, а следовательно, и химический потенциал вещества остаются при этом практически постоянными. Условие близости системы к равновесию, т. е. к минимуму ее термодинамического потенциала \mathcal{G} , записывается в виде равенства нулю первой вариации $\delta\mathcal{G}$:

$$\delta \mathcal{G} = -\Delta p \delta V + \delta(\sigma S) = -\Delta p \delta V + \sigma \delta S + S \delta \sigma = 0,$$

где $\Delta p = p' - p''$ — разность давлений в капле p' и в паре p'' ; V — объем капли; S — поверхность капли.

Гиббс показал, что существует определенное положение разделяющей поверхности, для которого $\delta \sigma = 0$; это так называемая *поверхность натяжения*. Для поверхности натяжения можно записать:

$$\Delta p = \sigma \frac{\delta S}{\delta V}.$$

Для сферических частиц радиуса r имеем $\delta S = 8\pi r \delta r$ и $\delta V = 4\pi r^2 \delta r$. Соответственно выражение для избыточного давления Δp , создаваемое искривленной поверхностью, принимает вид:

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}. \quad (I.20)$$

Это соотношение называют *законом Лапласа*. Величину $\Delta p = p_\sigma$ — разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью, называют *капиллярным давлением*.

В рассмотренном случае (капля в паре) давление в капле повышено по сравнению с давлением в паре на $2\sigma/r$, для обратного случая (пузырек пара в жидкости) давление на ту же величину больше в паре, чем в жидкости.

Капиллярное давление можно рассматривать как добавку, которая в зависимости от знака кривизны увеличивает или уменьшает внутреннее давление \mathcal{K} по сравнению с внутренним давлением при наличии плоской поверхности раздела \mathcal{K}_0 , т. е. $\mathcal{K}(r) = \mathcal{K}_0 \pm |p_\sigma|$.

Для капли воды радиусом 1 мкм капиллярное давление p_σ составляет $2\sigma/r \approx 1,5 \cdot 10^5$ Па (1,5 атм), т. е. $\sim 0,1$ % по сравнению с внутренним давлением воды, оцениваемым как $\sigma/b \sim 2 \cdot 10^8$ Па (2000 атм); для капель размером 10 нм значение p_σ достигает уже ~ 10 % от \mathcal{K} .

В соответствии с уравнением Лапласа действие силового поля искривленной поверхности на соприкасающиеся фазы аналогично действию упругой пленки с натяжением σ , расположенной в поверхности натяжения. При этом следует помнить, что свойства поверхностного слоя принципиально отличаются от свойств упругой пленки: поверхностное натяжение σ не зависит от ее площади S , тогда как натяжение упругой пленки растет по мере ее деформации¹.

¹ Для растворов может проявляться зависимость поверхностного натяжения от площади поверхности, связанная с эффектом Гиббса (см. VII.4).

При рассмотрении искривленных границ между фазами различные разделяющие поверхности перестают быть эквивалентными друг другу. В данном случае нас интересует не только величина σ , но, как видно из уравнения Лапласа, и радиус кривизны разделяющей поверхности r , который зависит от выбора ее расположения. Положение разделяющей поверхности, эквивалентное реальному поверхностному слою как по величине σ , так и по координате ее «приложения», было введено Гиббсом как «поверхность натяжения». При больших радиусах кривизны поверхности, с учетом малой толщины поверхности разрыва, различием в радиусах поверхности натяжения и других возможных разделяющих поверхностей (например эквимолекулярной поверхности, см. гл. II), как правило, можно пренебречь.

Закон Лапласа является основным в теории капиллярности. В общем случае (для несферических поверхностей) он может быть записан в виде

$$p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности.

В простейшем случае сферической поверхности (пузырек или капля жидкости в невесомости) оба главных радиуса кривизны одинаковы и постоянны вдоль всей поверхности. Для малых капель и пузырьков форма, близкая к сферической, сохраняется и в поле силы тяжести; это справедливо при соблюдении условия $p_{\sigma} = 2\sigma/r \gg \gg r(\rho' - \rho'')g$, т. е. $r^2 \ll a^2 = 2\sigma/(\rho' - \rho'')g$, где ρ' и ρ'' — плотности жидкой фазы и газа соответственно; g — ускорение силы тяжести; величина a — *капиллярная постоянная*.

Если данное условие не соблюдается, то форма поверхности отклоняется от сферической. При этом капля остается симметричной относительно вертикальной оси, т. е. имеет форму тела вращения. Капиллярное давление в такой капле (пузырьке) меняется с высотой: перепаду высот Δz отвечает разность капиллярных давлений Δp_{σ} , равная

$$\Delta p_{\sigma} = (\rho' - \rho'')g\Delta z.$$

Как известно из аналитической геометрии, главные радиусы кривизны поверхности вращения лежат в той же плоскости, что и ось вращения Oz (например, в плоскости xOz на рис. I.27). Они связаны с формой сечения поверхности тела вращения плоскостью xOz соотношениями

$$r_1 = \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}}{d^2z/dx^2} \quad \text{и} \quad r_2 = x \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{1/2}}{dz/dx}.$$

Заменяя в уравнении Лапласа главные радиусы кривизны этими выражениями и учитывая зависимость капиллярного давления от вертикальной координаты z , получа-

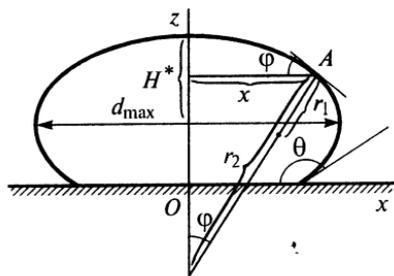


Рис. I-27. Равновесная форма капли (или пузырька) на твердой подложке

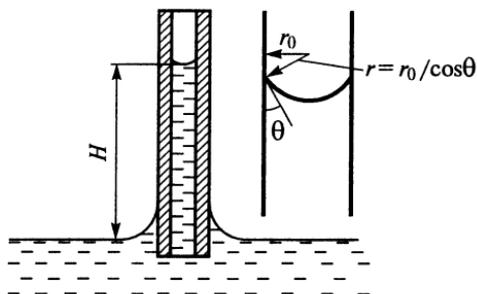


Рис. I-28. Поднятие жидкости в смачиваемом капилляре

ют дифференциальную форму уравнения Лапласа. Численное интегрирование такого дифференциального уравнения дает строгое математическое описание поверхности равновесной большой капли или пузырька, а также капиллярного мениска в поле силы тяжести. Определение равновесной формы поверхности лежит в основе ряда методов измерения поверхностного натяжения легкоподвижных границ раздела фаз жидкость — газ и жидкость — жидкость (см. I.6).

Остановимся на некоторых характерных примерах возникновения капиллярного давления при контакте жидкости с твердыми телами различной формы.

Рассмотрим поведение жидкости в тонком капилляре, опущенном в жидкость; в этом случае можно считать, что мениск имеет сферическую форму (рис. I-28). При условии смачивания жидкостью стенок капилляра (острый краевой угол θ) ее поверхность будет искривленной с отрицательным радиусом кривизны r (вогнутый мениск). В результате давление в жидкости под поверхностью мениска оказывается пониженным по сравнению с давлением под плоской поверхностью на $2\sigma/r$. Жидкость будет подниматься по капилляру до тех пор, пока капиллярное давление не уравновесится гидростатическим давлением столбика поднявшейся жидкости, т. е.

$$p_{\sigma} = H(\rho' - \rho'')g,$$

где ρ' и ρ'' — плотности жидкости и ее насыщенного пара (или воздуха); g — ускорение силы тяжести; H — высота подъема жидкости.

Кривизна поверхности жидкости в капилляре определяется условиями смачивания, т. е. значением краевого угла θ . Радиус кривизны мениска r связан с радиусом тонкого капилляра соотношением

$r = r_0/\cos \theta$. Высота капиллярного поднятия приблизительно определяется формулой Жюрена¹:

$$H = \frac{p_{\sigma}}{(\rho' - \rho'')g} = \frac{2\sigma_{\text{жг}} \cos \theta}{r_0(\rho' - \rho'')g}. \quad (\text{I.21})$$

Чем лучше жидкость смачивает стенки капилляра, тем выше поднятие жидкости в нем при данном значении $\sigma_{\text{жг}}$. При несмачивании ($\theta > 90^\circ$) жидкость в капилляре образует выпуклый мениск; этому отвечает повышение давления в жидкости под поверхностью мениска, и вместо поднятия уровня жидкости имеет место опускание (по сравнению с плоской границей раздела).

Роль капиллярных явлений в природе и технике огромна. Ими обусловлено проникновение жидкости по тонким каналам в почвах, растениях, горных породах, пропитка пористых материалов и тканей, изменение структурно-механических свойств почв и грунтов при их увлажнении и т. п.

На проявлении капиллярного давления основана ртутная порометрия — метод, широко используемый для определения объема пор и их распределения по размерам в различных пористых материалах: керамике, углях, адсорбентах, катализаторах. Ртуть очень плохо смачивает неметаллические поверхности, поэтому при внедрении ртути в пору возникает «противодействующее» капиллярное давление, которое с достаточной точностью можно считать равным $2\sigma/r$ (r — радиус поры или средний радиус для пор сложной формы). Изучая зависимость объема ртути, проникающей в данную навеску порошка, от прилагаемого давления, можно получить кривую распределения пор по размерам. Для внедрения ртути в тела с очень тонкими порами, в десятки и единицы нанометров, капиллярное давление ртути, которое должно преодолеваться приложенным давлением, достигает $10^8 \div 10^9$ Па ($10^3 \div 10^4$ атм).

Интересным примером проявления капиллярного давления может служить возникновение капиллярной стягивающей силы между частицами при наличии мениска — «манжеты» смачивающей жидкости в месте их контакта (рис. I-29). Мениск между сведенными до соприкосновения частицами радиуса r_0 представляет собой поверхность вращения, характеризующуюся в каждой точке двумя радиусами кривизны (на рис. I-29, a противоположного знака $r_1 > 0$ и $r_2 < 0$),

¹ Более точное выражение для высоты капиллярного поднятия было получено Элеем (см. подробнее [14]).

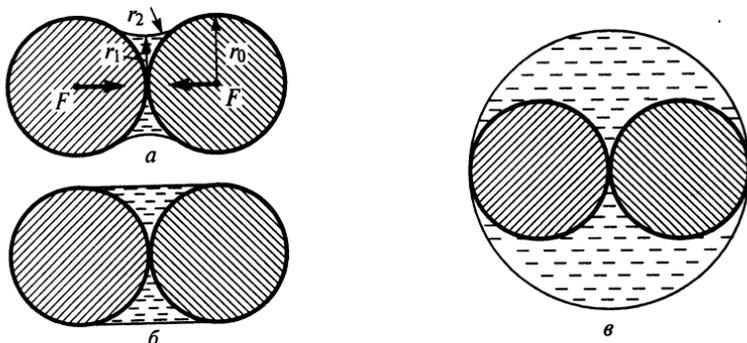


Рис. 1-29. К расчету капиллярной стягивающей силы F мениска в зависимости от его формы

причем $1/r_1 + 1/r_2 = \text{const}$. Если $r_1 \ll r_0$, то r_1 и r_2 можно считать приблизительно постоянными.

Допустим, что происходит полное смачивание. Капиллярная стягивающая сила F , которую нужно преодолеть, чтобы частицы начали отрываться друг от друга, складывается в данном случае из силы F_1 , вызываемой капиллярным давлением:

$$F_1 = -\pi r^2 \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

и силы F_2 , обусловленной составляющей поверхностного натяжения, действующей в вертикальной плоскости симметрии:

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma,$$

т. е.

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right).$$

Значение F существенно зависит от количества жидкости в мениске. По мере уменьшения объема жидкости (например, при высыхании) сила, стягивающая частицы, увеличивается и становится максимальной при «исчезающем» мениске¹, т. е. при $r_1 \rightarrow 0$. В таком случае, используя простые геометрические соотношения, имеем $r_2 = r_1^2/2r_0$ и

¹ Надо помнить, что рассматриваемые соотношения предполагают наличие сплошной фазы и могут утрачивать справедливость, когда радиус мениска приближается к молекулярным размерам b ; уравнение Лапласа выводится в предположении $r > b$.

$F = 2\pi r_0 \sigma$. При увеличении количества жидкости до образования цилиндрического мениска $r_2 \rightarrow \infty$ и $r_1 \rightarrow r_0$ (рис. I-29, б), капиллярная стягивающая сила уменьшается до $F = \pi r_0 \sigma$. При образовании «мениска» с параметрами $r_1 = r_2 = 2r_0$ (рис. I-29, в) стягивающая сила исчезает, т. е. $F = 0$. Именно этим обусловлены известные акты «распльвания» сильно увлажненного песка и его более или менее хорошей формуемости при слабом увлажнении. Капиллярные силы во многом определяют сцепление частиц и непосредственно связанные с этим сцеплением механические свойства почв, грунтов (см. гл. IX), различных технических, пищевых, лекарственных и других порошков и паст, как готовых продуктов и материалов, так и их полуфабрикатов.

1.5.2. УРАВНЕНИЕ ТОМСОНА (КЕЛЬВИНА)

Как следует из закона Лапласа, давление в жидкой фазе (капле) на границе с паром при искривлении поверхности раздела увеличивается, что приводит к росту химического потенциала μ' жидкости. Если приближенно считать жидкость несжимаемой, то приращение химического потенциала составит

$$\Delta\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m, \quad (I.22)$$

где V_m — молярный объем жидкой фазы; r — радиус кривизны поверхности капли или, точнее, поверхности натяжения.

Чтобы жидкость оставалась в равновесии с окружающим паром, химический потенциал пара μ'' должен быть повышен на ту же величину $\Delta\mu' = \Delta\mu''$, т. е. давление пара $p(r)$, находящегося в равновесии с каплей жидкости, должно быть выше, чем равновесное давление пара над плоской поверхностью p_0 . Если приближенно считать пар идеальным, то приращение его химического потенциала составит

$$\Delta\mu'' = RT \ln \frac{p(r)}{p_0}. \quad (I.23)$$

Приравнивая выражение для $\Delta\mu'$ и $\Delta\mu''$, получаем условие равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности раздела, описываемое уравнением Томсона (Кельвина):

$$p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (I.24)$$

или приближенно

$$p(r) \approx p_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right), \text{ т.е. } \frac{p(r) - p_0}{p_0} \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{RT}.$$

Из уравнения Томсона (Кельвина) видно, что равновесное давление пара для капль жидкости тем выше, чем меньше радиус капль.

Величина RT/V_m близка к внутреннему давлению \mathcal{K} ; поэтому отношение $2\sigma V_m/(rRT)$ отвечает по порядку величины отношению капиллярного давления p_σ к внутреннему \mathcal{K} , т. е.

$$\frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{RT} \sim \pm \frac{p_\sigma}{\mathcal{K}}.$$

Для капль воды радиусом 1 мкм это отношение не превосходит 10^{-3} . Таким образом, уравнение Томсона (Кельвина) в приближенном виде применимо практически во всех случаях, за исключением капль с размерами, приближающимися к молекулярным.

В пузырьках равновесное давление пара соответственно понижено по сравнению с давлением пара над плоской поверхностью.

Соотношение, аналогичное (I.24), может быть получено и для зависимости растворимости $c(r)$ вещества капль и кристаллов от их размера (уравнение Гиббса—Фрейндлиха—Оствальда):

$$c(r) = c_0 \exp \left(\frac{2\sigma V_m}{rRT} \right), \quad (\text{I.25})$$

где c_0 — растворимость макроскопической фазы.

Повышение химического потенциала вещества в диспергированном состоянии формально связано с искривлением поверхности частиц дисперсной фазы, по существу, в соответствии с выражением (I.20), оно обусловлено возрастанием доли поверхности, а следовательно, и поверхностной энергии, приходящейся на единицу объема вещества частицы, при уменьшении ее объема.

Возрастание доли поверхностных атомов с уменьшением объема частицы наблюдаются и для кристаллов, поверхности которых образованы плоскими гранями. Рассмотрение, подобное приведенному для сферических частиц, показывает, что для кристаллов изменение химического потенциала вещества по мере повышения дисперсности описывается выражением, сходным с соотношением (I.22). При этом радиус капли r должен быть заменен расстоянием данной грани от центра кристалл h_i , а величина σ — удельной свободной поверхностной энергией σ_i , соответствующей (i -й) грани:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma V_m}{h_i}.$$

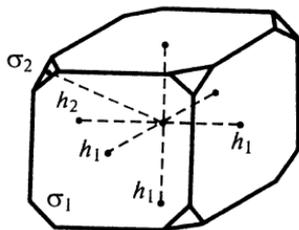
Равновесию различных граней кристалла отвечает условие $\Delta\mu = \text{const}$; отсюда следует соотношение Кюри — Вульфа, согласно которому отношение поверхностной энергии грани σ_i к ее расстоянию от центра кристалла h_i постоянно для всех граней кристалла, находящегося в равновесном состоянии:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const.}$$

Это соотношение вытекает также из сформулированного Гиббсом условия минимума свободной поверхностной энергии равновесного кристалла:

$$\delta \mathcal{F}_s = \delta \sum_i \sigma_i S_i = 0.$$

В соответствии с соотношением Кюри — Вульфа и условием Гиббса грани, несущие наименьшую энергию, наиболее близко расположены к центру кристалла и имеют наибольшую площадь (рис. I-30); более удаленные грани имеют большую поверхностную энергию и оказываются менее развитыми.



$$\begin{aligned} \sigma_1 &< \sigma_2 \\ \frac{\sigma_1}{h_1} &= \frac{\sigma_2}{h_2} \end{aligned}$$

Рис. I-30. Равновесная форма кристалла

Уравнение Томсона (Кельвина) является теоретической основой описания такого широко распространенного явления, как капиллярная конденсация, а также процессов образования зародышей новой фазы (см. гл. VI.5.1) и изотермической перегонки вещества (см. гл. VII.8).

Явление капиллярной конденсации состоит в том, что конденсация пара в тонких капиллярных порах твердых адсорбентов происходит при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости (при условии смачивания конденсатом поверхности адсорбента). В соответствии с законом Томсона (Кельвина) чем тоньше поры адсорбента, тем при меньшем давлении происходит конденсация. Это используется, в частности, при рекуперации (возвращение в производство) летучих растворителей в технологических процессах, а также для анализа геометрии порового пространства сорбента и др.

1.6. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и удельной свободной поверхностной энергии твердых тел

Основная характеристика свойств поверхности раздела фаз — удельная свободная поверхностная энергия и численно равная ей величина поверхностного натяжения σ — может быть сравнительно легко и с большой точностью определена для легкоподвижных границ раздела фаз жидкость — газ и жидкость — жидкость. Существует большое число детально разработанных методов определения по-

верхностного натяжения [14]¹. Остановимся лишь на общих принципах основных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей.

Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей делят на статические, полустатические и динамические.

Статические методы основаны на изучении устойчивого равновесного состояния, к которому самопроизвольно приходит изучаемая система. Это позволяет получать истинно равновесные значения поверхностного натяжения, что очень важно при изучении растворов, особенно растворов высокомолекулярных соединений, для которых характерно длительное установление равновесного состояния поверхностных слоев. К числу статических относятся методы капиллярного поднятия, лежащей и висящей капли (пузырька), вращающейся капли, уравнивания пластины и др.

Метод капиллярного поднятия в его простейшем варианте основан на формуле Жюрена (I.21). При этом применяют тонкие капилляры, что обеспечивает сферичность поверхности мениска; использование же капилляров, хорошо смачиваемых жидкостью ($\theta = 0^\circ$), позволяет избежать трудностей, связанных с определением краевого угла.

При более точных измерениях необходимо учитывать поправку на объем жидкости над нижним уровнем мениска; при сферической форме мениска эта поправка равна разности объема цилиндра с высотой, равной радиусу основания, и полусферы того же радиуса, т. е. $\pi r^2 - \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{1}{3} \pi r^3$. При очень точных измерениях учитывают отклонение формы мениска от сферической (особенно, когда применяются широкие капилляры). С этой целью используют результаты численного интегрирования дифференциального уравнения Лапласа, которые приводятся в таблицах. Метод капиллярного поднятия может давать точность определения поверхностного натяжения до десятых и сотых долей мН/м.

В противоположность методу капиллярного поднятия группа методов, основных на изучении формы капель и пузырьков в поле силы тяжести, принципиально включает учет отклонения их формы от сферической, т. е. требует интегрирования уравнения Лапласа. При измерении поверхностного натяжения эти-

¹ См. также: Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М., Химия, 1986; Практикум по коллоидной химии/Под ред. И.С. Лаврова. М., Высшая школа, 1983.

ми методами обычно находят какие-либо характерные геометрические параметры, показывающие степень отклонения поверхности от сферической (например, для капли, изображенной на рис. I-27, ее максимальную ширину d_{\max} и расстояние H^* от вершины до максимального сечения d_{\max}). Сопоставляя результаты измерений с табулированными значениями этих параметров, полученными численным интегрированием уравнения Лапласа, находят величину поверхностного натяжения σ . Эта группа методов особенно ценна для определения поверхностного натяжения жидкостей при высокой температуре. Для этого капли фотографируют с помощью длиннофокусных оптических систем либо в рентгеновских лучах.

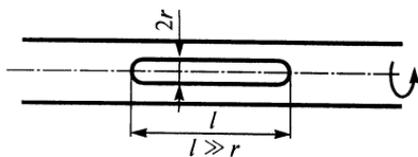


Рис. I-31. Равновесная форма вращающейся капли

Метод вращающейся капли позволяет измерять очень низкие значения межфазного натяжения на границах двух жидкостей. В этом методе трубка, заполненная жидкостью, приводится во вращение вокруг своей оси (рис. I-31). В трубку вводится капля другой жидкости с меньшей плотностью. За счет действия центробежных сил эта менее плотная жидкость стремится расположиться ближе к оси вращения и, не касаясь стенок, вытягивается в тонкий столбик. Измеряя размеры столбика и скорость вращения ω , можно при известной разности плотностей жидкостей ($\rho_1 - \rho_2$) определить поверхностное натяжение σ межфазной поверхности. В первом приближении (при аппроксимации столбика цилиндром с радиусом r) имеем:

$$\sigma = \frac{\omega^2(\rho_1 - \rho_2)r^3}{4}.$$

Несколько особняком среди других статических методов определения поверхностного натяжения находится удобный и точный метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми). В этом методе закрепленную на коромысле весов тонкую пластинку шириной d , как правило, хорошо смачиваемую исследуемой жидкостью, погружают в жидкость. На поверхности пластинки с обеих ее сторон образуются мениски (рис. I-32). Форма их поверхности и максимальная высота поднятия жидкости определяются уравнением Лапласа. Суммарный вес поднятой жидкости, приходящийся на единицу длины периметра пластинки, не зависит от

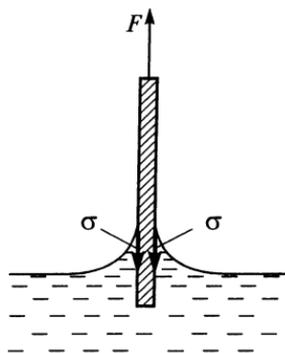


Рис. 1-32. Условия равновесия при измерении поверхностного натяжения по методу Вильгельми

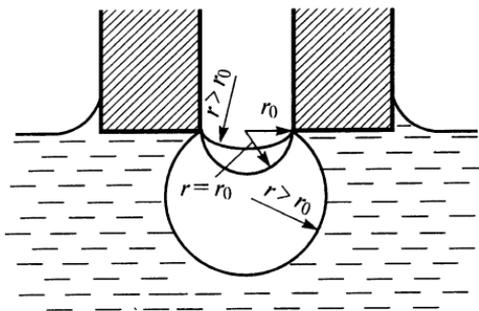


Рис. 1-33. Изменение радиуса кривизны поверхности пузырька при измерении поверхностного натяжения по методу максимального давления

формы мениска и при нулевом краевом угле смачивания равен поверхностному натяжению σ . Поэтому сила F , которую необходимо приложить для уравнивания пластинки, равна произведению поверхностного натяжения жидкости на удвоенную ширину пластинки, соответственно поверхностное натяжение определяется из условия $\sigma = F/(2d)$ (при достаточно малой толщине пластинки). Этот метод в принципе не требует учета каких-либо поправок на форму мениска.

Полустатические методы определения поверхностного натяжения, как и статические, основаны на достижении системой некоторого равновесного состояния, но для полустатических методов это равновесие неустойчиво. Определение поверхностного натяжения основано здесь на изучении условий, при которых система теряет свое равновесие.

Так как приближение к границе устойчивости системы можно производить очень медленно, полустатические методы позволяют получать значения поверхностного натяжения, весьма близкие к равновесным. Однако при исследовании каждой новой системы необходим подбор оптимальной скорости приближения к равновесному состоянию, чтобы измерения не были чрезмерно длительными и вместе с тем обеспечивали получение близких к истинно равновесным результатов. Среди полустатических методов наиболее употребительны метод наибольшего давления, необходимого для образования в жидкости пузырька (или капли другой жидкости), метод отрыва кольца от

поверхности жидкости и методы взвешивания и счета капель (сталагмометрия).

В методе наибольшего давления под действием приложенного извне избыточного давления Δp через калиброванный капилляр (рис. I-33) в объем жидкости продавливается пузырек газа или капля другой жидкости. По мере роста пузырька радиус кривизны его поверхности r уменьшается и достигает минимального значения, равного радиусу капилляра r_0 , когда поверхность пузырька приобретает форму полусферы. При дальнейшем увеличении объема пузырька радиус кривизны его поверхности возрастает ($r > r_0$). Следовательно, капиллярное давление $p_\sigma = 2\sigma/r$ при $r = r_0$ достигает своего максимального значения, равного $2\sigma/r_0$. Соответственно при $\Delta p < 2\sigma/r_0$ система механически устойчива; при $\Delta p > 2\sigma/r_0$ капиллярное давление не может уравновесить приложенного давления Δp : пузырек теряет свою устойчивость и, быстро разрастаясь, отрывается от поверхности. При этом обычно происходит заметный спад разности давлений в капилляре и внешней жидкости Δp , что позволяет четко фиксировать максимальное значение перепада давления, отвечающего условию $\Delta p_{\max} = 2\sigma/r_0$. Это значение используют для определения величины σ :

$$\sigma = \frac{1}{2} \Delta p_{\max} r_0 .$$

Если диаметр капилляра не очень мал, то для большей точности измерений необходимо вводить поправки на несферичность поверхности пузырька. Как и в ряде других методов, часто прибегают к относительным измерениям, сравнивая результаты с данными для другой жидкости, для которой значение σ известно с высокой точностью.

В методе отрыва кольца (метод Дю-Нуи) измеряется усилие F , необходимое для отрыва от поверхности жидкости тонкого кольца радиуса r_k , хорошо смачиваемого жидкостью ($\theta = 0^\circ$). В первом приближении можно считать, что связь поверхностного натяжения σ с силой отрыва F определяется выражением, аналогичным тому, которое используется в методе Вильгельми, только вместо ширины пластинки здесь фигурирует длина периметра кольца $2\pi r_k$, т. е. $F = 4\pi r_k \sigma$. Однако на самом деле искривление поверхности жидкости в местах ее соприкосновения с кольцом приводит к тому, что векторы поверхностного натяжения отклоняются от вертикали (рис. I-34). Кроме того, приходится учитывать роль капиллярного давления, действующего на поверхность кольца и создающего дополнительную

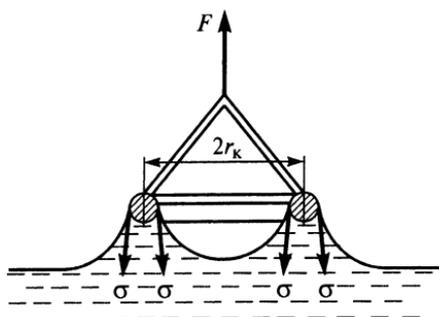


Рис. I-34. Измерение поверхностного натяжения по методу отрыва кольца

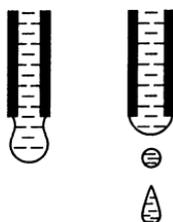


Рис. I-35. Отрыв капли от торца капилляра

силу, препятствующую отрыву кольца (подобно капиллярной стягивающей силе менисков). Поэтому для более точных расчетов σ пользуются выражением

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r_k} k,$$

где k — поправочный коэффициент, зависящий от геометрии кольца, может быть найден с помощью специальных таблиц, рассчитанных на основе численного интегрирования уравнения Лапласа.

Метод Дю-Нуи прост в аппаратном оформлении, достаточно точен и часто используется для определения поверхностного натяжения жидкостей; значительно реже его применяют для определения межфазного натяжения на границе жидкость — жидкость, поскольку в этом случае трудно реализовать условие $\theta = 0^\circ$.

Широкое применение, особенно для определения межфазного натяжения жидкость — жидкость, получил ст а л а г м о м е т р и - ч е с к и й м е т о д. Он основан на определении веса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от плоской поверхности торцевого среза капилляра (рис. I-35). Для этого обычно с помощью микрошприца (в более старых конструкциях — под действием собственного веса жидкости) выдавливают определенное число капель исследуемой жидкости и, зная их суммарный вес, вычисляют средний вес одной капли. Теория сталагмометрического метода, связывающая вес отрывающейся капли с поверхностным натяжением, достаточно сложна, но хорошо разработана математически, и данные, необходимые для расчета поверхностного натяжения, табулированы. В самом грубом приближении можно считать, что к моменту отрыва капли ее вес P уравновешивается силами поверхностного натяжения,

равными произведению поверхностного натяжения на длину окружности капилляра: $P = 2\pi r_0 \sigma$. Реальные условия отрыва капли сложнее: перешеек между каплей и частью жидкости, остающейся на конце капилляра, уже диаметра капилляра; кроме того, при отрыве помимо большой капли образуется еще одна или несколько мелких, возникающих при разрыве неустойчивой перемычки между каплей и жидкостью на торце капилляра. Как и в методе отрыва кольца, в уточненное выражение для массы капли вводят поправочный коэффициент k , значения которого рассчитаны и приводятся в таблицах:

$$P = 2\pi r_0 \sigma / k.$$

Метод сталагмометрии, особенно с применением электроннооптических устройств для регистрации числа капель, удобен и достаточно точен, что и обусловило его широкое использование в лабораторной практике.

Динамические методы определения поверхностного натяжения имеют более специальное назначение; они применяются в основном для изучения существенно неравновесных состояний поверхностных слоев жидкостей и скорости установления равновесной структуры их поверхности. Это особенно относится к методу колеблющихся струй, позволяющему изучать свойства поверхности жидкости через очень малые промежутки времени после их образования. Суть метода заключается в следующем.

С помощью эллиптического отверстия образуют струю в форме эллиптического цилиндра; под действием сил поверхностного натяжения, стремящихся придать струе форму цилиндра с круговым сечением, и инерционных сил устанавливаются поперечные колебания струи — большая и малая оси эллипса поочередно меняются местами. Теория, развитая Дж. Рэлеем, а затем Н. Бором и Сатерлендом, позволяет связать длину волны на поверхности струи, определяемую экспериментально, с поверхностным натяжением жидкости. Сопоставление полученных таким способом значений поверхностного натяжения с результатами определения их статическим или полустатическим методами позволяет сделать выводы о скорости установления равновесной структуры поверхностных слоев, кинетике адсорбции и т. д. (см. гл. II).

Важную, хотя и трудноразрешимую задачу представляет измерение поверхностной энергии твердых тел. Трудности связаны с тем, что для твердых тел, как правило, не удается реализовать термодинамически обратимое увеличение поверхности раздела фаз, в частности из-за больших необратимых затрат энергии на пластическое деформирование. Тем не менее разработано несколько методов, позволяю-

щих измерять поверхностную энергию твердых тел (или хотя бы оценивать ее).

Для пластичных твердых тел вблизи точки плавления (в основном для металлов) удастся реализовать разработанный Тамманом и Уидиным метод нулевой ползучести. К тонким полоскам фольги шириной d подвешиваются грузы разного веса (рис. I-36). Образцы тщательно термостатируются при температуре несколько ниже температуры плавления в течение достаточно длительного времени. Затем измеряется изменение длины образцов Δl . В зависимости от веса груза F происходит либо удлинение образцов, либо сокращение их длины под действием силы поверхностного натяжения; обычно наблюдается линейная зависимость удлинения от приложенной силы. Точке пересечения прямой $\Delta l(F)$ с осью абсцисс («нулевой ползучести») отвечает равенство нагрузки F силам поверхностного натяжения по периметру фольги. Точное рассмотрение, учитывающее изменение формы образца при постоянстве его объема, показывает, что в условии равновесия должен быть введен коэффициент $1/2$, так что

$$F = \sigma d.$$

Определенные таким методом значения σ для различных твердых тел приведены в табл. I.3.

Т а б л и ц а I.3. Значения поверхностной энергии σ твердых тел, определенные различными методами

Вещество	T , °C	σ , мДж/м ²	Метод ¹
Ag	909	1140	н. п.
Au	1040	1350	н. п.
Co	1350	1970	н. п.
Cu	900	1750	н. п.
Ni	1343	1820	н. п.
Zn	380	830	н. п.
Zn (плоскость 0001)	-195	410	р. к.
Нафталин	20	60	р. к.
Слюда	20	480	р. к.

¹Условное обозначение методов: н. п. — нулевой ползучести, р. к. — раскалывания кристалла.

В противоположном случае весьма хрупких твердых тел, особенно монокристаллов с хорошо выраженной спайностью, например слюды, удастся реализовать предложенный Обреимовым метод расщепления по плоскости спайности. В этом методе обычно изме-

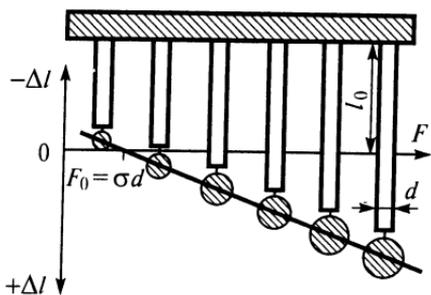


Рис. I-36. Схема определения поверхностного натяжения методом нулевой ползучести

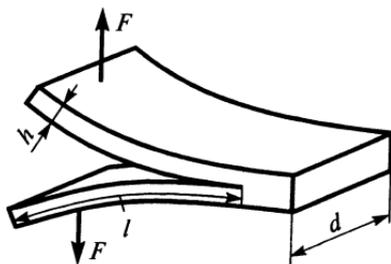


Рис. I-37. Схема определения поверхностного натяжения методом расщепления монокристалла

ряется сила F_c , которую необходимо приложить для того, чтобы заранее образованная в твердом теле трещина стала развиваться дальше (рис. I-37).

Связь силы F_c с поверхностным натяжением σ , проявляющимся в данном случае как работа образования новой поверхности, с длиной трещины l , а также толщиной h , шириной d и модулем Юнга E отщепляемой пластинки дается уравнением

$$\sigma = \frac{6 (F_c l)^2}{E d^2 h^3}.$$

Для определения поверхностной энергии твердых тел используют также зависимость растворимости от размера частиц с привлечением уравнения Томсона (Кельвина). Существенное ограничение на применение этого метода накладывает то обстоятельство, что повышенная растворимость частиц, полученных при механическом измельчении, связана также с появлением в них многочисленных дефектов — упругих и неупругих искажений решетки в результате механического воздействия.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

В многокомпонентной системе наличие резко выраженного силового поля поверхности раздела фаз может вызывать изменение состава поверхностного слоя: различные вещества в зависимости от их природы могут концентрироваться на поверхности (или, наоборот, уходить в объем фаз). Это явление, называемое *адсорбцией*, приводит к изменению свойств поверхности раздела, в частности поверхностного натяжения. В дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой адсорбционные слои на поверхности частиц дисперсной фазы могут существенно изменять условия их взаимодействия и тем самым свойства системы в целом, включая ее устойчивость. Поэтому изучение закономерностей образования, строения и свойств адсорбционных слоев на различных межфазных поверхностях лежит в основе анализа их роли в управлении устойчивостью и некоторыми другими свойствами дисперсных систем.

Термодинамика дает единое описание явлений адсорбции для самых разных по природе поверхностей раздела фаз. Напротив, методы изучения и некоторые количественные закономерности адсорбционных явлений обнаруживают значительную специфичность по отношению к природе и фазовому состоянию контактирующих фаз и строению адсорбирующихся молекул. В данной главе после краткого рассмотрения термодинамики адсорбционных явлений подробно анализируются условия возникновения и строение адсорбционных слоев на границе раздела жидкость — газ; описание закономерностей адсорбции на границах раздела между конденсированными фазами будет дано в гл. III. Особое место занимают адсорбционные явления на границе раздела твердое тело — газ (или пар). С одной стороны, они наиболее подробно исследованы в отношении характера межмолекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях; с другой стороны, адсорбционные слои на поверхности раздела твердое тело — газ

не могут радикально изменить взаимодействия частиц и тем самым существенно повлиять на устойчивость дисперсной системы с газобразной дисперсионной средой¹.

II.1. Основы термодинамики адсорбции. Уравнение Гиббса

В двухфазной системе, состоящей из двух или более компонентов, состав поверхностного слоя (см. I.1) между фазами может заметно отличаться от состава соприкасающихся объемных фаз. При этом в поверхностном слое должны преимущественно концентрироваться компоненты, присутствие которых понижает энергию системы. Это явление самопроизвольного концентрирования веществ в поверхностном слое названо адсорбцией. Количественной мерой адсорбции i -го компонента служит, по Гиббсу, величина Γ_i , также называемая адсорбцией или удельной адсорбцией и определяемая как избыток (обычно в молях) рассматриваемого компонента, приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N'_i - N''_i}{S},$$

где N_i — общее число молей i -го компонента в системе; N'_i и N''_i — число молей того же компонента в каждой из двух соприкасающихся фаз в предположении, что его концентрации в фазах остаются постоянными вплоть до геометрической разделяющей поверхности площадью S .

Рассмотрим изменение концентраций компонентов в двухфазной двухкомпонентной системе жидкость — пар по мере пересечения поверхности разрыва. Пусть для определенности это будет раствор какого-либо спирта, например гексилового (второй компонент), в воде (первый компонент), находящийся в равновесии с парами воды и спирта. На рис. II-1 схематически показано изменение концентрации воды $c_1(z)$ и спирта $c_2(z)$ при переходе через поверхность разрыва. Вне поверхности разрыва концентрации компонентов практически постоянны, они равны для воды и спирта соответственно c'_1 и c'_2 в жидкой фазе, c''_1 и c''_2 в паре, причем из-за малой плотности паров

¹ В соответствии с учебными планами МГУ раздел адсорбции из газовой фазы подробно излагается в кн. Герасимова Я.И. и др. Физическая химия. М., 1969. В данном учебнике эта группа вопросов затрагивается в основном для сопоставления с адсорбцией из жидкой фазы.

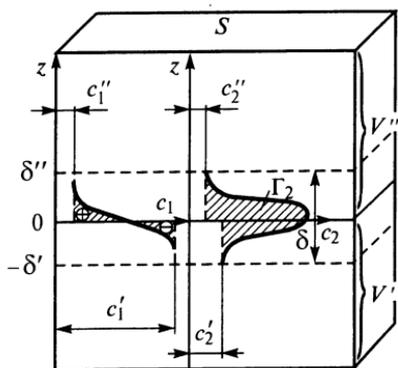


Рис. II-1. Изменение концентраций компонентов в поверхности разрыва

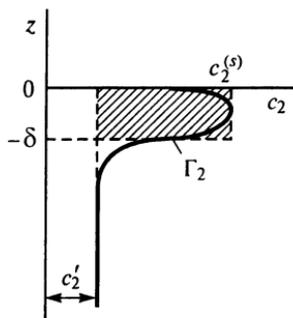


Рис. II-2. К определению адсорбции Γ_2 и поверхностной концентрации $c_2^{(s)}$

$c_1' \gg c_1''$ и $c_2' \gg c_2''$. В пределах поверхности разрыва концентрация воды изображена кривой, монотонно спадающей от значения c_1' для жидкой фазы до значения c_1'' , соответствующего плотности паров воды над раствором. Иначе ведет себя второй компонент — гексильный спирт: в пределах поверхности разрыва его концентрация резко возрастает по сравнению как с концентрацией в растворе c_2' , так и тем более с концентрацией в паре c_2'' .

Рассмотрим связь адсорбции второго компонента с характером его распределения в поверхности разрыва. Для этого выделим перпендикулярно этой поверхности призму с сечением S (рис. II-1) и сопоставим количество вещества в такой призме в реальной системе и идеализированной системе сравнения, где в плоскости $z = 0$ происходит скачкообразное изменение концентрации от значения c_2' до c_2'' .

Адсорбция второго компонента (спирта) Γ_2 определяется соотношением:

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^0 [c_2(z) - c_2'] dz + \int_0^{+\delta''} [c_2(z) - c_2''] dz, \quad (\text{II.1})$$

где $-\delta'$ и $+\delta''$ — координаты, ограничивающие поверхность разрыва толщиной $\delta = \delta' + \delta''$. На рис. II-1 величине Γ_2 соответствует площадь заштрихованного «языка», заключенного между прямыми $c_2 = c_2'$, $c_2 = c_2''$, $z = 0$ и кривой $c_2(z)$.

Аналогично может быть определена адсорбция первого компонента — воды. Концентрация воды $c_1'(z)$ в части поверхности разрыва, примыкающей к жидкой фазе (при $-\delta' < z < 0$), оказывается мень-

ше, чем концентрация в объеме c'_1 , и соответствующий интеграл имеет отрицательный знак, что отмечено на рис. II-1 знаком минус на заштрихованной площади. В этом случае адсорбция может быть наглядно представлена в виде разницы площадей, соответствующих положительному слагаемому в области поверхности разрыва, примыкающей к пару:

$$\int_0^{\delta^*} [c_2(z) - c_2''] dz > 0,$$

и отрицательному слагаемому в области, примыкающей к жидкости:

$$\int_{-\delta^*}^0 [c_2(z) - c_2'] dz < 0.$$

В зависимости от выбора положения разделяющей поверхности адсорбция первого компонента оказывается положительной, отрицательной (этому соответствует «недостаток» компонента в поверхности разрыва) или равной нулю. Величина адсорбции в отличие от поверхностной энергии σ (см. I.1) зависит, таким образом, от положения разделяющей поверхности. Разделяющая поверхность, отвечающая условию $\Gamma_1 = 0$, названа *эквимолекулярной поверхностью* по отношению к первому компоненту (растворителю).

Рассмотрим более подробно адсорбцию второго компонента при условии, что он дает значительное увеличение концентрации в поверхностном слое и, кроме того, практически нелетуч, т. е. $c_2'' \approx 0$. В этом случае можно для простоты так выбрать положение разделяющей поверхности, чтобы второй интеграл в выражении (II.1) был пренебрежимо мал (рис. II-2). Физическая поверхность разрыва при этом целиком лежит ниже геометрической разделяющей поверхности¹. Тогда

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta^*}^0 [c_2(z) - c_2'] dz.$$

¹ Такое положение разделяющей поверхности отличается от положения эквимолекулярной (по растворителю) поверхности; однако в данном случае это не вносит существенной неточности.

По теореме об интегральном среднем можно написать

$$\Gamma_2 = (c_2^{(s)} - c_2')\delta, \quad (\text{II.2})$$

где $c_2^{(s)}$ — средняя концентрация второго компонента в адсорбционном слое; δ — его эффективная толщина. Графически этому соответствует замена «языка», ограниченного кривой $c_2(z)$ и прямой c_2' , на равный по площади прямоугольник со сторонами $(c_2^{(s)} - c_2')$ и δ (см. рис. II-2). Эффективная толщина адсорбционного слоя отличается (как правило, в сторону меньших значений) от толщины поверхностного слоя (физической поверхности разрыва), определяемой по изменению других параметров, например плотности свободной энергии (см. I.1).

Таким образом, адсорбция Γ_2 может рассматриваться как избыток вещества в поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз, по сравнению с количеством этого вещества в таком же по толщине слое объемной фазы. При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объемной концентрации имеем $c_2^{(s)} \gg c_2'$ и, следовательно,

$$\Gamma_2 \approx c_2^{(s)}\delta, \quad (\text{II.3})$$

т. е. адсорбция приближенно равна количеству вещества в адсорбционном слое на единицу поверхности. Разумеется, это справедливо и тогда, когда второй компонент не только нелетуч, но и практически нерастворим в жидкой фазе, т. е. когда $c_2'' \approx 0$ и $c_2' \approx 0$. В этих условиях второй компонент целиком сосредоточен в поверхностном слое (см. гл. II.3).

Соотношение (II.3) позволяет оценить возможные значения адсорбции в рассматриваемом случае водного раствора гексилового спирта. Если предположить, что толщина плотно упакованного адсорбционного слоя близка к длине молекулы гексилового спирта ($\approx 0,7$ нм), а концентрация $c_2^{(s)}$ — к концентрации спирта в жидком состоянии (≈ 8 кмоль/м³), то Γ составляет $\sim 0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/м².

Переход от адсорбции (избытка) к концентрации вещества в поверхностном слое, отражаемый формулами (II.2) и (II.3), открывает определенную возможность более наглядно рассматривать свойства мономолекулярных слоев, сопоставляя их со свойствами обычных макроскопических фаз. Описание поверхностных слоев как особой фазы с приложением к ней методов обычной объемной термодинамики лежит в основе метода термодинамики слоев конечной толщины, развитого в работах Я.Д. Ван-дер-Ваальса, Е.А. Гугенгейма, А.И. Русанова (см. [15]).

Различие составов объема фаз и поверхностных слоев в многокомпонентных системах приводит к тому, что при деформации поверхности происходит перераспределение компонентов между объемами фаз и поверхностным слоем. Поэтому для многокомпонентных систем выражение (I.3) может быть представлено в виде:

$$\varepsilon = \sigma + \eta T + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i ,$$

где суммирование проводится по всем n компонентам. Для поверхности площадью S можно записать связь между избыточной полной энергией $\varepsilon_s = \varepsilon S$, избыточной энтропией $\delta_s = \eta S$ и избыточными количествами компонентов в поверхности $N_{is} = \Gamma_i S$ как:

$$\varepsilon_s = \varepsilon S = \sigma S + \eta TS + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i S ,$$

или

$$\varepsilon_s = \sigma S + T\delta_s + \sum_{i=1}^n \mu_i N_{is} . \quad (\text{II.4})$$

Аналогично для элемента поверхности dS можно записать:

$$d\varepsilon_s = \sigma dS + Td\delta_s + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{is} .$$

Дифференцирование (II.4) дает

$$d\varepsilon_s = \sigma dS + Td\delta_s + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{is} + Sd\sigma + \delta_s dT + \sum_{i=1}^n N_{is} d\mu_i .$$

При вычитании из этого выражения предыдущего получаем:

$$Sd\sigma + \delta_s dT + \sum_{i=1}^n N_{is} d\mu_i = 0$$

или

$$d\sigma = -\eta dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i .$$

Это выражение было получено Гиббсом в разделе «Теория капиллярности» его фундаментального труда «О равновесии гетерогенных веществ» и называется адсорбционным уравнением Гиббса. Оно является аналогом уравнения Гиббса — Дюгема для объемных фаз:

$$\delta dT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0.$$

В изотермических условиях ($dT = 0$) в уравнении Гиббса остается только второе слагаемое. Кроме того, уравнение Гиббса — Дюгема связывает между собой химические потенциалы компонентов; это позволяет исключить из уравнения Гиббса одну из величин, например $d\mu_1$. Наиболее просто это можно сделать, применив уравнение Гиббса для поверхности, эквимолекулярной по отношению к одному из компонентов, рассматриваемому как растворитель, $\Gamma_1 = 0^1$. Тогда уравнение Гиббса принимает вид:

$$d\sigma = -\sum_{i=2}^n \Gamma_i d\mu_i.$$

Далее мы преимущественно будем рассматривать двухкомпонентные системы, относя величины Γ и μ к растворенному веществу.

Рейндером был дан другой, более наглядный вывод уравнения Гиббса, исходя из введенной в гл. I величины $\psi = \sigma + \mu\Gamma$. Дифференцирование этого выражения по μ дает:

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma.$$

Левую часть этого выражения можно записать в виде

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\mu}.$$

В свою очередь, величина $d\psi/d\Gamma$ как производная свободной энергии по количеству вещества равна химическому потенциалу μ . Учитывая это, находим

$$\mu \frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma,$$

т. е. $\Gamma = -d\sigma/d\mu$.

Уравнение Гиббса отражает условия равновесия объемных фаз и поверхностного слоя при постоянной температуре, т. е. условия минимума свободной энергии системы при возможных изменениях состояния системы, связанных с отклонением от равновесия. Это особенно наглядно видно при записи уравнения Гиббса в форме вариаций

¹ Можно записать и общее уравнение, не зависящее от положения разделяющей поверхности, но входящие в него величины имеют тот же смысл — значения адсорбции для эквимолекулярной по растворителю поверхности; см. подробнее [13].

$$\delta\psi = \delta\sigma + \Gamma\delta\mu = 0.$$

Можно, несколько условно, сказать, что минимуму свободной энергии системы на единицу площади поверхности раздела (при заданной величине адсорбции Γ) соответствует равновесие между «механическими» силами $\delta\sigma$ и «химическими» силами $\Gamma\delta\mu$, т. е. между стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии за счет концентрирования в поверхностном слое некоторых веществ и невыгодностью такого концентрирования из-за возрастания их химического потенциала.

Из уравнения Гиббса следует, что избыток компонента в поверхностном слое определяет резкость уменьшения поверхностного натяжения с ростом химического потенциала адсорбирующегося вещества.

Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, химический потенциал любого компонента, в том числе адсорбированного вещества, одинаков во всех контактирующих фазах и в поверхностном слое. Рассматривая величину μ как химический потенциал растворенного вещества в объеме раствора, можно написать

$$d\mu = RTd \ln(\alpha c),$$

где α — коэффициент активности; c — концентрация раствора.

Если раствор близок к идеальному и коэффициент активности может быть принят равным единице, то уравнение Гиббса для двухкомпонентных систем записывается в виде

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (\text{II.5})$$

А. И. Русановым было показано (см. [13]), что для ионизирующихся веществ в отсутствие электролита, когда в адсорбционный слой переходят два иона, в правую часть уравнения Гиббса входит коэффициент $1/2$.

Для молекулярных растворов, не склонных к ассоциации растворенного вещества, коэффициент активности близок к единице вплоть до концентраций около 0,1 моль/л. Поэтому применение уравнения Гиббса в приближенном виде (II.5) возможно только при достаточно малых объемных концентрациях; напротив, величина концентрации в поверхностном слое $c_2^{(s)} = c^{(s)}$ никаких ограничений на применимость уравнения (II.5) не накладывает.

Если выразить с помощью соотношения (II.2) адсорбцию Γ через поверхностную концентрацию $c^{(s)}$ и толщину адсорбционного слоя δ , то уравнение Гиббса можно также записать в виде

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c} \quad (\text{II.6})$$

Экспериментальные исследования влияния различных веществ на поверхностное натяжение растворов показали, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя возможно как падение, так и повышение поверхностного натяжения с ростом концентрации растворов. Однако это влияние растворенного вещества на поверхностное натяжение растворителя σ_0 существенно различно. Одни вещества уже в очень малых концентрациях вызывают резкое понижение поверхностного натяжения, тогда как другие его повышают, и притом очень незначительно (рис. II-30).

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ($d\sigma/dc < 0$), называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция для таких веществ положительна, т. е. их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. Так, для границы вода — воздух и вода — углеводород поверхностно-активными являются органические соединения, в молекулах которых имеются углеводородная (неполярная) часть и полярная группа (—ОН, —СООН, —NH₂ и др.). Такое асимметричное (дифильное) строение молекул ПАВ приводит к тому, что они оказываются родственными обоим контактирующим фазам: хорошо гидратирующаяся полярная группа обуславливает родственность молекул ПАВ по отношению к воде, а углеводородная цепь — к неполярной фазе. На границе с воздухом поверхностно-активные вещества имеют поверхностное натяжение (≈ 25 мДж/м²) значительно меньшее, чем вода (72,75 мДж/м²).

В качестве меры поверхностной активности Ребиндер [10] предложил использовать величину G , равную

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

и измеряемую в мДж · м⁻² / (кмоль · м⁻³). Для ПАВ отношение $c^{(s)}/c$ практически не ограничено и может быть сколь угодно велико. Соответственно и поверхностная активность, определяемая в этом случае выражением

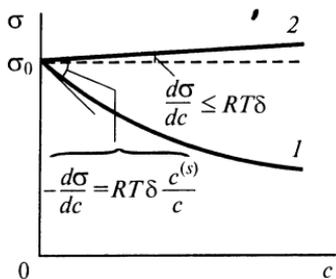


Рис. II-3. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и инактивных (2) веществ

$$G = RT\delta \frac{c^{(s)}}{c},$$

может быть сколь угодно велика, т. е. поверхностное натяжение σ может очень круто падать с ростом концентрации c в растворе, что особенно характерно для малорастворимых ПАВ.

Наоборот, неорганические электролиты при растворении в воде лишь очень слабо повышают ее поверхностное натяжение (рис. II-3, прямая 2). В соответствии с уравнением Гиббса это означает, что адсорбция электролитов отрицательна — поверхностный слой раствора обеднен растворенным веществом по сравнению с объемом ($c^{(s)} < c$). Такое обеднение поверхностного слоя при растворении электролита в воде вполне понятно: ионы гидратируются, и им невыгодно подходить к поверхности ближе, чем на толщину гидратной оболочки (выход иона непосредственно в поверхностный слой термодинамически невыгоден вследствие затраты энергии на дегидратацию иона).

В предельном случае поверхностный слой раствора может вообще не содержать ионов, тогда отношение $(c^{(s)} - c)/c$, входящее в выражение (II.6), окажется равным -1 . В этом предельном случае рост поверхностного натяжения с концентрацией раствора определяется условием $d\sigma/dc = \delta RT$, где δ — толщина гидратных слоев вокруг ионов. Поскольку толщина гидратной «шубы» вокруг ионов близка к размеру молекул воды и не превышает долей нанометра, максимальное значение тангенса угла наклона зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора электролита в воде при комнатной температуре составляет $8,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К} \cdot 4 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}$ или $1 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}/(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})$; этому соответствует повышение поверхностного натяжения всего на 1 мДж/м^2 для одномолярного раствора. Такое повышение очень мало по сравнению с собственным поверхностным натяжением воды ($72,75 \text{ мДж/м}^2$ при комнатной температуре). Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, получили название *поверхностно-инактивных веществ*. Возможны также случаи, когда растворенное вещество не приводит к измеримому изменению поверхностного натяжения растворителя; примером может служить водный раствор сахара.

Как подчеркивал Ребиндер в своей работе «Вода как поверхностно-активное вещество», обеднение поверхностного слоя раствора молекулами растворенного вещества сопровождается обогащением его молекулами растворителя, т. е. отрицательная адсорбция растворенного вещества эквивалентна положительной адсорбции растворителя. При этом растворитель может рассматриваться как поверхно-

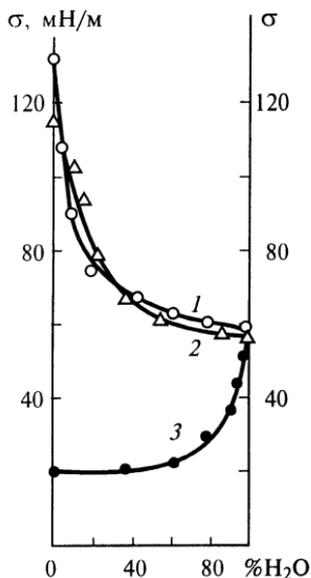


Рис. II-4. Изотермы поверхностного натяжения на границе с воздухом для систем при изменении содержания воды от 0 до 100 %:

- 1 — $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$;
 2 — $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$;
 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

стно-активное вещество. Ребиндеру удалось измерить поверхностное натяжение во всем интервале концентраций от чистой воды до чистой расплавленной соли. На рис. II-4 приведены результаты экспериментов, проведенных на системах $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 90°C (кривая 1) и $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C (кривая 2); для сравнения приведена также изотерма поверхностного натяжения водного раствора масляной кислоты при 90°C (кривая 3). Линейный рост поверхностного натяжения происходит в области концентраций лишь примерно до 30 % соли, которая действует как поверхностно-инактивное вещество. В левой части изотерм, при малых концентрациях воды в жидкой соли, зависимость поверхностного натяжения от концентрации оказывается иной. Вода подобно «обычному» поверхностно-активному веществу резко снижает поверхностное натяжение соли уже при введении в малых количествах.

Этот пример ярко демонстрирует относительность понятия поверхностной активности веществ: активность или

инактивность вещества не есть его абсолютное свойство, а зависит от природы поверхности раздела фаз. Так, вода, поверхностно-активная относительно солей, имеющихся более высокое собственное поверхностное натяжение, поверхностно-инактивна на границе раздела спирт — воздух. Спирты и другие вещества с дифильными молекулами, сильно поверхностно-активные по отношению к воде, оказываются инактивными на границе неполярного углеводорода с воздухом. Соли могут проявлять высокую поверхностную активность по отношению к более тугоплавким солям, оксидам и жидким металлам; некоторые оксиды и легкоплавкие металлы способны снижать поверхностное натяжение тугоплавких металлов и веществ с ковалентными связями между атомами.

Обычно поверхностно-активным является вещество, которое имеет более низкое собственное поверхностное натяжение. Если компонент А поверхностно-активен по отношению к В, то В инакти-

вен по отношению к A , т. е. изотермы $\sigma(c)$, как правило, монотонные. Изотермы с минимумом поверхностного натяжения редки и наблюдаются для веществ с близкими значениями поверхностного натяжения, например в системе сероуглерод — дихлорэтан. При ограниченной взаимной растворимости изотерма поверхностного натяжения состоит из двух частей и имеет разрыв, ограниченный концентрациями насыщенных растворов. Существенно, что при ограниченной взаимной растворимости появляется граница раздела фаз между двумя насыщенными растворами, которая может иметь очень низкое поверхностное натяжение (см. I.3).

Органические ПАВ, вследствие их уникальной дифильности, оказываются поверхностно-активными на большинстве межфазных границ, разумеется, в области термической устойчивости молекул ПАВ. Вызываемое ими понижение поверхностного натяжения по абсолютному значению, как правило, не превышает 30—50 мН/м. Очень большие эффекты снижения поверхностного натяжения высокоэнергетических поверхностей тугоплавких соединений, оксидов и металлов дают вещества близкой им молекулярной природы. Это относится не только к поверхности раздела жидкость — пар, но и к поверхностям твердое тело — пар и твердое тело — жидкость (см. IX.4).

Ранее был рассмотрен случай адсорбции из раствора нелетучих веществ; ему полностью термодинамически эквивалентна адсорбция нерастворимого в конденсированной фазе вещества из пара. При малых парциальных давлениях пара p уравнение Гиббса можно приближенно записать в виде

$$\Gamma = - \frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp}. \quad (\text{II.7})$$

Особенно важное значение этот случай имеет при анализе адсорбции паров и газов на твердых адсорбентах.

Уравнение Гиббса, содержащее три переменные Γ , σ и μ (или c , или p), как типичное термодинамическое уравнение не позволяет без привлечения дополнительных сведений получить конкретные (количественные) данные об интересующих нас системах. Для установления непосредственной количественной связи между двумя величинами из трех, входящих в уравнение Гиббса, необходимо иметь еще одно независимое соотношение, связывающее эти величины.

В качестве такого дополнительного соотношения может быть использовано какое-либо эмпирическое уравнение, основанное на результатах экспериментального изучения поверхностных явлений (или сами результаты таких измерений). Уравнение Гиббса позволяет

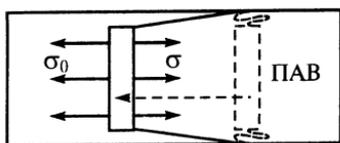


Рис. II-5. Схема перемещения барьера под действием двухмерного давления адсорбционных слоев нерастворимых в жидкой фазе ПАВ

в этом случае перейти от зависимостей, полученных непосредственно на опыте, к другим зависимостям, которые получить экспериментально трудно. Так, для легкоподвижных поверхностей жидкость — газ и жидкость — жидкость (см. гл. I) может быть достаточно просто и точно измерено поверхностное натяжение.

Для растворимых ПАВ такие измерения дают зависимость поверхностного натяжения от концентрации (*изотерму поверхностного натяжения*). Уравнение Гиббса позволяет при этом перейти к *изотерме адсорбции* $\Gamma(c)$, которую в данном случае непосредственно получить можно лишь с большим трудом.

Для ПАВ, практически нерастворимых в жидкой фазе (и нелетучих), которые целиком локализируются в поверхностном слое, можно непосредственно задать адсорбцию, помещая известное (очень малое!) количество вещества на известную площадь. Если поверхность, на которую нанесено поверхностно-активное вещество, ограничить подвижным барьером (рис. II-5), то ее площадь, а следовательно, и адсорбцию можно непрерывно изменять. Такая методика, предложенная А. Покельсом и детально разработанная И. Ленгмюром (см. II.3), позволяет изучать зависимость поверхностного натяжения от величины адсорбции молекул нерастворимого ПАВ.

Если с одной стороны барьера находится чистый растворитель, с другой — растворитель, покрытый адсорбционным слоем, то силы, действующие на барьер со стороны этих двух поверхностей, оказываются разными. Рассмотрение, аналогичное проведенному при описании опыта Дюпре (см. I.1), показывает, что в сторону чистой поверхности на единицу длины барьера действует сила σ_0 , а в обратном направлении вдоль поверхности, покрытой адсорбционным слоем, — меньшая по значению сила σ (Γ). В итоге (рис. II-5) на единицу длины барьера действует сила, направленная в сторону чистой поверхности и равная разности поверхностных натяжений поверхности чистой и покрытой адсорбционным слоем. Эту силу $\sigma_0 - \sigma(\Gamma)$ можно рассматривать как «двухмерное давление» адсорбционного слоя π :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = -\Delta\sigma(\Gamma). \quad (\text{II.8})$$

Этот принцип был положен Ленгмюром в основу прибора, позволяющего измерять двухмерное давление, т. е. получать зависимости $\pi(\Gamma)$.

Равенство (II.8) справедливо и для растворимых веществ. В таком случае величина π не может быть измерена непосредственно по методу Ленгмюра, но находится из измерений поверхностного натяжения как его падение: $\pi = -\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma(c)$ (справедливость отождествления величин π и $-\Delta\sigma$ см. гл. II.3).

При изучении адсорбции на твердых высокопористых адсорбентах наиболее доступно непосредственное измерение адсорбции (по привесу массы адсорбента при адсорбции из паров или по убыли концентрации при адсорбции из растворов). Исследуя зависимость адсорбции от давления пара или концентрации раствора, получают изотерму адсорбции $\Gamma(p)$ или $\Gamma(c)$. Уравнение Гиббса позволяет в этом случае по изотерме адсорбции рассчитать изотерму двухмерного давления.

Таким образом, как правило, может быть получена та или иная зависимость между двумя из трех входящих в уравнение Гиббса величин: изотерма поверхностного натяжения $\sigma(c)$ — для легкоподвижных поверхностей и растворимых ПАВ, изотерма двухмерного давления $\pi(\Gamma)$ — для нерастворимых веществ, изотерма адсорбции $\Gamma(c)$ или $\Gamma(p)$ — при адсорбции на твердых пористых адсорбентах или высокодисперсных порошках. Труднее измерить все три входящие в уравнение Гиббса величины: поверхностное натяжение, адсорбцию и химический потенциал адсорбированного компонента. В ряде работ такие измерения были проведены, что и позволило подтвердить справедливость уравнения Гиббса.

Так, Дж. Мак-Бен наряду с изучением зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации исследовал и изменение адсорбции поверхностно-активного компонента. Для этого с поверхности раствора ПАВ при помощи быстродвижущегося ножа снимался слой жидкости толщиной 0,05—0,1 мм, и в нем аналитическими методами определялось содержание ПАВ. При достаточно высокой поверхностной активности и малой объемной концентрации можно приближенно считать, что все ПАВ находилось в адсорбционном слое, поскольку количество ПАВ в объеме столь тонкого слоя жидкости пренебрежимо мало. Это позволяет определить адсорбцию Γ . Проведенные эксперименты показали хорошее соответствие полученных таким методом величин адсорбции с результатами расчета по уравнению Гиббса. Аналогичные исследования были проведены с использованием метода радиоактивных индикаторов.

Помимо экспериментальных данных, при интегрировании уравнения Гиббса в качестве дополнительных соотношений могут быть применены уравнения, основанные на молекулярно-статистическом

анализе адсорбционных явлений, в том числе использующие различные модельные представления о строении адсорбционных слоев. И наоборот, сопоставление уравнения Гиббса с экспериментально найденными зависимостями $\sigma(c)$, $\pi(\Gamma)$ и т. п. позволяет сделать ряд принципиальных выводов о строении адсорбционных слоев и поведении в них молекул ПАВ.

II.2. Адсорбция растворимых ПАВ

Как уже отмечалось выше, основным методом изучения способности водорастворимых ПАВ к адсорбции на поверхности раздела вода — воздух является измерение зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора с последующим расчетом изотермы адсорбции $\Gamma(c)$. Такие исследования, проведенные для самых разных ПАВ, в том числе принадлежащих к одному гомологическому ряду, позволили получить важные сведения о связи способности к адсорбции молекул ПАВ с их строением.

Б. Шишковским (1908—1909) были проведены измерения поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот — от масляной до капроновой, а также их изомеров. Результаты этих исследований и данные других исследователей были описаны им с помощью эмпирического уравнения, которое теперь записывается в виде¹:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac + 1). \quad (\text{II.9})$$

При этом параметр b является константой для всего гомологического ряда и сохраняет свое значение и для многих других ПАВ, тогда как величина A увеличивается в 3—3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Из уравнения Шишковского (II.9) видно, что одинаковое понижение поверхностного натяжения может быть достигнуто при в 3—3,5 раза меньшей концентрации каждого последующего гомолога (рис. II-6); эта закономерность была получена ранее в работах Д. Дюкло (1878) и И. Траубе (1884—1886) и получила название правило Дюкло — Траубе.

¹ Сам Шишковский, в духе того времени, записывал свое уравнение в виде:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln(Ac + 1),$$

что неточно, так как предполагает, что крутизна зависимости $\sigma(c)$ пропорциональна поверхностному натяжению растворителя; как будет ясно из последующего изложения, это не соответствует действительности.

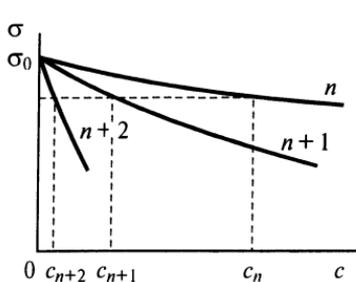


Рис. II-6. Выполнение правила Дюкло — Траубе на примере изотерм $\sigma(c)$ для трех ПАВ — соседних членов гомологического ряда

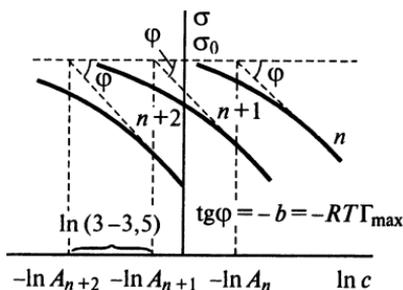


Рис. II-7. Изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \ln(c)$ для трех ПАВ — соседних членов гомологического ряда

При малых концентрациях разложение логарифма в уравнении Шишковского в ряд дает линейную зависимость поверхностного натяжения от концентрации:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac + 1) \approx Abc.$$

Тангенс угла наклона начальной касательной кривой $\sigma(c)$, т. е. по определению Ребиндера, поверхностная активность ПАВ, равна Ab и так же, как и величина A , возрастает в 3—3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу:

$$G_{n+1}/G_n = A_{n+1}/A_n \approx 3-3,5.$$

При $Ac \gg 1$ имеем $\ln(Ac + 1) \approx \ln(Ac)$ и σ уменьшается (двухмерное давление π растет) пропорционально $\ln c$:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = b \ln Ac = b \ln c + b \ln A.$$

Сходное выражение за год до работ Шишковского было предложено Милнером. Соответственно, в координатах $\sigma(\ln c)$ участки кривых для серии гомологов при высоких концентрациях превращаются в параллельные прямые линии, отстоящие друг от друга на постоянную величину $\ln(3-3,5)$ (рис. II-7).

Чтобы перейти от зависимости $\sigma(c)$ к изотерме адсорбции $\Gamma(c)$, продифференцируем уравнение Шишковского по концентрации и подставим в уравнение Гиббса:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = b \frac{A}{Ac+1} = \frac{RT\Gamma}{c}.$$

После преобразований получаем уравнение, впервые выведенное на основе кинетического подхода И. Ленгмюром:

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \frac{Ac}{Ac+1} = \Gamma_{\max} \frac{c}{\alpha + c}, \quad (\text{II.10})$$

где $\alpha = 1/A$, $\Gamma_{\max} = b/RT$, причем величина α падает в 3—3,5 раза при увеличении длины цепи в гомологическом ряду на одну CH_2 -группу, а Γ_{\max} , как и параметр b в уравнении Шишковского, не зависит от длины цепи молекулы ПАВ.

При малых значениях концентраций $c \ll \alpha$ уравнение Ленгмюра дает асимптоту — линейную зависимость адсорбции от концентрации:

$$\Gamma = Ac\Gamma_{\max} = c\Gamma_{\max}/\alpha. \quad (\text{II.11})$$

Величина A , таким образом, характеризует крутизну возрастания относительной адсорбции Γ/Γ_{\max} при малых концентрациях раствора ПАВ; ее называют поэтому относительной адсорбционной активностью. В соответствии с уравнением Гиббса, области концентрации, которым отвечают линейные зависимости $\sigma(c)$ и $\Gamma(c)$, совпадают.

При $c \gg \alpha$ величина адсорбции асимптотически стремится к предельному значению Γ_{\max} ; этой области отвечает линейная зависимость $\sigma(\ln c)$, причем тангенс угла наклона этих прямолинейных участков кривых зависимости $\sigma(\ln c)$ равен $RT\Gamma_{\max}$. В точке пересечения асимптот, при $c = \alpha$, адсорбция равна половине своего предельного значения: $\Gamma = \Gamma_{\max}/2$. Общий вид изотерм адсорбции для серии гомологов представлен на рис. II-8; необходимо обратить внимание, во-первых, что область линейного роста адсорбции отвечает лишь небольшому участку кривых, и во-вторых, что для гомолога с наимень-

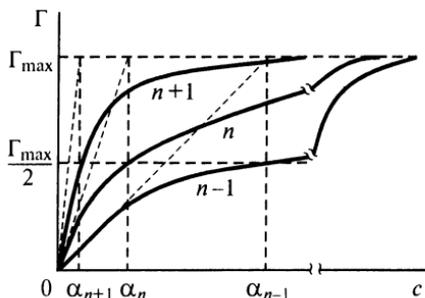


Рис. II-8. Изотермы адсорбции трех ПАВ — последовательных членов гомологического ряда

шей длиной цепи значения адсорбции и при высокой концентрации далеки от предельного.

Постоянство значения $b = RT\Gamma_{\max}$ в гомологическом ряду говорит о том, что в насыщенном адсорбционном слое, при значениях адсорбции, приближающихся к предельной, число молей (молекул) ПАВ, уместающееся на единице площади поверхности, не зависит от длины молекулы. Это означает, что молекулы ПАВ ориентируются перпендикулярно к поверхности и адсорбция определяется только поперечным сечением молекулы s_1 :

$$\Gamma_{\max} = 1/(N_A s_1).$$

Величина $S_1 = 1/\Gamma_{\max}$ представляет собой площадь, занимаемую молекулой ПАВ в плотном адсорбционном слое.

Это позволяет на основе изучения зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ получить сведения о размерах их молекул. Для этого от экспериментальной изотермы поверхностного натяжения переходят, как это было описано в предыдущем параграфе, к изотерме адсорбции и затем полученные результаты представляют в виде графика зависимости $c/\Gamma(c)$. В этих координатах изотерме Ленгмюра отвечает прямая линия:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_{\max}} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}.$$

Котангенс угла наклона дает значение Γ_{\max} , из которого может быть рассчитана площадь на молекулу в плотном адсорбционном слое $s_1 = 1/(N_A \Gamma_{\max})$ и его толщина $\delta = \Gamma_{\max} M/\rho$, где M — молекулярная масса и ρ — плотность молекул ПАВ. Так, несложные измерения зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора позволяют определить молекулярные параметры ПАВ.

Теоретический вывод уравнения Ленгмюра (II.9), подробно излагаемый в курсах физической химии, основан на том, что поверхность твердой фазы рассматривается как своеобразная шахматная доска (рис. II-9), на каждой клетке — ячейке которой с равной вероятностью могут находиться адсорбированные молекулы (не более одной на ячейку). При этом учитывается только обмен молекулами между объемом газовой фазы и ячейками на поверхности и не принимается во внимание переход молекул от ячейки к ячейке (рассматривается локализованная адсорбция). Скорости процессов адсорбции и десорбции молекул с поверхности зависят от доли заполненных молекулами ячеек $\theta_s = \Gamma/\Gamma_{\max}$. Если молекулы не взаимодействуют друг с другом в адсорбционном слое, то скорость адсорбции v_s пропорциональна доле свободных мест $(1 - \theta_s)$ и давлению пара p :

$$v_s = k_s(1 - \theta_s)p,$$

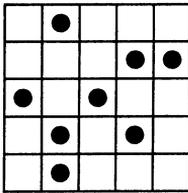


Рис. II-9. Схема локализованной адсорбции по Ленгмюру

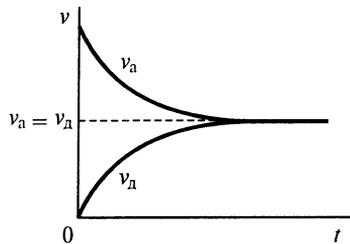


Рис. II-10. Изменение скоростей адсорбции v_a и десорбции v_d во времени в процессе установления динамического равновесия

а скорость десорбции v_d зависит только от доли заполненных ячеек:

$$v_d = k_d \theta_a;$$

здесь k_a и k_d — константы скоростей адсорбции и десорбции соответственно.

В начальный момент контакта свободной поверхности и адсорбирующегося газа скорость адсорбции максимальна, скорость же десорбции равна нулю (рис. II-10). По мере заполнения поверхности скорости процессов адсорбции и десорбции сравниваются вплоть до достижения динамического равновесия между этими процессами $v_a = v_d$, т. е.

$$k_a(1 - \theta_a)p = k_d \theta_a \quad (\text{II.12})$$

или

$$\theta_a = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{(k_a / k_d)p}{1 + (k_a / k_d)p} = \frac{Ap}{Ap + 1}. \quad (\text{II.13})$$

Адсорбционная активность A' приобретает, таким образом, смысл отношения констант скоростей адсорбции k_a и десорбции k_d .

Экспериментальные данные для адсорбции на твердых адсорбентах из газовой фазы в области средних значений давлений паров адсорбирующегося компонента часто хорошо передаются эмпирической изотермой Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta p^{1/n},$$

где β и n — константы, причем n составляет обычно несколько единиц. Необходимо отметить, однако, что изотерма Фрейндлиха, в отличие от изотермы Ленгмюра, не имеет простого теоретического обоснования и не дает ни начальной линейной зависимости адсорбции от давления пара, ни конечного значения постоянной предельной адсорбции.

Уравнение Ленгмюра составило эпоху как в теории адсорбции, так и в основанной на ней теории гетерогенного катализа. Оно применимо только к обратимым равновесным процессам и не может быть приложено к описанию процессов хемосорбции с образованием химических связей. Переход от рассмотрения газа с давлением p к рассмотрению раствора с концентрацией c , граничащему с твердой

поверхностью вещества (адсорбента), существенно не изменяет логических предпосылок изложенного вывода, так что уравнение Ленгмюра может быть применимо и к описанию локализованной адсорбции из раствора на твердой поверхности.

В то же время, как показывает сопоставление эмпирического уравнения Шишковского (II.9) с уравнением Гиббса (II.5), изотерма адсорбции Ленгмюра (II.10) хорошо применима и к границе раздела раствор ПАВ — воздух; более того, именно для границы твердое тело — газ, для которой уравнение (II.10) было выведено, чаще наблюдаются различного вида отклонения от ленгмюровской изотермы адсорбции.

Возможность описания адсорбции из раствора уравнением (II.10) была установлена самим Ленгмюром, который провел сопоставление изотермы адсорбции с уравнением Гиббса и получил уравнение Шишковского. Переход от локализованной адсорбции к нелокализованной, который может рассматриваться как переход от неподвижных к движущимся ячейкам, не меняет, таким образом, в рассматриваемых случаях закономерностей адсорбции. Следует также иметь в виду большую энергетическую однородность жидкой поверхности по сравнению с твердой, на которой существуют различные по энергии взаимодействия активные центры¹. По-видимому, именно поэтому уравнение Ленгмюра может хорошо выполняться для жидкой поверхности.

Рассмотрим теперь более подробно начальный участок изотерм поверхностного натяжения и адсорбции. Как отмечалось в предыдущем разделе (выражение II.3), при высокой поверхностной активности адсорбция равна количеству вещества в поверхностном слое, т. е. произведению поверхностной концентрации c_s и толщины поверхностного слоя δ : $\Gamma = c_s \delta$. Поскольку в соответствии с (II.10) на начальном линейном участке изотермы адсорбции $\Gamma = A c \Gamma_{\max}$, можно написать:

$$\frac{c_s}{c} = \frac{A \Gamma_{\max}}{\delta} = K_a, \quad (\text{II.14})$$

т. е. к равновесию адсорбционного слоя и объемного раствора (при малых объемной и поверхностной концентрациях) можно применить закон Генри, описывающий распределение вещества между двумя фазами с постоянным коэффициентом распределения K_a ; поэтому

¹ С энергетической неоднородностью поверхности твердого тела связана применимость уравнения Фрейндлиха при средних значениях давления пара.

область линейных зависимостей $\sigma(c)$ и $\Gamma(c)$ часто называют областью Генри.

Применимость закона Генри означает, что и объемный раствор, и поверхностный слой могут быть описаны в приближении идеальных растворов. Условие равновесия объемного и поверхностного растворов можно записать в виде:

$$\mu_{os} + RT \ln c_s = \mu_o + RT \ln c,$$

где μ_{os} и μ_o — не равные друг другу стандартные части химических потенциалов поверхностного и объемного растворов соответственно.

Следовательно,

$$RT \ln \frac{c_s}{c} = \mu_o - \mu_{os} = W_{\text{адс}},$$

где $W_{\text{адс}}$ — работа, совершенная системой при переносе молекулы ПАВ из объема на поверхность, — работа адсорбции.

Из соотношения (II.14) видно, что

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \frac{c_s}{c} = RT \ln \left(\frac{A \Gamma_{\text{max}}}{\delta} \right) = RT \left(\ln A + \ln \frac{\Gamma_{\text{max}}}{\delta} \right).$$

Поскольку при увеличении длины цепи молекул ПАВ на одну CH_2 -группу адсорбционная активность A возрастает в 3—3,5 раза, а величины Γ_{max} и δ постоянны, работа адсорбции возрастает на постоянную величину $RT \ln(3—3,5)$. Таким образом, правилу Дюкло — Траубе отвечает линейная зависимость работы адсорбции, от числа n углеводородных групп в цепи молекул ПАВ:

$$W_{\text{адс}} = \varphi_0 + n\varphi_1,$$

где величина φ_0 характеризует изменение энергии взаимодействия полярной группы молекул ПАВ с молекулами воды при выходе ПАВ на поверхность, а величина φ_1 является инкрементом работы адсорбции, приходящимся на одну CH_2 -группу. Правилу Дюкло — Траубе отвечает инкремент работы адсорбции, равный примерно 3 кДж/моль.

Связь адсорбционной активности A с работой адсорбции может быть представлена в виде:

$$A = \frac{\delta}{\Gamma_{\text{max}}} e^{\frac{W_{\text{адс}}}{RT}}$$

и, соответственно, уравнение Ленгмюра можно записать как:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \left(1 + \frac{1}{Ac} \right)^{-1} = \Gamma_{\max} \left(1 + \frac{\Gamma_{\max}}{\delta c} e^{-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}} \right)^{-1}. \quad (\text{II.15})$$

Это выражение будет использовано далее при рассмотрении адсорбции электролитов (см. III.3).

Важно отметить, что подобно тому, как поверхностная и адсорбционная активности возрастают в 3—3,5 раза в гомологическом ряду, примерно в те же 3—3,5 раза уменьшается растворимость ПАВ в воде по мере увеличения длины цепи: низшие спирты и кислоты неограниченно смешиваются с водой, начиная с бутилового спирта и масляной кислоты их растворимость при комнатной температуре ограничена, а высшие спирты и кислоты практически полностью нерастворимы в воде. Это означает, что величина инкремента адсорбции отражает термодинамическую невыгодность нахождения СН_2 -группы в объеме воды — стремление к выталкиванию из воды углеводородного радикала. Именно этот последний и оказывается в рассмотренном случае адсорбции дифильных молекул ПАВ на границе раствор — воздух «носителем» поверхностной активности. Исследования последнего времени показали, что энергетика адсорбции органических ПАВ из водного раствора, так же как и близких по природе процессов растворения ПАВ и углеводов в воде, имеет сложную природу, связанную с особенностями структуры воды как растворителя. В соответствии с современными представлениями о структуре воды, развитыми в работах Д. Бернала, Р. Фаулера, Л. Полинга, Х. Шераги, Я.В. Самойлова и др., при комнатных и близких к ним температурах направленные водородные связи между молекулами воды приводят к высокой упорядоченности в расположении ее молекул, в той или иной степени напоминающей упорядоченность в кристаллах льда (хотя и без установления дальнего порядка, характерного для кристаллов). Принято говорить о наличии в воде участков льдообразных, или «айсберговых», структур. Степень этой структурной упорядоченности зависит от температуры; с этим связаны многие аномалии свойств воды, такие, как максимальная плотность при 4°С, понижение плотности при затвердевании и др. Введение в воду молекул углеводорода или углеводородных цепей органических молекул, в частности молекул ПАВ, приводит к увеличению средней степени упорядоченности молекул воды. Повышение степени упорядоченности молекул воды в присутствии углеводов означает падение энтропии системы. Соответственно частичное разупорядочение молекул воды после выхода неполярных цепей из объема на поверхность (или в объем другой неполярной фазы, см. гл. III) приводит к росту энтропии

системы, что рассматривается как проявление специфических «гидрофобных» взаимодействий.

Таким образом, увеличение длины углеводородной цепи молекул ПАВ ведет к росту в геометрической прогрессии поверхностной и адсорбционной активности и к уменьшению их растворимости в воде. Вместе с тем оказывается, что свойства самих адсорбционных слоев в условиях применимости уравнений Шишковского и Ленгмюра не зависят от длины цепи молекул ПАВ. В этом легко убедиться, если, используя эти уравнения, выразить зависимость поверхностного натяжения или, что более наглядно, двухмерного давления $\pi = \sigma_0 - \sigma$ от адсорбции:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln \frac{\Gamma_{\max}}{\Gamma_{\max} - \Gamma}. \quad (\text{II.16})$$

Это уравнение известно как уравнение Ван-Лаара. Из него видно, что величина двухмерного давления определяется только значением адсорбции и никак непосредственно не зависит от состояния ПАВ в объеме раствора: вода в той или иной степени «выталкивает» ПАВ на поверхность, после чего адсорбционный слой «живет собственной жизнью». Разложение логарифма в ряд при низких концентрациях дает:

$$\pi = \Gamma RT. \quad (\text{II.17})$$

Таким образом, независимо от природы молекул ПАВ, при малых значениях адсорбции Γ двухмерное давление π пропорционально адсорбции, причем коэффициентом пропорциональности служит произведение универсальной газовой постоянной R на абсолютную температуру T . При сильной адсорбционной активности и малой объемной концентрации ПАВ адсорбция Γ как избыточная величина, определяемая соотношением (II.2), совпадает с количеством вещества на единице поверхности; величина $S_m = 1/\Gamma$ при этом представляет собой площадь, приходящуюся на моль вещества в адсорбционном слое. Это позволяет записать выражение (II.17) в форме, аналогичной уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$\pi S_m = RT \quad (\text{II.18})$$

или

$$\pi s_m = kT,$$

где s_m — площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое.

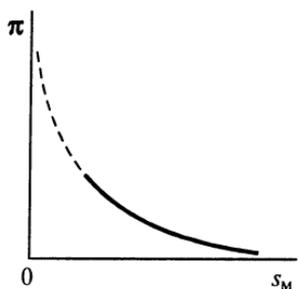


Рис. II-11. Изотерма идеального двухмерного газа в координатах $\pi - s_M$

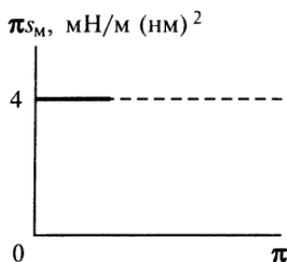


Рис. II-12. Изотерма идеального двухмерного газа в координатах $\pi s_M - \pi$

Понижение поверхностного натяжения при малых поверхностных концентрациях адсорбирующегося вещества имеет, следовательно, простую молекулярно-кинетическую природу и может, до некоторой степени условно, рассматриваться как проявление давления адсорбированных молекул на барьер, отделяющий их от чистой поверхности.

Более правильно говорить о двухмерном давлении как аналоге осмотического давления. В случае ПАВ, когда $\Gamma > 0$ и $c^{(s)} > c$, осмотическое давление в поверхностном слое выше, чем в объеме. В результате оно как бы способствует «всасыванию» воды в поверхностный слой и тем самым облегчает образование новой поверхности, что эквивалентно снижению поверхностного натяжения. Обратная ситуация характерна для поверхностно-инактивных веществ, когда $\Gamma < 0$ и $c^{(s)} < c$. В этом случае можно сказать, что затрата энергии на образование новой поверхности (т. е. σ) увеличивается из-за необходимости совершать дополнительную работу для оттеснения электролита из поверхностного слоя в объем раствора против сил осмотического давления.

Выражение (II.18) представляет собой уравнение состояния идеального двухмерного газа; ему соответствует изотерма двухмерного давления $\pi(s_M)$, изображенная на рис. II-11. Для анализа поведения реальной системы часто используют координаты $\pi s_M - \pi$ (рис. II-12), в которых идеальному двухмерному газу отвечает прямая линия, параллельная оси абсцисс. Если измерять двухмерное давление в мН/м, а площадь, приходящуюся на одну молекулу, в нм², то соответственно значение kT составляет $\sim 4 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{нм}^2$.

Рассмотренные выше закономерности, отражающие связь между величинами c , Γ (или S_M), π и $d\sigma/dc$, относились к растворимым в воде

ПАВ. Однако растворимость сама по себе не входила в приведенные соотношения, поэтому естественно полагать, что эти выводы могут быть распространены и на нерастворимые ПАВ. Действительно, непосредственное изучение зависимости двухмерного давления от адсорбции, проведенное Ленгмюром и его последователями, подтвердило это предположение.

II.3. Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ

Для исследования строения адсорбционных слоев, образованных нерастворимыми ПАВ, Ленгмюром был сконструирован прибор, позволяющий с необходимой точностью измерить двухмерное давление адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ (рис. II-13). На поверхности плоской кюветы с парафинированными стенками находится легкий плавающий барьер, соединенный с динамометром (весами). В современных вариантах прибора преимущественно используют кюветы из фторопласта и чувствительные автоматические силоизмерительные системы.

Чтобы предотвратить миграцию молекул ПАВ из рабочей области, зазор между измерительным прибором и стенками прибора перегородивают тонкими золотыми листочками или парафинированными нитками. Второй барьер, который можно передвигать, служит для изменения площади рабочей поверхности прибора. Малое количество очень разбавленного раствора ПАВ в легколетучем растворителе наносят на поверхность воды между измерительным и вспомогательным барьерами. Например, растворением 1 мл сантимолярного бензольного раствора цетилового спирта в 1000 мл высокоочищенного бензола готовят 10^{-5} М раствор цетилового спирта. При этом 0,1 мл такого раствора (10^{-9} моль ПАВ) на площади 100 см^2 отвечает адсорбции 10^{-7} моль/ м^2 , что составляет $\sim 1\%$ от предельной адсорбции Γ_{max} .

Адсорбцию можно изменять, передвигая вспомогательный барьер и тем самым меняя площадь, на которую нанесено заданное коли-

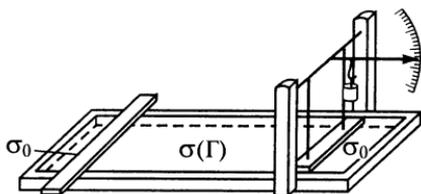


Рис. II-13. Схема прибора Ленгмюра для измерения двухмерного давления адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ

чество ПАВ. После испарения летучего растворителя уравнивают силу F , действующую на измерительный барьер. Полученное значение F делят на ширину барьера и находят двухмерное давление π . Повторяя измерения при разных значениях адсорбции (разных количествах нанесенного раствора и разных положениях вспомогательного барьера), получают зависимость двухмерного давления π от адсорбции Γ (или от площади на молекулу в адсорбционном слое s_m).

Объектами исследований, проведенных Ленгмюром и его последователями (Н. Адам, Е. Райдил и др.), служили многочисленные вещества как низкомолекулярные — высшие гомологи кислот, спиртов, аминов, так и высокомолекулярные, в том числе белки и нуклеиновые кислоты. Результаты этих исследований подробно изложены в [4]. Показано, что для широкого круга веществ при $\Gamma \rightarrow 0$ произведение πs_m площади, приходящейся на молекулу в адсорбционном слое, на двухмерное давление действительно стремится к kT , независимо от строения молекул ПАВ.

При более высоких значениях адсорбции (меньших величинах площади, приходящейся на молекулу ПАВ) начинают проявляться эффекты, связанные с взаимодействием молекул ПАВ в адсорбционном слое — их взаимным притяжением и отталкиванием (собственным размером молекул ПАВ). Если притяжение молекул выражено слабо, то зависимость двухмерного давления от площади на молекулу может быть описана предложенным Фольмером выражением

$$\pi(s_m - s_1) = kT, \quad (\text{II.19})$$

аналогичным уравнению идеального газа с введенной поправкой на собственный объем молекул¹. При этом, однако, рост двухмерного давления при сжатии адсорбционного слоя ограничен некоторой величиной π_{\max} , которая называется давлением коллапса (рис. II-14). При π_{\max} адсорбционный слой теряет устойчивость, на его поверхности образуются складки, подобные торосам на ледяных полях (рис. II-15), и возникают полимолекулярные слои.

Предельное значение площади на молекулу s_1 может рассматриваться как собственное сечение молекулы ПАВ; для некоторых классов ПАВ эта величина приблизительно одинакова и не зависит от длины цепи (это подтверждает высказанное выше соображение о вертикальной ориентировке молекул в таком плотном адсорбционном

¹ Сходное по форме выражение может быть получено, если логарифмический множитель уравнения (II.18) преобразовать к виду $-\ln(1 - \Gamma/\Gamma_{\max})$ и разложить в ряд с использованием приближения $\ln x \approx 2 \frac{x-1}{x+1}$.

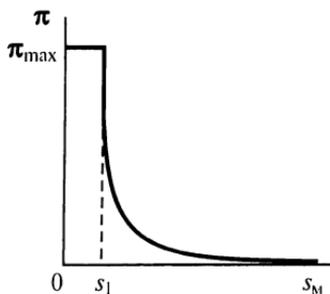


Рис. П-14. Изотерма двухмерного давления $\pi(s_M)$ в области сильного сжатия адсорбционного слоя

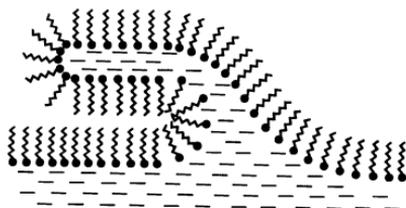


Рис. П-15. Схема потери устойчивости адсорбционным слоем при $\pi = \pi_{\max}$

слое). Независимость же этой величины и от природы полярной группы свидетельствует о том, что она определяется сечением углеводородной цепи.

Для определения s_1 из экспериментально полученной зависимости двухмерного давления от площади на молекулу в поверхностном слое экспериментальные данные удобно представить в координатах $\pi s_M - \pi$. В отсутствие заметных сил притяжения между молекулами экспериментальные данные в этих координатах ложатся на прямую линию (рис. П-16), угол наклона которой дает значение площади на молекулу в плотном адсорбционном слое, а точка пересечения с осью ординат отвечает $kT = 4 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{нм}^2$.

Если молекулярная масса M исследуемого вещества неизвестна, то, используя навеску m , нельзя рассчитать значения адсорбции Γ в единицах моль/м², а следовательно, и площадь на молекулу s_M . Тогда по оси абсцисс вместо произведения πs_M откладывается произведение

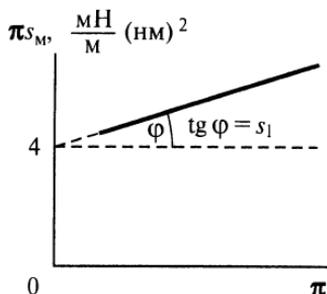


Рис. П-16. Изотерма $\pi s_M(\pi)$ с учетом сил отталкивания

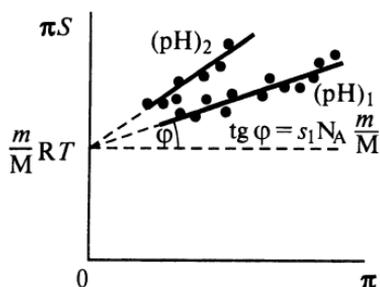


Рис. П-17. К определению молекулярной массы M_i и площади s_1 , занимаемой молекулой, по изотерме $\pi S(\pi)$

двухмерного давления на макроскопическую площадь между барьерами S .

Уравнение (II.19) в этом случае можно записать в виде

$$\pi S = \pi s_1 \frac{m}{M} N_A + \frac{m}{M} RT,$$

т. е. результаты измерений должны ложиться на прямую в координатах $\pi S - \pi$ (рис. II-17). Экстраполяцией этой прямой до оси ординат получают молекулярную массу M исследуемого вещества, а из тангенса угла наклона прямой находят затем площадь s_1 , приходящуюся на молекулу в плотном адсорбционном слое.

Такая методика исследования применялась для определения молекулярной массы белков и нуклеиновых кислот и для изучения их строения в адсорбционном слое. Этот метод позволяет получить ценные сведения о конформации молекул в поверхностном слое, поскольку эта последняя определяет величину площади, занимаемую ими в двухмерной пленке. Чтобы не вводить поправку на взаимное притяжение молекул в адсорбционном слое, эти измерения проводят в той области значений рН, в которой молекулы заряжены вследствие ионизации. Конформация белка зависит от рН среды, которое определяет диссоциацию ионогенных групп и их гидратацию¹. При изменении рН изменяется и наклон прямых $\pi s_m(\pi)$, т. е. величина s_1 (рис. II-17).

При сжатии пленок, образованных глобулярными белками (например, альбумином, глобулином, гемоглобином, трипсином и др.), вплоть до давления ~ 20 мН/м изотермы двухмерного давления вполне обратимы. При несколько большем сжатии пленок, когда площадь на одну аминокислотную группу составляет $\sim 0,17$ нм², двухмерное давление резко возрастает и в пленках происходят необратимые изменения. Они могут приобретать специфическую нерастворимость и своеобразные структурно-механические (реологические) свойства [8]. Более сильное сжатие пленок (до $0,05-0,1$ нм² на группу) приводит к их коллапсу — образованию складок (а возможно, и полимолекулярных слоев) и отрыву их от поверхности.

Следует отметить, что многие белки сохраняют в монослоях свои ферментативные свойства и могут вступать в специфические реакции. Поэтому описываемые коллоидно-химические методы исследования пленок белков в совокупности с другими ценны для изучения различных свойств белков и открывают путь к раскрытию механизма

¹ Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987.

процессов обмена на границах раздела клеток и внутриклеточных структур в биологических объектах. Именно на таких границах происходит (в силу поверхностной активности) концентрирование биологически и физиологически активных веществ, проявляющих здесь свои важные специфические свойства (например, ферментативную активность).

В самом общем случае в адсорбционном слое действуют как силы отталкивания, так и силы межмолекулярного притяжения. Поскольку энергия межмолекулярного притяжения углеводородных цепей растет с увеличением их длины, очевидно, что наиболее сильные эффекты межмолекулярного взаимодействия должны проявляться для длинноцепочечных, практически нерастворимых ПАВ. Действительно, основные представления о строении и свойствах адсорбционных слоев, в которых существенно молекулярное притяжение углеводородных цепей молекул ПАВ, были развиты на основе изучения адсорбционных слоев с помощью весов Ленгмюра. Оказалось, что адсорбционные слои не только могут давать состояния, аналогичные известным для объемных фаз, но и обнаруживают и некоторые иные, не имеющие аналогов в объемных фазах. В настоящее время не существует общепринятой классификации, которая охватывала бы все возникающие в плотных адсорбционных слоях состояния, а также достаточно полно обоснованные представления об их природе.

А. Адамсон [4] различает следующие типы поверхностных пленок.

1. Газообразные G -пленки, которые приближенно подчиняются уравнению состояния идеального двухмерного газа (II.18) или газа с молекулами конечного размера (рис. II-18). Такие пленки образуют, например, жирные кислоты при низких значениях двухмерного давления или достаточно высоких температурах. Иногда выделяют еще парообразные пленки при температурах ниже температуры конденсации адсорбционных слоев (см. далее).

2. Жидкорастянутые L_2 -пленки, для которых площадь на молекулу обычно изменяется в интервале от 0,4—0,5 до 0,22 нм² при повышении двухмерного давления от очень малых величин (десятые, сотые доли мН/м) до нескольких мН/м. На рис. II-19 приведены изотермы двухмерного давления пентадециловой кислоты, снятые при различных температурах (указаны на кривых, °С). Жидкорастянутые пленки образуют многие вещества, в частности кислоты, с не очень большой длиной цепи при повышенных двухмерных давлениях. Особенно характерно образование жидко-растянутых пленок для веществ с разветвленной цепью. В таких пленках площадь на молекулу значительно выше площади сечения углеводородной

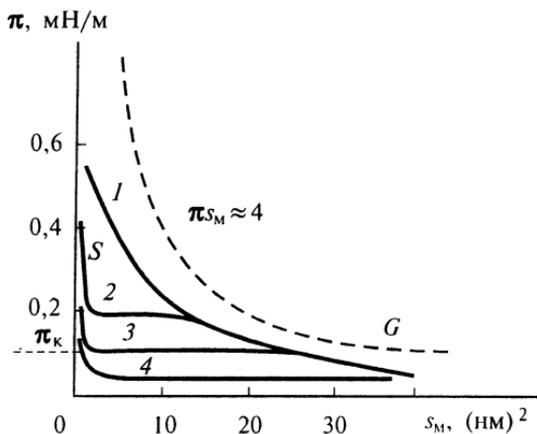


Рис. II-18. Изотермы двухмерного давления для ряда жирных кислот:

1— лауриновой (C_{12}); 2— миристиновой (C_{14}); 3— пентадециловой (C_{15}); 4— пальмитиновой (C_{16})

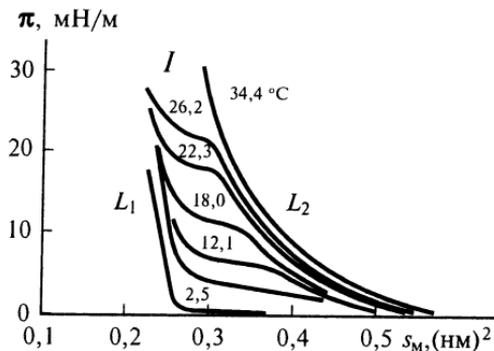


Рис. II-19. Изотермы двухмерного давления $\pi(s_M)$ адсорбционных слоев пентадециловой кислоты при разных температурах

цепи. Вместе с тем в них углеводородные цепи, несомненно, находятся в конденсированном состоянии, образуя пленку, толщина которой меньше длины цепи молекул ПАВ и увеличивается с ростом двухмерного давления. Образование такого состояния, не имеющего объемного аналога, может быть связано с взаимным притяжением углеводородных цепей при одновременном умеренном отталкивании полярных групп.

3. Ж и д к и е L_1 -пленки, для которых характерны малые сжимаемости (резкий подъем кривых $\pi - s_M$); экстраполяция кривой $\pi(s_M)$ на нулевое двухмерное давление дает для них значение $s_1 \sim 0,22 \text{ нм}^2$, что лишь незначительно выше сечения углеводородной

цепи молекулы ПАВ. Эти пленки образуются из жидкорастянутых при высоких значениях двухмерного давления. Такие вещества, как высшие жирные кислоты (начиная с тридециловой), дают при повышенных температурах жидкие пленки без образования жидкорастянутых. ПАВ с большой по размеру полярной группой (например, фенолы) дают жидкие пленки, в которых площадь на молекулу превосходит $0,22 \text{ нм}^2$.

Между жидкими и жидкорастянутыми состояниями может существовать переходная область сравнительно высокой сжимаемости, которая отвечает так называемым промежуточным пленкам (см. рис. II-19 участок I кривых); природа этого состояния не вполне ясна.

4. Т в е р д ы е , и л и S - п л е н к и , сжимаемость которых еще ниже, чем у жидких; предельное значение площади на молекулу при экстраполяции на нулевое двухмерное давление составляет для них $0,206 \text{ нм}^2$. Наиболее важные отличия твердых поверхностных пленок обнаруживаются при сопоставлении их реологических свойств. В жидких пленках течение происходит уже при малых напряжениях сдвига (см. гл. IX) и скорость сдвига линейно связана с напряжением, тогда как твердые пленки способны выдержать значительные напряжения сдвига без остаточной деформации и затем разрушаются. Качественным тестом, позволяющим различать жидкие и твердые адсорбционные пленки, может служить метод сдувания: поверхность жидкости, несущая адсорбционный слой, посыпается тонким порошком (обычно тальком), и на нее под углом направляется струя воздуха. При этом в случае жидких поверхностных слоев заметно движение частиц, тогда как на твердых этого не происходит, но иногда наблюдается откалывание отдельных больших «льдин», которые движутся как единое целое.

Рассмотрим более подробно переходы между пленками различных типов и влияние на них температуры, строения молекул ПАВ, состава среды. Непосредственный переход от газообразных (парообразных) пленок к жидким и твердым конденсированным пленкам представляет собой двухмерный фазовый переход первого рода, вполне аналогичный трехмерной конденсации паров. Уменьшение площади на молекулу в адсорбционном слое в области парообразных пленок ведет к постепенному повышению давления, вплоть до давления конденсации насыщенного двухмерного пара π_k (см. рис. II-18). После этого сжатие пленки не сопровождается увеличением двухмерного давления — происходит конденсация двухмерного пара в двухмерное конденсированное состояние: жидкорастянутое, жидкое или твердое в зависимости от природы ПАВ, температуры, а в ряде случаев и от состава подстилающего раствора (в частности, от значения pH).

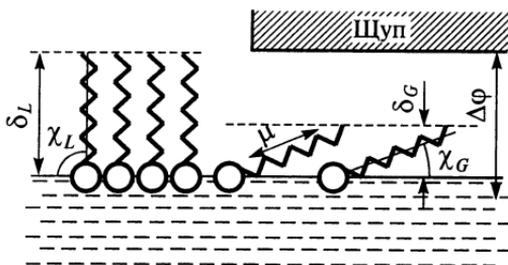


Рис. П-20. Схема строения адсорбционного слоя ПАВ в области двумерной конденсации (схема опытов А.Н. Фрумкина)

Правильность такой интерпретации изотерм двумерного давления в области постоянных значений двумерного давления была подтверждена А.Н. Фрумкиным при изучении особенностей поверхностного электрического потенциала в области конденсации.

Следующие упрощенные рассуждения показывают связь между скачком потенциала у поверхности и строением адсорбционного слоя. Будем рассматривать молекулы ПАВ как диполи с дипольным моментом μ , расположенные под углом χ к поверхности раздела фаз, а пленку в целом — как электрический конденсатор с эквивалентной диэлектрической проницаемостью ϵ (рис. П-20). Общий удельный (на единицу поверхности) дипольный момент пленки равен

$$\frac{\mu \sin \chi}{s_m} = \rho_s \delta,$$

где ρ_s — плотность поверхностного заряда; δ — толщина пленки как плоского конденсатора с удельной емкостью, равной $\epsilon \epsilon_0 / \delta$; $1/s_m = \Gamma N_A$ — число молекул на единице поверхности. Разность потенциалов $\Delta\phi$ на обкладках такого конденсатора равна

$$\Delta\phi = \frac{\rho_s \delta}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{\mu \sin \chi}{s_m \epsilon \epsilon_0} = k_s \Gamma \sin \chi,$$

где $k_s = \mu N_A / \epsilon \epsilon_0$. Таким образом, потенциал адсорбционного слоя, рассматриваемого как конденсатор, зависит от ориентации молекул ПАВ. Изучая зависимость потенциала поверхности от адсорбции, можно получить сведения об изменении ориентации молекул ПАВ при конденсации адсорбционных слоев.

Для измерения потенциала поверхности может использоваться специальный зонд — электрод с нанесенным на его поверхность небольшим количеством радиоактивного изотопа, ионизирующего воздух у электрода. Такой электрод позволяет измерять потенциал поверхности $\Delta\phi$ с точностью до некоторой постоянной величины. Исследования, проведенные Фрумкиным, показали, что для жирных кислот (рис. П-21)

$$\frac{(d\Delta\phi / d\Gamma)_L}{(d\Delta\phi / d\Gamma)_G} = \frac{\sin \chi_L}{\sin \chi_G} \approx 6.$$

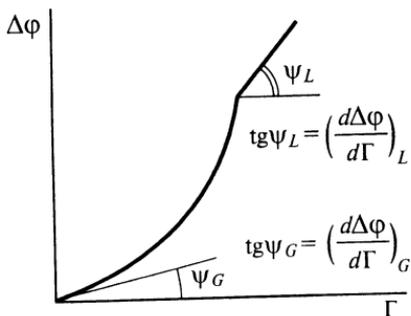


Рис. II-21. Зависимость разности потенциала $\Delta\phi$ от адсорбции Γ при переходе от газообразной к конденсированной пленке

адсорбционных слоев как при значениях двухмерного давления π ниже давления конденсации π_c , так и при $\pi > \pi_c$ таких колебаний значения потенциала при передвижении электрода вдоль поверхности не наблюдается.

Изотерма двухмерного давления при конденсации молекул ПАВ в адсорбционном слое, т. е. при переходе от парообразных к конденсированным пленкам (см. рис. II-18), вполне аналогична по форме изотерме давления реального трехмерного конденсирующегося газа, описываемой уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a_v}{V_m^2} \right) (V_m - b_v) = RT.$$

Следуя Фрумкину, можно и для выражения свойств двухмерных адсорбционных слоев применить уравнение вида

$$\left(\pi + \frac{a_s}{s_m^2} \right) (s_m - s_1) = kT, \quad (\text{II.20})$$

где величина a_s , как и a_v , характеризует притяжение молекул. Повышение температуры приводит к увеличению давления конденсации насыщенного двухмерного пара и к сужению области конденсации.

Входящая в уравнение (II.20) величина s_1 имеет различные значения в зависимости от природы конденсированного состояния. Для жидкорастянутых пленок, образуемых производными алифатических углеводородов, эта величина составляет обычно $\sim 0,5 \text{ нм}^2$. Если при конденсации образуются жидкие пленки, s_1 близка к $0,22 \text{ нм}^2$, а

Полагая, что для конденсированного адсорбционного слоя жирной кислоты ориентация молекул ПАВ близка к вертикальной ($\sin\chi_c \approx 1$), получаем для среднего угла наклона молекулы ПАВ в парообразном адсорбционном слое значение $\sim 10^\circ$, что вполне соответствует утверждению о практически горизонтальном расположении молекул ПАВ в разреженных адсорбционных слоях. При этом в области конденсации передвижение малого по площади электрода — «щупа» вдоль поверхности приводит к резким скачкам измеряемого значения потенциала; это означает, что на поверхности существуют отдельные «островки» конденсированной двухмерной фазы, между которыми находятся участки поверхности, покрытые парообразным адсорбционным слоем. В обеих областях гомогенных ад-

для твердых она составляет $0,206 \text{ нм}^2$ (для молекул с линейной цепью).

Увеличение длины цепи молекул ПАВ (т. е. усиление притяжения между ними) действует аналогично уменьшению температуры: наблюдается снижение давления конденсации π_k парообразных пленок при расширении области существования двухфазных и промежуточных состояний (см. рис. II-18). Ионизация полярных групп адсорбированных молекул, например кислот при щелочной реакции воды, на которой образована пленка, напротив, усиливает отталкивание полярных групп и вызывает расширение области газообразного состояния. Растянутыми часто являются пленки, образованные непердельными соединениями (олеиновая кислота) и соединениями с несколькими различными полярными группами в цепи. Наоборот, молекулы триглицеридов образуют конденсированные нерастянутые пленки, площадь на молекулу в которых ($0,66 \text{ нм}^2$) равна утроенной площади на молекулу ПАВ с одной алифатической цепью.

Чтобы проследить влияние притяжения углеводородных цепей на ход кривых зависимости $\pi_{s_m}(\pi)$, представим изотерму двумерного давления (II.20) в виде

$$\pi_{s_m} = kT - \frac{a_s}{s_m} + \left(\pi + \frac{a_s}{s_m^2} \right) s_1.$$

При не очень высоких двумерных давлениях и соответственно не очень малых площадях на молекулу в адсорбционном слое отклонение произведения π_{s_m} от значения kT обусловлено в основном описываемым притяжением отрицательным слагаемым $-a_s/s_m$: кривая $\pi_{s_m}(\pi)$ отклоняется вниз от $kT = 4$ (рис. II-22). Для более сильно сжатых (большие значения π) пленок, когда значение s_m приближается к s_1 , последнее положительное слагаемое, отвечающее «отталкиванию», может стать достаточно большим по значению, тогда произведение π_{s_m} превышает kT .

Все сказанное в этом параграфе относится к нерастворимым ПАВ. Как было уже отмечено, растворимые ПАВ, полярная группа которых слабо взаимодействует с водой, содержат углеводородную цепь с малой длиной. Поэтому межмолекулярные взаимодействия цепей имеют для них, как правило, меньшее значение. Только при достаточно большой длине цепи, например для изученной Фрумкинским лауриновой кислоты, наблюдаются ощутимые отклонения от изотермы Шишковского.

Лауриновая кислота имеет растворимость достаточно высокую, чтобы можно было производить измерения зависимости поверхност-

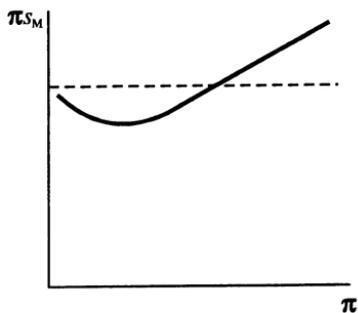


Рис. П-22. Изогермы $\pi_{s_M}(\pi)$ при наличии притяжения и отталкивания молекул в адсорбционном слое

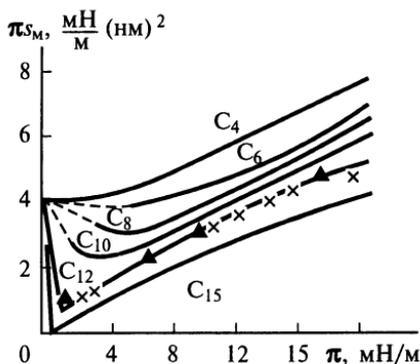


Рис. П-23. Изогермы $\pi_{s_M}(\pi)$ для адсорбционных слоев ряда жирных кислот, полученные по измерениям двумерного давления методом Ленгмюра (для C_{12} , C_{15}) и по измерениям поверхностного натяжения (для $C_4 - C_{12}$)

ного натяжения от концентрации раствора; вместе с тем ее растворимость и, главное, скорость растворения достаточно низки, чтобы (при быстрой работе) можно было изучать свойства образуемых ею адсорбционных слоев с помощью весов Ленгмюра. Это позволило Фрумкину провести полное сопоставление хода кривых $\pi_{s_M}(\pi)$ для одного и того же вещества по данным, полученным обоими методами, относящимися к растворимым и нерастворимым веществам. Как показывают приведенные на рис. П-23 экспериментальные кривые, оба метода дают хорошо совпадающие результаты, которые согласуются с результатами изучения этими двумя методами других кислот: содержащих более 12 атомов углерода по методу Ленгмюра и короткоцепочечных гомологов по зависимости $\sigma(c)$.

Хорошее соответствие этих двух серий кривых можно считать убедительным доказательством того, что свойства адсорбционных слоев растворимых и нерастворимых ПАВ близки и не связаны непосредственно с растворимостью молекул ПАВ в подстилающей жидкости.

Все рассмотренное выше касалось свойств адсорбционных слоев, образованных одним поверхностно-активным веществом; вместе с тем большое значение как в природных процессах, так и в технике, где, как правило, используются сложные композиции, имеет адсорбция смесей ПАВ, в том числе растворимых и нерастворимых. Сравнительно просто может быть рассмотрена адсорбция смесей ПАВ в отсутствие сил притяжения между их молекулами в адсорбционном слое для растворов, близких к идеальным. При этом проще всего исходить из аналога выражения (П.12) для условия динамического равновесия между процессами адсорбции и десорбции молекул ПАВ. Очевидно, что присутствие на поверхности посторонних молекул не может повлиять

на кинетику десорбции рассматриваемого i -го компонента, но будет влиять на скорость его адсорбции, поскольку она пропорциональна доле поверхности, свободной от ПАВ. Для каждого из компонентов доля занятой им поверхности θ_i равна произведению числа молекул на единицу площади $\Gamma_i N_A$ на сечение молекулы s_{li} : $\theta_i = \Gamma_i N_A s_{li} = \Gamma_i / \Gamma_{i(\max)}$, где $\Gamma_{i(\max)}$ — предельная адсорбция i -го компонента. Общая доля занятой всеми ПАВ поверхности равна сумме величин θ_i для всех компонентов. Поэтому для случая n поверхностно-активных компонентов условие равенства скоростей адсорбции и десорбции i -го компонента, аналогичное выражению (II.12), принимает вид:

$$k_{di} \theta_i = k_{di} \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j \right) c_i,$$

где k_{di} , k_{di} и c_i — константы адсорбции и десорбции и концентрация рассматриваемого компонента. Записывая подобные выражения для всех компонентов, после преобразования нетрудно получить обобщенное уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma_i = A_i c_i \Gamma_{i(\max)} \left(1 - \sum_{j=1}^n A_j c_j \right)^{-1},$$

где A_i и A_j — отношения констант адсорбции и десорбции, т. е. адсорбционные активности соответствующих компонентов.

Если для первых j компонентов известны значения равновесной объемной концентрации, а для остальных — только значения адсорбции (нерастворимые ПАВ), можно воспользоваться преобразованием, предложенным В.В. Кротовым¹; для рассматриваемого случая ПАВ с разными значениями предельной адсорбции такое преобразование дает, например, для первого компонента выражения вида:

$$\Gamma_1 = A_1 c_{1(\max)} \left(1 - \sum_{i=j+1}^n \theta_i \right) \left(1 - \sum_{i=1}^j A_i c_i \right)^{-1}.$$

Им же (для случая смеси ПАВ с одинаковой предельной адсорбцией Γ_{\max}) было получено выражение для двухмерного давления вида:

$$\pi = RT \Gamma_{\max} \ln \left[\left(1 - \sum_{i=1}^j A_i c_i \right) \left(1 - \sum_{i=j+1}^n \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\max}} \right)^{-1} \right],$$

причем, как и в предыдущем выражении, первые j компонентов рассматриваются как растворимые, а остальные как нерастворимые.

Вместе с тем, исследования смешанных адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ показывают, что в них могут проявляться сильные эффекты отклонения от идеальности — вплоть до полного разделения взаимно несмешивающихся адсорбционных слоев, что особенно характерно при адсорбции смесей некоторых высокомолекулярных ПАВ.

Подобно объемным конденсированным фазам, адсорбционные слои обладают определенными механическими свойствами, отвечающими их фазовому состоянию. Для изучения механических свойств адсорбционных слоев может использоваться мето-

¹ В.В. Кротов. Коллоидный журнал, 1985, т. 47, № 6. С. 1075—1083.

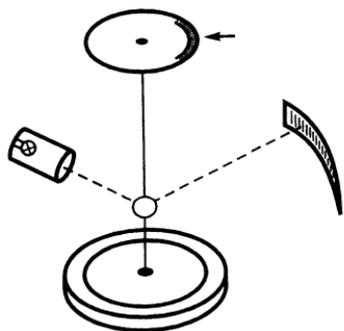


Рис. П-24. Схема прибора для изучения механических свойств адсорбционных слоев

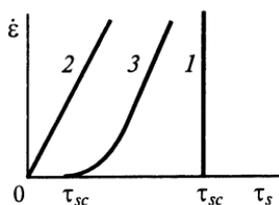


Рис. П-25. Зависимость $\dot{\epsilon}(\tau)$ при различном механическом поведении адсорбционных слоев

дика крутильного подвеса (рис. П-24). На поверхность воды, покрытую адсорбционным слоем, помещают диск, подвешенный на тонкой упругой нити. Диск располагается в центре цилиндрической кюветы либо окружен кольцом с постоянным зазором между диском и кольцом. Закрутив лимб, к которому прикреплен верхний конец нити (или повернув кювету), создают заданное усилие на краю диска. Ход деформации, обнаруживаемой при этом в адсорбционном слое в зазоре между кольцом и диском, измеряется, например, по шкале, на которую падает зайчик от зеркальца, закрепленного на диске. Можно использовать и другой режим: вращать с заданной постоянной скоростью кювету (внешнее кольцо) и по углу закручивания нити измерять усилие сдвига, возникающее на периферии диска (см. IX.1).

Исследования механических свойств адсорбционных слоев, образованных молекулами ПАВ различной природы, показали, что конденсированные адсорбционные слои действительно могут находиться как в твердом, так и в жидком состоянии. Твердые адсорбционные слои (рис. П-25, прямая 1) не обнаруживают необратимых деформаций вплоть до определенных предельных нагрузок τ_{sc} , после чего происходит их разрушение.

При жидкообразном состоянии адсорбционных слоев сдвиг происходит при любой малой нагрузке (прямая 2); скорость сдвига $\dot{\epsilon}$ пропорциональна действующему усилию τ , (углу закручивания нити). Это позволяет оценить поверхностную вязкость адсорбционного слоя, которая сильно зависит от природы ПАВ. Адсорбционные слои могут показывать и более сложное реологическое поведение (см. гл. IX), промежуточное по характеру между жидкостью и твердым телом (кривая 3).

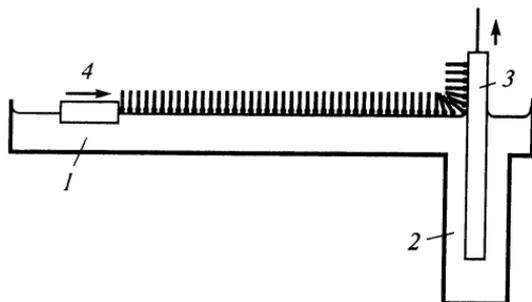


Рис. II-26. Схема перенесения пленок на твердую поверхность по методу Ленгмюра — Блоджетт

Как показали исследования В.Н. Измайловой с сотр., реологические свойства адсорбционных слоев высокомолекулярных ПАВ играют важную роль в обеспечении устойчивости дисперсных систем, стабилизированных такими слоями (см. гл. VII и VIII).

Большие возможности для исследования строения адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ, а в последнее время и перспективным направлением их практического использования, открывает разработанный Ленгмюром и Блоджетт способ перенесения адсорбционных слоев на твердую поверхность с образованием полимолекулярных слоев Ленгмюра — Блоджетт. В этом случае с одной стороны ванны Ленгмюра 1 делается углубление 2 (рис. II-26); в него опускается пластинка 3, которую можно опускать или поднимать с помощью электромотора. После нанесения на поверхность воды слоя ПАВ одновременно с равной скоростью подвижным барьером 4 поджимается адсорбционный слой и поднимается (или опускается) пластинка; при этом адсорбционный слой переходит на поверхность. Перенос адсорбционного слоя осуществляется при постоянном, достаточно высоком значении двумерного давления, которое обычно контролируется с помощью пластинки Вильгельми (на рисунке не изображена); можно сказать, что адсорбционный слой принудительно «выжимается» с поверхности раствора на поверхность пластинки. Подобную операцию можно повторять многократно, перенося на поверхность большое количество адсорбционных слоев (иногда несколько сотен).

Если пластинка поочередно движется вверх-вниз, то образуются полимолекулярные пленки, в которых соседние монослои поочередно контактируют углеводородными цепями и полярными группами — пленки типа Y (рис. II-27, б). Если нанесение слоев всегда проводится при движении пластинки в одну сторону, то могут образовыв-

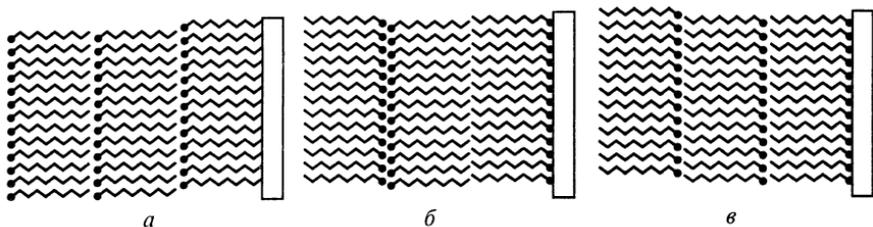


Рис. II-27. Схема строения пленок Ленгмюра — Блоджетт:

a — пленки типа X; *б* — пленки типа Y; *в* — пленки типа Z

ваться «полярные» (с нескомпенсированным в соседних слоях дипольным моментом молекул ПАВ) пленки, в которых полярные группы одного монослоя контактируют с углеводородными цепями другого. Если нанесение осуществляется на гидрофобную поверхность при движении ее вниз, возникают X-пленки (рис. II-27, *a*); иногда, впрочем, при попытках получения таких пленок возникают Y-пленки, т. е. в момент перенесения молекулы ПАВ переворачиваются. При нанесении полислоев на гидрофильную поверхность при ее движении вверх удается получать (также не всегда) пленки Z-типа (рис. II-27, *в*).

Методом Ленгмюра — Блоджетт удается формировать структуры с заданной молекулярной организацией, в которых последовательные слои имеют разный, наперед заданный состав. Так, при использовании практически нерастворимых в воде органических кислот с достаточной длиной цепи, например стеариновой, состав переносимых слоев можно изменять, меняя электролитный состав подстилающего раствора — вводя многозарядные ионы, образующие с кислотами нерастворимые в воде соли. Для организации такого запрограммированного перенесения адсорбционных слоев разного состава сконструированы ванны Ленгмюра — Блоджетт с несколькими отделениями, в которые поочередно опускается пластинка.

Среди различных перспективных направлений использования пленок Ленгмюра — Блоджетт можно выделить применение их в качестве монохроматоров и анализаторов мягкого (длинноволнового) рентгеновского, нейтронного и других излучений: это основано на организации на заданных больших расстояниях (несколько нм) слоев сильно рассеивающих излучение тяжелых ионов. Много внимания уделяется также получению светопроводящих, электропроводящих и сверхпроводящих тонких пленок на поверхности твердых тел как основы ряда новых электронных приборов.

II.4. Классификация поверхностно-активных веществ и современный ассортимент синтетических ПАВ

Способность поверхностно-активных веществ при адсорбции на поверхности раздела фаз радикально изменять ее свойства и тем самым влиять на многие важные свойства дисперсных систем широко используется в самых различных областях техники и многочисленных технологических процессах. При этом влияние ПАВ может быть существенно различным в зависимости от химической природы и строения граничащих фаз и молекул ПАВ, от условий их применения. Следуя Ребиндеру [10], можно выделить четыре группы ПАВ по физико-химическому механизму их воздействия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом. Дадим краткую предварительную характеристику этим основным группам.

I. Вещества, поверхностно-активные только (или преимущественно) на границе раздела вода — воздух. К ним относятся средние и высшие гомологи алифатических спиртов и кислот, а также более сложные природные вещества. Поверхностно-активные вещества, относящиеся к этой группе, представляют собой умеренно действующие с м а ч и в а т е л и — за счет снижения поверхностного натяжения воды на границе с воздухом (см. III.2); они могут использоваться и как пенообразователи, особенно для образования малоустойчивых пен (во флотации). Некоторые сильно поверхностно-активные вещества этой группы (октиловый, изоамиловый спирты и др.) используются и как пеногасители (см. гл. VIII.2).

II. Разнообразные по природе вещества, поверхностно-активные на различных границах раздела конденсированных фаз (твердое тело — жидкость, жидкость — жидкость). ПАВ этой группы в условиях сильного понижения σ на межфазной границе содействуют развитию новых поверхностей раздела фаз в процессах разрушения, диспергирования и обработки твердых тел (см. гл. VI, IX) и эмульгирования жидкостей. Такие ПАВ можно объединить по их действию общим названием д с п е р г а т о р ы. Вещества, относящиеся к этой группе ПАВ, позволяют также управлять и з б и р а т е л ь н ы м с м а ч и в а н и е м (см. гл. III.2).

Для обеих этих групп характерно отсутствие у молекул ПАВ способности образовывать пространственные гелеподобные структуры как в объеме фаз, так и на поверхности их раздела.

III. Поверхностно-активные вещества, обладающие способностью к образованию гелеподобных структур, т. е. в известной мере твердообразных (см. гл. VII.5) в адсорбционных слоях и в объемах

фаз. При этом в некоторых случаях относящиеся сюда ПАВ могут и не иметь высокой поверхностной активности. Большинство ПАВ, принадлежащих к этой группе, — высокомолекулярные, природные или синтетические вещества преимущественно сложного строения, с большим числом полярных групп (белки, глюкозиды, производные целлюлозы, поливиниловый спирт и т. п.). Такие вещества используются как высокоэффективные стабилизаторы умеренно концентрированных дисперсных систем различной природы: пен, эмульсий, суспензий. ПАВ этой группы могут выступать как пластыфики и катоды высококонцентрированных дисперсий (паст). Механизм действия этих веществ рассматривается в гл. VII—IX.

IV. Поверхностно-активные вещества, обладающие моющими свойствами. Они объединяют функции всех трех предыдущих групп ПАВ и, кроме того, способны к самопроизвольному образованию в объеме жидкой фазы термодинамически стабильных коллоидных частиц (мицеллообразование в растворах ПАВ, см. гл. VI) и к включению отмываемых загрязнений в ядро мицелл (сольюблиция, см. там же). Сюда входят различные анионные, катионные и неионогенные ПАВ из числа упоминаемых далее в этом параграфе.

По химическому строению ПАВ могут быть разделены на два больших класса. Это, с одной стороны, органические ПАВ с дифильными молекулами, универсально поверхностно-активные на большинстве межфазных границ (естественно, ниже температуры их разложения), но обеспечивающие обычно лишь относительно небольшое понижение σ (на 30—40 мДж/м²). С другой стороны, это самые разнообразные, прежде всего неорганические вещества, проявляющие избирательную, но часто очень высокую поверхностную активность по отношению к данной конкретной границе раздела, способные вызывать здесь весьма резкое понижение σ (легкоплавкие металлы по отношению к определенным более тугоплавким, вода по отношению к ряду солей и т. д.).

Особое место занимают кремнийорганические и другие элементарноорганические ПАВ, обладающие повышенной термостойкостью и иными свойствами, позволяющими использовать их в экстремальных условиях (высокие температуры и давления, агрессивные среды). Важное место в современном ассортименте ПАВ начинают занимать соединения с фторированными (в том числе с перфторированными) радикалами, способные к более сильному понижению σ , чем обычные ПАВ с углеводородными гидрофобными радикалами.

Разумеется, к классификации ПАВ можно подходить с разных точек зрения, и приведенное деление по их механизму действия на че-

тыре группы не является исчерпывающим (они могут смыкаться друг с другом и проявляться совместно). Отметим, что такое разделение сформулировано в принципе для обычных органических ПАВ; вместе с тем оно может быть распространено в определенной степени и на другие вещества, особенно это относится к представителям II группы — диспергаторам (см. гл. IX.4).

Описание свойств и применений ПАВ в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицины и т. д., данные о сырье, синтезе и производстве ПАВ можно найти в имеющейся справочной и монографической литературе [19]¹.

Главные классы синтетических органических ПАВ следующие: алкинбензолсульфонаты, алкилсульфаты, олефинсульфонаты, оксиэтилированные ПАВ, блоксополимеры, четвертичные аммониевые основания.

Основными характеристиками, определяющими масштабы производства тех или иных ПАВ помимо их физико-химических свойств, являются их стоимость, наличие источников сырья и экологическая безвредность, характеризующая прежде всего *биоразлагаемостью* — временем снижения концентрации ПАВ в определенное число раз. Проблема синтеза хорошо биоразлагаемых ПАВ приобрела в настоящее время особенную актуальность. Это, в частности, связано с тем, что, концентрируясь в адсорбционных слоях на поверхности водоемов, ПАВ изменяют условия обитания различных организмов, например, из-за изменения процессов кислородного обмена. Значительную экологическую опасность представляет образование устойчивой пены при адсорбции ПАВ на поверхности воды, в очистительных фильтрах и т. д.² Замечено, что наибольшей скоростью биоразложения обладают ПАВ с линейной углеводородной цепью, тогда как ПАВ с ароматическими и разветвленными алифатическими радикалами, особенно с четвертичными атомами углерода, плохо поддаются воздействию микроорганизмов. Использование парафинового сырья для синтеза ПАВ с линейной цепью является поэтому важным экологическим аспектом производства и применения ПАВ.

По химической природе органические ПАВ с дифильным строением делят на анионные, катионные, амфолитные и неионогенные. Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, зани-

¹ См. также: Поверхностно-активные вещества/Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.

² Весьма условное, но наглядное сопоставление позволяет ощутить ту роль, которую могут играть производимые сейчас во всем мире ПАВ при их распределении в адсорбционных слоях; равномерно распределенные по поверхности земного шара 6 млн. т ПАВ с $M_r \approx 200$ способны покрыть ее примерно десятью монослоями.

мают наиболее дешевые и достаточно универсальные анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60 % мирового производства; до 30 % составляют неионогенные ПАВ, ~ 10 % — катионные и лишь доли процента — синтетические амфолитные ПАВ.

Анионные ПАВ — это органические соединения, которые, диссоциируя в воде, образуют анион с длинным углеводородным радикалом — носителем поверхностной активности; при этом катион не является поверхностно-активным на границе вода — воздух. К числу анионных ПАВ относятся следующие соединения.

Соли карбоновых кислот (мыла)¹ с общей формулой $\text{RCOO}^- \text{Me}^+$, где R — органический радикал $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$; $\text{Me}^+ - \text{Na}^+$ (в твердых мылах), K^+ (в жидких) или NH_4^+ . Такие ПАВ отличает достаточная простота технологии их получения (следовательно, относительно низкая стоимость) и, что очень важно, полная биоразлагаемость. Мыла карбоновых кислот обладают хорошим моющим действием только в щелочной среде, в кислой же среде (из-за образования малорастворимых жирных кислот) и в жесткой воде (из-за образования нерастворимых кальциевых и магниевых солей) моющая способность этих ПАВ низка.

Основным сырьем для их получения долгое время служили природные жиры — сложные эфиры глицерина и различных жирных кислот, омылением которых обычно и получали мыла карбоновых кислот. Необходимость огромного расхода ценного пищевого сырья потребовала развития производства синтетических жирных кислот (СЖК). СЖК нормального строения, содержащие 10—20 атомов углерода в молекуле, получают несколькими методами (см. далее) и широко используют в производстве ПАВ.

Алкиларилсульфонаты (чаще всего алкилбензолсульфонаты) — соли ароматических сульфокислот с общей формулой $\text{RArSO}_3^- \text{Me}^+$ являются наиболее дешевыми и легкодоступными из синтетических ПАВ. Они составляют ~ 70 % всех производимых анионных ПАВ (более 100 наименований). Наличие в их молекуле аниона сильной кислоты обеспечивает диссоциацию и соответственно хорошее моющее действие таких ПАВ как в щелочной, так и в кислой среде, а также в жесткой воде.

¹ Кальциевые, магниевые, алюминиевые соли жирных кислот, не растворимые в воде, но растворимые в углеводородах, используют в качестве компонентов смазок, где дисперсионной средой является масло. Важную роль в природе играют различные производные более сложных органических кислот, например холевых кислот, входящих в состав желчи, гуминовых кислот в почвах и др.

Обычно алкилбензолсульфонаты получают путем алкилирования бензола хлоралканами или олефинами с последующим сульфированием и нейтрализацией. До 1964 г. основным алифатическим сырьем служил так называемый тетрамер пропилена — смесь изомерных олефинов $C_{10} - C_{15}$, среди которых много соединений с разветвленной цепью. Получаемый из этого сырья тетрапропиленбензолсульфонат натрия, производившийся в Германии еще в первую мировую войну, из-за крайне плохой биоразлагаемости (рис.

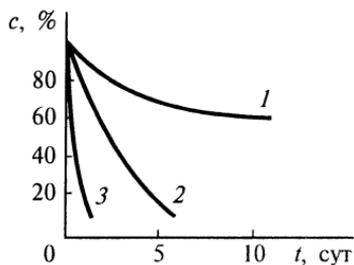


Рис. II-28. Кинетика биодegradации ПАВ:

1— тетрапропиленбензолсульфонат натрия; 2— линейные алкилбензолсульфонаты; 3— линейные алкилсульфаты

II-28, кривая 1) в настоящее время запрещен к применению в большинстве развитых стран мира, и его производство практически прекращено.

В связи с этим получило развитие производство алкилбензолсульфонатов с линейным строением алкильного радикала. Таким соединениям свойственна более быстрая разлагаемость в биосфере (рис. II-28, кривая 2). В этом случае сырьем для алкилирования бензола служат нормальные парафины, которые выделяют, в частности, из низкокипящих (керосиновых) фракций нефтей.

К данной группе ПАВ относятся также пропил- и бутилнафталинсульфонаты натрия (некали).

А л к и л с у л ь ф а т ы — соли эфиров серной кислоты; общая формула $ROSO_3Me^+$ (R обычно $C_{10} - C_{18}$). ПАВ этой группы весьма перспективны с экологической точки зрения (рис. II-28, кривая 3), но более дороги, чем алкиларилсульфонаты. Их можно получить как из высших жирных спиртов (ВЖС) сульфозэтерификацией с последующей нейтрализацией, так и из длинноцепочечных олефинов посредством прямого присоединения серной кислоты по двойной связи и последующей нейтрализации.

А л к и л с у л ь ф о н а т ы — $RO_3^-Me^+$ (R обычно $C_{10} - C_{20}$) — перспективная группа ПАВ, обладающих хорошим моющим действием в условиях различных pH и в жесткой воде, а также хорошей биоразлагаемостью. Их получают сульфохлорированием или сульфокислением высших парафинов с последующей нейтрализацией. Среди перспективных анионных ПАВ следует назвать и олефинсульфонаты.

К анионным ПАВ относятся также вещества, молекулы которых содержат другие типы анионных групп: фосфаты — соли неполных

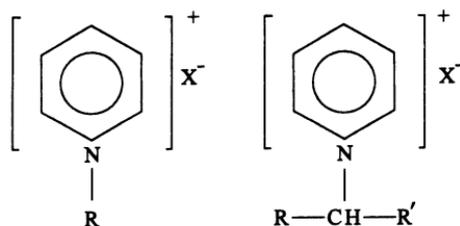
эфиров фосфорной кислоты, различные соли тиосульфокислот, ксантогенаты, тиофосфаты и др. Анионные ПАВ используют как смачиватели, основные компоненты моющих средств (детергенты), пенообразователи; они являются главными мицеллообразующими (см. гл. VI) поверхностно-активными веществами с наибольшим объемом производства и ассортиментом. Наиболее активно анионные ПАВ проявляют свои свойства в щелочных средах, хотя могут использоваться и в кислых, например при обработке металлов кислотами для снятия окисной пленки.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием развитого органического катиона — носителя поверхностной активности. К ним относятся алифатические и ароматические амины (первичные, вторичные и третичные) и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, производные пиридина и др.

Жи р н ы е а м и н ы могут быть получены из алкилгалогенидов в результате реакции с аммиаком (или низшими аминами), из жирных кислот или их производных (амидов и аммониевых солей), а также в результате аммонолиза жирных спиртов. Амины диссоциируют и проявляют поверхностную активность преимущественно в кислых средах. Высшие гомологи, например октадециламин, нерастворимы в воде, но являются маслорастворимыми ПАВ.

Соли **четвертичных аммониевых оснований** $[RN(R')_3]^+X^-$ (где $R - C_{12} \div C_{18}$; $R' - CH_3, C_2H_5$; $X^- - Cl^-, Br$) получают при взаимодействии высших аминов алифатического ряда с алкилгалогенидами, а также длинноцепочечных алкилгалогенидов с низшими третичными аминами.

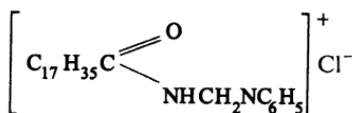
Соли пиридиновых оснований



получают при взаимодействии пиридина с алкилгалогенидами.

Соли четырехзамещенных аммониевых и пиридиновых оснований растворимы как в кислых, так и в щелочных средах. При длине углеводородного радикала $C_{12} \div C_{18}$ они могут обладать сильным бактерицидным действием.

Катионные ПАВ используют в качестве ингибиторов коррозии, флотореагентов, бактерицидных, дезинфицирующих и фунгицидных средств; их применение пока ограничено из-за относительно высокой стоимости. Соли пиридиновых оснований используют в текстильной промышленности как закрепители при окрашивании, а также для отделки готовых тканей. Так, например, при обработке тканей для придания им способности не смачиваться водой используется зелан



разлагающийся при термообработке с образованием гидрофобных нерастворимых в воде соединений.

Амфолитные (амфотерные) ПАВ — соединения, содержащие в составе молекул оба типа групп: кислотную (чаще всего карбоксильную) и основную (обычно аминогруппу разных степеней замещения). В зависимости от pH среды они проявляют свойства как катионных ПАВ (при pH < 4), так и анионных (при pH 9—12). При pH 4—9 они могут вести себя как неионогенные соединения. К этому типу ПАВ относятся многие природные вещества, включая все аминокислоты и белки. Примерами их синтетических аналогов могут служить алкиламиноуксусная кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ и др. Производство таких веществ достаточно сложно и дорого, и они не получили пока широкого распространения в качестве ПАВ.

К числу амфолитных относят и циттерионные ПАВ, например бетаины $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ с радикалом, содержащим 10—12 атомов углерода.

Неионогенные ПАВ — растворимые как в кислой, так и в щелочной среде соединения, не диссоциирующие в воде. Это, как правило, продукты присоединения окиси этилена к веществам с развитыми углеводородными радикалами, а именно, оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; полиэтилен-

гликолевые эфиры жирных кислот $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; оксиэтилированные алкилфенолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Здесь R — обычно $\text{C}_8 - \text{C}_9$; n — среднее число оксиэтильных групп. Оксиэтилированию

могут подвергаться также сульфамиды, эфиры фосфорной кислоты и другие соединения.

Оксиэтилированные жирные спирты легко разлагаются в биосфере. В отличие от них оксиэтилированные алкилфенолы обладают плохой биоразлагаемостью, даже в случае использования алкильных радикалов с неразветвленной цепью.

Неионогенные ПАВ применяют в текстильной и других областях промышленности. Широкое использование оксиэтилированных ПАВ связано с увеличением добычи нефти: их вводят в растворы, закачиваемые в скважины при так называемом законтурном заводнении, что способствует оттеснению нефти из пласта к промысловой скважине (см. III. 2).

Перспективными неионогенными ПАВ являются так называемые **п л ю р о н и к и** — блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с молекулярной массой 2000—20 000, растворимость и поверхностная активность которых определяются соотношением длины полиоксипропиленовой (носитель гидрофобности) и полиоксиэтиленовой (носитель гидрофильности) цепей.

В качестве компонентов моющих средств неионогенные ПАВ не уступают высококачественным мылам и с равным успехом применяются в мягких и жестких водах, как нейтральных, так и кислых и щелочных. Они обладают обычно низкой пенообразующей способностью и могут использоваться как пеногасители. Возможность регулирования их свойств путем варьирования количества оксиэтиленовых звеньев наряду с низкой себестоимостью предопределяет их широкое производство и применение.

К неионогенным ПАВ относятся также глицериды, глюкозиды, сахариды и т. п. Mono- и диэфиры длинноцепочечных жирных кислот и многоатомных спиртов являются маслорастворимыми ПАВ. Сульфозетерификация и последующая нейтрализация этих веществ позволяют получить водорастворимые ПАВ.

Многие из этой группы ПАВ, например эфиры сахарозы, совершенно нетоксичны, не имеют запаха и вкуса и с успехом используются в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности.

К природным ПАВ относятся разнообразные биологически активные вещества, среди которых особенно важное значение для жизнедеятельности организмов имеют липиды и белки, а также холевые кислоты, входящие в состав желчи.

Л и п и д ы — это сложные эфиры глицерина или сфингозина (длинноцепочечного аминспирта) и жирных кислот (предельных и непредельных), содержащих в основном углеводородные радикалы C_{12} — C_{18} . Большинство липидов имеют в молекуле две такие гидро-

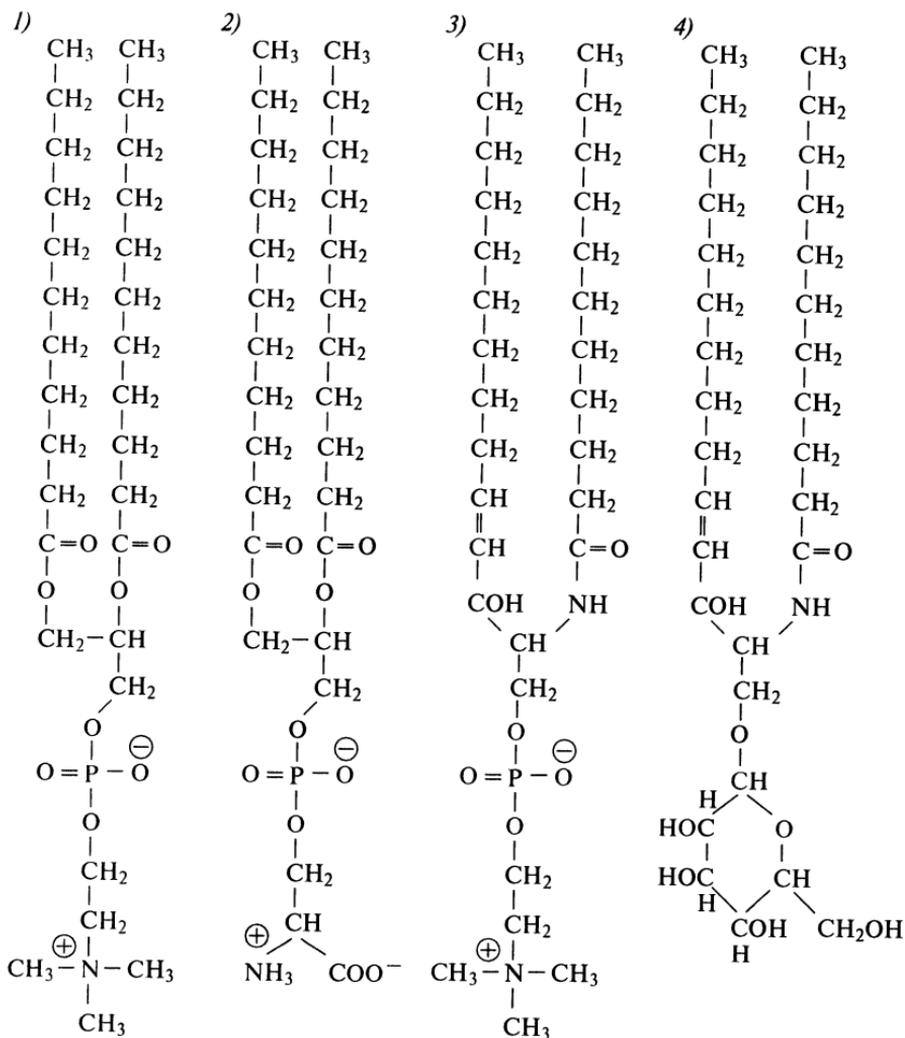


Рис. II-29. Некоторые липиды:

1— фосфатидилхолин (лецитин — глицерофосфолипид); 2— фосфатидилсерин (глицерофосфолипид); 3— сфингомиелин (сфингофосфолипид); 4— цереброзид (сфингогликолипид)

фобные цепи. Полярные части могут включать различные химические группы: эфирные (моно-, ди- и триглицериды), остатки фосфорной кислоты (фосфолипиды), а также углеводные остатки (в большой группе гликолипидов). На рис. II-29 приведены структурные формулы некоторых наиболее распространенных липидов различных классов. В организме липиды, как правило, вместе с белками являются основной составляющей таких биоструктур, как клеточные мембраны.

Поверхностная активность белков, как и многие их функции, зависит от так называемой третичной структуры белковых молекул, которая обуславливается пространственной укладкой их полипептидных цепей. Эта третичная структура молекулы, в свою очередь, зависит от первичной структуры — последовательности аминокислот в молекуле, которая определяется генетическим аппаратом клетки. Поверхность белковой глобулы имеет мозаичный характер — содержит полярные и неполярные участки; при этом доля тех и других примерно одинакова, что характерно для всех белков, в том числе и мембранных.

На границе раздела фаз белок обычно адсорбируется в глобулярной форме, причем в ряде случаев могут иметь место некоторые изменения конформации макромолекул в адсорбционном слое. Адсорбция белковых молекул в значительной степени необратима, что затрудняет ее описание с помощью уравнения Гиббса.

Производство ПАВ (среди которых ведущая роль принадлежит мицеллообразующим) является быстро развивающейся областью химической промышленности. Мировое производство ПАВ достигает ~ 10 млн. т в год. Весьма обширен ассортимент ПАВ, включающий до полутысячи товарных наименований. По имеющимся статистическим данным, они используются примерно в ста отраслях производства и имеют от 3,5 до 4 тыс. различных применений. Доля ПАВ, применяемых в промышленности, в высокоразвитых странах (США, Япония) составляет более 60 % и непрерывно возрастает.

Среди главных потребителей ПАВ важная роль принадлежит горнодобывающей, перерабатывающей промышленности (при добыче нефти, флотационном обогащении и др.), металлообрабатывающей промышленности и транспорту (смазки и смазочно-охлаждающие жидкости — СОЖ), текстильной промышленности (так называемые текстильные вспомогательные вещества), строительной индустрии (высокоэффективные добавки в цементных бетонах, асфальтобетоне и пр.), промышленности полимерных материалов и лакокрасочных покрытий (добавки-пластификаторы, активаторы наполнителей), а также пищевой, медицинской, парфюмерной промышленности, полиграфии, пожаротушении (получение устойчивых высокочастотных пен) и др. Одним из основных направлений остается использование ПАВ в синтетических моющих средствах, как бытовых, так и технических.

Поскольку в развитии производства ПАВ важное значение принадлежит ресурсам сырья и полусырья, остановимся кратко на этом вопросе. Как было видно из предыдущего изложения, ведущую роль в качестве полупродуктов играют нормальные парафины, окись этилена, синтетические жирные кислоты (СЖК) и высшие жирные спирты (ВЖС).

Среди главных способов получения СЖК наряду с окислением парафинов следует назвать весьма перспективный метод гидрокарбокислирования олефинов (α -олефинов, линейных олефинов). Получение ВЖС осуществляется алюмоорганическим синтезом и прямым гидрированием СЖК, а также оксосинтезом (на базе линейных олефинов).

В свою очередь, линейные олефины получают дегидрированием жидких парафинов и крекингом твердого парафина. Среди путей получения α -олефинов следует отметить низко- и высокотемпературную олигомеризацию этилена. Жидкие парафины можно получать выделением из соответствующих нефтяных фракций с помощью цеолитов, а также карбамидной депарафинизацией.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассмотренные в предыдущей главе закономерности адсорбции на поверхности раздела жидкости с собственным паром (или воздухом) во многом приложимы и к поверхностям раздела между двумя конденсированными фазами — двумя жидкостями, жидкостью и твердой фазой или двумя твердыми фазами. В то же время адсорбция на этих поверхностях имеет и некоторые особенности, зависящие от природы как контактирующих фаз, так и адсорбирующегося вещества. Адсорбция ПАВ на поверхностях раздела конденсированных фаз лежит в основе управления смачиванием в самых разнообразных технологических процессах, например при флотационном разделении руд.

Наиболее специфичны адсорбционные явления на границах раздела двух конденсированных фаз при адсорбции электролитов. Различие в адсорбционной способности различных ионов приводит к разделению зарядов вблизи поверхности — образованию так называемого двойного электрического слоя. С образованием ионных адсорбционных слоев связаны многие наиболее характерные свойства дисперсных систем, рассматриваемых в гл. IV, VII, VIII.

III.1. Адсорбция ПАВ на поверхностях раздела конденсированных фаз

Рассмотрим кратко некоторые закономерности адсорбционных явлений на границах раздела двух конденсированных фаз при введении в систему третьего компонента, поверхностно-активного относительно этой межфазной поверхности.

П.А. Ребиндером сформулировано *правило уравнивания полярностей*, в соответствии с которым поверхностно-активным является компонент, способный скомпенсировать скачок полярностей, существующий на границе раздела двух разнородных фаз, состоящих из взаимно ограниченно растворимых (или практически нерастворимых) веществ.

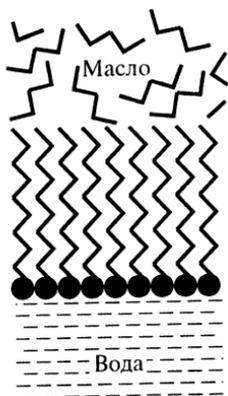


Рис. III-1. Ориентация молекул ПАВ на межфазной границе вода — неполярная фаза (масло)

Подобное уравнивание, или «сглаживание», разности полярностей в межфазной поверхности разрыва возможно, когда полярность третьего компонента оказывается промежуточной между полярностями двух других компонентов, образующих контактирующие фазы. Наиболее полное сглаживание полярностей происходит при адсорбции дифильных веществ, молекулы которых имеют резко различающиеся по полярности участки. Таковы органические ПАВ, способные скомпенсировать разность полярностей между водой и любой (жидкой или твердой) углеводородной фазой, обычно называемой для краткости «маслом». Молекулы ПАВ при этом ориентируются полярной группой в воду, а углеводородной цепью — в сторону «масла» (рис. III-1), создавая переходный

слой, который (при достаточно высоких значениях адсорбции) в большой мере или даже практически полностью сглаживает разность полярностей между двумя фазами.

Именно на этом характерном примере адсорбции органических ПАВ на границе раздела масло — вода рассмотрим основные закономерности адсорбционных явлений на границе раздела конденсированных фаз в трехкомпонентных системах.

Взаимная растворимость воды и жидких или твердых углеводов очень мала. В зависимости от способности растворяться в водной и масляной фазах, определяемой строением молекул, ПАВ делят на водо- и маслорастворимые, а также ПАВ промежуточной природы, растворимые как в водной, так и в масляной фазе. Водорастворимые ПАВ обычно несут заряженную полярную группу либо достаточно крупную полиоксиэтиленовую цепь и имеют углеводородный радикал умеренной длины (как правило, не более 16 — 18 атомов углерода). К маслорастворимым ПАВ относятся нерастворимые в воде вещества, которые образуют на границе раздела вода — воздух адсорбционные слои, исследуемые с помощью весов Ленгмюра. Эти ПАВ имеют одну или две (реже три) длинные углеводородные цепи и почти всегда слабо диссоциирующую или неионогенную полярную группу. Заметной растворимостью и в водной, и в масляной фазах обладают неионогенные ПАВ с небольшой длиной цепи, например низшие гомологи спиртов и кислот. В условиях равновесия эти ПАВ распределяются между водной и масляной фазами, причем при их низкой концентрации справедлив закон Генри:

$$c_b/c_m = K,$$

где c_b и c_m — концентрации ПАВ в водной и масляной фазах; K — коэффициент распределения.

При адсорбции водорастворимых ПАВ на границе раздела воды с жидким углеводородом наблюдаются закономерности, вполне аналогичные рассмотренным в гл. II для границы раствор — воздух. Здесь также справедливо правило Дюкло — Траубе, и концентрационная зависимость поверхностного натяжения может быть описана уравнением Шишковского (II.9). Более того, при одинаковой концентрации раствора понижения поверхностного натяжения на границах раздела вода — воздух и вода — углеводород обычно не очень сильно отличаются. Изотермы поверхностного натяжения для этих поверхностей идут симбатно (рис. III-2). Это связано с тем, что работа адсорбции (II.14) одной CH_2 -группы определяется в основном изменением стандартной части химического потенциала объемного раствора μ_0 . Как и для границы раздела вода — воздух, энергетика адсорбции молекул ПАВ из водного раствора на поверхности вода — масло определяется гидрофобными взаимодействиями углеводородных цепей в объеме водного раствора, т. е. имеет э н т р о п и й н у ю п р и р о д у.

Иная картина наблюдается при адсорбции на той же поверхности раздела фаз маслорастворимых ПАВ, растворенных в жидкой углеводородной фазе. В этих условиях увеличение длины цепи молекул ПАВ приводит лишь к слабому падению их поверхностной активности, что связано с небольшим увеличением растворимости ПАВ в углеводородной среде по мере увеличения длины цепи молекул. Энергетика адсорбции ПАВ из углеводородной среды на границе раздела вода — масло определяется гидратацией полярных групп при их выходе из углеводородной фазы на межфазную поверхность.

Все сказанное о природе адсорбции водо- и маслорастворимых ПАВ можно отнести и к ПАВ, растворимым в обеих фазах, по крайней мере при их небольших концентрациях. В этом случае в равновесии находятся растворы ПАВ в водной и масляной фазах и адсорбционный слой на межфазной поверхности. Применяя в об-

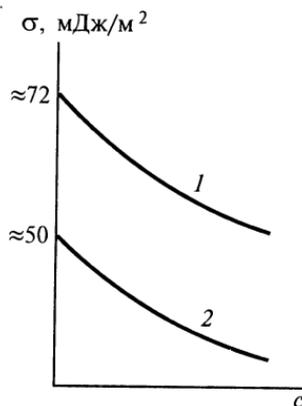


Рис. III-2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ на границе с воздухом (1) и межфазного натяжения на границе таких же растворов с гептаном (2)

ласти малых концентраций растворов уравнение Гиббса в приближенной форме к обеим фазам, можно записать

$$\Gamma = -\frac{c_m}{RT} \frac{d\sigma}{dc_m} = -\frac{c_b}{RT} \frac{d\sigma}{dc_b}.$$

Следовательно,

$$G_m = G_b \frac{c_b}{c_m} = G_b K,$$

где G_b и G_m — значение поверхностных активностей при адсорбции из водной и масляной фаз. Коэффициент распределения K приближенно пропорционален отношению растворимостей ПАВ в водной и масляной фазах. Он (как и растворимость ПАВ в воде) падает в 3 — 3,5 раза с удлинением цепи молекул ПАВ на одну CH_2 -группу (растворимость в масляной фазе слабо изменяется с длиной цепи). Поскольку поверхностная активность ПАВ в водном растворе возрастает в то же число раз при переходе к каждому следующему гомологу, поверхностная активность ПАВ при адсорбции из масляной фазы, в соответствии со сказанным, слабо меняется с изменением длины цепи¹.

Существенные особенности обнаруживаются при высоком содержании в двухфазной системе ПАВ, растворимых и в водной, и в масляной фазах. Увеличение концентрации компонента с промежуточной полярностью в объемах обеих фаз приводит к снижению различия полярностей контактирующих фаз и вследствие этого к дополнительному (сверх чисто адсорбционных эффектов) понижению поверхностного натяжения межфазной поверхности до очень малых величин. Одновременно резко возрастает взаимная растворимость водной и масляной фаз и происходит сближение их составов вплоть до полного смешения (см. VI. 4). Снижение поверхностного натяжения поверхности раздела воды с углеводородом до очень малых значений может также происходить при введении мицеллообразующих ПАВ или смесей ПАВ, особенно водо- и маслорастворимых. Такая возможность понижения поверхностного натяжения до очень малых значений принципиально отличает границу раздела двух жидкостей от границы жидкость — воздух и тем более твердое тело — воздух, где и после достижения предельной адсорбции значения поверхностного натяжения остаются высокими.

¹ См.: Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л.: Химия, 1981.

Коэффициент распределения ПАВ между водной и масляной фазами является важной характеристикой соотношения родства к ним молекул ПАВ; однако, из-за малой растворимости большинства ПАВ в одной из фаз его экспериментальное определение достаточно затруднительно. Распространенной полуэмпирической характеристикой природы ПАВ является система гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), введенная Гриффином и Дэвисом.

Значения ГЛБ для молекул ПАВ определяются по этой системе аддитивным сложением эмпирически найденных (в частности на основе изучения кинетики разрушения прямых и обратных эмульсий, см. гл. VIII. 3) так называемых групповых чисел V_i всех групп, составляющих молекулу:

$$\text{ГЛБ} = \sum V_i + 7.$$

Значения групповых чисел для некоторых наиболее распространенных в молекулах ПАВ групп приведены в табл. III.1; в табл. III.2 даны примеры рассчитанных таким способом значений ГЛБ некоторых ПАВ. Связь ГЛБ с коэффициентом распределения ПАВ между водной и углеводородной фазами определяется по Дэвису соотношением:

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln (c_v/c_m).$$

Как показано Русановым [13], эмпирическая шкала ГЛБ получает термодинамическое обоснование при анализе работы переноса молекул ПАВ из водной в углеводородную фазу, при этом групповые числа V_i пропорциональны работам переноса отдельных групп, а работа переноса молекулы есть результат аддитивного сложения работ переноса входящих в нее групп.

Таблица III.1. Значения групповых чисел для некоторых радикалов

Группа	Групповое число	Группа	Групповое число
— SO ₄ Na	38,7	— OH	1,9
— COOK	21,1	— O —	1,3
— COONa	19,1	— (C ₂ H ₄ O) —	0,33
≡ N	9,4	— (C ₃ H ₆ O) —	— 0,15
— COOH	2,1	= CH —, — CH ₂ —, — CH ₃	— 0,475

Таблица III.2. Значения ГЛБ поверхностно-активных веществ, рассчитанные по групповым числам соответствующих радикалов

ПАВ	ГЛБ	ПАВ	ГЛБ
Лаурилсульфат натрия	40	Бутанол	7,0
Олеат калия	20	Моностеарат глицерина	3,8
Олеат натрия	18	Олеиновая кислота	1,0
C ₁₈ H ₃₇ N(C ₂ H ₄ OH)(C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH)	10		

Перейдем к рассмотрению некоторых закономерностей адсорбции из раствора ПАВ на поверхности твердого тела. Прежде всего отметим, что основным, наиболее простым и широко распространенным методом изучения адсорбционных явлений в подобных системах является исследование концентрационной зависимости адсорбции ПАВ. Для этого обычно используются твердые тела с большой удельной поверхностью — порошки или тонкопористые адсорбенты. Если удельная поверхность адсорбента S_1 неизвестна, определяется общее количество вещества Γ^* , поглощенного единицей массы адсорбента, выражаемое обычно в молях на грамм адсорбента. Эту величину, также называемую адсорбцией, можно найти по убыли концентрации адсорбирующегося вещества Δc в определенном объеме V раствора после достижения адсорбционного равновесия:

$$\Gamma^* = \frac{\Delta c V}{m},$$

где m — масса адсорбента.

Если удельная поверхность адсорбента S_1 известна (обычно из экспериментов по адсорбции газов), то можно определить адсорбцию ПАВ на единицу поверхности адсорбента $\Gamma = \Gamma^*/S_1$. Изучение концентрационной зависимости адсорбции Γ и Γ^* позволяет получить сведения о строении поверхности и адсорбционных слоев.

В соответствии с правилом уравнивания полярностей наибольшей способностью к адсорбции и в этих случаях обладают вещества с полярностью, имеющей промежуточные значения между полярностями контактирующих фаз. Так, на поверхности раздела между водным раствором органического ПАВ и неполярным твердым телом (парафин, сажа, уголь, в том числе активированный уголь с большой удельной поверхностью) образуются адсорбционные слои, в которых углеводородные цепи ориентированы к поверхности твердой фазы, а полярные группы находятся в воде (рис. III-3, а). В этом состоит, в частности, один из главных факторов, обуславливающих моющее действие ПАВ (см. VIII.6).

Наоборот, при погружении полярных твердых тел или порошков (оксидов, карбонатов, силикатов и алюмосиликатов, например мела, глины и др.) в масляную фазу, содержащую маслорастворимое ПАВ, происходит образование адсорбционных слоев, в которых полярные группы расположены на поверхности твердой фазы, а углеводородные

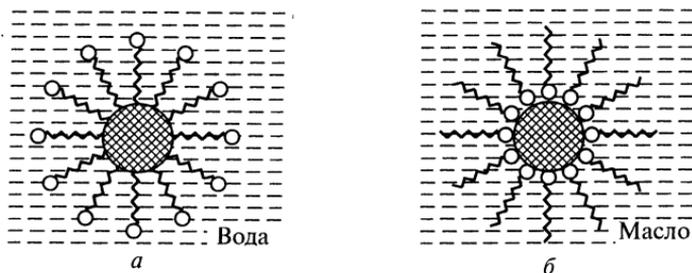


Рис. III-3. Ориентация молекул ПАВ на различных межфазных границах:

а — неполярное твердое тело — водный раствор ПАВ; *б* — полярное твердое тело — раствор ПАВ в неполярной жидкости (масло)

цепи «плавают» в масляной среде (рис. III-3, *б*). Этот процесс имеет принципиальное значение при введении полярных наполнителей и пигментов в углеводородную или малополярную полимерную фазу.

При достаточной концентрации ПАВ в растворе в обоих случаях образуются плотные адсорбционные слои, которые могут радикально менять свойства поверхностей (см. с. 132).

Существенной особенностью поверхности раздела твердое тело — жидкость является то, что адсорбирующееся вещество может связываться с поверхностью не только слабыми «физическими силами», но и за счет образования химических связей с молекулами (ионами), расположенными на поверхности твердой фазы. Это явление, называемое *хемосорбцией*, может приводить к кажущемуся несоблюдению правила уравнивания полярностей: на границе раздела полярного кристалла (например, силиката или сульфида) и полярной среды (воды) адсорбция происходит таким образом, что углеводородные радикалы оказываются обращенными в сторону воды (рис. III-4, *а*). При достаточно высоких концентрациях хемосорбирующегося ПАВ, когда уже вся поверхность покрыта монослоем, начинается образование противоположно ориентированного второго слоя, т. е. «обычная»

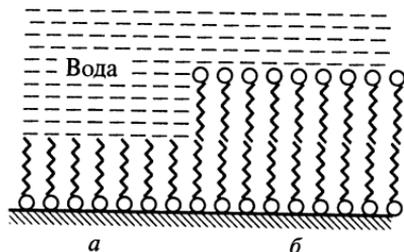


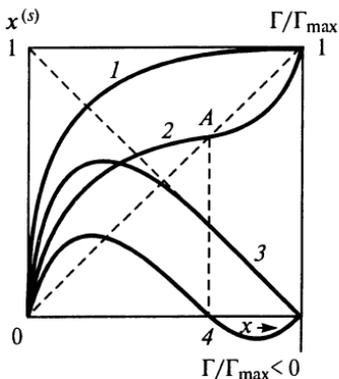
Рис. III-4. Ориентация молекул ПАВ на межфазной границе полярное твердое тело — водный раствор в условиях хемосорбции при малых (*а*) и больших (*б*) концентрациях ПАВ в объеме

адсорбция ПАВ из водного раствора на неполярной поверхности (рис. III-4, б). Способность хемосорбирующихся ПАВ при адсорбции из водного раствора образовывать на поверхности частиц полярной твердой фазы адсорбционные слои с направленными в водную фазу углеводородными цепями («намамливать» частицы) лежит в основе применения ПАВ для управления процессом флотационного обогащения полезных ископаемых (см. с. 136).

При изучении адсорбционных явлений на границе раздела раствор ПАВ — твердое тело ярко проявляются особенности изотерм адсорбции в области высоких концентраций ПАВ. Рассмотрим форму изотермы адсорбции из раствора на поверхности твердого адсорбента в системе с неограниченно смешивающимися компонентами раствора во всей области концентраций ПАВ от молярной доли x , равной 0, до 1; для этого сопоставим концентрации ПАВ в поверхности $x^{(s)}$ и в объеме x .

В нерасслаивающихся системах возрастанию объемной концентрации x отвечает и рост поверхностной концентрации $x^{(s)}$. В зависимости от природы ПАВ и межфазной поверхности раздела возможны два вида зависимости $x^{(s)}(x)$ (рис. III-5). При сильной поверхностной активности адсорбирующегося компонента наблюдается (кривая 1) резкий рост $x^{(s)}$ вплоть до полного насыщения поверхностного слоя ($x^{(s)} = 1$) в области малых объемных концентраций x . При слабой поверхностной активности зависимость $x^{(s)}(x)$ может иметь S-образную форму (кривая 2). В точке пересечения A составы поверхностного слоя и объема раствора одинаковы — наблюдается своеобразная «поверхностная азеотропия» раствора.

Различному характеру зависимости $x^{(s)}(x)$ отвечает и различный вид изотерм адсорбции $\Gamma(x)$. Адсорбция может быть выражена через избыток концентрации в поверхностном слое и толщину этого слоя δ с помощью соотношения (III.2):



$$\Gamma = \left(\frac{x^{(s)}}{V_m^{(s)}} - \frac{x}{V_m} \right) \delta, \quad (\text{III.1})$$

где $V_m^{(s)}$ и V_m — молярные объемы ПАВ в поверхностном слое и объеме. При сильной поверхностной активности компонента (первый вид зависимости $x^{(s)}(x)$) во всей области значений объемной концентрации ПАВ (вплоть до $x = 1$) поверхностная концентрация превышает объемную (т. е. $x^{(s)} > x$). В таком случае на изотерме адсорбции $\Gamma(x)$ имеется максимум (кривая 3). При этом в области значительных поверхностных концентраций $x^{(s)}$, приближающихся к единице, адсорбция Γ практически линейно уменьшается с ростом концентрации раствора x . Экстраполяция этого линейного участка изотермы адсорбции $\Gamma(x)$ на нулевую концентрацию в объеме ($x = 0$), согласно выражению (III.1), дает значение предельной адсорбции $\Gamma_{\max} = \delta/V_m^{(s)}$. На рис. III-5 этому отвечает значение $\Gamma/\Gamma_{\max} = 1$ при $x \rightarrow 0$.

Рис. III-5. Зависимости поверхностной концентрации $x^{(s)}$ (кривые 1 и 2) относительной адсорбции ПАВ Γ/Γ_{\max} (кривые 3 и 4) на границе твердое тело — раствор от объемной концентрации x при сильной (кривые 1 и 3) и слабой (кривые 2 и 4) поверхностной активности адсорбирующегося компонента

Второму типу зависимости $x^{(s)}(x)$ (в форме S-образной кривой) отвечает изотерма адсорбции, имеющая максимум и минимум, расположенный в области отрицательных значений Γ (кривая 4). Точке поверхностной азеотропии соответствует, естественно, нулевое значение адсорбции.

Следует отметить, что в таких системах оба компонента являются поверхностно-активными в области малых концентраций и инактивными в области высоких концентраций. Подобный вид зависимости адсорбции от концентрации наблюдается для растворов, находящихся невдалеке от точки расслаивания.

Еще одна особенность адсорбции из растворов на поверхности твердых тел заключается в том, что заметную роль в адсорбционных и, в первую очередь, хемосорбционных процессах может играть неоднородность (мозаичность) строения поверхности и особенно различные дефекты структуры поверхности. Это имеет важное значение при хемосорбции на поверхности полярных тел неорганических ионов, создающих заряд поверхности.

Адсорбция из растворов на границе между двумя жидкостями и жидкости с твердым адсорбентом имеет важное практическое значение в самых различных областях техники, природных процессах и широко используется в лабораторной практике. Многие вопросы, связанные с управлением свойствами дисперсных систем с помощью адсорбционных слоев, рассматриваются в последующих главах; здесь ограничимся лишь некоторыми характерными примерами практического использования явлений адсорбции из растворов на твердых адсорбентах.

Это прежде всего применение адсорбции из растворов на высокодисперсных порошках и пористых адсорбентах для очистки различных растворов от вредных примесей либо для улавливания и концентрирования ценных веществ из разбавленных растворов. В соответствии с правилом уравнивания полярностей поверхностно-активные примеси, растворенные в водной среде, могут быть удалены из нее с помощью неполярных адсорбентов (обычно активированного угля) или же адсорбентов, на которых может происходить хемосорбция полярных групп молекул ПАВ. Чтобы повысить эффективность очистки стоков от растворенных ПАВ, часто используют высокодисперсные системы, возникающие при выпадении новой фазы из пересыщенного раствора (см. VI.5). Аналогичным способом могут быть извлечены и электролиты (см. III. 3). При очистке от примесей маслорастворимых ПАВ неполярных сред (например, для повышения «электрической прочности» трансформаторных масел) используют полярные адсорбенты, в частности высокодисперсные глины и цеолиты.

Адсорбция из жидкостей на твердых адсорбентах лежит в основе аналитических и препаративных методов жидкостной адсорбционной хроматографии, рассматриваемых подробно в курсе физической химии. В адсорбционной хроматографии используют отличия в средних временах жизни в адсорбированном состоянии компонентов раствора, т. е. кинетику процесса. Среднее время пребывания молекул вещества в адсорбционном слое t_a определяется его энергией адсорбции $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$:

$$t_a \sim \exp\left(\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}\right).$$

Эта энергия, как было показано в гл. II. 2, может быть найдена из отношения концентраций компонента на поверхности и в объеме:

$$\mu_0 - \mu_0^{(s)} = RT \ln \frac{c^{(s)}}{c}.$$

Таким образом,

$$t_a \sim \frac{c^{(s)}}{c}.$$

Многочисленное повторение актов адсорбции и десорбции при течении раствора через слой адсорбента приводит к «отставанию» наиболее поверхностно-активных компонентов, что позволяет определить их содержание в исходном растворе или отделить их от других, менее адсорбционно-активных веществ. Методы адсорбционной хроматографии широко применяют для фракционирования аминокислот, нуклеиновых кислот, белков и других биополимеров, для выделения различных ферментов и лекарственных препаратов (пенициллина, тетрациклина, алкалоидов и др.).

Адсорбцию из растворов часто используют и как сравнительно простой в аппаратном оформлении метод определения удельной поверхности адсорбентов. При этом измеряется убыль концентрации молекул ПАВ Δc в некотором объеме V раствора после достижения равновесия раствора над известной навеской адсорбента m и рассчитывается изотерма адсорбции $\Gamma^*(c)$. По уравнению Ленгмюра, например из зависимости $c/\Gamma^* = \alpha/\Gamma^*_{\max} + c/\Gamma^*_{\max}$ (см. II. 2), определяют предельную адсорбцию Γ^*_{\max} , моль/г. Используя независимые данные о посадочной площадке s_1 молекул ПАВ на аналогичном порошке, можно найти удельную поверхность адсорбента S , м²/г:

$$S_1 = \Gamma^*_{\max} s_1 N_A.$$

Адсорбцию на границах раздела конденсированных фаз широко используют для управления процессами смачивания.

В заключение кратко остановимся на адсорбционных явлениях на границах зерен поликристаллических тел. Как и при адсорбции на других межфазных поверхностях, термодинамическое описание адсорбции на границах зерен основывается на уравнении Гиббса. Здесь также поверхностно-активными являются вещества, которые снижают свободную энергию границы зерна, и эти вещества самопроизвольно концентрируются на такой границе (этот процесс иногда называют *сегрегацией примесей* на границах зерен). Вместе с тем при адсорбции на границах зерен существует и ряд особенностей.

Прежде всего необходимо отметить, что адсорбционные процессы в твердых телах, как правило, реализуются в неравновесных условиях: из-за малой скорости диффузионных процессов равновесие между объемом зерен и их границами устанавливается крайне медленно. Другой особенностью адсорбции на границах зерен в реальных поликристаллических телах является широкий спектр значений энергий адсорбции примеси. Это связано как с резким отличием энергий границ по-разному ориентированных зерен (см. I. 2), так и с неоднородностью самих границ, т. е. с наличием «дефектных» участков с неодинаковой плотностью энергии и даже пустот разного размера. При этом для адсорбции примесей на границах зерен характерна значительная избирательность. Одной из ее причин является преимущественная адсорбция компонентов, размеры атомов которых отвечают размерам наиболее типичных дефектов, существующих на границах зерен.

Адсорбция примесей на границах зерен поликристаллических материалов может вызвать резкое изменение их свойств, и прежде всего механических (с этим, в частности, связана так называемая красноломкость сталей, которая вызывается адсорбцией серы, а также меди на границах зерен). Для защиты от этих вредных явлений необходима очистка материала от опасных примесей; возможен также иной, адсорбционный путь — введение более поверхностно-активных добавок, не вызывающих подобных эффектов, но способных вытеснить вредные примеси с границ зерен (либо добавок, связывающих такие примеси).

III.2. Применение ПАВ для управления процессами смачивания и избирательного смачивания

Уменьшение поверхностного натяжения межфазных поверхностей при адсорбции поверхностно-активных веществ различной природы создает возможность тонкого регулирования условий смачивания и избирательного смачивания поверхностей твердых фаз жидкостями. Рассмотрим пути такого управления смачиванием на наиболее важном и характерном примере применения органических ПАВ для гидрофилизации и гидрофобизации поверхностей [6, 14].

Можно выделить два основных пути применения ПАВ для управления свойствами поверхности твердого тела: введение ПАВ непосредственно в жидкость (или одну из жидкостей), в контакте с которой находится твердое тело, и предварительное нанесение на его поверхность достаточно прочно закрепленного адсорбционного слоя, приводящего к модификации поверхности твердого тела.

При введении ПАВ в жидкую фазу, наносимую на поверхность твердого тела, адсорбция происходит на границах раздела жидкости с воздухом и твердым телом; может иметь место и, как правило, более медленный процесс миграции ПАВ по свободной поверхности твердого тела. Уменьшение поверхностного натяжения жидкости при адсорбции ПАВ в соответствии с уравнением Юнга приводит к росту величины $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} = \cos \theta$ (рис. III-6, кривые 1, 1'), т. е. улучшению смачивания только фильной по отношению к используемой жидкости поверхности. Такие вещества, адсорбирующиеся на границе раздела жидкость — пар, играют, следовательно, роль слабых смачивателей; чаще всего их применяют для улучшения смачивания полярных поверхностей водой. По механизму действия они относятся к первой группе ПАВ в соответствии с классификацией ПАВ, предложенной Ребиндером (см. II.4).

Более радикальное изменение свойств поверхности происходит при введении в жидкую фазу ПАВ трех других групп, способных энергично адсорбироваться на межфазной поверхности твердое тело — жидкость. Если происходит физическая адсорбция ПАВ, отвечающая правилу уравнивания полярностей, то смачивание поверхностей резко улучшается — вплоть до перехода от несмачивания к смачиванию и растеканию (рис. III-6, кривая 2). Значение концентрации, которому отвечает переход от несмачивания к смачиванию ($\cos \theta = 0$), называется *точкой инверсии смачивания* $c_{\text{в}}$. Так, поверхности гидрофобных материалов могут смачиваться водой при добавлении в воду самых

разнообразных ПАВ, способных к адсорбции на межфазной поверхности вода — масло.

Особенно важное значение в технике имеет гидрофобизация полярных поверхностей при адсорбции из воды молекул ПАВ, способных к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью твердого тела. В частности, специфическая хемосорбция ПАВ на поверхности минералов лежит в основе применения флотореагентов при флотации (см. с. 136). Существенной особенностью хемосорбции молекул ПАВ является необратимость процесса. Другой важной особенностью процесса взаимодействия хемосорбирующегося ПАВ с гидрофильной поверхностью, которую надо учитывать при использовании подобных ПАВ, является возможность «перемазывания» поверхности при высоких концентрациях ПАВ (см. III.1). В этом случае на изотерме смачивания возникают две точки инверсии смачивания (рис. III-6, кривая 3) — с увеличением концентрации поверхность сначала гидрофобизируется, а затем гидрофилизуется из-за образования второго слоя молекул ПАВ.

При управлении избирательным смачиванием ПАВ могут вводиться как в водную (водорастворимые), так и в масляную (маслорастворимые) фазу. В зависимости от природы ПАВ здесь могут осуществляться как гидрофилизация, так и гидрофобизация поверхности. При этом (рис. III-6, кривая 4) маслорастворимые ПАВ способны только к олеофилизации поверхности за счет их физической адсорбции или хемосорбции на полярной поверхности (напомним, что при избирательном смачивании угол θ отсчитывают в более полярной фазе — воде). При избирательном смачивании гидрофобной поверхности маслорастворимые ПАВ способны к адсорбции только на поверхности вода — масло, в этом случае они увеличивают краевой угол. При гидрофобизации поверхности величина $(\sigma_{тж2} - \sigma_{тж1})/\sigma_{ж1ж2}$ может стать меньше -1 ; этому отвечает растекание масляной фазы по границе твердого тела с водой и полное оттеснение последней. Аналогично при полной гидрофилизации поверхности водная фаза оттесняет масляную.

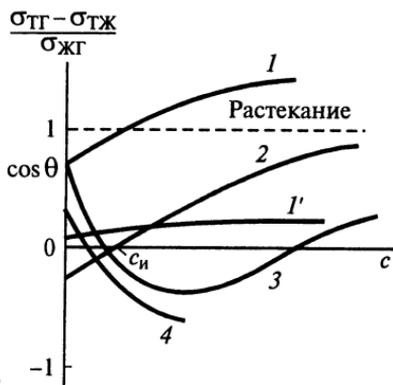


Рис. III-6. Изотермы гидрофилизации (кривые 1, 1' и 2) и гидрофобизации (кривые 3 и 4) твердых поверхностей растворами ПАВ

Для всех случаев, когда ПАВ вводится непосредственно в жидкую фазу, контактирующую с твердой поверхностью, характерен резко выраженный гистерезис смачивания, так как уменьшение (или увеличение при хемосорбции) краевого угла происходит постепенно, по мере того как на новых поверхностях, покрываемых жидкой фазой, успевает происходить адсорбция ПАВ. Особенно существенна роль кинетики адсорбции и диффузии ПАВ при управлении капиллярной пропиткой; в этом случае, по данным Чураева, впитывающийся в капилляры раствор быстро обедняется ПАВ из-за адсорбции на стенках капилляров, так что скорость процесса пропитки может лимитироваться диффузионным подводом ПАВ из объема раствора к менискам в порах.

Модификация поверхности твердой фазы при предварительном нанесении адсорбционного слоя может производиться различными способами в зависимости от природы ПАВ и характера его взаимодействия с твердой поверхностью. Так, можно растворить ПАВ в жидкости, противоположной по полярности данному твердому телу; тогда, в соответствии с правилом уравнивания полярностей, произойдет адсорбция ПАВ на межфазной поверхности. Таким образом может быть проведена гидрофилизация неполярных поверхностей обработкой их водными растворами ПАВ или, наоборот, гидрофобизация полярных поверхностей при адсорбции ПАВ из раствора в углеводороде. Однако более удобным способом гидрофобизации полярных поверхностей является применение ПАВ, способных к хемосорбции на таких поверхностях и из водного раствора. Это позволяет избежать использования огнеопасных и токсичных углеводородных растворителей. Применение хемосорбирующихся ПАВ позволяет достичь высокой прочности закрепления адсорбционного слоя на поверхности твердого тела. При этом важно, однако, не «перемаслить» поверхность. Высокая прочность закрепления адсорбционного слоя достигается также при использовании необратимо адсорбирующихся высокомолекулярных ПАВ.

Все перечисленные способы применения ПАВ для управления смачиванием и избирательным смачиванием и для модификации поверхности широко используют в технике.

Прежде всего следует отметить использование ПАВ в качестве так называемых «текстильных вспомогательных веществ» (ТВВ) на большинстве стадий переработки всех натуральных и синтетических волокон. Сюда входят отмывка сырой шерсти, «замасливание» (гидрофобизация волокон с целью предохранения их поверхности от повреждений и уменьшения сцепления волокон); «мягчение» (адсорбционное модифицирование ткани), применение ПАВ в процессах

крашения тканей и печатания на них рисунка, а также такие специальные виды обработки тканей, как нанесение антистатических (препятствующих электризации) и гидрофобизирующих («водоотталкивающих») покрытий.

Модифицирование поверхности твердых тел широко применяют для регулирования поверхностных свойств наполнителей резин, синтетических полимеров и других материалов (см. гл. IX). Нанесение гидрофобизирующих адсорбционных слоев, модифицирующих поверхность, используют для предотвращения слеживания гигроскопичных порошков (удобрений), защиты металлов от коррозии и в других процессах.

Введение ПАВ в воду, водные растворы и эмульсии для улучшения смачивания различных поверхностей широко применяют при обработке растений ядохимикатами. Это связано с тем, что поверхность листьев растений гидрофобна и для лучшего прилипания капель ядохимикатов необходима гидрофилизация листьев. ПАВ вводятся и в состав клеев на водной основе, в частности эмульсионных. Добавки ПАВ улучшают смачивание поверхностей водой при тушении пожаров, особенно торфяных, поскольку поверхность высохшего торфа гидрофобна и вода без ПАВ не впитывается в него. Водные растворы смачивателей используют и с целью уменьшения пылеобразования в угольных шахтах. Гидрофилизация поверхностей необходима также при нанесении светочувствительного слоя на кинофото-материалы.

Управление избирательным смачиванием с помощью водо- и маслорастворимых ПАВ лежит в основе многих технологических процессов; среди них одним из самых важных является добыча нефти. Нефть — сложная по составу смесь веществ, среди которых имеются природные высокомолекулярные ПАВ — залегает в гидрофильных породах совместно с сильно засоленной водой. Адсорбция поверхностно-активных компонентов нефти на породах приводит к их олеофилизации и избирательному смачиванию нефтью, причем участки гидрофобизованных пород перемежаются с контактирующими с водой гидрофильными участками.

После бурения скважины, как правило, бывает необходимо облегчить доступ к ней нефти — «вскрыть коллектор», по выражению нефтяников. Этому может помочь закачка в скважину раствора хемосорбирующегося ПАВ, гидрофобизирующего гидрофильные участки пород и тем самым облегчающего поступление нефти по трещинам и капиллярам к скважине. При последующей эксплуатации скважины самым важным является обеспечение как можно более полного извлечения нефти из пласта; к сожалению, даже в самых лучших усло-

виях удается извлекать не более 50 — 70 % нефти, а часто всего 30 — 40 % и менее.

Для повышения степени извлечения нефти из пород применяют так называемое законтурное заводнение: в ряд вспомогательных скважин, окружающих центральную промысловую, закачивают воду, растворы ПАВ или сложные композиции, называемые «мицеллярными растворами» (см. гл. VI), которые улучшают избирательное смачивание водой и тем самым содействуют оттеснению нефти к промысловой скважине.

На управлении избирательным смачиванием основаны процессы отмывания — удаления неполярных загрязнений с полярных поверхностей (см. гл. VII). Среди других примеров регулирования избирательного смачивания можно назвать офсетную печать, в которой используется различие в смачиваемости краской печатающих элементов и пробелов. Печатающие элементы на форме, несущей изображение, гидрофобизируются, тогда как пробелы между ними остаются гидрофильными. Краска на углеводородной основе, не затрагивая пробелов, избирательно смачивает печатающие элементы и затем переносится с них на бумагу.

На использовании хемосорбции водорастворимых ПАВ для гидрофобизации поверхности гидрофильных порошков основано изготовление пигментов для масляных красок. Высокодисперсные пигменты получают в водной фазе, затем в раствор вводят водорастворимое хемосорбирующееся ПАВ, гидрофобизирующее поверхность пигмента. Это позволяет перевести пигмент в масляную фазу.

Одним из самых крупномасштабных технологических процессов, основанных на использовании смачивания, является флотационное обогащение и разделение минералов. Различают пенную, масляную и пленочную флотацию. В основе всех видов флотации лежит различие в смачивании жидкой фазой частиц пустой породы и ценного извлекаемого минерала.

В пенной и пленочной флотации обычно ценная порода, плохо смачиваемая водой, концентрируется на границе вода — воздух, а хорошо смачиваемая пустая порода переходит в воду. При пенной флотации измельченная порода интенсивно перемешивается в воде, через которую барботируется воздух. Частицы ценного минерала (относительно маленькие по размеру) захватываются пузырьками воздуха, которые выносятся в виде пены на поверхность воды, откуда эта пена затем механически удаляется и поступает на дальнейшую переработку. В пленочной флотации частицы измельченной породы высыплются на поверхность текущей воды: при этом частицы ценной породы остаются на поверхности воды, а частицы пустой породы тонут. Реже

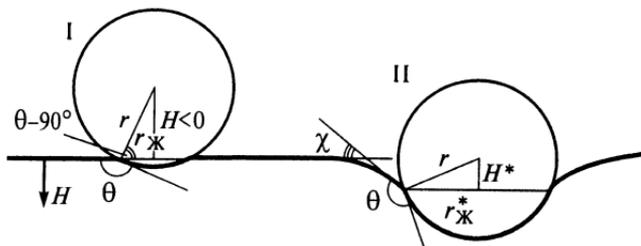


Рис. III-7. Расположение гидрофобной сферической частицы на поверхности воды без учета (I) и с учетом (II) действия силы тяжести

используют масляную флотацию, в которой для выноса частиц пенной породы используют капельки масла, т. е. образование пены заменено образованием эмульсии.

Рассмотрим более подробно основы флотации на примере пенной флотации¹. Пусть на границу воды с воздухом (плоскую или принадлежащую достаточно крупному пузырьку) помещена сферическая частица радиусом r (рис. III-7). В отсутствие силы тяжести равновесию отвечает такое положение, когда угол между плоской поверхностью воды и поверхностью частицы равен краевому углу смачивания θ . Расстояние от поверхности воды до горизонтальной диаметральной плоскости равно при этом $H = r \cos \theta$. При смачивании поверхности частицы водой ($\theta < 90^\circ$) $H > 0$ и частица более чем наполовину погружена в воду; при несмачивании ($\theta > 90^\circ$) $H < 0$ и частица погружается в воду лишь незначительно. Радиус окружности смачивания, образуемый краем мениска, равен $r_{\text{ж}} = r \sin \theta$.

Под действием силы тяжести частица погружается в воду и поверхность воды «прогибается», образуя с горизонталью угол χ , — это ведет к изменению значений H и $r_{\text{ж}}$. Считая (в отсутствие гистерезиса), что угол смачивания сохраняется постоянным, для новых значений H^* и $r_{\text{ж}}^*$ (положение II) можно написать:

$$H^* = r \cos(\theta - \chi); \quad r_{\text{ж}}^* = r \sin(\theta - \chi).$$

Так как в оба выражения явно входит χ , в дальнейшем рассмотрении именно угол χ удобно использовать в качестве варьируемого параметра (вместо H^*).

Возникающая флотирующая сила F равна:

$$F = 2\pi r_{\text{ж}}^* \sigma_{\text{жр}} \sin \chi = 2\pi r \sin(\theta - \chi) \sin \chi \sigma_{\text{жр}}.$$

Максимальное значение флотирующей силы F_{max} будет иметь место при условии

$$\frac{dF}{d\chi} = 2\pi r \sigma_{\text{жр}} [\sin(\theta - \chi) \cos \chi - \sin \chi \cos(\theta - \chi)] = 2\pi r \sigma_{\text{жр}} \sin(\theta - 2\chi) = 0,$$

т. е. при $\chi = \theta/2$.

Отсюда для максимального веса частицы F_{max} (с учетом архимедовой подъемной силы) находим:

¹ См., например: Шелудко А., Тошев Б., Платиканов Д. В кн.: Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980.

$$F_{\max} = 2\pi r \sigma_{\text{ст}} \sin^2(\theta/2).$$

Из этого выражения следует, что флотация возможна при любом конечном угле $\theta > 0$, но флотирующая сила тем меньше, чем меньше значение краевого угла.

Помимо условий смачивания, в сложном физико-химическом процессе флотации значительную роль могут играть процессы сближения частиц и пузырьков с разрывом прослойки среды между ними, а также гистерезисные явления при смачивании.

Для практического осуществления флотации необходимо, чтобы флотирующая сила была больше силы тяжести частиц. Это достигается оптимальным выбором размеров частиц при дроблении породы. Разделяемые частицы ценной и пустой породы, отличающиеся значением краевого угла смачивания, обычно имеют близкие друг к другу размеры. Если частицы пустой породы значительно меньше частиц ценной породы, то они будут флотироваться, несмотря на малые значения θ , и мешать обогащению.

Высокая эффективность флотационного метода обогащения полезных ископаемых, возможность разделения с помощью флотации даже близких по химическим свойствам минералов в полиминеральных рудах обеспечиваются применением разнообразных ПАВ, которые избирательно гидрофобизируют поверхность флотируемого минерала и гидрофилизуют минералы, не подвергаемые флотации (либо наоборот). Вследствие относительно малой удельной поверхности пород, подвергающихся флотационному обогащению, расход ПАВ-флотореагентов невелик и может составлять сотню граммов на тонну породы. Это позволяет использовать даже сравнительно сложные и дорогие ПАВ для тонкого регулирования поверхностных свойств разделяемых минералов.

Флотореагенты, применяемые при флотации, по своему механизму действия делятся на следующие группы.

1. Коллекторы или собиратели — ПАВ, как правило, хемосорбирующиеся на поверхности флотируемого материала и гидрофобизирующие (намамливающие) ее. Ярко выраженная химическая специфичность хемосорбции обеспечивает возможность проведения селективной флотации — последовательного выделения различных минералов из полиминеральных руд. В качестве собирателей применяют преимущественно анионные ПАВ для минералов основного характера и катионные — для силикатов. При обогащении и разделении полиметаллических сульфидных руд эффективными собирателями служат анионные ПАВ, содержащие тиоловую — SH, тионовую = S группы и их комбинацию. Сюда относят ксантогенаты

$\left[\text{ROC} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{=S} \end{array} \right]^- \text{Me}^+$ и тиофосфаты, так называемые аэрофлоты

$\left[(\text{RO})_2\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array} \right]^- \text{Me}^+$, способные образовывать с двух- и поливалентными

металлами труднорастворимые соединения. Примерами тонкого использования собирателей является флотационное разделение таких близких по свойствам минералов, как галит NaCl и сильвин KCl в их смеси, называемой сильвинитом. Флотацию проводят в насыщенном водном растворе солей, собирателями служат высшие амины или другие ПАВ.

2. **Активаторы** действия собирателей — вещества, часто не являющиеся поверхностно-активными, преимущественно электролиты, модифицирующие поверхность частиц и облегчающие адсорбцию (хемосорбцию) ПАВ-собирателей, например сульфид натрия при флотации окисленных минералов цветных металлов. Активаторами могут служить и вещества, обеспечивающие заданное значение рН раствора и тем самым определенное состояние ионизации поверхности минеральных частиц.

3. **Депрессоры** — ПАВ или неорганические электролиты, усиливающие смачивание водой тех минералов, которые не должны флотироваться. В качестве депрессоров широко используют крахмал, декстрин, карбоксиметилцеллюлозу и другие вещества-смачиватели. Для предотвращения флотации пустой силикатной породы применяется жидкое стекло.

4. **Слабые пенообразователи** (иногда их роль выполняют сами коллекторы), обеспечивающие образование умеренно устойчивой пены, способной удержать в себе минеральные частицы. Слои пены должны содержать как можно меньше воды, с тем чтобы облегчить дальнейшую переработку.

Флотации в настоящее время подвергается большинство руд, и, по мере истощения наиболее богатых месторождений, роль флотационного обогащения все возрастает. Флотационному обогащению подвергаются даже такие сравнительно дешевые полезные ископаемые, как уголь и сера.

III.3. Адсорбция ионов; строение двойного электрического слоя

Многие свойства дисперсных систем связаны с особенностями распределения заряда вблизи поверхности раздела фаз при адсорбции электролитов. Специфика адсорбции электролитов обусловлена относительно более дальнедействующим характером электростатических (кулоновских) взаимодействий ионов по сравнению с ван-

дер-ваальсовским взаимодействием молекул. Это (с учетом теплового движения) вызывает большую размытость межфазных слоев, образованных ионами, сравнительно с молекулярными адсорбционными слоями, благодаря чему поверхность разрыва приобретает заметную толщину. С таким диффузным характером ионизированных адсорбционных слоев связаны важнейшие свойства дисперсных систем, в частности возникновение электрокинетических явлений (гл. IV) и устойчивость дисперсных систем (гл. VII, VIII). Другой существенной особенностью адсорбционных явлений в растворах электролитов (как правило водных) является то обстоятельство, что адсорбция всегда имеет конкурентный характер — помимо растворителя в системе присутствует по крайней мере два типа ионов (а с учетом диссоциации молекул растворителя — три или четыре), и конкуренция между ними определяет характер строения поверхности разрыва в подобных системах — возникновение пространственного разделения зарядов, называемого *двойным электрическим* (правильнее — ионным) *слоем*. Строение двойного электрического слоя подробно рассматривается в курсе электрохимии; в приводимом ниже рассмотрении основной акцент делается на тех аспектах проблемы, которые наиболее существенны для коллоидной химии.

В соответствии с простейшей моделью Гельмгольца пространственное разделение зарядов вблизи поверхности может рассматриваться как двойной электрический (ионный) слой, представляющий собой две параллельные обкладки заряженного конденсатора, разделенные прослойкой дисперсионной среды с некоторой средней (эф-

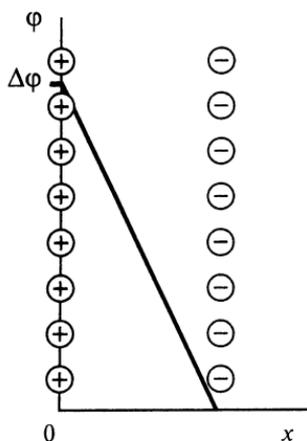


Рис. III-8. Схема строения двойного электрического слоя по Гельмгольцу

фективной) толщиной δ . Одна обкладка конденсатора образована *потенциалопределяющими* ионами, закрепленными на самой поверхности, другая — *противоионами*, находящимися в среде. При этом ионы, одноименно заряженные с поверхностью — так называемые *коионы*, отеснены в объем раствора. Такое разделение зарядов приводит к возникновению разности потенциалов $\Delta\phi$ между контактирующими фазами и (в данной модели) к линейному падению потенциала между обкладками конденсатора (рис. III-8).

Современная теория строения двойного электрического слоя, развитая в трудах Г. Гуи, Д. Чепмена, О. Штерна, А.Н. Фрумкина, Д. Грэма и др., основана

на анализе электростатических взаимодействий ионов в двойном электрическом слое в сопоставлении с межмолекулярными взаимодействиями и тепловым движением ионов.

Как известно из электрохимии, равновесие в системе, в которой контактирующие фазы имеют разные электрические потенциалы ϕ , определяется условием равенства электрических потенциалов ионов $\bar{\mu}_i$, связанных с их химическими потенциалами μ_i соотношением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi N_A.$$

Здесь $z_i e$ — заряд иона (с учетом знака); e — заряд электрона; N_A — число Авогадро; произведение $e N_A$ — число Фарадея.

При малой концентрации ионов n_i (число ионов/м³) условию равновесия отвечает постоянное значение электрохимического потенциала по всей системе, т. е.

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i + z_i e \phi N_A = \text{const.} \quad (\text{III.2})$$

Такая запись учитывает три основных фактора, определяющих поведение ионов в системе: их молекулярное взаимодействие с окружающей средой μ_{i0} , участие в тепловом движении $RT \ln n_i$ и взаимодействие с электрическим полем $z_i e \phi N_A$. Соотношение (III.2) должно выполняться для всех ионов, присутствующих в системе. Иногда какие-либо ионы практически отсутствуют в одной из фаз или в обеих контактирующих фазах. В последнем случае ионы присутствуют только на поверхности раздела фаз (поверхностная диссоциация, характерная для неорганических веществ сложного строения, например силикатных и алюмосиликатных минералов). Кроме того, возможна поляризация поверхности, когда для одного из ионов из-за кинетических затруднений электрохимическое равновесие не устанавливается, и разность потенциалов между фазами без изменения их состава может быть задана приложением внешней разности потенциалов.

В отсутствие поляризации поверхности изменение разности потенциалов между фазами всегда связано с изменением состава фаз; дифференцирование соотношения (III.2) приводит в этом случае к уравнению Нернста:

$$-d\phi = \frac{kT}{z_i e} d \ln n_i.$$

Заметим, что фигурирующая здесь разность потенциалов между фазами ϕ не может быть определена экспериментально, тогда как ее изменения измеряются сравнительно просто.

Вблизи поверхности раздела фаз величины μ_0 для различных ионов меняются от значений, соответствующих объему одной фазы, до значений, характерных для объема другой фазы. Это приводит к перераспределению ионов между объемами фаз и поверхностью так, что зависимость $\phi(x)$ приобретает более сложный характер по сравнению с моделью Гельмгольца. Обычно рассматривают величину потенциала поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды ϕ_0 , абсолютное значение которой нельзя определить экспериментально. Если в твердой фазе нет преимущественного концентрирования ионов одного знака у поверхности, потенциал ϕ_0 равен разности потенциалов между фазами. Как и в объеме фаз, поведение ионов вблизи поверхности раздела обуславливается тремя факторами, определяющими строение двойного электрического слоя: силами адсорбционного взаимодействия (специфическими и неспецифическими) ионов с поверхностью раздела фаз, электростатическими взаимодействиями ионов с заряженной поверхностью и друг с другом, а также тепловым движением ионов.

Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил можно, до некоторой степени условно, выделить в двойном электрическом слое две основные части (рис. III-9): более близкую к поверхности «плотную» часть (слой Штерна—Гельмгольца), где адсорбционные силы существенны, и более удаленную «диффузную» часть (слой Гуи — Чепмена), где ими можно пренебречь. Главной задачей теории строения двойного электрического слоя является количественное описание распределения концентрации присутствующих в системе ионов n_{i0} и электрического потенциала ϕ в любой точке раствора в зависимости от расстояния до поверхности x .

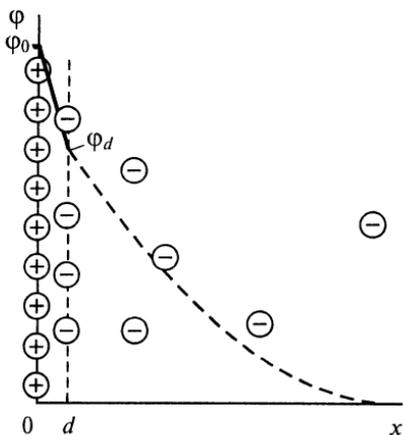


Рис. III-9. Схема строения двойного электрического слоя

Возникновение двойного электрического слоя происходит вследствие установления адсорбционного равновесия в системе, приводящего к возникновению на поверхности слоя потенциалопреде-

ляющих ионов. Можно выделить следующие причины такого возникновения слоя потенциалопределяющих ионов.

1. Избирательная адсорбция ионов из раствора. При этом преимущественно адсорбируются ионы, имеющие высокий адсорбционный потенциал, и в первую очередь присутствующие в дисперсионной среде ионы, способные «достраивать» поверхность твердой фазы. В классическом примере формирования слоя потенциалопределяющих ионов на поверхности кристаллов AgI ионами I^- в растворе KI или ионами Ag^+ в растворе $AgNO_3$ движущей силой такой достройки является специфическое химическое взаимодействие ионов с поверхностью кристалла.

2. Ионизация молекул вещества твердой фазы (например диссоциация поверхностных групп силикатов в водной среде).

3. Переход какого-либо иона из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия (например, при опускании пластинки серебра в раствор $AgNO_3$ с достаточно малой концентрацией ионов Ag^+ происходит переход ионов Ag^+ из металла в раствор и на поверхности металла возникает отрицательный заряд).

4. Поляризация поверхности при помощи внешнего источника тока (например, заряджение поверхности ртути в растворах электролитов).

По схеме Штерна — Грэма, плотная часть двойного электрического слоя (слой Штерна — Гельмгольца), примыкающая к заряженной потенциалопределяющими ионами поверхности, в свою очередь, может состоять из внутренней и внешней частей. Внутренняя часть, расположенная непосредственно вблизи заряженной поверхности, образована специфически адсорбируемыми на данной поверхности частично или полностью дегидратированными ионами (внутренняя плоскость Гельмгольца). Внешнюю часть составляют гидратированные ионы, не проявляющие столь энергичной специфической адсорбции (внешняя плоскость Гельмгольца). Специфически адсорбирующиеся ионы, входящие в состав внутренней части слоя Штерна — Гельмгольца, могут иметь как противоположный, так и одинаковый с потенциалопределяющими ионами знак. Это зависит от соотношения энергии электростатического взаимодействия ионов с заряженной поверхностью $z_i e \varphi_{d_1}$ (φ_{d_1} — потенциал на границе внутренней части слоя Штерна — Гельмгольца) и энергии их специфического молекулярного взаимодействия с поверхностью Φ_i .

При обсуждении закономерностей проявления двойных электрических слоев в коллоидно-химических процессах в дисперсных системах можно в большинстве случаев ограничиться рассмотрением слоя Штерна — Гельмгольца как единого целого слоя толщиной d

(см. рис. III-9). Разделение плотного слоя на две части может быть существенным при анализе электрохимических явлений.

Следуя Штерну, для определения заряда плотного слоя можно воспользоваться рассмотренной в гл. II схемой мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. В этом случае работа перенесения i -го иона из объема раствора в плотную часть двойного слоя $W_i(x=d)$ должна включать как величину $\Phi_i = (\mu_0 - \mu_0^*)/N_A$, отражающую чисто адсорбционное взаимодействие иона с поверхностью (см. гл. II, 2), так и работу сил электростатического взаимодействия иона с заряженной поверхностью $z_i e \varphi_d$, где φ_d — потенциал плотного слоя. Поэтому в выражении (II.15) величина $W_{\text{acc}}/(RT)$ должна быть заменена на $\Phi_i - z_i e \varphi_d / (RT)$ и зависимость адсорбции i -го иона Γ_i от его объемной концентрации n_{i0} может быть описана соотношением

$$\Gamma_i \approx \Gamma_{\text{max}} \left[1 + \frac{\Gamma_{\text{max}}}{2dn_{i0}} \exp\left(-\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT}\right) \right]^{-1},$$

где $2d$ — толщина адсорбционного слоя; Γ_{max} — предельная адсорбция, определяемая числом адсорбционных центров на единицу поверхности. Из-за сильного взаимного отталкивания ионов высокие значения адсорбции, соизмеримые с Γ_{max} , как правило, не достигаются, и можно использовать приближенное соотношение, отвечающее начальной линейной области изотермы адсорбции Ленгмюра,

$$\Gamma_i = 2dn_{i0} \exp\left(\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT}\right).$$

Тогда общее число зарядов на единицу поверхности (поверхностная плотность зарядов) ρ_d в слое Штерна — Гельмгольца равно:

$$\rho_d = \sum_i \Gamma_i z_i e = 2de \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT}\right).$$

Следовательно, и в отсутствие специфической адсорбции (при $\Phi_i = 0$) заряд плотного слоя не равен нулю: в этом случае плотный слой образован противоионами, удерживаемыми вблизи поверхности только электростатическими силами.

Применяя теорему Остроградского — Гаусса для определения плотности заряда поверхности ρ_s в плоскости ($x \doteq 0$) и полагая, что в плотном слое от $x = 0$ до $x = d$ происходит линейное изменение потенциала, можно написать:

$$\rho_s = -\epsilon_d \epsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = \epsilon_d \epsilon_0 \frac{(\varphi_0 - \varphi_d)}{d},$$

где ϵ_d — диэлектрическая проницаемость в слое Штерна — Гельмгольца, которая может быть значительно ниже диэлектрической проницаемости среды. Величина $C_d = \rho_s / (\varphi_0 - \varphi_d) = \epsilon_d \epsilon_0 / d$ есть интегральная емкость слоя Штерна — Гельмгольца, соответствующая емкости плоского конденсатора, образованного заряженной поверхно-

стью и ионами плотного слоя. Из условия электронейтральности двойного слоя в целом следует:

$$\rho_s + \rho_d + \rho_\delta = 0,$$

где ρ_δ — заряд диффузной части двойного слоя, приходящийся на единицу поверхности.

При исследовании дисперсных систем определение адсорбционных потенциалов Φ_i различных ионов представляет значительные трудности и не всегда может быть осуществлено; невозможно также измерить и величину φ_d , что ограничивает применимость количественных расчетов по теории Штерна — Грэма в коллоидной химии. Вместе с тем представления этой теории позволяют объяснить некоторые случаи перезарядки поверхности при введении электролитов. Такие явления обнаруживаются при измерении электрокинетического потенциала ζ — величины, близкой к потенциалу плотного слоя φ_d (см. IV.2).

Рассмотрим изменение потенциала φ в диффузной части двойного электрического слоя, приняв, что в объеме дисперсионной среды $\varphi = 0$. Теоретическое описание этой части двойного электрического слоя принадлежит Гуи и Чепмену, которые сопоставили энергию электростатического взаимодействия ионов с энергией их теплового движения, допустив, что распределение концентрации ионов в двойном электрическом слое подчиняется уравнению Больцмана:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right).$$

Тем самым было использовано приближение идеального раствора ионов. Другое допущение, сделанное Гуи и Чепменом, предполагает, что величина W_i в диффузной части слоя имеет чисто электростатический характер и равна работе переноса заряда $z_i e$ из бесконечно удаленных от поверхности областей раствора в данную точку (x, y, z) :

$$W_i = z_i e\varphi(x, y, z).$$

Следовательно, концентрация i -го иона может быть определена выражением

$$n_i = n_{i0} \exp\left[-\frac{z_i e\varphi(x, y, z)}{kT}\right]. \quad (\text{III.3})$$

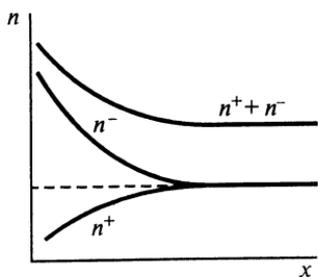


Рис. III-10. Изменение концентрации коионов n^+ , противоионов n^- и суммарной концентрации ионов $n = n^+ + n^-$ в диффузной части двойного электрического слоя

В области диффузной части двойного слоя концентрация противоионов повышена (знаки z_i и ϕ противоположные) и уменьшается до объемного значения по мере удаления от поверхности (рис. III-10). Наоборот, концентрация коионов, заряженных одноименно с поверхностью (знаки z_i и ϕ одинаковые), понижена и возрастает при удалении от поверхности. Такое обогащение диффузной части двойного слоя противоионами и обеднение коионами приводит к возникновению избыточной объемной плотности заряда ρ_V , которую можно определить суммированием выражений (III.3)

по всем видам ионов, присутствующих в дисперсионной среде $\rho_V = \sum_i n_i z_i e$. Связь объемной плотности заряда ρ_V с распределением потенциала описывается уравнением Пуассона:

$$\epsilon_0 \operatorname{div}(\epsilon \operatorname{grad} \phi) = \epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \phi = -\rho_V = -\sum_i n_i z_i e, \quad (\text{III.4})$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; ϵ — диэлектрическая проницаемость, которая принимается постоянной.

Подставляя в (III.4) выражение для n_i из (III.3), получаем уравнение Пуассона — Больцмана — основное уравнение теории диффузной части двойного электрического слоя:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \phi(x, y, z)}{kT}\right).$$

Для двойного слоя у плоской поверхности уравнение Пуассона — Больцмана можно записать в виде

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left[-\frac{z_i e \phi(x)}{kT}\right].$$

Обычно рассматривают простейший случай симметричного электролита ($z_+ = -z_- = z$; $n_0^{(+)} = n_0^{(-)} = n_0$), при этом

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{z e n_0}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \exp\left[-\frac{z e \phi(x)}{kT}\right] - \exp\left[\frac{z e \phi(x)}{kT}\right] \right\}.$$

Используя гиперболические функции¹, можно упростить уравнение Пуассона — Больцмана для плоского слоя, записав его в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho_V(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2ze n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right]. \quad (\text{III.5})$$

Полученное дифференциальное уравнение второго порядка должно решаться при следующих краевых условиях:

1) для границы диффузного слоя с плотным слоем Штерна — Гельмгольца

$$x = d, \quad \varphi = \varphi_d, \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}(\rho_s + \rho_d) = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\rho_s, \quad (\text{III.6})$$

где ρ_s — заряд диффузного слоя, приходящийся на единицу площади поверхности:

$$\rho_s = \int_d^{\infty} \rho_V(x) dx;$$

2) для объема раствора

$$x \rightarrow \infty, \quad \varphi \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0.$$

Первое интегрирование уравнения (III.5) можно провести, умножив обе его части на $(d\varphi/dx) dx$. Учитывая тождество

$$\frac{d\varphi}{dx} \frac{d^2\varphi}{dx^2} \equiv \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$$

и принимая во внимание, что

$$\int \operatorname{sh}(y) dy = \operatorname{ch}(y) + \text{const},$$

имеем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{ze n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \int \operatorname{sh}\left[\frac{2ze\varphi(x)}{kT}\right] d\varphi = \frac{2kT n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ \operatorname{ch}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] + \text{const} \right\}.$$

¹ Основные гиперболические функции: синус $\operatorname{sh}(y) = (e^y - e^{-y})/2$; косинус $\operatorname{ch}(y) = (e^y + e^{-y})/2$; тангенс $\operatorname{th}(y) = \operatorname{sh}(y)/\operatorname{ch}(y) = (e^y - e^{-y})/(e^y + e^{-y}) = (e^{2y} - 1)/(e^{2y} + 1)$. При $y \ll 1$ $\operatorname{sh}(y) \approx \operatorname{th}(y) \approx y$; а также $\operatorname{ch}(y) \approx 1 + y^2/2$. При $y \gg 1$ $\operatorname{th}(y) \approx 1$.

Воспользовавшись краевыми условиями $\varphi = 0$ и $dy/dx = 0$ при $x \rightarrow \infty$, находим, что $\text{const} = -\text{ch}(0) = -1$. Учитывая, что

$$\text{ch}(y) - 1 = 2\text{sh}^2(y/2),$$

получаем

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8kTn_0}{\varepsilon\varepsilon_0}} \text{sh} \left[\frac{ze\varphi(x)}{2kT} \right].$$

В этом выражении оставлен знак минус, так как знаки при $\varphi(x)$ и $d\varphi/dx$ должны быть противоположными (см. рис. III-8). Отметим, что быстрота спада потенциала φ с удалением от поверхности тем больше, чем выше концентрация электролита n_0 .

Этот первый интеграл уравнения Пуассона — Больцана (III.5) при подстановке в него условия (III.6) дает выражение для заряда диффузного слоя на единицу поверхности:

$$\rho_\delta = \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=d} = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kTn_0} \text{sh} \left(\frac{ze\varphi_d}{2kT} \right), \quad (\text{III.7})$$

знак минус подчеркивает, что при положительном потенциале поверхности $x = d$ (границы плотного слоя) противоионы в диффузном слое несут отрицательный заряд.

Второе интегрирование уравнения Пуассона — Больцмана (III.5) проводим, учитывая, что

$$\int \frac{d(y/2)}{\text{sh}(y/2)} = \ln \text{th} \left(\frac{y}{4} \right) + \text{const}.$$

Используя краевое условие $\varphi = \varphi_d$ при $x = d$, находим

$$\ln \frac{\text{th} \left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT} \right]}{\text{th} \left(\frac{ze\varphi_d}{4kT} \right)} = -\sqrt{\frac{8kTn_0}{\varepsilon\varepsilon_0}} \frac{ze}{2kT} (x-d) = -\sqrt{\frac{2z^2 e^2 n_0}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}} (x-d).$$

Преобразуя это выражение, получаем

$$\text{th} \left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT} \right] = \text{th} \left(\frac{ze\varphi_d}{4kT} \right) e^{-\infty(x-d)}, \quad (\text{III.8})$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon} = \delta = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 z^2 e^2 n_0}}. \quad (\text{III.9})$$

Величина $\delta = 1/\varepsilon$, называемая толщиной (эффективной) ионной атмосферы, была введена в теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля, развитой позже теории Гуи — Чепмена.

В дальнейшем, для упрощения выражений, можно не делать различия между потенциалами φ_0 и φ_d и записывать выражения (III.8) и (III.7) в приближенном виде:

$$\text{th} \left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT} \right] = \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-\varepsilon x} \quad (\text{III.10})$$

и

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 k T n_0} \text{sh} \left(\frac{ze\varphi_0}{2kT} \right). \quad (\text{III.11})$$

Такое упрощение справедливо лишь при слабой адсорбционной способности ионов и для сильно разбавленных растворов, когда из-за большой толщины диффузной части двойного слоя δ потенциал φ_d на расстоянии $d \ll \delta$ от поверхности лишь слабо отличается от φ_0 -потенциала. Замена φ_d на φ_0 не может привести к существенным недоразумениям, поскольку при необходимости всегда можно без затруднений возвратиться к выражениям вида (III.8) и (III.7).

Для анализа коллоидно-химических явлений особенно важно поведение функции $\varphi(x)$ на достаточно больших расстояниях от поверхности, где величина φ мала по сравнению с $4kT/(ze)$. При малых значениях аргумента гиперболический тангенс приближенно равен своему аргументу. Следовательно, при $ze\varphi(x)/(4kT) \ll 1$ уравнение (III.10) можно представить в виде

$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze} \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-\varepsilon x}. \quad (\text{III.12})$$

В случае слабовзаряженной поверхности, когда и величина φ_0 мала в сравнении с $4kT/(ze)$, выражение (III.10) еще более упрощается, принимая вид

$$\varphi(x) \approx \varphi_0 e^{-\varepsilon x}, \quad (\text{III.13})$$

т. е. потенциал в диффузном слое пропорционален потенциалу поверхности и экспоненциально падает с расстоянием от поверхности.

В этом случае и гиперболический синус в уравнении (III.11) тоже можно заменить на аргумент $ze\phi_0/(2kT)$. Тогда для плотности заряда диффузного слоя получаем

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\epsilon\epsilon_0 kT n_0} \frac{ze\phi_0}{2kT} = -\epsilon\epsilon_0 \sqrt{\frac{2z^2 e^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 kT}} \phi_0 = \epsilon\epsilon_0 \frac{\phi_0}{\delta}.$$

Это выражение соответствует зависимости плотности заряда от потенциала для обычного конденсатора с плоскими обкладками и емкостью на единицу площади, равной $C_s = \epsilon\epsilon_0/\delta = \epsilon\epsilon_0 \mathfrak{a}$. Величину $\delta = 1/\mathfrak{a}$, характеризующую расстояние между обкладками такого плоского конденсатора, называют эффективной толщиной диффузной части двойного слоя.

Величина \mathfrak{a} , обратная толщине ионной атмосферы, характеризует резкость спада потенциала по мере удаления от поверхности [см. (III.12) и (III.18)]: чем выше концентрация электролита в системе и соответственно больше значение \mathfrak{a} , тем более резко спадает потенциал при удалении от поверхности раздела фаз (рис. III-11). Для одно-одновалентного электролита расчет по уравнению (III.9) приводит к значениям толщины ионной атмосферы $\delta \approx 3 \cdot 10^{-10} c^{1/2}$ м (если концентрация $c = n_0/N_A$ выражена в кмоль/м³). Для одномолярного раствора $\delta \approx 0,3$ нм, для сантимольярного $\delta = 3$ нм, тогда как для раствора с концентрацией 10^{-7} моль/л $\delta = 1$ мкм.

Для сильно заряженной поверхности, когда $\phi_0 \gg 4kT/(ze)$, имеем $\text{th}(ze\phi_0/kT) \approx 1$. Следовательно,

$$\phi(x) \approx \frac{4kT}{ze} e^{-\mathfrak{a}x}. \quad (\text{III.14})$$

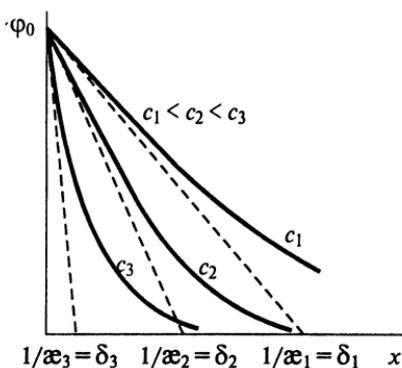


Рис. III-11 Влияние концентрации электролитов на падение потенциала $\psi(x)$ в двойном электрическом слое

Сопоставление выражений (III.12) и (III.13) показывает, что на больших расстояниях от поверхности всегда происходит экспоненциальный спад потенциала с расстоянием, при этом для слабозаряженной поверхности $\phi(x) \sim \phi_0$, тогда как для сильно заряженной поверхности ее потенциал ϕ_0 не влияет на распределение потенциала в удаленных от поверхности частях диффузного слоя. Последнее обстоятельство связано с сильным взаимодействием противоположно заряженных ионов с сильно за-

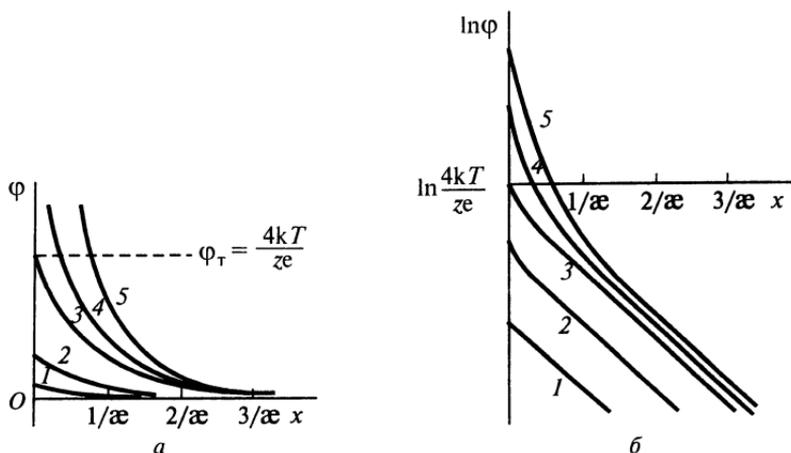


Рис. III-12. Зависимость потенциала φ (а) и его логарифма (б) от расстояния от поверхности при различных значениях φ_0 -потенциала

ряженной поверхностью; находящиеся вблизи такой поверхности противоионы значительно экранируют ее заряд. Таким образом, распределение потенциала вдали от сильно заряженной стенки зависит от толщины ионной атмосферы δ и величины $\varphi_T = 4kT/(ze)$, которая определяет способность теплового движения (характеризуемого величиной kT) противодействовать стремлению ионов к электростатическому притяжению к поверхности (определяемому зарядом ионов ze). Это простое и ясное по своему физическому смыслу приближение, часто используемое в коллоидной химии, позволяет при описании диффузной атмосферы противоионов не вникать в детали строения плотной части двойного слоя. При комнатной температуре для одно-однозарядного электролита $\varphi_T \approx 100$ мВ.

На рис. III-12, а показано, как меняется зависимость $\varphi(x)$ при последовательном увеличении потенциала φ_0 . Изменение характера падения потенциала при удалении от поверхности по мере увеличения заряда поверхности видно в полулогарифмических координатах (рис. III-12, б). При малых потенциалах поверхности зависимости $\ln \varphi$ — x представляют собой параллельные прямые 1 и 2 с тангенсом угла наклона, равным $-\varphi$. При больших значениях φ_0 кривые 4 и 5 на малых расстояниях идут более круто, а вдали от поверхности стремятся к одной общей прямой, параллельной прямой для малых φ_0 . Продолжение этой предельной прямой до оси ординат дает значение $\ln \varphi_T$.

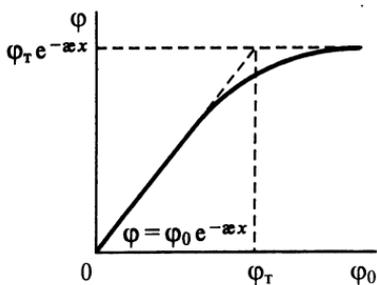


Рис. III-13. Зависимость потенциала φ от φ_0 -потенциала на некотором расстоянии $x > 1/\alpha$

На рис. III-13 представлена зависимость потенциала на некотором постоянном расстоянии $x > \delta = 1/\alpha$ от потенциала поверхности φ_0 . Начальная и конечная асимптоты соответствуют приближенным уравнениям (III.13) и (III.14) и достаточно хорошо описывают свойства удаленных частей диффузного слоя (в точке пересечения асимптот при $\varphi_0 = \varphi_7$ истинное значение потенциала на $\sim 20\%$ ниже приближенного). Таким образом, при больших удалениях от поверхности

потенциал данной фиксированной точки x при малых значениях потенциала поверхности φ_0 пропорционален, а при больших — не зависит от φ_0 (или, в общем случае, от φ_d).

Итак, строение диффузной части двойного слоя определяется соотношением потенциальной энергии притяжения противоположно заряженной поверхности и кинетической энергии их теплового движения, характеризуемым безразмерной величиной $ze\varphi_0/4kT$ (или $ze\varphi_d/4kT$).

Когда потенциальная энергия притяжения ионов к поверхности мала ($ze\varphi_0/(4kT) < 1$), происходит экспоненциальное падение потенциала по мере увеличения расстояния от поверхности, причем потенциал в любой точке диффузной части двойного слоя пропорционален потенциалу самой поверхности. Наоборот, если потенциальная энергия притяжения ионов к поверхности превосходит кинетическую энергию их теплового движения ($ze\varphi_0/(4kT) > 1$), то основная компенсация поверхностного заряда происходит непосредственно вблизи поверхности — противоположно заряженные ионы, близко расположенные к поверхности, сильно экранируют ее заряд. Вдали от поверхности при этом также происходит экспоненциальное падение потенциала с увеличением расстояния, но величины потенциалов перестают зависеть от потенциала самой поверхности.

Следует иметь в виду, что при высоких потенциалах поверхности на малых расстояниях от нее выражение (III.12) нужно заменить более точным (III.8), учитывающим строение полной части слоя противоположно заряженных ионов, в том числе их собственный размер. Нетрудно видеть, что предельное выражение (III.10) может быть получено, если интегрирование уравнения Пуассона — Больцмана распространить до самой поверхности твердой фазы $x = 0$, т. е. считать, что центры ионов могут

подходить непосредственно к поверхности. Вместе с тем это не отражается существенно на характере распределения потенциала на больших расстояниях от поверхности, особенно в тех случаях, когда потенциал адсорбционного слоя φ_d оказывается достаточно велик и удовлетворяет условию $ze\varphi_d/4kT > 1$. Именно эти удаленные части диффузных слоев противоионов в некоторых случаях определяют устойчивость дисперсных систем (см. гл. VII, VIII).

Существование вблизи заряженной поверхности диффузного слоя с повышенной концентрацией противоионов и пониженной концентрацией коионов обуславливает многие особенности электрических и фильтрационных свойств дисперсных систем. Существенным оказывается и то, что в диффузном слое повышена общая концентрация носителей тока (см. рис. III-10). Так, для простейшего случая симметричного электролита в соответствии с (III.8) можно написать:

$$n^+ + n^- = n_0 \left\{ \exp\left[-\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] \right\} = 2n_0 \operatorname{ch}\left[-\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right]. \quad (\text{III.15})$$

Проведенное рассмотрение относится к плоскому двойному слою на границе раздела фаз. Для дисперсных систем оно применимо, когда размер частиц дисперсной фазы значительно превышает толщину ионной атмосферы и двойные слои могут считаться плоскими. Если это условие не соблюдается, уравнение Пуассона — Больцмана следует записывать в полном виде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{\rho_V}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{2ze n_0}{\epsilon\epsilon_0} \operatorname{sh}\left[\frac{ze\varphi(x, y, z)}{kT}\right].$$

Это уравнение не решается в квадратурах даже в простейших случаях сферических и цилиндрических частиц и требует привлечения специальных функций; результаты численного интегрирования при различной геометрии системы табулированы в широком интервале потенциалов поверхности и толщин ионных атмосфер.

Приближенное решение уравнения Пуассона — Больцмана для сферических частиц радиусом r было проведено П. Дебаем и Э. Хюккелем для слабозаряженных частиц, когда $ze\varphi_0/kT < 1$ и $\operatorname{sh}(ze\varphi_0/kT) \approx ze\varphi_0/kT$. Для этого случая уравнение Пуассона — Больцмана принимает вид

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d\varphi}{dR} \right) = -\alpha^2 \varphi(R),$$

где R — расстояние от центра частицы в сферических координатах. Решением этого уравнения является зависимость

$$\varphi(R) = \varphi_0 \frac{r}{R} e^{-\alpha(R-r)},$$

которая отражает как «обычное» уменьшение потенциала при удалении от заряженной сферы (сомножитель r/R), так и более быстрый спад потенциала, связанный с существованием диффузного слоя (экспоненциальный сомножитель). Вследствие этого спад потенциала при удалении от поверхности заряженной частицы, окруженной диффуз-

ным слоем, происходит быстрее, чем вблизи поверхности заряженной частицы в диэлектрической среде или вблизи плоской поверхности с диффузным слоем. Можно сказать, что «наибольшее развитие» вокруг заряженной частицы имеют удаленные области с малыми потенциалами, тогда как области с высокими потенциалами занимают малый объем непосредственно вблизи поверхности частицы. Для сильно заряженных частиц вдали от их поверхности, как показывает сопоставление с результатами численных расчетов, может быть использовано выражение, аналогичное (III.14), имеющее вид

$$\varphi(R) = \frac{4kT}{ze} \frac{r}{R} e^{-m(R-r)}.$$

В дальнейшем (в частности, при анализе устойчивости дисперсных систем) рассмотрение для простоты будет ограничиваться случаем плоских двойных электрических слоев.

III.4. Ионный обмен

Изменение электролитного состава дисперсионной среды приводит к определенным, более или менее глубоким изменениям в структуре двойного слоя и сопровождается ионным обменом — переходом части вновь вводимых ионов в двойной слой и выходом в объем раствора части ионов, находившихся ранее в двойном слое. Характер изменения двойного слоя определяется свойствами добавляемых в раствор противоионов и коионов, в том числе их способностью к вхождению в состав твердой фазы, к специфической адсорбции на поверхности раздела фаз и соотношением зарядов вновь вводимых ионов и ионов, образующих двойной слой (в основном противоионов). Можно выделить два крайних случая — *индифферентные электролиты*, которые не изменяют φ_0 -потенциал, и *неиндифферентные электролиты*, способные к его изменению. Последние обычно содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела, в том числе при изоморфном замещении ионов, образующих решетку твердого тела.

В зависимости от природы вводимого электролита ионный обмен может затрагивать различные части двойного электрического слоя: как его диффузную часть, так и адсорбционную и даже слой потенциалопределяющих ионов. Наиболее легко обмениваются ионы диффузного слоя.

Закономерности ионного обмена для индифферентных электролитов в самом общем случае описываются уравнением Никольского, которое для достаточно концентрированных (неидеальных) растворов имеет вид:

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = k_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}},$$

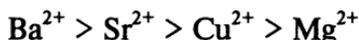
где a_1, a_2 и c_1, c_2, z_1, z_2 — активности (в растворе), концентрации (в двойном слое) и заряды соответствующих ионов, а связь константы обмена ионов k_{12} с их адсорбционными потенциалами Φ_1 и Φ_2 определяется выражением:

$$k_{12} = \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right).$$

Ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью названы *лиотропными*. Одновалентные катионы образуют следующий лиотропный ряд:



т. е. адсорбционная способность противоионов возрастает с их собственными (без учета гидратации) размерами. Аналогичная закономерность наблюдается и для лиотропного ряда двухзарядных катионов:



и однозарядных анионов



Более высокая адсорбционная способность крупных ионов связана с их большей поляризуемостью и меньшей гидратацией, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела. Отношение концентраций в двойном слое ионов одинакового заряда, но имеющих различные значения адсорбционных потенциалов Φ_1 и Φ_2 , связано с отношением их объемных концентраций выражением

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right),$$

которое является частным случаем уравнения Никольского.

Дисперсные системы, состоящие из положительно заряженных частиц или макромолекул, окруженных диффузным слоем, образованным анионами, способными к обмену, называются *анионитами*; а с отрицательными частицами, обменивающимися катионы, — *катионитами*. В высокодисперсных системах изменение состава слоя потенциалопределяющих ионов или слоя противоионов может приводить к существенному изменению состава мицеллы (см. IV.4). Так, в частице диаметром $d \approx 10$ нм при среднем диаметре ионов $d_i \approx 0,3$ нм содержится $(d/d_i)^3 \approx (30)^3 \approx 3 \cdot 10^4$ ионов, из которых $4\pi d^2/\pi d_i^2 \approx 4 \cdot 10^3$ (более 10 %) находится на поверхности, т. е. изменение состава поверхностного слоя противоионов может затрагивать заметную долю общего состава мицеллы.

Способность дисперсной системы к ионному обмену принято характеризовать величиной *емкости обмена* — количеством грамм-эквивалентов ионов, поглощенных одним килограммом вещества дисперсной фазы. Поскольку ионный обмен зависит от рН, концентрации и состава среды и типа обмениваемых ионов, емкость обмена обычно определяют в некоторых стандартных условиях и говорят об условной емкости обмена. Так, в почвоведении емкость обмена измеряют при рН 6,5, используя в качестве обменных ионы Ba^{2+} при 0,1 н. концентрации раствора электролита (обычно BaCl_2).

Процессы ионного обмена имеют важное значение в природе и технике. Так, к интенсивному ионному обмену способны глинистые минералы, представляющие собой слоистые алюмосиликаты с толщиной слоев (межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости спайности) $\sim 0,9$ нм. Роль потенциалопределяющих ионов играют покрывающие поверхности таких пластинок кремнекислотные группы, тогда как противоионами, способными к ионному обмену, являются катионы. В зависимости от состава среды глины могут содержать в качестве противоионов ионы натрия (Na-форма глин), кальция и др.

Ионный обмен на глинах играет важную роль в образовании так называемых вторичных месторождений: гидротермальные воды, содержащие тяжелые ионы, попадают в пласты, богатые глинистыми минералами, и, вымывая из них более легкие ионы, оставляют тяжелые. Влияние адсорбционной способности ионов на их геохимическую судьбу ярко проявляется при сопоставлении закономерностей размещения натрия и калия в природе. Эти элементы имеют примерно одинаковую распространенность в земной коре (2,40 и 2,35 % соответственно), однако океанская вода содержит преимущественно натрий (в 1 кг воды средней солености содержится 10,8 г натрия и только 0,4 г калия). Это связано, в частности, с тем, что при ионном обмене на глинодержащих донных отложениях калий практически полностью вытесняет натрий.

Способность к ионному обмену в значительной степени определяет функционирование и плодородие почв, которые являются сложной дисперсной системой, содержащей высокодисперсные нерастворимые силикаты и алюмосиликаты (прежде всего в виде кремнезема и глин) и органо-минеральные соединения, образующиеся при разложении органических остатков (почвенный поглощающий комплекс, по Гедройцу). Состав почв, их способность к ионному обмену и их плодородие в большой мере зависят от климатических условий. Выветривание горных пород приводит к об-

разованию различных глинистых минералов, способных к обмену катионов, при емкости обмена до 1 моль/кг.

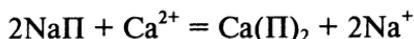
В зоне высокой влажности при малом количестве органических остатков (недостаточное количество тепла) происходит вымывание оксидов металлов основного характера (щелочных и щелочно-земельных металлов), а также пептизация оксидов трехвалентных металлов (из-за слабого связывания органическими остатками) и вымывание гуминовых кислот. Это приводит к обеднению почв органическими веществами и ценными ионами и обогащению их кремнеземом; соответственно возрастает удельное содержание глин, в которых катионы металлов в значительной степени заменены ионами водорода (глины в Н-форме). Все это обуславливает кислый характер подобных почв (в частности, подзола) и их малое плодородие. Обменная емкость подзолистых почв составляет 0,05 — 0,2 моль/кг.

При умеренном количестве осадков и достаточном количестве тепла образуется чернозем, которым особенно богата наша страна. Значительное количество органических остатков, содержащихся в черноземе, связано в гуматы двухвалентных металлов (соли гуминовых кислот и кальция или магния), слабо растворимые в воде. Коллоидные частицы гуматов металлов способны к гетерокоагуляции с алюмосиликатами и кремнеземом (см. VII.5); при этом образуются высокопористые, высокодисперсные структуры с емкостью обмена, достигающей 0,6 — 0,8 моль/кг. Эти структуры содержат значительные количества ценных катионов и богаты другими питательными веществами, а также способны удерживать влагу за счет капиллярных сил; вместе с тем они достаточно хорошо проницаемы и для воздуха, что обеспечивает жизнедеятельность различных микроорганизмов, улучшающих структуру и плодородие почв.

Близки к чернозему по богатству органическими остатками и величине обменной емкости торфяные почвы, образующиеся в зонах высокой влажностью, вызывающей вымывание ценных катионов и замену их на ионы водорода. Это обуславливает кислый характер торфа, что препятствует развитию растений, которые во время роста сами выделяют ионы водорода. Связывание выделяемых растениями ионов водорода (в основном в результате ионного обмена) является одной из важнейших функций плодородной почвы. Применение торфа в качестве удобрения на кислых почвах возможно лишь при одновременной замене ионов водорода на другие, более ценные ионы. Это достигается известкованием почв, когда происходит вытеснение ионов водорода ионами кальция, или добавлением аммиачной воды, одновременно являющейся ценным азотным удобрением. Выделяющиеся при жизнедеятельности растений ионы водорода затем обме-

ниваются с этими ионами и связываются почвенным обменным комплексом.

Разнообразные применения имеет ионный обмен в технике. В качестве примера можно привести процессы умягчения и обессоливания воды. У м я г ч е н и е в о д ы — замену ионов кальция на ионы натрия — можно проводить с помощью высокопористых алюмосиликатов цеолитного типа с общей формулой $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, в которых часть ионов водорода может заменяться на ионы металлов. Используются как природные минералы этого типа, так и синтетические (пермутит). Обозначая условно единичную ионообменную группу пермутита (П) через NaП, реакцию ионного обмена можно представить в виде



Последующая обработка кальциевой формы ионообменника концентрированным раствором хлорида натрия приводит к регенерации натриевой формы.

Важное значение в связи с получением дистиллированной воды для использования в различных областях техники и химической технологии и в связи с опреснением морской воды приобрело использование ионообменных процессов для полного удаления из воды ионов — о б е с с о л и в а н и е в о д ы. Для обессоливания используют высокоэффективные органические ионообменные смолы с емкостью обмена, достигающей 10 моль/кг. Ионообменные смолы представляют собой полиэлектролит, цепи которого сшиты в единую трехмерную сетку. Такая структура обеспечивает высокую механическую прочность гранул и мембран из ионообменных смол. В воде смолы набухают, и все ионогенные группы в объеме гранул становятся доступными для ионов, растворенных в воде.

К а т и о н и т н ы е с м о л ы несут обычно сульфогруппы — SO_3^- , карбоксильные — COO^- или фенольные — $C_6H_4O^-$ группы; их обменная емкость увеличивается с ростом pH. При взаимодействии H-формы смолы с раствором электролита идет обмен катионов электролита на ионы водорода вплоть до некоторого значения pH, определяющегося силой ионогенной группы. Для регенерации катионита (перевода в H-форму) его обрабатывают кислотой.

А н и о н и т н ы е с м о л ы содержат различные аминогруппы ($-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NN^+$) либо четырехзамещенный аммоний; емкость обмена растет с уменьшением pH. Такие смолы позволяют удалить анионы из раствора электролита, обменивая их на OH-ионы. Для регенерации анионита производится обработка щелочами. В ряде случаев используют амфотерные иониты, например уголь. По

Фрумкину, при насыщении угля водородом он становится катионитом, а при насыщении кислородом и увлажнении — анионитом.

Важной особенностью применения ионообменных смол становится извлечение тяжелых металлов, например, из сточных и гидротермальных вод (в будущем, возможно, из морской воды). Этим методом удастся выделять медь, серебро, хром, радиоактивные вещества. Основанное на ионном обмене направление гидрометаллургии в сочетании с использованием микроорганизмов, переводящих тяжелые металлы в бедных рудах в растворимые соединения, является перспективным направлением переработки руд.

III.5. Электрокапиллярные явления

Сведения о строении двойного электрического слоя и природе некоторых коллоидно-химических процессов, происходящих при взаимодействии ионов с границей раздела фаз, дает изучение *электрокапиллярных явлений*, т. е. влияния заряда межфазной поверхности на поверхностное натяжение. Эти явления наиболее подробно рассматриваются в курсах электрохимии. В данном разделе приведены только те основные закономерности электрокапиллярных явлений, которые необходимы при рассмотрении коллоидно-химических явлений, таких, как адсорбция анионных и катионных ПАВ, особенностей зародышеобразования новой фазы (см. VIII.1) и проявления эффекта Ребиндера в условиях заряженной поверхности (см. IX.4).

Отталкивание одноименных зарядов, образующих обкладки двойного электрического слоя на межфазной поверхности, должно облегчать увеличение площади этой поверхности, т. е. снижать ее поверхностное натяжение σ . Работа заряджения W_q сферической поверхности радиусом r зарядом q при разности потенциалов $\varphi = q/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$, как известно из электростатики, равна

$$W_q = \frac{q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\varphi^2.$$

Можно ожидать, что удельное (отнесенное к единице поверхности) значение этой работы и будет той, «уже запасенной» поверхностью энергией, которая облегчает процесс ее растяжения, т. е. представляет собой снижение поверхностной энергии:

$$\sigma_0 - \sigma(\varphi) = \frac{W_q}{4\pi r^2} = \frac{q^2}{32\pi\epsilon\epsilon_0 r^3} = \frac{\epsilon\epsilon_0 \varphi^2}{2r}.$$

Дифференцирование полученного выражения по φ дает основное соотношение теории электрокапиллярных явлений, называемое уравнением Липпмана¹:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{\epsilon\epsilon_0 \varphi}{r} = \frac{q}{4\pi r^2} = \rho_s, \quad (\text{III.16})$$

где ρ_s — поверхностная плотность заряда.

¹ Строгий вывод уравнения Липпмана см., например: Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. Т. I. М.: ИЛ, 1955, с. 175 — 178; Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983, с. 36 — 39.

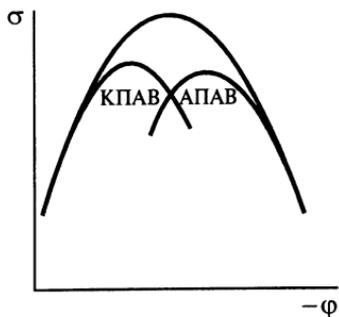


Рис. III-14. Сдвиг точки нулевого заряда при адсорбции ионогенных ПАВ

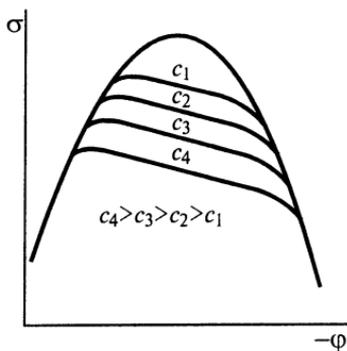


Рис. III-15. Изменение формы электрокапиллярной кривой при адсорбции неионогенных ПАВ

Исследование влияния приложенной разности потенциалов на поверхностное натяжение границы раздела фаз удобнее всего проводить на идеально поляризующейся поверхности жидкого металла (обычно ртути) в водном растворе электролита. Важно, что при этом одновременно измеряют разность потенциалов фаз (по сравнению с каким-либо стандартным электродом) и поверхностное натяжение межфазной поверхности (обычно по максимальной высоте столба ртути, удерживаемой силой поверхностного натяжения в капилляре); вместе с тем возможно определение плотности заряда двойного слоя по току, переносимому вытекающей по каплям ртутью при известной их поверхности.

В соответствии с уравнением Липпмана в растворах, не содержащих примесей поверхностно-активных веществ, зависимость поверхностного натяжения от разности потенциалов фаз (*электрокапиллярная кривая*) имеет максимум при определенном значении ϕ (рис. III-14). Этот потенциал, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой, т. е. $\rho_s = 0$, называют *точкой нулевого заряда*. Положение точки нулевого заряда определяется адсорбционной способностью ионов, присутствующих в растворе, а также дипольных молекул растворителя. В отсутствие приложенного извне потенциала на границе с водой происходит преимущественная адсорбция ионов ртути Hg^{2+} , имеющих в равновесном со ртутью растворе, и поверхность несет положительный заряд. Чтобы скомпенсировать этот заряд, надо приложить $\phi < 0$, поэтому потенциал точки нулевого заряда отрицателен. В катодной области (правее точки нулевого заряда, т. е. в области более отрицательных потенциалов) заряд поверхности обусловлен электронами, поступившими из внешней цепи; в анодной области потенциал создается ионами ртути.

Добавление неорганических электролитов приводит к изменению формы электрокапиллярной кривой. Если электролит содержит анионы, способные к сильной адсорбции (АПАВ), то в анодной области электрокапиллярной кривой адсорбция анионов приводит к понижению поверхностного натяжения, тогда как в катодной области адсорбция анионов не происходит и поверхностное натяжение не изменяется (рис. III — 14). Максимум электрокапиллярной кривой смещается при этом в катодную область. Чем выше адсорбционная способность анионов, тем сильнее снижение поверхностного натяжения в анодной части электрокапиллярной кривой и тем в более высоких отрицательных значениях потенциалов проявляется адсорбция. Особенно велика адсорбционная способность крупных органических анионов анионных ПАВ.

Меньшие по размеру катионы, как правило, слабее адсорбируются и соответственно слабее влияют на форму электрокапиллярной кривой. Значительная адсорбция и смещение максимума электрокапиллярной кривой в анодную область наблюдаются, однако, для катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ).

Неионогенные ПАВ также могут сильно влиять на форму электрокапиллярной кривой: они способны к адсорбции при умеренных потенциалах как в анодной, так и катодной областях электрокапиллярной кривой. При больших (как положительных, так и отрицательных) потенциалах дипольные молекулы воды настолько сильно притягиваются к поверхности, что вытесняют молекулы неионогенных ПАВ. Поэтому неионогенные ПАВ понижают поверхностное натяжение только в средней части электрокапиллярной кривой. Поскольку их молекулы имеют дипольный момент, в зависимости от его ориентировки относительно поверхности более сильное понижение поверхностного натяжения наблюдается либо в катодной области (диполь ориентирован положительным полюсом к поверхности), либо в анодной области электрокапиллярной кривой (рис. III-15).

Дифференцирование электрокапиллярной кривой $\sigma(\varphi)$ по φ в соответствии с уравнением Липпмана (III.16) позволяет определить зависимость плотности заряда от потенциала поверхности. Второе дифференцирование дает значения дифференциальной емкости. Эта величина может быть сопоставлена с результатами теоретического рассмотрения строения двойного электрического слоя, что позволяет делать выводы о справедливости этих моделей и проводить их дальнейшее уточнение.

Значительно труднее исследовать электрокапиллярные явления на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ребиндер и Венстрем показали, что зависимости, аналогичные электрокапиллярным кривым, можно в этом случае получить при изучении влияния заряда поверхности на механические свойства твердых тел (см. IX.4).

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Особенности строения дисперсных систем и границ раздела фаз, в частности существование двойного электрического слоя, определяют возникновение ряда специфических явлений и процессов при переносе через них теплоты, массы и электрического тока. Общей методической основой рассмотрения большинства видов процессов переноса является термодинамика необратимых (неравновесных) процессов (неравновесная термодинамика), позволяющая систематически рассматривать возникновение различных видов потоков под действием различных обобщенных сил.

Построение теории процессов переноса в дисперсных системах на протяжении многих десятилетий является одной из наиболее активно развивающихся областей коллоидной химии; оно связано с привлечением достаточно сложного теоретического аппарата и не может считаться завершенным. Ниже рассматриваются только самые общие и устоявшиеся подходы к этой проблеме, наиболее отчетливо описывающие важнейшие свойства дисперсных систем; вместе с тем авторы постарались упомянуть по возможности все виды процессов переноса и отразить современное состояние и перспективы развития их изучения, понимания и практического использования.

В этой главе наряду с общим описанием процессов переноса будут более детально рассмотрены *электрокинетические явления*, обусловленные существованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

IV.1. Общее рассмотрение процессов переноса в дисперсных системах

Систематическое рассмотрение различных видов процессов переноса в дисперсных системах основано на анализе возможных действующих в системе обобщенных термодинамических сил и возникающих под их действием потоков. При этом можно различать *прямые* и *перекрестные* процессы; в первом случае сила и поток имеют одинаковую природу, а во втором — различную.

В качестве основных термодинамических сил далее будут рассматриваться градиент химического потенциала, обусловленный градиентом концентрации частиц дисперсной фазы или растворенного вещества, напряженность внешнего электрического поля, напряженность поля силы тяжести или вес частиц, градиенты давления и температуры; их воздействие на дисперсные системы зависит от строения последних. Напомним (см. подробнее Введение), что дисперсные системы по своему строению подразделяются на *свободнодисперсные* системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и взвешены в дисперсионной среде, и системы *связнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы связаны в пространственную сетку — дисперсную структуру (см. гл. IX). Основными рассматриваемыми далее потоками (табл. IV.1) являются перенос дисперсионной среды в связнодисперсных системах или частиц дисперсной фазы в свободнодисперсных системах, а также электрический ток.

Так, градиент концентрации частиц дисперсной фазы приводит к *диффузии* частиц, т. е. их направленному переносу в сторону меньших концентраций. Воздействие на частицы поля тяжести вызывает их *седиментацию* (оседание или всплывание). Эти явления и тепловое броуновское движение (а также осмос, см. ниже), объединяются общим названием *молекулярно-кинетические явления* и рассматриваются в гл. V.

Т а б л и ц а IV.1. Основные виды термодинамических сил и потоков

Термодинамические силы	Потоки	
	вещества	электричества
Градиент концентрации частиц	Диффузия частиц	
Сила тяжести	Седиментация частиц	Ток и потенциал седиментации
Градиент давления	Фильтрация среды	Ток и потенциал течения
Градиент электрического потенциала	Электрофорез, электроосмос, перенос ионов	Электрическая проводимость
Градиент температуры	Термофорез, термоосмос, термокапиллярные явления	
Градиент концентрации раствора	Диффузия, рост и растворение частиц, осмос, диффузиофорез	
Градиент адсорбции	Поверхностная диффузия, эффект Марангони	

Перепад давления по обе стороны перегородки, образованной связнодисперсной системой с открытой пористостью и называемой

мембраной или диафрагмой, приводит к фильтрации через нее дисперсионной среды. Приложение к дисперсной системе внешней разности электрических потенциалов приводит к протеканию через нее электрического тока — ее *электропроводности*, связанной с переносом ионов или заряженных коллоидных частиц. Все это примеры прямых явлений, однако наряду с ними в дисперсных системах возникают и явления перекрестные — в частности обширный класс так называемых *электрокинетических явлений*. К ним относятся *электрофорез* (движение частиц дисперсной фазы под действием внешней разности потенциалов в свободнодисперсной системе), *электроосмос* (течение среды через мембрану под действием внешней разности потенциалов) и возникновение *токов и потенциалов при седиментации и фильтрации*. Вместе с тем, перенос вещества — частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды — может быть связан и с действием других термодинамических сил. Так, градиент температуры может вызвать движение частиц дисперсной фазы (*термофорез*) или дисперсионной среды в связнодисперсной системе (*термоосмос*). Аналогично перепад концентрации раствора электролита или низкомолекулярного вещества наряду с их диффузионным переносом, например в процессах роста или растворения частиц дисперсной фазы (см. гл. VI), также может вызвать направленное движение коллоидных частиц (*диффузиофорез*) или перенос дисперсионной среды через мембраны (*осмос*, также относящийся к числу молекулярно-кинетических явлений).

Очень яркие процессы быстрого переноса наблюдаются при возникновении вдоль поверхности градиента поверхностного натяжения, связанного с градиентом температуры (*термокапиллярные явления*) или градиентом адсорбции. На поверхности твердой фазы градиент адсорбции приводит к *поверхностной диффузии* адсорбированного вещества. В случае легкоподвижных поверхностей жидкость — газ или жидкость — жидкость градиент адсорбции и связанный с ним градиент поверхностного натяжения вызывает возникновение быстрого перемещения поверхности и прилегающих к ней слоев жидкости. Возникновение градиентов поверхностного натяжения (*эффект Марангони*) играет существенную роль в устойчивости пен и эмульсий (см. гл. VII).

В рамках линейного приближения термодинамики неравновесных процессов при воздействии на систему двух видов термодинамических сил F_1 и F_2 и возникающих под их действием двух типов потоков j_1 и j_2 можно написать:

$$\begin{aligned} j_1 &= \alpha_{11}F_1 + \alpha_{12}F_2, \\ j_2 &= \alpha_{21}F_1 + \alpha_{22}F_2, \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

где α_{ij} — так называемые феноменологические коэффициенты; их значения могут быть определены экспериментально или выведены теоретически на основе рассмотрения механизмов этих процессов.

В соответствии с соотношением взаимности Онзагера, основанном на принципе обратимости процессов на микроуровне, перекрестные коэффициенты α_{12} и α_{21} равны; это позволяет ограничиваться анализом только одного из двух взаимно обратных процессов (например, электроосмоса или тока протекания). При этом следует иметь в виду, что принцип микрообратимости относится только к процессам, протекающим в тождественных по строению системах.

Соотношения линейного приближения термодинамики неравновесных процессов (IV.1) позволяют рассматривать и стационарные процессы, а в некоторых случаях и равновесные состояния, возникающие при условии равенства нулю соответствующего потока; в общем случае можно написать:

$$F_i = -\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ii}} F_j. \quad (\text{IV.2})$$

Например, если F_j — перепад давлений по обе стороны мембраны, α_{ij} и α_{ii} — феноменологические коэффициенты, описывающие ток протекания и электропроводность мембраны соответственно, то F_i — потенциал протекания, возникающий при нулевом значении тока j_i через мембрану.

При рассмотрении процессов переноса в свободнодисперсных системах можно выразить связь потока j со средней скоростью движения v отдельных частиц как:

$$j = knv, \quad (\text{IV.3})$$

где n — концентрация частиц дисперсной фазы; k — коэффициент, размерность которого определяется размерностью потока; так, при рассмотрении электрического тока k учитывает эффективный заряд частицы, а при седиментации ее вес. Если на частицы действует сила F_1 , скорость их движения равна $v = F_1/B$, причем коэффициент вязкого сопротивления B определяется размером и формой частиц дисперсной фазы. Для сферических частиц радиуса r в условиях ламинарного обтекания их средой (при малой скорости движения) по Стоксу $B = 6\pi\eta r$, где η — вязкость дисперсионной среды; в этом случае выражение для скорости движения частиц имеет вид:

$$v = \frac{F_1}{6\pi\eta r}, \quad (\text{IV.4})$$

а для потока

$$j = kn \frac{F_1}{6\pi\eta r}. \quad (\text{IV.5})$$

Основной задачей теории процессов переноса в свободнодисперсных системах является определение значений коэффициента k и силы F_1 .

Простейшей моделью связнодисперсной системы является одиночный капилляр радиусом r , через который происходит перенос дисперсионной среды (в процессах фильтрации и при различных видах осмоса) или электрического тока; коэффициент пропорциональности между действующей силой и потоком называется *проводимостью* (или *проницаемостью*) капилляра, а обратная величина — его *сопротивлением*. Очень сложной и до конца не решенной проблемой является переход от такой простейшей модели одиночного капилляра к реальной системе с открытой пористостью, в которой капиллярные поры образуют сложную по структуре трехмерную сетку соединяющихся и расходящихся капилляров переменной толщины. Чтобы проиллюстрировать сложность этой задачи, достаточно отметить, что при рассмотрении течения через параллельные капилляры суммируются их проводимости, тогда как при анализе течения по капилляру переменной толщины следует суммировать сопротивления отдельных участков капилляра; в реальных условиях эти два способа усреднения должны комбинироваться.

Интересной проблемой, привлекающей последние десятилетия значительное внимание, является анализ условий возникновения процессов переноса в дисперсной системе по мере увеличения ее пористости Π — отношения общего объема пор к объему дисперсной системы. Проиллюстрируем общие принципы рассматриваемой это явление *теории перколяции* (*теории протекания*) на примере рассмотренного в гл. I явления самопроизвольного образования прослоек жидкой фазы по границам зерен поликристаллического твердого тела при выполнении условия Гиббса — Смита $\sigma_{г.з.} \geq 2\sigma_{гж.}$, где $\sigma_{г.з.}$ — удельная свободная поверхностная энергия границы зерна, а $\sigma_{гж.}$ — энергия границы раздела твердой и жидкой фаз. Так как первая из этих величин сильно зависит от степени разориентации зерен, можно ожидать, что условие Гиббса — Смита соблюдается только для части границ зерен. Если доля α «активных» границ зерен, для которых со-

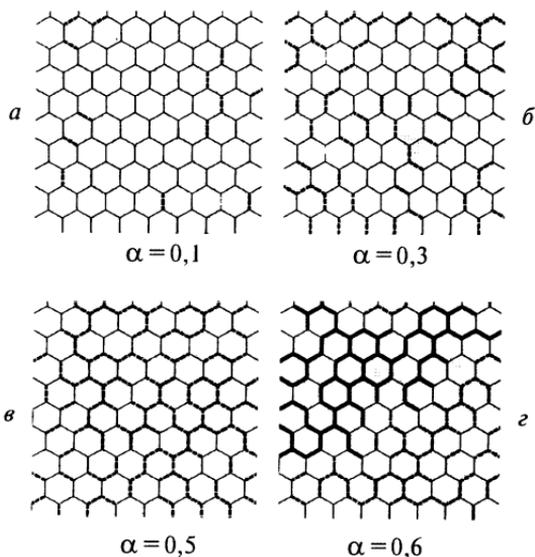


Рис. IV-1. Численное моделирование возникновения прослоек жидкой фазы (широкие черные линии) на границах зерен; при доле α проницаемых границ (пунктирные линии) больше 0,6 возникает сплошная сеть проницаемых границ, соединяющих левую и правую поверхности поликристалла

блюдается условие Гиббса — Смита, мала, то, как видно из рис. IV-1, а, полученного для двухмерного случая методом компьютерного моделирования, при контакте жидкости с твердым телом возникнут только отдельные прослойки вблизи поверхности. Чем больше доля «активных» границ зерен, тем большие по размеру «кластеры» взаимосвязанных смоченных границ зерен возникают (рис. IV-1, б — г). В соответствии с теорией перколяции, при некотором критическом значении доли активных границ α_c возникает бесконечный кластер, так что сплошная сетка проницаемых границ пройдет через весь поликристалл от поверхности его контакта с жидкой фазой на противоположную поверхность. Только при возникновении бесконечного кластера, т. е. при $\alpha > \alpha_c$ может возникнуть макроскопический поток жидкости через образовавшуюся диафрагму (или электрический ток, если происходит внедрение проводящей жидкой фазы в диэлектрик, как это имеет место при внедрении прослоек солевых растворов в ионные кристаллы). При дальнейшем увеличении доли «активных» границ будет происходить возрастание среднего числа проводящих каналов на единицу площади и их спрямление; в соответствии с теорией перколяции при $\alpha > \alpha_c$ поток оказывается пропорциональным $(\alpha - \alpha_c)^B$. Исследованиями В.Ю. Траскина с сотр. показано, что для

системы NaCl — вода $\alpha_c \approx 0,3$, $\beta \approx 1,4$ ¹. Заметим, что возникновение проницаемости является типичным критическим явлением и степенную зависимость (обычно с дробной степенью) потока от степени отклонения от критической величины называют «скейлинговым законом» или просто «скейлингом». В дальнейшем при рассмотрении процессов переноса в связнодисперсных системах мы, как правило, не будем затрагивать сложных вопросов учета структуры порового пространства, ограничиваясь простейшей моделью одиночного капилляра.

IV.2. Общие представления о природе электрокинетических явлений

Некоторые особенности процессов переноса в дисперсных системах, получившие позже общее название «электрокинетические явления», впервые были обнаружены профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом (1808) при исследовании закономерностей электролиза. Для предотвращения взаимодействия продуктов электролиза Рейсс разделил катодное и анодное пространства в U-образной трубке диафрагмой из толченого песка (рис. IV-2); при пропускании электрического тока он обнаружил перенос жидкости из анодного в катодное пространство, т. е. перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием приложенной извне разности потенциалов. Это явление получило название *электроосмоса*.

Электроосмос приводит к изменению уровней жидкости в сообщающихся сосудах — анодной и катодной частях U-образной трубки. Этот эффект, называемый *электроосмотическим поднятием*, может оказаться очень сильным; например, приложение напряжения в 100 В может вызвать возникновение разности уровней до 20 см.

В случае электроосмотического поднятия в стационарном состоянии электроосмотический перенос жидкости компенсируется ее перетеканием в обратную сторону под действием разности гидростатических давлений в двух частях U-образной трубки.

Явление, противоположное электроосмосу, — *электрофорез*, т. е. движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле, было открыто Рейссом в аналогичных экспериментах, в которых, однако, роль пористой диафрагмы играл не грубодисперсный песок, а высо-

¹ Отметим, что значение $\alpha_c = 0,3$ отвечает трехмерной системе, тогда как для изображенной на рис. IV-1 двухмерной модели $\alpha_c = 0,6$.

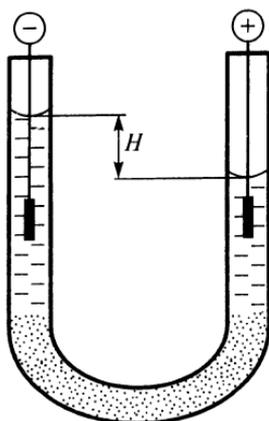


Рис. IV-2. Схема опыта Рейсса

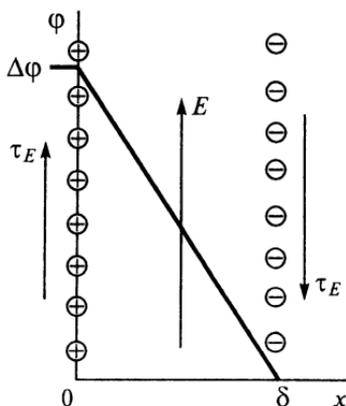


Рис. IV-3. Простейшая схема описания электроосмоса

кодисперсная глина. Погрузив во влажный комок глины две заполненные водой стеклянные трубки с электродами, Рейсс обнаружил, что после приложения разности потенциалов к электродам, наряду с подъемом жидкости у катода, в анодном пространстве появляется взвесь частиц, движущихся к аноду.

При электрофорезе и электроосмосе происходит движение вещества под действием электрического поля. Позднее были обнаружены обратные явления возникновения электрического поля в результате перемещения дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешних механических сил. Так, явление, обратное электроосмосу, — *ток и потенциал течения*, т. е. возникновение электрического тока и разности потенциалов при протекании жидкости через пористую диафрагму (Г. Квинке, 1859). Явление, обратное электрофорезу, — *ток и потенциал седиментации* (эффект Дорна), т. е. возникновение электрического тока и разности потенциалов при оседании частиц в поле силы тяжести (Дорн, 1898). Эту группу явлений, в которых проявляется взаимосвязь электрических процессов и относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, объединяют общим названием *электрокинетические явления*.

Электрокинетические явления чувствительны к присутствию электролитов в дисперсионной среде. Как правило, введение электролитов вызывает уменьшение интенсивности проявления этих эффектов (скорости электрофореза или электроосмоса, величины потенциалов и токов течения и седиментации). Иногда введение электролитов приводит к изменению направления движения фаз или знака возникающих потенциалов. Это явление связано с «перезарядкой»

поверхности. Квинке первым высказал предположение, что возникновение электрокинетических явлений связано с пространственным разделением зарядов вблизи поверхности раздела фаз.

Г. Гельмгольц дал описание электрокинетических явлений на основе предложенной им (см. гл. III) простейшей модели строения двойного электрического слоя как плоского конденсатора, в котором разноименные заряды образуют две обкладки, отстоящие на расстоянии δ (рис. IV-3). При разности потенциалов обкладок $\Delta\phi$ плотность зарядов на обкладках равна $\epsilon\epsilon_0\Delta\phi/\delta$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, b_0 — электрическая постоянная.

По Гельмгольцу внешнее электрическое поле с напряженностью E , направленное вдоль поверхности¹, воздействует на обкладки плоского конденсатора, создавая напряжение сдвига τ_E (см. гл. IX), т. е. пару сил, действующих на единицу площади обкладок вдоль их поверхности (см. рис. IV-3). На обкладку, несущую катионы, действует сила, направленная вдоль поля (параллельно вектору напряженности E); на анионную обкладку действует сила, равная по величине, но обратная по направлению. Напряжение сдвига равно:

$$\tau_E = \frac{\epsilon\epsilon_0\Delta\phi E}{\delta}.$$

Скорость взаимного смещения фаз определяется условием равенства величины τ_E и вязкого сопротивления среды $\tau\eta$ по уравнению Ньютона (см. гл. IX):

$$\tau_E = \tau_\eta = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (IV.6)$$

где η — вязкость дисперсионной среды; dv/dx — градиент скорости смещения дисперсионной среды относительно поверхности твердой фазы.

Считая величину dv/dx постоянной во всем зазоре между обкладками конденсатора толщиной δ , можно написать:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v_0}{\delta},$$

¹ Напомним, что напряженность поля равна по абсолютной величине и противоположна по знаку градиенту потенциала внешнего поля. Чтобы различить внешнее и внутреннее (в двойном слое) электрические поля, в дальнейшем будем относить понятие градиент потенциала $d\phi/dx$ только к полю двойного слоя, тогда как по отношению к внешнему полю будем использовать только напряженность E или разность потенциалов $\Delta\psi$.

где v_0 — макроскопически наблюдаемая скорость взаимного смещения фаз.

Тогда из условия $\tau_E = \tau_\eta$ находим

$$\frac{\epsilon\epsilon_0 \Delta\phi E}{\delta} = \eta \frac{v_0}{\delta}$$

или

$$v_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 \Delta\phi E}{\delta}. \quad (IV.7)$$

Соотношение (IV.7), связывает скорость относительного смещения фаз v_0 с некоторой разностью потенциалов в двойном электрическом слое $\Delta\phi$.

Чтобы понять природу этой величины, рассмотрим более подробно характер взаимного смещения фаз под действием внешнего поля, параллельного поверхности (будем считать поверхность твердой фазы неподвижной) с учетом строения двойного электрического слоя. На рис. IV-4 приведены распределения потенциала $\phi(x)$ (прямая 1) и скорости смещения $v(x)$ слоев жидкости относительно поверхности твердого тела в модели Гельмгольца (прямая 1'), а также действительное распределение потенциала в двойном слое (кривая 2). Предстоит выяснить, в какой мере отличие в распределении потенциала должно сказаться на распределении скоростей движения жидкости $v(x)$ и в итоге на скорости смещения v_0 [предел, к которому стремится функция $v(x)$ при $x \rightarrow \infty$]. При этом нужно обратить внимание на такие две особенности в поведении раствора у твердой поверхности, как диффузность слоя с избыточной концентрацией противоионов и возможные изменения свойств жидкой фазы у твердой поверхности, связанные с действием сил адгезии.

Можно ожидать (см. с. 172), что диффузность, т. е. большая размытость слоя противоионов по сравнению с моделью Гельмгольца, изменит только характер распределения скоростей смещения отдельных слоев жидкости в непосредственной близости к поверхности твердой

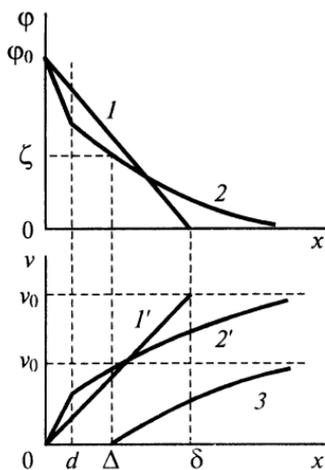


Рис. IV-4. Распределение потенциала ϕ и скорости сдвига v в простейшей модели Гельмгольца (кривые 1 и 1'), в модели диффузного слоя (кривые 2 и 2') и влияние структуры воды в пристенном слое на скорость смещения v_0 (кривая 3)

фазы. При этом наблюдаемая на опыте скорость перемещения фаз относительно друг друга v_0 , которая, как и в модели Гельмгольца, определяется величиной φ_0 , существенно не изменится (кривая 2' стремится к тому же пределу, что и 1'). На это, в частности, указывает то обстоятельство, что расстояние между обкладками конденсатора δ — единственный параметр, определяющий геометрические характеристики двойного слоя в модели Гельмгольца, не входит в конечное выражение. (Если какой-либо параметр, используемый при выводе, не входит в конечное соотношение, это обычно означает, что свойство системы, отражаемое этим параметром, не влияет на рассматриваемое явление.) В качестве наиболее близкого по физическому смыслу значения расстояния δ может быть использована толщина ионной атмосферы $\delta = 1/\alpha$.

Изменение свойств дисперсионной среды вблизи поверхности твердого тела имеет более существенное значение. Так, образование в результате действия сил адгезии вблизи поверхности структурированного (закрепленного или малоподвижного) слоя дисперсионной среды с некоторой толщиной Δ эквивалентно тому, что в движение вовлекается не весь двойной слой, а только некоторая его часть (рис. IV-4, кривая 3). В результате разность потенциалов $\Delta\varphi$ не равна термодинамическому потенциалу φ_0 , а определяется иной, как правило, меньшей величиной ζ , называемой электрокинетическим или ζ -потенциалом:

$$v_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} E. \quad (IV.8)$$

Это выражение называют уравнением Гельмгольца — Смолуховского.

Чтобы показать это, выделим в двойном слое (рис. IV-5) плоский элемент объема dV единичной площади толщиной dx , параллельный поверхности ($dV = dx$). Заряд этого элемента объема равен $\rho_v(x)dx$, а действующая на него сила $d\tau_E$ равна $E\rho_v(x)dx$.

Вязкое трение при течении жидкости передает действие всех элементарных сил $d\tau_E$ на слой жидкости, более близко расположенные к поверхности. Поэтому общее напряжение сдвига $\tau_E(x)$, создаваемое внешним полем в некоторой плоскости x , равно

$$\tau_E(x) = \int_x^{\infty} \frac{d\tau_E}{dx} dx.$$

Приравнявая это напряжение сдвига силе вязкого сопротивления в сечении x , определяемой уравнением Ньютона (IV. 6), получаем выражением для градиента скорости:

$$\eta \frac{dv}{dx} = \tau_E(x) = \int_x^{\infty} E\rho_v(x) dx.$$

Выражая с помощью уравнения Пуассона (III.4) плотность заряда $\rho_i(x) = -\epsilon_0 d^2\phi/dx^2$ и проводя второе интегрирование в пределах от 0 до x , находим уравнение для распределения скоростей в двойном слое:

$$v(x) = \epsilon_0 E \int_0^x \frac{1}{\eta_\infty} \int_0^x \epsilon \frac{d^2\phi}{dx^2} (dx)^2.$$

Для определения макроскопической скорости смещения фаз интегрирование должно вестись по всему двойному слою от $x = 0$ до $x = \infty$, т. е.

$$v_0 = \epsilon_0 E \int_0^\infty \frac{1}{\eta_\infty} \int_0^x \epsilon \frac{d^2\phi}{dx^2} (dx)^2.$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, необходимо знать, как изменяются вязкость η и диэлектрическая проницаемость ϵ в пределах двойного слоя. Если бы эти величины сохраняли свое объемное значение вплоть до самой поверхности $x = 0$, то макроскопическая скорость смещения фаз v_0 определялась бы только термодинамическим потенциалом поверхности ϕ_0 независимо от характера распределения потенциала в двойном слое. Результаты экспериментальных исследований резко противоречат этому выводу, поскольку на скорость электрокинетических явлений большое влияние оказывают электролиты, в том числе и такие, которые, не вызывая изменения ϕ_0 -потенциала, способны лишь к сжатию диффузной части двойного слоя. Поэтому можно предположить, что в тонком приповерхностном слое из-за «структурирования» жидкой фазы вязкость имеет значение, намного более высокое, чем в объеме. Одновременно следует ожидать и заметное понижение диэлектрической проницаемости среды ϵ , которая, по имеющимся оценкам, уменьшается в граничном слое от обычного для воды значения 80 до значений, близких к диэлектрической проницаемости льда (3, 1). Допустим, что при расстояниях от поверхности, меньших некоторого значения Δ , отношение ϵ/η очень мало (близко к нулю), а вне этой области вязкость и диэлектрическая проницаемость сохраняют макроскопическое значение (см. рис. IV-5). Тогда интегрирование выражения для v_0 приводит к уравнению Гельмгольца — Смолуховского (IV.8), а электрокинетический потенциал $\zeta = \phi(x = \Delta)$ приобретает смысл потенциала плоскости, на которой отношение ϵ/η резко (скачком) меняется от нуля до значения, характерного для объема фаз.

Таким образом, электрокинетический потенциал можно рассматривать как потенциал некоторой плоскости, называемой *границей скольжения*, лежащей в пределах диффузной части двойного слоя. Граница скольжения отделяет неподвижную, связанную с твердой поверхностью часть жидкой фазы от остальной ее части, в которой реализуется смещение. При этом кривая, описывающая изменение скорости смещения слоев жидкости по мере удаления от поверхности $v(x)$, совпадает с осью абсцисс до границы скольжения, а при $x > \Delta$

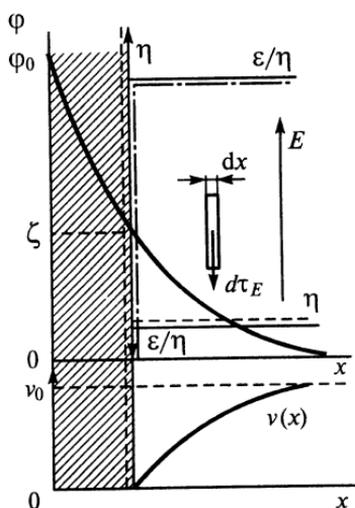


Рис. IV-5. Схема рассмотрения электросмоса с учетом изменения свойств воды в пристенном слое

повторяет по форме зависимость потенциала от расстояния (см. рис. IV-4; IV-5).

Напомним, что с повышением концентрации электролита происходит поджатие диффузной атмосферы и все большие доли падения потенциала приходится на закрепленный (малоподвижный) слой дисперсионной среды $x \leq \Delta$, что ведет к уменьшению ζ -потенциала.

Важной и до сих пор нерешенной проблемой является установление количественного соотношения между термодинамическим потенциалом ϕ_0 (или потенциалом плотной части двойного слоя ϕ_d) и электрокинетическим потенциалом ζ . В зависимости от толщины слоя повышенной вязкости Δ вблизи поверхности твердого тела электрокинетический потенциал ζ может приближаться к значению потенциала адсорбционного слоя противоионов ϕ_d или быть меньше его. В некоторых случаях (например, для кварца), как было показано, в частности, в исследованиях Д.А. Фридрихсберга и М.П. Сидоровой, отличие электрокинетического потенциала от термодинамического может быть связано с гидратацией (набуханием) поверхности твердого тела и образованием трудно деформируемого гелеобразного слоя, на который приходится часть падения потенциала. Различие ϕ_d - и ζ -потенциалов может быть также связано с микрошероховатостью поверхности твердого тела — наличием на ней ступеней роста, выходов дислокаций и других дефектов (см. гл. VI).

Таким образом, существуют теории, описывающие связь ϕ_d - и ϕ_0 -потенциалов, но нет подобной теории для ζ - и ϕ_d -потенциалов. Вместе с тем в отличие от величин ϕ_0 и ϕ_d , абсолютные значения которых не могут быть измерены экспериментально, электрокинетический потенциал является непосредственно измеряемой величиной и может служить (наряду с толщиной ионной атмосферы) важной характеристикой степени развития диффузной части двойного слоя. Далее, на основе уравнения Гельмгольца — Смолуховского рассмотрим последовательно различные виды электрокинетических явлений, обращая при этом внимание на те уточнения, которые необходимо вводить для учета геометрических особенностей реальных систем.

IV.3. Процессы переноса в свободнодисперсных системах

Следуя методологии термодинамики неравновесных процессов, рассмотрим перенос частиц и возникновение электрического тока в свободнодисперсных системах, обращая основное внимание на роль двойного электрического слоя в этих явлениях.

При воздействии на свободнодисперсную систему внешнего электрического поля напряженностью E возникает движение заряженных частиц — электрофорез. Скорость электрофореза v_E в первом приближении определяется уравнением Гельмгольца — Смолуховского (IV.8); однако более полное рассмотрение показывает (см. с. 179), что скорость электрофореза зависит не только от электрокинетического потенциала ζ , но и от радиуса частиц и других факторов. Это можно учесть введением в уравнение Гельмгольца — Смолуховского поправочного коэффициента k_1 , записывая его в виде:

$$v = k_1 \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} E.$$

Для сферических частиц коэффициент k_1 меняется от $2/3$ для малых по сравнению с толщиной ионной атмосферы частиц (при $\alpha r \ll 1$) до 1 для крупных частиц (при $\alpha r \gg 1$).

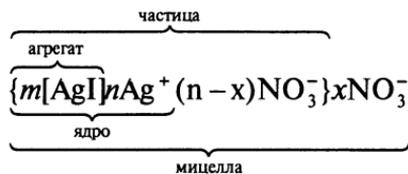
В соответствии с выражением (IV.3) поток частиц в свободнодисперсной системе пропорционален числу частиц в единице объема n и скорости их движения v ; соответственно поток j_E под действием поля напряженностью E и феноменологический коэффициент α_{12} , описывающий перекрестное явление электрофореза, равны:

$$j_E = k_1 \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta n}{\eta} E; \quad \alpha_{12} = k_1 \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta n}{\eta}. \quad (\text{IV.9})$$

Наряду с электрофорезом приложение внешнего электрического поля к свободнодисперсной системе вызывает протекание электрического тока, который связан как с движением ионов в дисперсионной среде, так и с переносом зарядов движущимися частицами. Электрический ток, связанный с движением частиц, определяется произведением nvq , где q — эффективный заряд частиц. При этом следует иметь в виду, что при движении частицы часть диффузного слоя, заключенная между границей скольжения и поверхностью частицы, движется вместе с ней, тогда как остальная часть двойного слоя остается в неподвижной дисперсионной среде.

Это дает основание записывать своеобразные химические формулы *мицелл гидрофобных зольей* — нейтральных образований, содержащих как собственно дисперсную фазу, так и ионы, составляющие двойной электрический слой. Например, мицелла золя иодистого серебра, образованного при избытке AgNO_3 , состоит из агрегата, включающего m молекул AgI , образующего вместе со слоем потенциалопределяющих ионов ($n\text{Ag}^+$) ядро; ядро с частью противоионов ($(n-x)\text{NO}_3^-$), движущихся вместе с твердой фазой, составляют час-

тицу, тогда как остальные x ионов остаются в неподвижной дисперсионной среде и образуют внешнюю часть мицеллы:



В этой формуле x определяет эффективный заряд частиц $q = ex$. Связь величины q с электрокинетическим потенциалом ζ рассматривается на с. 179.

Для таких неорганических зелей, как амфотерные гидроксиды, в зависимости от состава среды (прежде всего от pH) величина заряда и его знак могут быть различными; то же относится и к з а р я ж е н н ы м м а к р о м о л е к у л а м (и их агрегатам), в частности бековым молекулам. В свою очередь заряд влияет на форму макромолекулы. Если макромолекула образует рыхлый клубок, в котором расстояние между ионами соизмеримо с толщиной ионной атмосферы, то движение макромолекулы может сопровождаться «просачиванием» дисперсионной среды через нее. Макромолекулы (и их агрегаты), образующие плотные глобулы, вполне подобны по своим свойствам «обычным» коллоидным частицам.

Удельная электрическая проводимость свободнодисперсной системы λ_V , равная феноменологическому коэффициенту α_{22} , включает удельную электрическую проводимость дисперсионной среды λ_0 и дополнительную электрическую проводимость, создаваемую движущимися заряженными частицами. Более полное рассмотрение показывает, что для свободнодисперсной системы имеем

$$\alpha_{22} = \lambda_V = \lambda_0 + 4\pi k_2 \frac{(\epsilon\epsilon_0\zeta)^2 rn}{\eta},$$

причем при $\alpha r < 1$ численный коэффициент $k_2 = 2/3$, а при $\alpha r \gg 1$ $k_2 = \alpha r$. Электрокинетический потенциал ζ входит в это выражение во второй степени, так как определяет и заряд, и скорость движения.

При оседании в поле силы тяжести, в соответствии с соотношением (I.4), скорость движения частиц равна отношению действующей на нее силы $F_g = \Delta\rho gV$ к коэффициенту вязкого сопротивления B ($\Delta\rho$ — разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, V — объем частиц). Для сферических частиц радиусом r , по Стоксу, $B = 6\zeta\pi\eta r$, следовательно, поток седиментации j_g и соответствующую

щий феноменологический коэффициент α_{11} описываются выражениями:

$$j_a = \frac{n}{6\pi\eta r} F_g = \frac{n}{6\pi\eta r} \Delta\rho g V; \quad \alpha_{11} = \frac{n}{6\pi\eta r}.$$

Оседание заряженных частиц ведет к возникновению тока седиментации. В соответствии с соотношением взаимности Онзагера коэффициент пропорциональности между током седиментации и силой F_g равен феноменологическому коэффициенту α_{12} , описываемому соотношением (IV.9). Возникающее при оседании заряженных частиц разделение зарядов по высоте приводит к появлению разности потенциалов, называемой потенциалом седиментации, который вызывает возникновение тока в обратном направлении. В условиях динамического равновесия тока седиментации и противотока напряженность возникающего при седиментации поля E_g может быть определена из условия

$$E_g = \frac{k_1 \epsilon \epsilon_0 \zeta n}{\lambda_0 \eta + 4\pi k_2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 \zeta^2 r n} \Delta\rho g V. \quad (\text{IV.10})$$

Еще одной особенностью, связанной с ролью диффузных слоев ионов, является возникновение так называемого *суспензионного эффекта*, обусловленного отличием состава дисперсионной среды вдали от частиц и в диффузном слое. При седиментации происходит концентрирование дисперсионной фазы: внизу — при плотности частиц, большей плотности среды, или наверху — для менее плотных частиц. При этом частицы оказываются на расстояниях, соизмеримых с толщиной ионной атмосферы, так что в осадке (или соответственно в «сливках») основную часть дисперсионной среды составляют диффузные слои ионов. Это приводит к отличию средних составов дисперсионной среды в разных частях системы. Так, если диффузный слой содержит избыток ионов H^+ или OH^- , то дисперсионная среда в осадке и над ним имеет разные средние значения pH. Захват ионов при седиментации осадков имеет место в геологических процессах, например, с ним может быть связано образование некоторых месторождений.

Среди различных электрокинетических явлений в свободнодисперсных системах электрофорез имеет наибольшее значение в научных исследованиях и практических приложениях.

Разработано значительное число методов определения скорости электрофореза и электрокинетического потенциала частиц: метод подвижной границы (непосредственное изучение движения границы

между дисперсной системой и свободной дисперсионной средой под действием внешней разности потенциалов), метод микроэлектрофореза (наблюдение с помощью микроскопа или ультрамикроскопа за перемещением отдельных частиц), электрофорез в гелях, бумажный электрофорез и др. Эти методы широко применяют для изучения дисперсных систем, образованных низкомолекулярными веществами, и растворов ВМС (особенно природного происхождения). Методы электрофореза позволяют анализировать и разделять смеси белков, что эффективно используется в исследовательской работе и лечебно-диагностической практике.

Применение электрофоретических методов позволяет наносить на поверхность электродов (как катодов, так и анодов) различные электрофоретические покрытия¹. Этот метод электрофоретического осаждения экономичнее электролиза и позволяет наносить покрытия сложного состава, а также проводить осаждение в неводных средах. Последнее используется, например, в тех случаях, когда электролиз в воде недопустим из-за насыщения материала катода выделяющимся при электролизе водородом («наводораживание», приводящее к повышению хрупкости некоторых металлов). Электрофоретическим способом наносят, в частности, покрытия из оксидов металлов на поверхность катодов в радиолампах.

Как уже отмечалось в первом разделе этой главы, направленное движение частиц может быть связано и с действием иных внешних термодинамических сил. Таков *термофорез* частиц дисперсной фазы под действием градиента температуры. В аэрозолях термофорез связан с тем, что средний импульс ударяющихся о поверхность частицы молекул с теплой стороны выше, чем с холодной; в результате частицы движутся в область более холодного воздуха. Это явление легко увидеть по осадкам пыли на стенках в местах выхода холодных потоков воздуха. Аналогичную природу может иметь и *фотофорез* — движение частиц под действием падающего светового потока, нагревающего их поверхность; однако в космическом пространстве возможно и непосредственное воздействие светового давления, приводящего к движению частиц космической пыли.

Под действием градиента концентрации какого-либо растворенного в дисперсионной среде вещества может происходить движение взвешенных в растворе коллоидных частиц — *диффузиофорез*; теория этого явления развита Б.В. Дерягиным и его школой. В соответствии с проведенным в этих и других работах рассмотрением диффузиофорез может быть обусловлен двумя причинами. Во-первых, наличие

¹ См.: Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976.

вблизи поверхности диффузного слоя ионів и внешнего градиента концентрации растворенного вещества приводит к возникновению сложной картины распределения осмотических давлений вблизи поверхности и как следствие этого — к движению частиц; в случае растворов электролитов скорость движения частиц оказывается пропорциональной квадрату ζ -потенциала.

Вторая причина возникновения диффузиофореза в растворах электролитов связана с поляризацией ДЭС — изменением его строения вдоль поверхности частиц, что вызывает появление дополнительной разности потенциалов; в этом случае скорость диффузиофореза оказывается пропорциональной первой степени ζ -потенциала. Явление диффузиофореза имеет важное значение в жизни микроорганизмов, позволяя им перемещаться в направлении источника необходимых для их жизнедеятельности веществ.

Рассмотрим подробнее особенности электрофоретического движения частиц дисперсной фазы и другие электрические свойства свободнодисперсных систем. Электрофорез чаще всего проходит в неподвижной жидкости; только при электрофорезе в тонких плоских зазорах или в капиллярах (микроэлектрофорез) движение частиц происходит в жидкости, перемещающейся вследствие электроосмоса. Если сравнительно крупные, непроводящие токи частицы находятся в умеренно разбавленном растворе электролита, то отношение радиуса частицы r к толщине ионной атмосферы δ значительно больше единицы: $r/\delta = \alpha r \gg 1$. Внешнее электрическое поле при этом (рис. IV-6) огибает частицы и на большей части поверхности параллельно ей. В таком случае скорость движения частиц v_0 с достаточной точностью описывается уравнением Гельмгольца — Смолуховского.

При электрофорезе электропроводящих частиц электрический ток может проходить и через частицы, что приводит к существенному искажению формы силовых линий вблизи частиц (рис. IV-7). Однако, как правило, это сопровождается поляризационными эффектами в двойных слоях у поверхности частиц (возникновение перенапряжений). В результате такие частицы, особенно если они имеют достаточно малые размеры, могут вести себя как неэлектропроводящие.

Двойной электрический слой частицы, крупной по сравнению с толщиной ионной атмосферы, может рассматриваться как плоский. Движение частицы связано с переносом заряда q' , приблизительно равного произведению площади границы скольже-

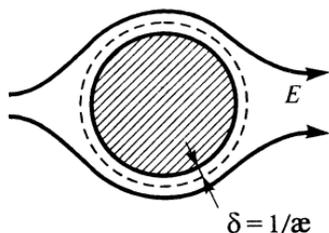


Рис. IV-6. Огибание неэлектропроводящих частиц силовыми линиями внешнего поля

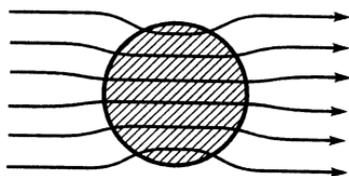


Рис. IV-7. Форма силовых линий внешнего поля в случае электропроводящих частиц

ния $4\pi(r + \Delta)^2$ на поверхностную плотность заряда ρ_Δ в той части двойного слоя, которая отделена границей скольжения, т. е. плоскостью, где потенциал $\phi(x) = \zeta$. Величину ρ_Δ можно определить, если в выражении (III.7) ϕ_Δ заменить на ζ . Учитывая это, имеем:

$$q'_1 = 4\pi(r + \Delta)^2 \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 k T n_0} \operatorname{sh} \frac{ze\zeta}{2kT} \approx 4\pi r^2 \epsilon\epsilon_0 \alpha e \zeta. \quad (\text{IV.11})$$

При электрофорезе малых частиц, окруженных толстым диффузным слоем противоионов, когда $\alpha r < 1$, такое рассмотрение перестает быть справедливым. В этом случае коллоидная частица оказывается подобной большому многозарядному иону, находящемуся в диэлектрической среде. Заряд q'_1 такого иона, рассматриваемого как сферический конденсатор, связан с потенциалом его поверхности известным из электростатики соотношением

$$q'' = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r \zeta. \quad (\text{IV.12})$$

Электрическая сила F_E , действующая на такую заряженную частицу со стороны внешнего электрического поля напряженностью E , равна:

$$F_E = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r \zeta E.$$

При движении частицы с установившейся скоростью v_0 сила F_E уравновешивается силой вязкого сопротивления F_η , определяемой уравнением Стокса (см. IV.4):

$$F_\eta = 6\pi\eta r v_0.$$

Следовательно, скорость электрофореза частиц при $r\alpha \ll 1$ равна:

$$v_0 = \frac{2}{3} \frac{\epsilon\epsilon_0 \zeta E}{\eta}. \quad (\text{IV.13})$$

Сопоставление (IV.13) с уравнением Гельмгольца — Смолуховского (IV.8) для плоской поверхности показывает, что они отличаются только численным коэффициентом $\frac{2}{3}$.

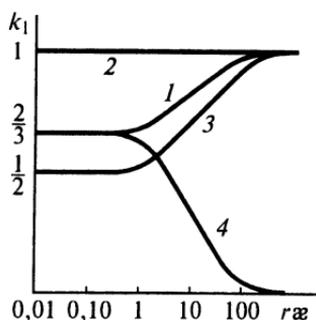
Д. Генри показал, что для частиц любой формы, при любом соотношении их размеров и толщины ионной атмосферы $\delta = 1/\alpha$, уравнение Гельмгольца — Смолуховского может быть записано в обобщенном виде:

$$v_0 = k_1 \frac{\epsilon\epsilon_0 \zeta E}{\eta},$$

где численный коэффициент k_1 зависит от формы частицы и отношения ее размера к толщине ионной атмосферы.

В соответствии с выражениями (IV.13) и (IV.8) коэффициент k_1 меняется от $\frac{2}{3}$ до 1 при возрастании величины αr (рис. IV-8, кривая 1). Для анизометричных частиц наиболее существен размер вдоль поля. Так, если длинные цилиндрические частицы (нити) расположены параллельно направлению силовых линий внешнего электрического поля, то с толщиной ионной атмосферы должна сопоставляться длина частиц, а если поперек силовых линий, то их радиус r . В первом случае длина частиц, как правило, много больше толщины ионной атмосферы, и внешнее поле оказывается параллельным поверхности частиц; поэтому и $k_1 = 1$ при любом радиусе частиц (кривая 2). Для частиц, расположенных перпендикулярно силовым линиям поля, при малых значениях $r\alpha$ коэффициент $k_1 = \frac{1}{2}$, а при больших $r\alpha$ также $k_1 = 1$ (кривая 3). Для крупных электропроводящих частиц и нитей, расположенных вдоль поля, существенное влияние оказывает ток, протекающий через частицы, что приводит к уменьшению k_1 (кривая 4).

Рис. IV-8. Зависимость коэффициента k_1 от величины $r \infty$ для сферических частиц (кривая 1), неэлектропроводящих цилиндрических частиц, расположенных параллельно (кривая 2) и перпендикулярно (кривая 3) полю, электропроводящих цилиндрических частиц, параллельных полю (кривая 4)



В последующих исследованиях (Дж. Овербек, Ф. Буф, Д. Генри, С.С. Духин) рассмотрено влияние деформации двойного слоя при наложении внешнего электрического поля (эффекта релаксации) на скорость электрофоретического движения частиц. Оказалось, например, что при значениях $r \infty$, близких к единице, в присутствии трехзарядного противоиона деформация двойного электрического слоя вызывает уменьшение k_1 примерно на одну четверть. Все эти поправки должны учитываться при определении ζ -потенциала методом электрофореза.

Вклад электрофоретического движения частиц дисперсной фазы в электрическую проводимость λ_v дисперсной системы можно учесть введением слагаемого, пропорционального концентрации частиц n :

$$\lambda_v = \lambda_0 + q_1 n \frac{v_0}{E},$$

где λ_v и λ_0 — удельная электрическая проводимость соответственно дисперсной системы в целом и дисперсионной среды; v_0 — скорость движения частиц; отношение v_0/E — подвижность частиц; q_1 — эффективный заряд, связанный с тем, что движущаяся частица включает не только потенциалопределяющие ионы, но и часть противоионов.

Полагая, что эффективный заряд частицы определяется ее электрокинетическим потенциалом и используя соотношения (IV-12) и (IV-13) для сферических частиц, малых по сравнению с $1/\infty$, можно написать:

$$\lambda_v = \lambda_0 + \frac{8\pi \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 r \zeta^2}{3\eta} n.$$

Соответственно при $r \infty \gg 1$ из (IV.8) и (IV.11) находим:

$$\lambda_v = \lambda_0 + 4\pi \frac{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 r^2 \infty r^2}{\eta} n.$$

Экспериментальные исследования показывают, что значения удельной электрической проводимости дисперсной системы зависят от частоты внешнего поля, что связано с изменением характера поляризационных эффектов на высоких частотах (С.С. Духин с сотр.).

Наличие частиц дисперсной фазы может оказывать заметное влияние на диэлектрическую проницаемость дисперсной системы. В некоторых случаях, например в неагрегированных (нефлокулированных) обратных эмульсиях (см. гл. VIII. 3) диэлектрическая проницаемость системы связана с объемной долей капель в эмульсии $V_{\text{ом}}$ предложенным Бруггеманом соотношением

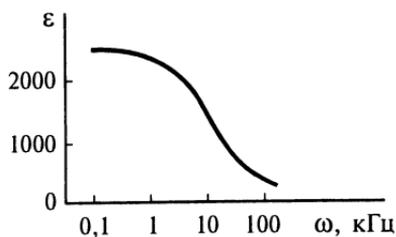


Рис. IV-9. Зависимость диэлектрической проницаемости зелей и эмульсий от частоты внешнего электрического поля

$$\varepsilon_v = \frac{\varepsilon}{(1 - V_{\text{отн}})^3},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. Духин показал, что флокуляция (агрегирование) капель эмульсии вызывает возрастание диэлектрической проницаемости до значений, определяющихся объемной долей флокул в целом, включая и входящую в них дисперсионную среду.

Сильные эффекты резкого возрастания диэлектрической проницаемости наблюдаются на определенных частотах в водных дисперсиях — золях и эмульсиях, в которых частицы окружены сильно развитым двойным слоем. Характерные для подобных систем необычно высокие значения диэлектрической проницаемости (рис. IV-9) связаны с движением частицы как заряда большой величины относительно окружающей ее ионной атмосферы. При высоких частотах внешнего поля такое движение невозможно, и диэлектрическая проницаемость принимает обычные значения. Наблюдение дисперсии диэлектрической проницаемости (диэлькометрия) является одним из эффективных методов изучения дисперсных систем.

IV.4. Особенности процессов переноса в связнодисперсных системах (пористых диафрагмах и мембранах)

В связнодисперсных системах, в которых частицы дисперсной фазы соединены в единую пространственную структуру, так же, как и в пористых телах с открытой сквозной пористостью, существование двойных электрических слоев на границах раздела фаз приводит к ряду особенностей в протекании процессов переноса вещества и электрического тока. Ограничимся рассмотрением процессов переноса на простейшем примере индивидуального капилляра и лишь качественно опишем те особенности, которые обусловлены сложной структурой порового пространства в реальной связнодисперсной системе.

Ламинарное течение дисперсионной среды с вязкостью η через капилляр с радиусом r и длиной l под действием перепада давления Δp описывается уравнением Пуазейля:

$$Q_p = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l},$$

где Q_p — объем жидкости, протекающей через капилляр за единицу времени; $\Delta p/l$ — градиент давления в капилляре; при этом имеет место параболическое распределение скоростей по сечению капилляра (рис. IV-10, а).

Другой прямой процесс переноса — возникновение тока I_E под действием разности потенциалов $\Delta\psi$ по две стороны капилляра. В этом случае напряженность внешнего электрического поля в капилляре равна $E = -\text{grad}\psi = \Delta\psi/l$, а ток I_E определяется сечением капилляра πr^2 и средней удельной электрической проводимостью среды в нем $\bar{\lambda}$, а именно:

$$I_E = \pi r^2 \bar{\lambda} \frac{\Delta\psi}{l}. \quad (\text{IV.14})$$

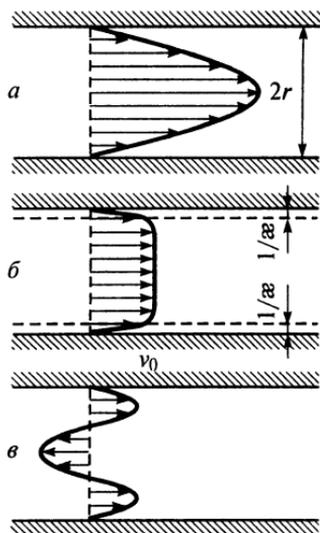


Рис. IV-10. Распределение скорости движения слоев жидкости в капилляре:

а — при фильтрации; б — при электроосмотическом переносе; в — при электроосмотическом поднятии

При высокой концентрации электролита и большом радиусе капилляра, когда $\alpha r \gg 1$, величина $\bar{\lambda}$ практически равна удельной электрической проводимости дисперсионной среды λ_0 . Если это условие не соблюдается, необходимо учитывать вклад в перенос тока ионов двойного электрического слоя, где суммарная концентрация ионов выше, чем в объеме (см. рис. III-7). Вклад двойного электрического слоя можно учесть введением поправки на поверхностную проводимость λ_s — избыточную электрическую проводимость приповерхностных слоев дисперсионной среды. В этом случае электрическую проводимость дисперсионной среды в капилляре можно записать в виде:

$$\bar{\lambda} = \lambda_0 + \frac{2}{r} \lambda_s,$$

($2/r$ представляет собой отношение поверхности капилляра к его объему).

Переходя к рассмотрению перекрестных явлений, прежде всего отметим, что при выполнении условия $\alpha r \gg 1$ взаимное смещение слоев дисперсионной среды осуществляется только в диффузной части двойного электрического слоя, т. е. в тонком слое жидкости вблизи поверхности капилляра. Следовательно, распределение скоростей

смещения среды в капилляре имеет вид, отвечающий рис. IV-10, б. Поэтому электроосмотический поток среды Q_E равен произведению сечения капилляра на общую скорость смещения фаз при электроосмосе v_0 , описываемую уравнением Гельмгольца — Смолуховского (IV.8), т. е.

$$Q_E = \pi r^2 v_0 = \pi r^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \Delta \psi}{\eta l}. \quad (IV.15)$$

В соответствии с соотношением взаимности Онзагера ток течения I_p , возникающий в капилляре под действием внешнего перепада давления Δp , равен:

$$I_p = \pi r^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \Delta p}{\eta l}.$$

Если перетекание среды приводит к появлению разности уровней в соединенных с капилляром сосудах, то под действием возникающего при этом перепада давлений $\Delta p = \rho g \Delta H$ возникает противоток дисперсионной среды, так что устанавливается распределение скоростей движения среды по сечению капилляра (рис. IV-10, в) — вблизи стенок и в центре капилляра среда движется в противоположные стороны. В стационарных условиях, когда суммарный поток среды равен 0 ($Q_E + Q_p = 0$), высота электроосмотического поднятия H_E равна:

$$H_E = \frac{8 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\rho g r^2} \Delta \psi.$$

Противоположное явление — возникновение стационарной разности потенциалов $\Delta \psi_E$ под действием перепада давления Δp (потенциал течения) — описывается условием $I_E + I_p = 0$, следовательно,

$$\Delta \psi_p = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \lambda} \Delta p. \quad (IV.16)$$

При переходе от индивидуального капилляра к реальной связно-дисперсной системе (мембрана или диафрагма) возникают осложнения, связанные со структурой порового пространства, в котором происходит перенос вещества и электрического тока. Вместе с тем все ранее описанные основные закономерности остаются справедливыми и в этом случае, только радиус капилляра и его длина заменяются некоторыми (размерными) коэффициентами, называемыми «структурными факторами». Определение этих структурных факторов достаточно сложно, но можно ожидать, что при описании электроосмо-

тического переноса и электрической проводимости связнодисперсных систем эти факторы одинаковы, подобно тому как в выражения (IV.14) и (IV.15) одинаковым образом входят величины r и l . Это позволяет определить электрокинетический потенциал связнодисперсной системы с неизвестной структурой. Определив при некотором значении разности потенциалов $\Delta\psi$ электроосмотический поток, в систему вводят дополнительное количество электролита, так чтобы соблюдалось условие $\bar{\lambda} = \lambda_0$, и определяют ток I_E через систему. Величина электрокинетического потенциала рассчитывается из выражения

$$\zeta = \frac{\eta \lambda_0}{\epsilon \epsilon_0} \frac{Q_E}{I_E}.$$

Фильтрация дисперсионной среды через диафрагмы и мембраны помимо возникновения токов и потенциалов протекания сопровождается другими важными эффектами, прежде всего связанными с изменениями состава фильтрующейся жидкости; эти явления лежат в основе хроматографических методов разделения и анализа состава различных систем. Не рассматривая подробно хроматографию, которой посвящены специальные монографии и учебные пособия, отметим, что классификация хроматографических методов основана на природе дисперсионной среды (газовая и жидкостная хроматография), характере взаимодействия растворенных веществ с поверхностью (адсорбционная и ионообменная хроматография), структуре пористой среды (гель-хроматография).

В последнем случае при течении раствора полимера или коллоидной системы через колонку с высокопористым гелем происходит разделение макромолекул или частиц по размерам, так что более крупные частицы или молекулы быстрее проходят через колонку, чем более мелкие. Это связано с тем, что малые частицы имеют более высокий коэффициент диффузии и при фильтрации диффундируют в поры, в которых задерживаются на некоторое время, тогда как более крупные уносятся вместе с потоком вперед. На этом принципе основаны гель-хроматографические методы дисперсионного анализа (см. гл. V.5).

Как и в случае свободнодисперсных систем перенос дисперсионной среды в связнодисперсных системах может быть связан и с действием градиента температуры (*термоосмос*) и разности концентраций растворенных в дисперсионной среде веществ (*капиллярный осмос*).

Многие направления практического использования связнодисперсных систем, таких, как пористые диафрагмы и мембраны, связа-

ны с особенностями переноса вещества через них. Так, помимо возникновения рассмотренных ранее потенциалов и токов течения при фильтрации, происходит еще и изменение состава дисперсионной среды. Действительно, поскольку в тонких каналах понижена концентрация коионов, их перенос через такие каналы существенно затруднен. Вследствие стремления системы к восстановлению электронейтральности протекающей жидкости противоионы также задерживаются подобными тонкопористыми мембранами. Процесс освобождения дисперсионной среды от электролитов при ее фильтрации через тонкопористые мембраны называют *обратным осмосом*, его используют для обессоливания жидкостей и их очистки от примесей, например солей тяжелых металлов. Для осуществления процесса с достаточно большими скоростями к мембранам прикладывают большие разности давлений. Это делает необходимым использование высокопрочных мембран.

Процесс обратного осмоса имеет место при *ультрафильтрации* золь — отделении дисперсионной среды на тонкопористом фильтре под давлением. В результате ультрафильтрат может заметно отличаться по составу от исходной дисперсионной среды.

Характерные особенности массообменных процессов наблюдают при использовании мембран с тонкими порами, проницаемыми только для ионов, но не для коллоидных частиц (полупроницаемая мембрана, например пленка коллодия). Если такая мембрана разделяет коллоидную систему или раствор полиэлектролита и чистую дисперсионную среду, то часть ионов переходит через мембрану в дисперсионную среду и устанавливается так называемое *донноновское равновесие*. Многократно заменяя дисперсионную среду за мембраной, можно очистить дисперсную систему от примесей электролитов. Этот метод очистки дисперсных систем и растворов высокомолекулярных веществ от электролитов назван *диализом*¹.

Рассмотрим, что происходит, если единица объема дисперсной системы, содержащей n заряженных коллоидных частиц (n/N_A молей частиц) и c молей электролита (например, NaCl)² контактирует через полупроницаемую мембрану с единицей объема чистой дисперсионной среды (рис. IV-11). Если эффективный заряд частицы равен q_1

¹ Процесс диализа может быть значительно ускорен при наложении на систему внешнего электрического поля (электродиализ).

² Концентрация c соответствует значениям в объеме раствора, т. е. на расстояниях R , значительно превышающих толщину диффузионной части двойного слоя, $\delta = 1/\kappa$: $R \gg \delta = 1/\kappa$.

(пусть $q_1 > 0$), то диффузные слои противоионов в системе содержат $q_1 n / e N_A$ молей анионов (пусть также ионов Cl^-).

Условием равновесия в системе, близкой к идеальному раствору, является постоянство произведения концентраций ионов, способных проходить сквозь мембрану по обеим сторонам от мембраны (для концентрированных растворов

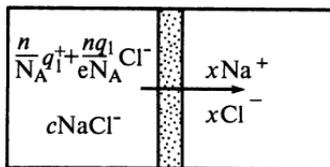


Рис. IV-11. Перенос электролита через мембрану

электролитов необходимо учитывать коэффициенты активности ионов). Для достижения такого равновесия x молей NaCl должны продиффундировать через мембрану в чистую дисперсионную среду. Следовательно, величина x определяется условием

$$\left(c + \frac{q_1 n}{e N_A} - x \right) (c - x) = x^2,$$

откуда

$$x = \frac{c + [q_1 n / (e N_A)]}{2c + [q_1 n / (e N_A)]} c. \quad (\text{IV.17})$$

При малой концентрации электролита c , высокой концентрации коллоидных частиц n и их большом эффективном заряде, т. е. когда $c \ll q_1 n / (e N_A)$, величина x близка к исходной концентрации электролита. Иными словами, практически весь электролит в этих условиях должен перейти в чистую дисперсионную среду. Это означает, что при сильно развитых диффузных слоях ионов и достаточно плотном расположении частиц, когда ионные атмосферы частиц соприкасаются, коионы (в данном случае Na^+) практически полностью удаляются из системы через полупроницаемую мембрану в чистую дисперсионную среду (увлекая за собой, разумеется, и эквивалентное число ионов обратного знака). Соответственно, если концентрированная коллоидная система контактирует через полупроницаемую мембрану с раствором электролита, то при выполнении условия $c \ll q_1 n / e N_A$ электролит не будет переходить в дисперсную систему. Эти явления, наблюдающиеся также и для растворов полиэлектролитов и белков (для которых мембраны непроницаемы), важны при функционировании клеток растений и животных.

При $c \gg q_1 n / (e N_A)$ в соответствии с выражением (IV.7) $x \approx c/2$, т. е. диффузия приводит к установлению практически равных концентраций электролита в обеих частях системы — в дисперсионной среде и в первоначально чистом растворителе. Более точное рассмот-

рение показывает, что эти концентрации несколько отличаются друг от друга. Количество перенесенного электролита приближенно равно:

$$x = \frac{c}{2} + \frac{1}{4} \frac{q_1 n}{e N_A} . \quad (\text{IV.18})$$

Подсчитывая суммарные равновесные концентрации частиц и ионов в обеих частях системы, получаем для коллоидной системы (см. рис. IV-11, слева от диафрагмы):

$$n + \frac{q_1}{e} n + 2N_A (c - x) = n + cN_A + \frac{1}{2} \frac{q_1}{e} n ,$$

а для дисперсионной среды (справа от диафрагмы)

$$2N_A x = cN_A + \frac{1}{2} \frac{q_1}{e} n .$$

Разность этих суммарных равновесных концентраций, определяющая осмотическое давление, равна n , т. е. осмотическое давление как бы обуславливается только частицами, которые не могут проходить через мембрану, а свободно проходящие через мембрану ионы не дают в него вклада.

Некоторые особенности наблюдаются при прохождении электрического тока через связнодисперсные системы с шириной каналов, соизмеримой с толщиной ионной атмосферы $\delta = 1/\alpha$. Напомним, что области диффузного слоя вблизи поверхности обогащены противоионами и обеднены коионами, следовательно, электрическая проводимость в этом случае обусловлена преимущественно движением ионов одного знака, т. е. происходит изменение чисел переноса — доли тока, перенесенной каждым ионом. Диафрагмы, проводимость которых связана с движением преимущественно одного вида ионов, называют *ионоселективными*: *катионитными* (противоионами являются катионы) и *анионитными* (противоионами являются анионы). Поверхности твердой фазы заряжены отрицательно для катионитных диафрагм и положительно — для анионитных.

Важнейшее использование таких ионоселективных диафрагм связано с обессоливанием воды и коллоидных растворов. Если про-

¹ Чтобы получить выражение (IV.18), умножим и разделим (IV.17) на $2c - (q_1 n / e N_A)$ и пренебрежем квадратными по малой величине $q_1 n / (e N_A)$ слагаемыми. Это дает

$$x = \frac{\{2c^2 + c[q_1 n / (e N_A)]\}}{4c^2} c = \frac{c}{2} + \frac{q_1 n}{4e N_A} .$$

странство в сосуде, заполненном раствором соли, разделено на три части анионитной (рис. IV-12, АД) и катионитной (КД) диафрагмами, то, расположив в левом отделении анод, а в правом катод и пропуская электрический ток, можно удалить ионы из раствора в средней части.

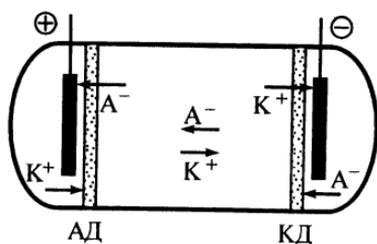


Рис. IV-12. Обессоливание воды при электродиализе с ионоселективными диафрагмами

Действительно, содержащиеся в средней части катионы будут проходить через катионитную диафрагму в правую часть сосуда, тогда как анионитная диафрагма не позволит поступать катионам в среднюю часть из левой. Аналогично анионы будут уходить через анионитную диафрагму к аноду и не смогут проходить в среднюю часть из катодного пространства. Такая схема позволяет очищать коллоидные растворы и опреснять воду, не используя чистую воду, что необходимо при диализе или электродиализе через неселективные диафрагмы.

Другая особенность электрической проводимости диафрагм с капиллярами малой толщины связана с повышенной в соответствии с (III.15) суммарной концентрацией ионов в двойном электрическом слое. Концентрирование противоионов вызывает рост электрической проводимости в тонких капиллярах, который может быть таким сильным, что при помещении диафрагмы в раствор ток не только не уменьшится, а даже несколько возрастет. Это явление «капиллярной сверхпроводимости» было исследовано И.И. Жуковым и Д.А. Фридрихсбергом в ЛГУ.

Весь изложенный материал свидетельствует о большом значении электрокинетических исследований для изучения строения двойных электрических слоев. Вместе с тем важная роль принадлежит электрокинетическим явлениям в природе и технике. Так, наблюдения потенциалов течения и измерения электрической проводимости горных пород лежат в основе одного из эффективных геофизических методов, помогающих обнаруживать места залегания полезных ископаемых. В последние годы разработан также метод предсказания землетрясений, основанный на резком возрастании электрической проводимости горных пород перед землетрясением.

Сложные технические проблемы связаны с возникновением потенциалов протекания при транспортировке непроводящих жидкостей — нефти и нефтепродуктов. Согласно соотношению (IV.16) малая электрическая проводимость углеводородной среды обуславливает в этом случае возникновение больших разностей потенциалов, которые особенно опасны из-за легкой воспламеняемости транспор-

тируемых жидкостей. Возникновение пожаров танкеров и нефтехранилищ иногда связано именно с появлением потенциалов течения. Основной мерой борьбы с этими опасными явлениями может служить увеличение электрической проводимости среды за счет введения в нее добавок маслорастворимых ионогенных ПАВ.

Электроосмос используют для осушки грунтов (например, оснований плотин) и стен зданий.

IV.5. Влияние электролитов на электрокинетические явления

В соответствии с рассмотренными представлениями о строении двойного электрического слоя и природе электрокинетических явлений в число характеристик двойного слоя входят: термодинамический потенциал поверхности твердой фазы ϕ_0 (относительно объема раствора), потенциал адсорбционного слоя ϕ_d , электрокинетический потенциал ζ и толщина диффузного слоя $\delta = 1/\kappa$. Потенциалы ϕ_0 и ϕ_d теоретически определены сравнительно строго, но их нельзя измерить экспериментально, тогда как ζ -потенциал измеряется достаточно просто. Совместно с толщиной ионной атмосферы $1/\kappa$ величина ζ -потенциала дает относительно полное описание удаленных от поверхности областей диффузной части двойного слоя.

Изменение электролитного состава дисперсионной среды приводит к определенным, более или менее глубоким изменениям в структуре двойного слоя и сопровождается ионным обменом (см. III.4). Характер изменения двойного слоя определяется свойствами добавляемых в раствор противоионов и коионов, в том числе их способностью к вхождению в состав твердой фазы, к специфической адсорбции на поверхности раздела фаз и соотношением зарядов вновь вводимых ионов и ионов, образующих двойной слой (в основном противоионов). Можно выделить следующие характерные случаи влияния электролитов на строение двойного слоя и соответственно на интенсивность протекания электрокинетических явлений.

1. *Индифферентные электролиты* не изменяют ϕ_0 -потенциал, но влияют на ζ -потенциал. Такие электролиты не содержат ионов, входящих в состав решетки твердой фазы или изоморфных им. В зависимости от соотношения величины зарядов противоионов исходного двойного слоя и соответствующих им по знаку ионов вводимого в систему электролита можно выделить следующие случаи.

а. Электролиты содержат те же ионы, что и противоионы исходного двойного слоя, их добавление вызывает уменьшение толщины

ионной атмосферы (увеличение α) — сжатие двойного электрического слоя (см. III.3). Сжатие двойного слоя приводит к уменьшению ζ -потенциала и тем самым к ослаблению интенсивности проявления электрокинетических эффектов, вплоть до их полного прекращения.

б. Электролиты, содержащие ионы, отличающиеся от противоионов исходного двойного слоя. Способность ионов входить в адсорбционную часть двойного электрического слоя определяется их адсорбционным потенциалом: чем он выше, тем более резко вводимый электролит понижает ϕ_d - и ζ -потенциалы, а также интенсивность проявления электрокинетических эффектов. Соответственно одинаково заряженные ионы могут быть расположены в лиотропные ряды (см. III.4) по способности к взаимному вытеснению из двойного электрического слоя, степени влияния на электрокинетические явления и по коагулирующей способности (см. VIII.5).

Особенность влияния сильно адсорбирующихся ионов на строение двойного электрического слоя заключается в том, что они способны вызвать «перезарядку» плотной (адсорбционной) части двойного электрического слоя. После того как с повышением концентрации добавляемого электролита заряд адсорбционной части слоя противоионов станет равен заряду поверхности, адсорбционные (некулоновские) взаимодействия могут привести к дополнительной, сверхэквивалентной адсорбции противоионов, так что ϕ_d -потенциал и одновременно электрокинетический ζ -потенциал изменяют знак. Действительно, изучение электрокинетических явлений, например измерение скорости электрофореза, показывает, что по мере увеличения концентрации электролита происходит падение ζ -потенциала, и при некотором значении концентрации, называемом *изоэлектрической точкой*, электрокинетический потенциал становится равным нулю (рис. IV-13, кривая 1); никаких электрокинетических явлений при этом не наблюдается. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к изменению знака электрокинетических эффектов (обнаруживаемого, например, по изменению направления движения частиц дисперсной фазы). Подчеркнем, что в данном случае это связано с изменением знака ϕ_d - и ζ -потенциалов при постоян-

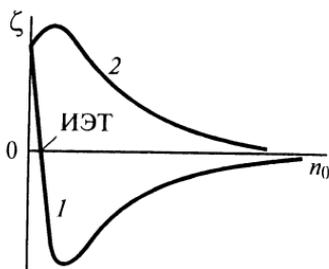


Рис. IV-13. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролитов:

1 — индифферентных, содержащих специфически адсорбирующиеся противоионы, и неиндифферентных, изменяющих знак ϕ_d -потенциала; 2 — неиндифферентных, содержащих ионы того же знака, что и потенциалопределяющие

ном φ_0 -потенциале. При этом по мере роста концентрации электролита выше изоэлектрической точки скорость электрофореза сначала увеличивается (происходит рост абсолютной величины φ_d - и ζ -потенциалов), а затем снова начинает уменьшаться, что обусловлено теперь уже уменьшением величины ζ -потенциала из-за сжатия диффузного слоя. Это явление «сверхэквивалентной» адсорбции ионов с высоким адсорбционным потенциалом наиболее характерно для сильно адсорбирующихся ионов органических веществ и для больших по размеру и сильно поляризуемых многозарядных ионов.

II. *Неиндифферентные электролиты*, т. е. электролиты, способные изменять величину φ_0 -потенциала. Такие электролиты содержат обычно ионы, способные входить в состав решетки твердого тела, например при изоморфном замещении ионов, образующих твердую фазу.

а. Ион, способный входить в решетку, имеет тот же знак, что и потенциалопределяющие ионы. При увеличении концентрации электролита происходит рост (по абсолютной величине) φ_0 -потенциала. Вместе с тем введение электролита обуславливает сжатие двойного слоя. Соответственно при малых концентрациях электролита электрокинетический потенциал возрастает (по абсолютной величине), а затем начинает уменьшаться (рис. IV-13, кривая 2).

б. Ион, способный входить в решетку, имеет знак, противоположный знаку потенциалопределяющих ионов. Добавление таких электролитов ведет к полной перестройке двойного электрического слоя: к постепенному уменьшению абсолютной величины φ_0 -потенциала вплоть до нулевого значения и затем к перезарядке поверхности, связанной с изменением знака φ_0 -потенциала. При этом электрокинетический потенциал, как и в случае индифферентных электролитов, сначала уменьшается по абсолютной величине, проходит через нуль, затем, изменив знак, снова начинает расти по абсолютной величине и, наконец, падает за счет сжатия двойного слоя (рис. IV-13, кривая 1).

Оба случая влияния неиндифферентных электролитов на значения φ_0 - и ζ -потенциалов иллюстрируются данными, полученными Г. Кройтом с сотр. для иодида серебра (рис. IV-14). Поскольку для малорастворимой соли произведение концентраций ионов, образующих соль, связано произведением растворимости, достаточно одной величины, скажем pI (отрицательный логарифм концентрации ионов иода в растворе), чтобы описать состояние системы:

$$[Ag^+][I^-] = PP; \quad pI = -\lg[I^-] = \lg[Ag^+] - \lg[PP].$$

Если исходное значение $pI < 10$, то, переходя от него еще правее (добавляя KI), получаем случай II, а перемещаясь влево (при введении растворимой соли серебра) — случай II, б. Изоэлектрическая точка, т. е. пересечение кривых $\varphi_0(pI)$ и $\zeta(pI)$ с осью абсцисс, обнаруживается при $pI = 10,6$, что отвечает концентрации ионов $Ag^+ 10^{-5,5}$ моль/л. Это свидетельствует о том, что ионы иода сильнее взаимодействуют с твердой фазой, чем ионы серебра.

Для амфотерных твердых тел и макромолекул, содержащих различные ионогенные группы (белки, нуклеиновые кислоты и др.), величины и знак термодинамического потенциала поверхности зависят от pH раствора; при этом изоэлектрической точке (изоточке) отвечает определенное значение pH.

Для амфотерных гидроксидов это значение pH, соответствующее изоэлектрической точке, определяется соотношением констант их диссоциации по кислотному и основному типам. В молекулах белков содержится большое число различных кислотных и основных групп в боковых цепях образующих их аминокислот, а также концевые группы — NH_2 и — $COOH$, имеющие различные значения констант диссоциации. Поэтому ионное состояние белковой молекулы в растворе с некоторым значением pH определяется сложным ионизационным равновесием различных ионогенных групп.

Наряду с изоэлектрической точкой, определяемой по электрокинетическим эффектам, часто рассматривают *изоионную точку*, т. е. то значение pH, при котором число ионизированных кислотных и основных групп макромолекулы одинаково. На ее положение в основном влияют самые сильные кислотные и основные группы с константами диссоциации $K_{кисл}$ и $K_{осн}$ соответственно. Тогда для одно-одновалентного электролита приближенно справедливо уравнение Михаэлиса:

$$pH_i = \lg K_{кисл}^{1/2} + \lg K_b^{1/2} - \lg K_{осн}^{1/2},$$

где K_b — константа диссоциации воды.

Для дисперсионной среды, не содержащей добавок электролита, значения изоионной и изоэлектрической точек совпадают. Введение

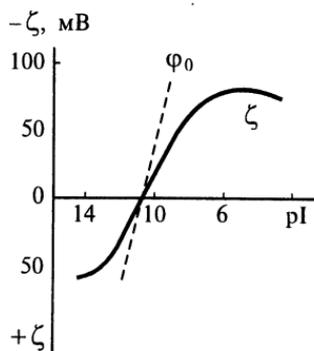


Рис. IV-14. Зависимость ζ - и φ_0 -потенциалов частиц AgI от логарифма концентрации ионов иода

в систему ионов, способных адсорбироваться, приводит к сдвигу значений изоионной и изоэлектрической точек относительно значения, присущего чистой дисперсионной среде, и притом в противоположные стороны.

Действительно, при адсорбции, например, катионов на макромолекуле, находившейся в чистой среде в изоэлектрическом (изоионном) состоянии, на ней возникает избыточный положительный заряд. Возникновение такого заряда приводит к сдвигу равновесия в диссоциации кислотных и основных групп макромолекулы: отталкивание ионов H^+ от положительно заряженной макромолекулы приводит к увеличению степени диссоциации кислотных групп, притяжение ионов OH^- — к понижению степени диссоциации основных.

Это изменение степени диссоциации кислотных и основных групп частично компенсирует возникший при адсорбции катионов положительный заряд макромолекулы. Чтобы теперь за счет изменения рН раствора добиться возвращения молекулы в изоэлектрическое состояние, необходимо увеличить концентрацию ионов OH^- , адсорбция которых скомпенсирует полностью положительный заряд, вызванный адсорбцией катионов введенного электролита. Следовательно, и з о э л е к т р и ч е с к а я т о ч к а при специфической адсорбции катионов сдвинется в щ е л о ч н у ю область.

Наоборот, чтобы достичь и з о и о н н о й т о ч к и, необходимо скомпенсировать возникшее при адсорбции катионов увеличение степени диссоциации кислотных групп, т. е. п о д к и с л и т ь раствор. Аналогично при адсорбции анионов изоэлектрическая точка сдвигается в кислотную, а изоионная — в щелочную область.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

Продолжая рассмотрение особенностей процессов переноса в дисперсных системах, обратимся к явлениям, изучение которых имело огромное значение в развитии науки в конце XIX— начале XX веков и позволило подтвердить основы молекулярно-кинетической теории. Это, во-первых, явления, связанные с направленным переносом частиц под действием поля силы тяжести или в результате их теплового движения, объединяемые общим названием молекулярно-кинетические явления. Второй класс рассматриваемых в этой главе явлений связан с особенностями переноса через дисперсную систему электромагнитного излучения, приводящего к возникновению характерных оптических свойств дисперсных систем, связанных с рассеянием света. Изучение молекулярно-кинетических и оптических свойств лежит в основе большинства методов исследования дисперсных систем, прежде всего методов дисперсионного анализа, поэтому в конце главы дан краткий обзор этих методов.

V.1. Седиментация и диффузия в дисперсных системах

Участие частиц дисперсной фазы в тепловом движении приводит к росту энтропии системы при диспергировании (см. гл. VI). Это обуславливает определенное сходство свободнодисперсных систем с молекулярными растворами, что нашло отражение во введении термина «коллоидные растворы». Вместе с тем, большой, по сравнению с молекулярным, размер частиц в коллоидных системах приводит к некоторым особенностям в их молекулярно-кинетических свойствах, подробнее рассматриваемым ниже. Это, во-первых, влияние на частицы дисперсной фазы поля силы тяжести, что приводит к седиментации крупных частиц — их оседанию или всплыванию в зависимости от знака разности плотностей частицы и дисперсионной среды. Во-вторых, это более медленная скорость диффузионных процессов, что, в частности, привело Грэма к неверному заключению о неспо-

способности коллоидных систем к диффузии. В зависимости от размера частиц будет преобладать седиментация (для крупных частиц), диффузия (для мелких) или будет устанавливаться равновесие между этими процессами. Рассмотрим последовательно эти случаи.

Седиментация. При оседании сферической частицы дисперсной фазы радиусом r в дисперсионной среде с вязкостью η и плотностью ρ_0 на частицу действует сила, равная ее весу P с учетом архимедовой поправки:

$$F_1 = P = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = m_e g, \quad (\text{V.1})$$

где ρ — плотность вещества дисперсной фазы; g — ускорение силы тяжести; m_e — эффективная (с учетом архимедовой поправки) масса частицы.

По закону Стокса [см. уравнение (IV.4)] скорость оседания частицы равна:

$$v = \frac{m_e g}{B} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (\text{V.2})$$

Седиментационный поток частиц дисперсной фазы j_s , т. е. число частиц, проходящих за 1 с через единицу площади, нормальной к направлению седиментации (размерность $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), равен:

$$j_s = \frac{m_e g n}{B}, \quad (\text{V.3})$$

если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, то седиментация направлена вниз, в обратном случае — вверх.

На изучении закономерностей оседания частиц дисперсной фазы основан седиментационный анализ, который позволяет получить функцию распределения частиц по размерам (см. V.5.1).

Диффузия в коллоидных системах. Рассмотрим одномерную диффузию вдоль вертикальной оси z (вертикальную ось выбираем для дальнейшего сопоставления седиментационного и диффузионного потоков). Следуя Нернсту, можно рассматривать в качестве силы, действующей на частицу дисперсной фазы, отрицательный градиент химического потенциала, отнесенный к одной частице:

$$F_1 = -\frac{d\mu/dz}{N_A} = -kT \frac{d \ln n}{dz}. \quad (\text{V.4})$$

Тогда выражение для диффузионного потока частиц дисперсной фазы j_d имеет вид:

$$j_d = n \frac{F_1}{B} = -n \frac{kT}{B} \frac{d \ln n}{dz} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dz} = -D \frac{dn}{dz}, \quad (\text{V.5})$$

что отвечает основному закону диффузии — первому закону А. Фика (1855), причем D — коэффициент диффузии (размерность $\text{м}^2/\text{с}$).

При рассмотрении диффузии вдоль горизонтальной оси x dn/dz в уравнении Фика должно быть заменено на dn/dx .

Связь коэффициента диффузии с размером частиц и вязкостью дисперсионной среды в соответствии с выражением (V.5) имеет вид:

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (\text{V.6})$$

Это выражение впервые получено Эйнштейном (1908); оно применимо при соответствующем выборе коэффициента вязкого сопротивления B и к несферическим частицам. Исследование диффузии позволяет определить размер частиц.

Поток диффузии j_d равен количеству частиц, проходящих за 1 с через единицу площади. В дальнейшем для выражения концентрации будет использоваться либо n — число частиц в единице объема системы, либо c — число молей частиц коллоидно-дисперсной фазы, считая за моль $6 \cdot 10^{23}$ коллоидных частиц. Соответственно в первом случае поток $j_{d,n}$ выражается в $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; во втором случае поток диффузии $j_{d,c}$ имеет размерность моль $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а уравнение Фика, принимает вид $j_{d,c} = -D (dc/dz)$.

При непосредственном применении первого закона Фика для экспериментального определения коэффициента диффузии требуется изучать стационарную диффузию. Для этого следовало бы с двух сторон цилиндрической ячейки (с сечением S и длиной l), в которой происходит диффузия вдоль горизонтальной оси x , поддерживать постоянные концентрации c_2 и c_1 и измерять количество вещества $\Delta m/\Delta t$, перенесенного через ячейку за единицу времени. Поскольку градиент концентрации в этом случае постоянен по длине ячейки l и равен

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{l},$$

первый закон Фика можно записать в виде

$$j_{\text{диф}} = \frac{\Delta m}{\Delta t S} = D \frac{\Delta c}{l} = D \frac{c_2 - c_1}{l}, \quad (\text{V.7})$$

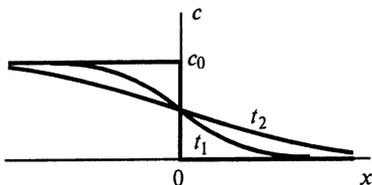


Рис. V-1. Изменение распределения концентрации в процессе диффузии

Принцип таких методов состоит в изучении распределения концентрации $c(x, t)$ по длине диффузионной ячейки и его изменения в процессе диффузии. Для этого приводят в соприкосновение по плоскости $x = 0$ (рис. V-1) раствор известной концентрации c_0 с чистой дисперсионной средой ($c = 0$) и наблюдают за постепенным диффузионным размыванием первоначального резкого скачка концентрации.

Закономерности нестационарной диффузии описываются дифференциальным уравнением в частных производных вида

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (V.8)$$

Уравнение (V.8) иногда называют *вторым законом Фика*. Его интегрирование показывает, что концентрация раствора является функцией величины $x/\sqrt{2Dt}$, так что сечение раствора с некоторой постоянной концентрацией c^* перемещается по закону:

$$x(c^*, t) = k \sqrt{2Dt}, \quad (V.9)$$

где константа k является функцией концентрации c^* .

Исследование изменения во времени концентрационного профиля $c(x, t)$ частиц дисперсной фазы в диффузионной ячейке может основываться на различных методах: колориметрическом (для окрашенных веществ), нефелометрическом, методе использования радиоактивных индикаторов и т. п. (см. V.6.3).

Зависимость $c = c(x, t)$ позволяет определить коэффициент диффузии D и затем по формуле Эйнштейна (V.6) рассчитать размер диффундирующих частиц. Так, диффузионный метод был применен Герцогом для определения эффективного размера молекулы тростникового сахара в водном растворе. Экспериментальное значение коэффициента диффузии составило $D = 0,384 \text{ см}^2/\text{сут}$. Применяя уравнение (V.6) и полагая, что молекулы имеют сферическую форму и плотность, равную плотности сахара в кристаллическом состоянии

откуда

$$D = \frac{\Delta m}{\Delta t S} \frac{l}{c_2 - c_1}.$$

На практике, однако, используют методы измерения коэффициента диффузии, основанные на изучении *нестационарной диффузии*, когда градиент концентрации dc/dx непостоянен во времени.

($\rho = 1,588 \text{ г/см}^3$), получаем для молекулярной массы значение $M = \sqrt[4]{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A} = 332$, лишь немного отличающееся от истинного, равного 342.

Седиментационно-диффузионное равновесие. Из выражений (V.2) и (V.6) следует, что скорость седиментации возрастает с увеличением размеров частиц, а скорость диффузионных процессов растет при уменьшении размеров частиц; поэтому в грубодисперсных системах преобладает седиментация, а в коллоидных диффузия. В системах с частицами средних размеров противоположно направленные диффузионный и седиментационный потоки могут уравновешивать друг друга, так что $j_d + j_s = 0$; это приводит к возникновению седиментационно-диффузионного равновесия:

$$kT \frac{d \ln n}{dz} = -m_e g.$$

Отметим, что в полученное выражение не входит форма частиц. Его интегрирование дает равновесное распределение частиц по высоте:

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m_e g z}{kT}\right), \quad (\text{V.10})$$

где n_0 — концентрация частиц на уровне, принятом за нулевой. Выражение (V.10), описывающее распределение концентрации частиц по высоте, применимо как к коллоидным системам, так и к газам. Так как для идеальных газов концентрация пропорциональна давлению, уравнение (V.10) в этом случае можно записать в виде

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{m_m g z}{kT}\right), \quad (\text{V.11})$$

где m_m — масса молекулы.

Уравнение (V.11) называют *барометрической формулой Лапласа*.

Условие седиментационно-диффузионного равновесия (V.10) может быть получено на основе термодинамического подхода из предположения о постоянстве гравитационно-химического потенциала (обобщенного химического потенциала, учитывающего влияние внешнего поля силы тяжести) и о применимости к дисперсии законов идеальных систем, т. е.

$$\mu(z) + N_A m_e g z = \text{const},$$

$$\mu(z) = \mu_0 + RT \ln n(z).$$

Отсюда получаем выражение, тождественное (V.10):

$$N_A m_e g z + R T \ln n(z) = R T \ln n_0,$$

$$\ln \frac{n(z)}{n_0} = - \frac{N_A m_e g z}{R T} = - \frac{m_e g z}{k T}$$

Уравнение (IV.10) позволяет определить высоту z , на которой концентрация дисперсной фазы уменьшается в определенное число раз по сравнению с высотой $z = 0$.

В качестве параметра, характеризующего степень развития диффузной атмосферы, образованной взвешенными в дисперсионной среде частичками дисперсной фазы, можно выбрать высоту, на которой концентрация частиц убывает в e раз:

$$z_{1/e} = kT/m_e g = D/\nu \quad (V.12)$$

или в два раза

$$z_{1/2} = (\ln 2) z_{1/e} = 0,69 z_{1/e}.$$

Для молекул газов, например кислорода, величина $z_{1/2}$ оказывается равной ~ 5 км, для частиц самого высокодисперсного золя золота ($r \sim 1$ нм) $z_{1/2} \sim 3,5$ м, для частиц суспензий гуммигута ($r \sim 0,37$ мкм) $z_{1/2} \sim 0,1$ мм.

Используя уравнение (V.10), Перрен на основании экспериментального изучения распределения числа частиц по высоте в суспензиях гуммигута рассчитал постоянную Больцмана k и число Авогадро N_A , равное $N_A = R/k$. Найденное при этом значение $N_A = 6,7 \cdot 10^{23}$ близко к современному ($N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$).

Для дисперсных систем с размером частиц меньше $0,1$ мкм непосредственное наблюдение установления диффузионно-седиментационного равновесия в поле силы тяжести Земли существенно затруднено или оказывается практически невозможным, так как равновесие при этом достигается чрезвычайно медленно. Характерное время, необходимое для установления равновесия, может быть оценено как время седиментации $t_{\text{сед}}$ на высоту $z_{1/2}$ или как время перемещения фронта диффузии на это же расстояние. Поскольку $t_{\text{сед}} \sim z_{1/e}/\nu$ и $z_{1/e} \sim D/\nu$ имеем $t_{\text{сед}} \sim D/\nu^2$. Подставляя в это выражение $D = kT/6\pi\eta r$ и $\nu = 2r^2 g(\rho - \rho_0)/9\eta$, находим, что время установления равновесия обратно пропорционально пятой степени размера частиц (т. е. массе в степени $5/3$) и квадрату ускорения силы тяжести: $t_{\text{сед}} \sim kT\eta/[r^5(\rho - \rho_0)^2 g^2]$. Соответственно, для частиц размером заметно меньше $0,1$ мкм время установления равновесия достигает нескольких лет. Длительность установления седиментационно-диффузионного равновесия повышает вероятность нарушения стабильности условий

эксперимента (возникновения конвекционных потоков вследствие случайных механических сотрясений или колебаний температуры и т. п.). В результате и этот метод исследования наряду с седиментацией неприменим для изучения дисперсных систем коллоидной дисперсности.

Равновесие может быть сдвинуто в сторону преобладания седиментации при замене гравитационного поля центробежным со значительно большим ускорением, создаваемым действием центрифуги или ультрацентрифуги. Этот метод, впервые использованный А.В. Думанским и получивший развитие в работах Т. Сведберга и его школы, позволяет создавать ускорения до $10^5 - 10^6 g$ и благодаря этому производить не только седиментацию коллоидных частиц, но даже и седиментационное разделение молекул разной массы. Применение ультрацентрифуг наряду с дисперсионным анализом коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений (см. V.5.2) дает возможность проводить также их препаративное разделение на фракции.

Одним из методов дисперсионного анализа высокодисперсных систем является изучение седиментационно-диффузионного равновесия в центробежном поле ультрацентрифуги, что позволяет быстро достичь равновесия, поскольку значение $z_{1/2}$ мало. Часто производят одновременное изучение седиментации и диффузии, анализируя изменение характера распределения частиц по высоте во времени. При седиментации в поле силы тяжести такое одновременное (в одном эксперименте) изучение седиментации и диффузии удастся лишь с большим трудом и в ограниченной области размеров частиц.

V.2. Броуновское движение и флуктуации концентрации частиц дисперсной фазы

Характерной особенностью дисперсных систем является возможность непосредственного наблюдения теплового движения частиц — *броуновского движения*, впервые обнаруженного английским ботаником Р. Броуном (1827).

Наблюдая в микроскоп за частицами пыльцы растений, взвешенными в воде, Броун обнаружил, что они находятся в непрерывном движении. Чтобы проверить, не является ли это движение результатом жизнедеятельности клеток пыльцы, Броун провел исследования с мельчайшими крупинками различных веществ (минеральных и органических) и обнаружил, что независимо от природы вещества при достаточно сильном измельчении всегда наблюдается подобное хаотическое движение частиц.

Это хаотическое движение частиц дисперсной фазы обусловлено ударами молекул дисперсионной среды о поверхность частиц. Общие

число молекул в жидкой дисперсионной среде вблизи поверхности частицы с размером ~ 1 мкм составляет $\sim 10^7$. При частоте колебаний $\sim 10^{12}$ с $^{-1}$ число ударов молекул о поверхность частицы близко к 10^{19} , столько же раз за секунду частица меняет направление и скорость своего движения. Поэтому в реальном эксперименте наблюдают некоторые усредненные траектории, описывающие последовательные смещения частиц.

Можно спроектировать смещение каждой частицы за определенный промежуток времени Δt на произвольно ориентированную в пространстве ось x (рис. V-2). Так как перемещение каждой частицы случайно, соответствующие проекции смещения первой, второй, третьей и так далее частиц $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3 \dots$ также случайны и по знаку, и по модулю. Поэтому среднее смещение $\bar{\Delta x} = \sum_i \Delta x_i / \mathcal{N}$ всех частиц

при достаточно большом \mathcal{N} оказывается равным нулю: $\bar{\Delta x} = 0$ (при отсутствии направленного потока жидкости или градиента концентрации дисперсной фазы). Однако частицы движутся и в среднем уходят от исходного положения. Для характеристики интенсивности броуновского движения частиц дисперсной фазы следует провести усреднение так, чтобы смещения в различных направлениях не вычитались, а складывались, т. е. надо усреднять квадраты проекций смещения. В качестве такой характеристики Эйнштейном и была выбрана величина $\xi = \overline{(\Delta x^2)^{1/2}} = \left(\sum_i \Delta x_i^2 / \mathcal{N} \right)^{1/2}$ — среднее квадратичное сме-

щение частиц. С увеличением времени наблюдения Δt увеличивается и смещение частиц $\overline{(\Delta x^2)^{1/2}}$. Теория броуновского движения устанавливает количественную связь между этими величинами.

Для того чтобы найти эту связь, сопоставим тепловое движение отдельных частиц в отсутствие градиента концентрации частиц дисперсной фазы с их коллективным движением — «дрейфом» под действием такого градиента в процессе диффузии.

Пусть в некоторой части объема столбика единичного сечения имеется постоянный градиент концентрации частиц, равный dn/dx , где n — число частиц в единице объема. Мысленно разделим этот объем тремя плоскостями A, B и C , перпендикулярными оси x и отстоящими друг от друга на расстоянии ξ (рис. V-3). Эти плоскости выделяют два равных объема 1 и 2 с различным числом частиц в каждом из них. Если средняя концентрация частиц в первом объеме n_1 , а во втором n_2 , то в объеме 1 содержится $n_1 \xi$, а в объеме 2 — $n_2 \xi$ частиц. По условию, среднее квадратичное смещение частиц в каждом объеме за

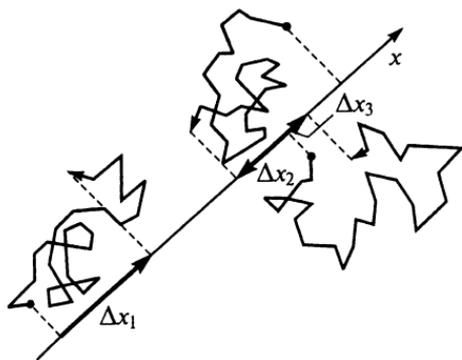


Рис. V-2. Траектории броуновского движения частиц

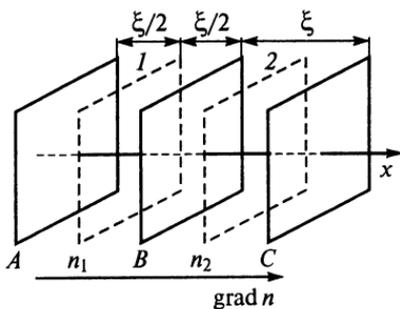


Рис. V-3. Схема рассмотрения диффузии при выводе уравнения Эйнштейна — Смолуховского

время Δt составляет ξ . Учитывая хаотичность броуновского движения, будем считать, что в каждом из выделенных объемов половина частиц сместилась на расстояние ξ вправо, а другая половина на ξ влево. Тогда за время Δt из первого объема во второй через плоскость B перейдет $1/2 n_1 \xi$ частиц, а из второго объема в первый через эту же плоскость перейдет $1/2 n_2 \xi$ частиц. Результирующий поток частиц через среднюю плоскость B составит:

$$j_d = \frac{n_1 - n_2}{2\Delta t} \xi.$$

При этом градиент концентрации, отвечающий ее изменению на расстоянии ξ между средними точками объемов 1 и 2, равен

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{\xi}.$$

Сопоставляя закон Фика (V.5) с этими уравнениями, можно записать:

$$j_d = \frac{n_1 - n_2}{2\Delta t} \xi = -D \frac{n_2 - n_1}{\xi}.$$

Отсюда получаем соотношение

$$\xi^2 = 2D\Delta t,$$

установленное Эйнштейном и Смолуховским (1905—1906). Таким образом, через коэффициент диффузии D оказались сомкнутыми макроскопическое $c(x, t)$ и микроскопическое $\xi^2(\Delta t)$ описания процесса диффузии.

Проверка теории броуновского движения была осуществлена многими учеными (Т. Сведберг, А. Вестгрен, Ж. Перрен, Л. де Бройль и др.) как при наблюдении за отдельными частицами, так и при изучении диффузии в дисперсной системе. При этом изучалось влияние различных факторов: температуры, вязкости дисперсионной среды, размера частиц на величину броуновского смещения ξ . Было показано, что теория Эйнштейна—Смолуховского с высокой точностью описывает экспериментальные данные.

Особая роль этой теории в истории развития науки связана с тем, что она позволяет, изучая движение индивидуальных коллоидных частиц, определить постоянную Больцмана k и число Авогадро N_A :

$$k = \frac{6\pi\eta r}{T} \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}, \quad N_A = R/k.$$

Такие измерения, проведенные Перреном с сотр. на суспензии гуммигута, дали для N_A значение $(5,6 \div 9,4) 10^{23}$, близкое к полученному им же на основе изучения седиментационно-диффузионного равновесия (см. выше). В дальнейшем Флетчер в опытах с капельками масла, взвешенными в газах, получил для N_A значение $(6,03 \pm 0,12) 10^{23}$, близкое к современному.

Эти опыты позволили непосредственно наблюдать тепловое движение частиц и определить его количественные характеристики. Тем самым опровергалось высказанное за несколько лет до этого утверждение В. Оствальда о принципиальной невозможности экспериментального подтверждения молекулярно-кинетической гипотезы.

Для частиц анизометричной формы наряду с поступательным удается наблюдать и вращательное броуновское движение.

Рассмотрение закономерностей вращательного броуновского движения показывает, что средний квадрат угла поворота φ частицы пропорционален времени наблюдения Δt :

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2\theta\Delta t.$$

Коэффициент вращательной диффузии определяется по Эйнштейну выражением

$$\theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3},$$

где r — радиус частицы. Проведенное Перреном определение числа Авогадро по скорости вращательного броуновского движения близких к сферическим частиц дало значение $6,5 \cdot 10^{23}$.

Вращательное броуновское движение приводит к разупорядочению анизометричных частиц, если они предварительно были сориентированы тем или иным способом, например, в потоке дисперсионной среды (см. гл. IX) или под действием электрического поля. По времени этого разупорядочения частиц также может быть определен их

коэффициент вращательной диффузии и, при известных размерах и форме частиц, число Авогадро. В этом случае частицы обычно имеют существенно анизометричную форму, и их коэффициенты поступательной и вращательной диффузии отличаются от значения, даваемого формулой для сферических частиц. Так, для вытянутых эллипсоидов вращения с соотношением главных диаметров $d_1 : d_2 = 1 : 10$ коэффициент D составляет $2/3$ от коэффициента диффузии сферических частиц (с тем же объемом), определяемого выражением (IV.6).

Исследования броуновского движения частиц дисперсной фазы послужили экспериментальной основой еще одного раздела науки — теории флуктуаций, также сформулированной А. Эйнштейном и М. Смолуховским. Наблюдения Сведберга за броуновским движением показали, что число частиц \mathcal{N} в малом фиксированном объеме непрерывно изменяется, отклоняясь от среднего $\overline{\mathcal{N}}$.

Рассмотрим возникновение флуктуации концентрации Δc в объеме V , малом по сравнению с общим объемом системы. В условиях равновесия свободная энергия \mathcal{F} минимальна, и ее производная по концентрации равна нулю. Соответственно работа возникновения флуктуации \mathcal{A} определяется неравной нулю второй производной свободной энергии по концентрации:

$$\mathcal{A} = \delta^2 \mathcal{F} = \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{F}}{dc^2} \Delta c^2.$$

Тогда вероятность w возникновения флуктуации концентрации равна:

$$w(\Delta c) \sim \exp \left(- \frac{\Delta c^2}{2kT / \frac{d^2 \mathcal{F}}{dc^2}} \right),$$

т. е. распределение вероятностей по величинам флуктуации описывается гауссовой кривой, в которой средний квадрат флуктуации (дисперсия) равен:

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kT}{d^2 \mathcal{F} / dc^2}.$$

Аналогично и для других флуктуирующих величин средний квадрат флуктуации равен отношению kT ко второй производной приращения свободной энергии системы (работы флуктуации) по флуктуирующему параметру. В дальнейшем подобный подход будет использован при рассмотрении электрических свойств аэрозолей (см.

VIII.1) и условий образования лиофильных коллоидных систем (см. VI.1).

Поскольку $d\mathcal{F}/dc = (d\mathcal{F}/dV)(dV/dc)$, можно написать

$$\frac{d^2\mathcal{F}}{dc^2} = \frac{d}{dc} \left(\frac{d\mathcal{F}}{dV} \frac{dV}{dc} \right).$$

Для заданного числа частиц произведение объема V , в котором распределены эти частицы, на их концентрацию c есть величина постоянная: $Vc = \text{const}$. Следовательно, $dV/dc = -V/c$. При малых изменениях c имеем также $dV/dc = \text{const}$. Это дает

$$\frac{d^2\mathcal{F}}{dc^2} = \frac{V}{c} \frac{d\Pi}{dc},$$

где $\Pi = -d\mathcal{F}/dV$ — осмотическое давление. Полученное соотношение справедливо для систем различной природы: лиозолей, аэрозолей, растворов ВМС.

Для идеальной системы, используя закон Вант-Гоффа $\Pi = RTc$, $d\Pi/dc = RT$, получаем

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kTc}{RTV} = \frac{c^2}{N_A Vc} = \frac{c^2}{\overline{\mathcal{N}}}$$

или

$$\overline{\left(\frac{\Delta c}{c} \right)^2} = \frac{1}{\overline{\mathcal{N}}}, \quad (\text{V.13})$$

где $\overline{\mathcal{N}}$ — среднее число частиц в объеме V , в котором производится подсчет частиц.

Выражение (V.13) является фундаментальным соотношением теории флуктуаций. По М. Смолуховскому, вероятность наблюдения числа частиц $\overline{\mathcal{N}}$, отличного от среднего числа наблюдаемых частиц $\overline{\mathcal{N}}$, описывается функцией распределения Пуассона:

$$w(\overline{\mathcal{N}}) = \overline{\mathcal{N}} \frac{\exp(-\overline{\mathcal{N}})}{\overline{\mathcal{N}}!}. \quad (\text{V.14})$$

Это может быть подтверждено экспериментальными данными А. Вестгрена ($\overline{\mathcal{N}} = 1,45$):

Число частиц	0	1	2	3	4	5	6	7
Сколько раз наблюдалось данное число частиц	381	568	357	175	67	28	5	2
Расчет по (IV.14)	380	542	384	184	66	19	5	2

Средний квадрат относительных флуктуаций обратно пропорционален среднему числу наблюдаемых частиц:

$$\overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = \frac{1}{N}.$$

Смолуховским также получены выражения для частоты возникновения флуктуаций, среднего времени наблюдения флуктуаций и среднего квадрата изменения числа частиц между двумя наблюдениями.

Т. Грэму не удалось обнаружить осмотическое давление в коллоидных системах. Этот факт он положил в основу деления растворов на коллоидные и истинные. Последующие исследования (в частности, проведенные А.П. Сабаневым на растворах белков) показали, что в таких системах можно наблюдать осмотическое давление, но оно очень мало. Это связано с относительно большим (по сравнению с молекулярным) размером частиц и соответственно малым их числом в единице объема. Действительно, для идеальных систем осмотическое давление Π пропорционально концентрации частиц c , т. е. числу частиц n в единице объема:

$$\Pi = cRT = nkT.$$

Для истинных растворов при концентрации $c = 10^2$ моль/м³ и $m = 6 \cdot 10^{25}$ частиц/м³ осмотическое давление достигает $6 \cdot 10^{25} \cdot 4 \cdot 10^{-21} = 2,4 \cdot 10^5$ Па (2,4 атм). Для коллоидных систем число частиц в 1 м³, как правило, не превосходит 10^{21} , и соответственно осмотическое давление не превышает доли миллиметра водяного столба. Помимо экспериментальных трудностей при определении столь малых значений, существенные ошибки вносит присутствие электролитов, полное удаление которых может нарушить устойчивость дисперсной системы (см. VIII). Присутствие электролитов приводит к возникновению высоких осмотических давлений, а при наличии мембран вызывает установление мембранного (доннановского) равновесия (см. IV.4).

В лиофильных коллоидных системах (см. гл. VI) и в растворах ВМС концентрация дисперсной фазы может быть достаточно высокой, и осмотическое давление достигает надежно регистрируемых значений. В этом случае измерение осмотического давления, как и использование связанных с ним методов эбуллиоскопии и криоскопии, открывает путь к изучению таких систем. В частности, эти методы позволяют определить молекулярную массу ВМС.

Осмотические явления, связанные с присутствием полиэлектролитов, в значительной степени определяют распределение воды и

растворенных веществ в тканях живых организмов, а также перенос этих веществ через многочисленные полупроницаемые перегородки — оболочки клеток, стенки кровеносных сосудов и пищеварительного тракта и др. Отметим, что подобные полупроницаемые мембраны, через которые могут диффундировать молекулы дисперсионной среды, но не крупные молекулы и коллоидные частицы, являются коллоидными системами и служат объектом разносторонних коллоидно-химических исследований. Определение осмотического давления также основано на применении полупроницаемых мембран.

V.3. Рассеяние света малыми частицами (по Рэлею)

Особым видом процессов переноса в дисперсных системах является проникновение через них различных видов лучистой энергии, прежде всего видимого света, рентгеновских лучей, а также нейтронов. Закономерности распространения такого излучения в дисперсной системе в значительной степени определяются соотношением длины волны излучения и размера частиц. Так, при распространении через высокодисперсную систему видимого света его длина волны оказывается большей размера частиц, что определяет характерные оптические свойства дисперсных систем; именно они будут преимущественно рассмотрены в этой главе. Основное внимание будет уделено рассеянию света частицами размером, значительно меньшим длины волны света (*релеевское рассеяние*), и лишь качественно рассмотрим более сложное явление — рассеяние света на крупных частицах.

Наиболее характерные оптические свойства дисперсных систем связаны с рассеянием в них света, т. е. с превращением части падающего света во вторичное излучение, распространяющееся в направлениях, отличных от направления распространения первичной световой волны. Это явление, называемое *опалесценцией*, приводит, в частности, к возникновению *эффекта Тиндаля*: луч света в дисперсной системе становится видимым.

Рэлеем было рассмотрено рассеяние света в дисперсной системе, удовлетворяющей следующим условиям:

- 1) рассеивающие частицы малы и их форма близка к изометричной, так что наибольший размер частиц более чем в 30 раз меньше длины волны падающего света;

- 2) частицы не окрашены, не проводят электрического тока и оптически изотропны;

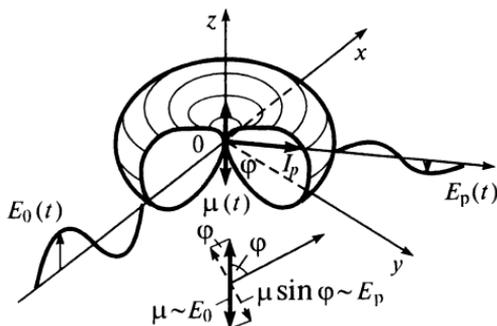


Рис. V-4. Падающая волна $E_0(t)$, осциллирующий диполь $\mu(t)$, рассеянная волна $E_p(t)$ и распределение интенсивности рассеянного света I_p

3) концентрация частиц мала, так что расстояние между ними значительно больше длины волны падающего света;

4) объем дисперсной системы, через который проходит рассеянный свет, мал и можно не учитывать вторичное рассеяние света.

По Рэлею рассеяние света связано с возникновением в частице дисперсной фазы переменного (осциллирующего) дипольного момента $\mu(t)$, лежащего в плоскости поляризации световой волны и перпендикулярного направлению ее распространения (рис. V-4). При рассеянии поляризованного света связь интенсивностей падающего на единицу объема дисперсной системы I_0 и рассеянного I_V света описывается выражением:

$$I_V = 9\pi^2 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{nV^2}{R^2\lambda^4} \sin^2 \varphi I_0, \quad (\text{V.15})$$

где n и n_0 — показатели преломления частиц и среды соответственно; n — концентрация частиц; V — объем; R — расстояние от рассеивающего объема до места регистрации интенсивности рассеянного света; λ — длина волны падающего света; φ — угол между направлением распространения рассеянной световой волны и осью осциллирующего диполя $\mu(t)$.

Подчеркнем, что в отличие от явлений люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) при опалесценции не происходит изменения длины волны; такое рассеяние называют «упругим». Поэтому при освещении системы монохроматическим светом опалесценция имеет тот же цвет. При освещении системы белым светом преимущественное рассеяние коротких волн, предсказываемое уравнением Рэлея, определяет голубой цвет опалесценции. Так, цвет неба связан с рассеянием света на неоднородностях атмосферы.

Таким образом, уравнение Рэлея предсказывает резкое возрастание интенсивности светорассеяния с уменьшением длины волны падающего света и с увеличением размера частиц дисперсной фазы (разумеется, лишь в области применимости уравнения Рэлея в соответствии с первым из перечисленных выше условий).

Чтобы понять природу такой резкой зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны и размеров частиц, качественно рассмотрим предпосылки, лежащие в основе вывода уравнения Рэлея. Напомним, что поляризованная световая волна может быть описана изменением во времени вектора электрической напряженности:

$$E(t) = E_a \cos \frac{2\pi c t}{\lambda},$$

где E_a — амплитудное значение; c — скорость света; λ — длина световой волны; плоскостью поляризации называют плоскость, в которой происходят колебания вектора электрической напряженности. Интенсивность I световой волны, т. е. энергия, переносимая волной через единицу нормальной к ней площади за секунду, пропорциональна E^2 .

Под действием переменного вектора электрической напряженности падающей поляризованной волны в частице дисперсной фазы возникает избыточный (нескомпенсированный) по сравнению с дисперсионной средой дипольный момент $\mu(t) \sim E(t)$ (рис. V-4). Этот нескомпенсированный осциллирующий диполь и является источником рассеянного света. При выполнении первых двух из названных выше условий рэлеевского рассеяния света дипольный момент пропорционален объему частицы и параллелен вектору E , так что $\mu(t) \sim E(t)V$.

Из электродинамики известно, что излучение осциллирующего диполя обладает цилиндрической симметрией относительно его оси, причем интенсивность излучаемой волны пропорциональна квадрату синуса угла φ между осью диполя и направлением распространения волны, квадрату второй производной дипольного момента по времени $(d^2\mu/dt^2)^2 \sim V^2(d^2E(t)/dt^2)^2$ и обратно пропорциональна квадрату расстояния R от диполя; двойное дифференцирование $E(t)$ с последующим возведением в квадрат приводит к появлению в уравнении Рэлея четвертой степени длины волны падающего света. При малой концентрации частиц свет, рассеянный разными частицами, не интерферирует, поэтому интенсивность рассеянного света пропорциональна концентрации частиц.

Общий световой поток \mathcal{R} , рассеянный единицей объема системы во всех направлениях, или энергия, рассеиваемая единицей объема дисперсной системы за единицу времени, определяется интегрированием уравнения Рэлея (V.15) по сфере:

$$\mathcal{R} = \int_0^\pi I_V(\varphi) 2\pi R \sin \varphi R d\varphi.$$

Это дает¹:

$$R = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{nV^2}{\lambda^4} I_0 = \tau I_0; \quad (V.16)$$

величина τ (m^{-1}) называется *мутностью* дисперсной системы.

В соответствии с уравнением Рэлея распределение интенсивности рассеянного дисперсной системой поляризованного света в пространстве (см. рис. V-4), может быть описано поверхностью вращения функции $\sin^2\varphi$ вокруг оси $\varphi = 0$ («бублик без дырки»). Сечения этой поверхности плоскостями дают так называемые *индикатрисы светорассеяния* (рис. V-5). В плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации, интенсивность рассеяния постоянна $I_{\perp} = k_{\tau} I_0$, где коэффициент $k_{\tau} = 3\tau/8\pi R^2$ (рис. V-5, а). В плоскости, совпадающей с плоскостью поляризации падающей световой волны, интенсивность рассеянного света I_{\parallel} пропорциональна $\sin^2\varphi$ (рис. V-5, б); удобнее, однако, рассматривать угол $\theta = 90^\circ - \varphi$ между направлениями распространения падающей и рассеянной световых волн, так что $I_{\parallel} = k_{\tau} I_0 \cos^2\theta$. Следует отметить, что при рассеянии поляризованного света и рассеянный свет оказывается полностью поляризованным, причем в его плоскости поляризации лежат направление распространения рассеянной световой волны и осциллирующий дипольный момент.

При рассеянии неполяризованного света картина несколько сложнее. Падающий свет можно в этом случае разложить на две равные по интенсивности составляющие, например составляющие с горизонтальной и вертикальной поляризацией, причем обе эти составляющие рассеиваются независимо, и интенсивности создаваемых ими световых потоков складываются. При этом общая интенсивность рассеянного неполяризованного света I_{Σ} по Рэлею равна

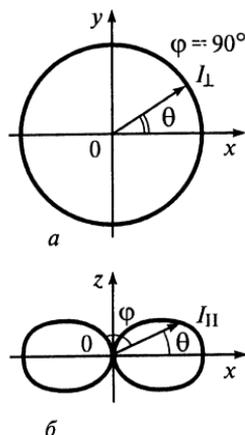


Рис. V-5. Индикатрисы светорассеяния в плоскостях перпендикулярной (а) и параллельной (б) оси осциллирующего диполя

¹ Независимость величины R от расстояния R является следствием закона сохранения энергии световой волны, расходящейся от области рассеяния. Именно поэтому интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна квадрату расстояния от области рассеяния.

$$I_{\Sigma} = \frac{9}{2} \pi^2 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{nV^2}{R^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) I_0.$$

Эту величину можно рассматривать как состоящую из двух составляющих: неполяризованного рассеянного света, интенсивность которого I_{Σ} пропорциональна $\cos^2 \theta$, и поляризованного света с интенсивностью I_{Π} , пропорциональной $1 - \cos^2 \theta = \sin^2 \theta$; индикатрисы для общего светорассеяния, неполяризованного и поляризованного света изображены на рис. V-6.

Таким образом, при рэлеевском светорассеянии картины рассеяния вперед ($\theta < 90^\circ$) и назад ($\theta > 90^\circ$) полностью симметричны, причем наибольшая общая интенсивность рассеянного света отвечает углам 0 и 180° , а под углом 90° свет оказывается полностью поляризованным. Поляризация света — второе важное отличие опалесценции от люминесценции, при которой излучаемый свет неполяризован.

Рассмотрим теперь изменение интенсивности света по мере его прохождения через дисперсную систему; при этом предварительно отметим, что выражение (V.16) не включает угловой зависимости и в равной степени относится к рассеянию как поляризованного, так и неполяризованного света. Из закона сохранения энергии следует, что при рассеянии света (в отсутствие поглощения) происходит уменьшение интенсивности проходящего света на величину, равную общей интенсивности рассеянного во всех направлениях света. При этом по ходу первичной волны (вдоль координаты x) нужно рассматривать I_0 как переменную функцию $I = I(x)$. Это позволяет написать уравнение, дающее связь между интенсивностью I проходящего светового потока в точке x и уменьшением его интенсивности за счет рассеяния в элементе объема с единичным сечением и толщиной dx :

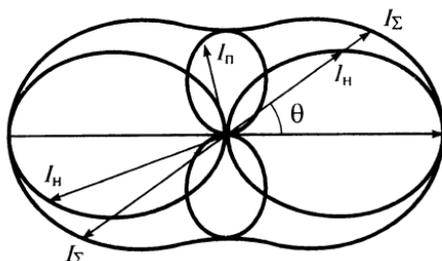


Рис. V-6. Индикатрисы рэлеевского светорассеяния:

I_{Σ} — общая интенсивность рассеянного света; I_{Π} и $I_{\text{н}}$ — интенсивность неполяризованного и поляризованного света

$$dI = -Rdx = -\tau I dx.$$

Интегрирование этого выражения дает закон Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 e^{-\tau x},$$

где I_0 — интенсивность светового потока в точке $x = 0$; τ — мутность.

Величину τ называют также (кажущимся) коэффициентом поглощения. Напомним, что τ в качестве множителя включает концентрацию рассеивающих частиц. Таким образом, τ представляет собой величину, обратную расстоянию, на котором интенсивность проходящей световой волны падает в e раз. Величину $\epsilon = \lg I_0/I \approx 0,43 \tau x$ называют *экстинцией* или *оптической плотностью* системы.

Согласно выражению (V.16) при рэлеевском рассеянии света мутность системы пропорциональна концентрации и квадрату объема частиц дисперсной фазы и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Поскольку мутность дисперсной системы при рэлеевском рассеянии резко падает с увеличением длины волны, при их освещении белым светом появляется красная окраска в проходящем свете. В природе это наблюдается при восходе и заходе солнца, когда свет, проходя через большую толщу атмосферы, обедняется синими лучами. Рассеяние облаками падающих на них красных лучей создает типичную картину восхода и заката.

Мутность также растет с ростом разности показателей преломления вещества дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 . При $\Delta n = n - n_0 \ll n$ можно написать:

$$\left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \approx \frac{4}{9} \left(\frac{\Delta n}{n_0} \right)^2. \quad (\text{V.17})$$

При постоянной весовой концентрации вещества дисперсной фазы в дисперсной системе ($Vn = \text{const}$) мутность системы пропорциональна объему частиц дисперсной фазы и растет при укрупнении частиц, связанном с их коагуляцией или изотермической перегонкой (см. гл. VII). Однако при увеличении частиц до размеров, соизмеримых с длиной волны падающего света, уравнение Рэля перестает выполняться.

V.4. Оптические свойства дисперсных систем при увеличении размера частиц

Закономерности рэлеевского рассеяния соблюдаются для частиц с радиусом r , меньшим $0,1 - 0,05 \lambda$. При этом все молекулы, составляющие частицу, поляризуются в одной фазе, и частица в световом

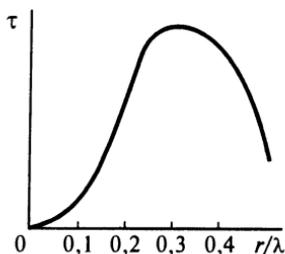


Рис. V-7. Зависимость мутности системы τ от величины r/λ

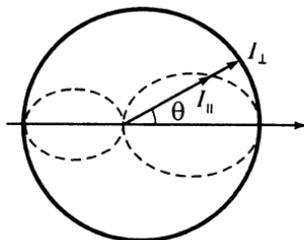


Рис. V-8. Индикатрисы светорассеяния для систем, содержащих частицы, соизмеримые с длиной волны падающего света

потоке может рассматриваться как суммарный осциллирующий диполь. Для частиц, соизмеримых с длиной волны падающего света, поляризация молекул не совпадает по фазе, и возникающий дипольный момент μ не пропорционален объему частицы. В результате интенсивность рассеянного света и мутность системы при постоянной объемной доле (концентрации) вещества дисперсной фазы перестает линейно нарастать с увеличением объема частиц, и на кривой зависимости $\tau(r/\lambda)$ при размере частиц $\sim \lambda/3$ возникает максимум (рис. V-7). Однако по отношению к свету, рассеянному в направлениях, близких к направлению проходящего светового потока, осцилляции молекулярных диполей более близки по фазе и складываются. Наоборот, для света, рассеянного в обратном направлении, осцилляции могут оказаться в противофазе, что приводит к резкому уменьшению интенсивности света, рассеянного в обратном направлении (рис. V-8). Кроме того, в частицах, близких по размерам к длине электромагнитной волны, наряду с диполями индуцируются квадрупольные, а в более крупных частицах возникают мультиполи более высокого порядка (рис. V-9). Показано (Г. Ми, Г. Блумер, Р. Ганс и др.), что для таких крупных частиц вид индикатрис рассеяния существенно изменяется: в них появляются резко выраженные экстремумы, число которых тем больше, чем больше размер частиц дисперсной фазы (рис. V-10).

Это явление, предсказанное теорией Г. Ми, наблюдал В. Ла-Мер на весьма монодисперсных золях серы (см. VI.6). Цвет таких золь при освещении белым светом многократно изменяется в зависимости от угла наблюдения, образуя *спектры Тиндаля* различных порядков. В зависимости от размеров частиц наблюдалось различное число порядков спектров, при увеличении частиц усложняется и картина поляризации. Для полидисперсных систем даже с небольшим различием

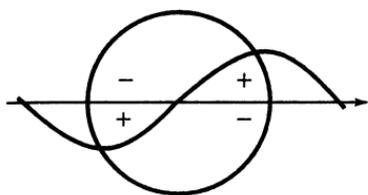


Рис. V-9. Схема возникновения квадруполья

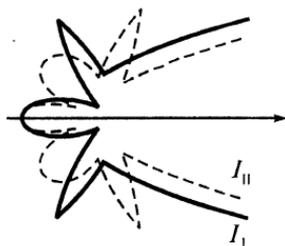


Рис. V-10. Индикатрисы светорассеяния для монодисперсных систем с большими частицами

ем в размерах частиц эти максимумы от частиц разного размера перекрываются, и индикатриса рассеяния приобретает более гладкую форму.

Для полидисперсных систем зависимость светорассеяния от длины волны описывается уравнением

$$R \sim \lambda^{-x}, \quad (V.18)$$

где показатель степени x зависит от радиуса частиц r . Теоретическое рассмотрение и экспериментальное измерение светорассеяния показывает, что на вид функции $x(r)$ влияет соотношение показателей преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. На рис. V-11 приведены кривые, описывающие зависимость $x(r)$ при сильном (а) и слабом (б) отличии показателей преломления. Используя подобные зависимости как градуировочные, можно по экспериментально определенным кривым $R(\lambda)$ оценить размеры частиц. На этом принципе основаны некоторые современные методы изучения

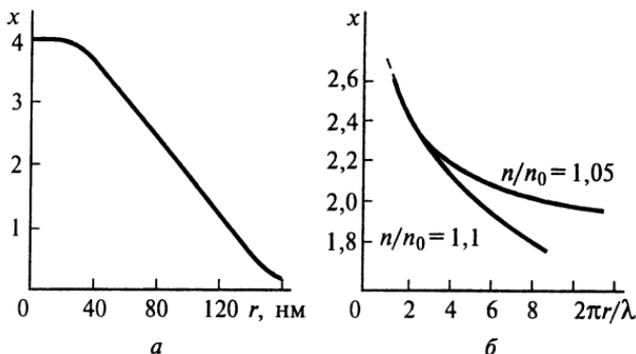


Рис. V-11. Зависимость показателя степени x от радиуса частиц r при сильном (а) и слабом (б) отличии показателей преломления

дисперсных систем и растворов ВМС, например метод «спектра мутности» и спектротурбидиметрическое титрование.

Теория Ми и его последователей объясняет также характер рассеяния и поглощения света проводящими частицами и частицами, специфически поглощающими свет за счет собственной окраски вещества дисперсной фазы. В этом случае уменьшение светового потока при прохождении света через дисперсную систему обусловлено не только кажущимся поглощением света за счет рассеяния, но и истинным поглощением света частицами с превращением энергии световой волны в тепловую. При этом для проводящих частиц на кривых зависимости поглощения света от длины волны возникают максимумы, положение которых определяется и размером частиц.

В соответствии с теорией экспериментальные исследования поглощения света золями золота с различным размером частиц показывают, что с увеличением дисперсности зольей максимум поглощения сдвигается в сторону меньших длин волн.

Так, для сравнительно грубодисперсных зольей золота характерно довольно слабое истинное поглощение в оранжевой области спектра; в ней же происходит и рассеяние света. Это приводит к синей или фиолетовой окраске таких зольей в проходящем свете и красновато-бурому цвету опалесценции за счет некоторого изменения цвета при частичном поглощении рассеянных лучей. По мере увеличения дисперсности золя область истинного поглощения сдвигается в желто-зеленую часть спектра, постепенно приближаясь к желтому спектру поглощения ионов AuCl_4^- . Поэтому с повышением дисперсности такие золи меняют свою окраску в проходящем свете, становясь красными (при размерах частиц ~ 40 нм) и, далее, зелеными и желтыми (при очень высокой дисперсности). Для высокодисперсных зольей характерен голубой цвет опалесценции.

Возможность получения окрашенных зольей с самыми различными цветами (усиливающимися за счет многократного рассеяния) издавна используется для получения красителей и окрашенных стекол. Например, рубиновые стекла — это коллоидные растворы золота ($\sim 10^{-4}$ %) в стекле. Аналогично могут окрашиваться естественные и искусственные драгоценные камни и самоцветы.

Ряд специфических оптических свойств наблюдается в системах с частицами дисперсной фазы, обладающими анизотропией поляризуемости. При этом ось диполя, наведенного первичной волной в частице, не совпадает с направлением вектора электрической напряженности падающей световой волны. Это приводит к тому, что дипольные моменты, возникающие в хаотически располо-

женных частицах при освещении системы поляризованным светом, направлены под различными углами к исходному направлению поляризации. В результате в рассеянной световой волне появляются компоненты света с перпендикулярной поляризацией, т. е. происходит частичная деполаризация света (рис. V-12). К. Кришнаном были рассмотрены и другие причины частичной деполаризации света при рассеянии, связанные с несоблюдением условия $r < \lambda/10$ и анизотропией частиц.

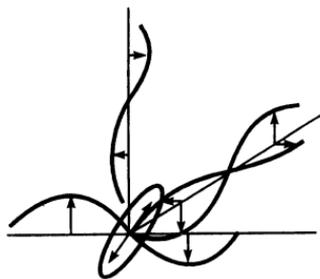


Рис. V-12. Схема частичной деполаризации света

Важным свойством систем с анизотропными и анизометричными частицами является возможность ориентировки частиц под действием внешних сил. При этом не только резко изменяются условия светорассеяния, но и возникает двулучепреломление, т. е. для лучей со взаимно перпендикулярной поляризацией средние значения показателей преломления оказываются различными. Ориентировка частиц и возникновение двулучепреломления могут быть обусловлены воздействием на дисперсную систему электрического (эффект Керра) или магнитного (эффект Коттона — Мутона) полей, а для анизометричных частиц — течением среды (эффект Максвелла).

Возникновение двулучепреломления может происходить как для оптически анизотропных частиц дисперсной фазы, так и для оптически изотропных, но анизометричных частиц при различии показателей преломления частиц дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 . Эти две составляющие двулучепреломления могут быть выявлены при варьировании показателя преломления дисперсионной среды. Собственное двулучепреломление частиц, характеризующееся разностью показателей преломления необыкновенного n_e и обыкновенного n_o лучей не зависит от показателя преломления среды и сохраняется в среде с тем же показателем преломления, что и у частицы. Как показано О. Винером, для ориентированных в потоке оптически изотропных, но анизометричных частиц двулучепреломление $n_e - n_o$ пропорционально величине $(n^2 - n_0^2)^2$. При этом коэффициент пропорциональности положителен для палочкообразных частиц и отрицателен для пластинчатых. Для частиц, обладающих собственной оптической анизотропией и анизометрией, эти эффекты складываются.

Чтобы различить две составляющие двулучепреломления и тем самым получить определенные сведения о форме частиц, измеряют зависимость двулучепреломления $n_e - n_o$ от показателя преломления среды. Для палочкообразных частиц обнаруживается минимальное двулучепреломление (рис. V-13), а для плоских — максимальное. Двулучепреломление в точке экстремума обусловлено лишь собственной анизотропией частиц.

Двулучепреломление может сочетаться с *дихроизмом* — избирательным поглощением одного из преломленных лучей. В таком случае дисперсная система с соориенти-

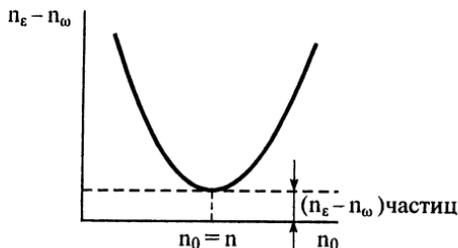


Рис. V-13. Зависимость двулучепреломления дисперсной системы от показателя преломления среды

рованными частицами может служить эффективным поляризатором света. На этом явлении основано действие поляризационных пленок, содержащих, например, герпапатит (иодосульфат хинина).

V.5. Методы дисперсионного анализа

Многие свойства дисперсных систем, как уже рассмотренные выше, так и анализируемые в последующих главах, определяются степенью диспергированности вещества дисперсной фазы, а также характером распределения частиц по размерам. В связи с этим были предложены самые разнообразные методы изучения дисперсного состава системы (*дисперсионного анализа*), многие из которых основаны на изучении рассмотренных выше процессов переноса. Разнообразие методов дисперсионного анализа связано прежде всего с тем, что для всех методов существуют ограничения по областям размеров частиц, которые могут исследоваться с применением этих методов; существенное значение имеет также степень сложности применяемой аппаратуры, полнота и скорость получения информации и другие факторы.

Наиболее полная информация, которая может быть получена при дисперсионном анализе, включает в себя определение *функции распределения частиц по размерам* (а в некоторых случаях и по форме частиц); некоторые методы дисперсионного анализа дают только информацию *о среднем размере частиц*, к которой иногда добавляются сведения о некоторой условной ширине распределения. Эти понятия требуют более полного рассмотрения, поскольку разные методы исследования могут давать при изучении одной и той же системы разные функции распределения и средние размеры.

Различают *дифференциальные и интегральные* (кумулятивные) функции распределения частиц по размерам, которые связаны между собой соответственно операции дифференцирования и интегрирова-

ния. При этом при определении функции распределения, строго говоря, должны указываться два параметра — «что» распределено и по «чему» рассматривается распределение. Первым параметром может быть число частиц, их суммарный объем или масса (что обычно безразлично, поскольку проводится нормировка на общий объем или массу всех частиц), их суммарная поверхность. Второй параметр характеризует размер частиц; это может быть их радиус, объем, масса, реже поверхность. Соответственно, если рассматривается дифференциальная функция распределения, например, числа частиц по радиусам $f_v(r)$, то она имеет вид:

$$f_v(r) = \frac{\Delta v}{v_0 \Delta r}.$$

Величина $f_v(r)$ представляет собой число частиц Δv с радиусами в интервале от $r - \frac{\Delta r}{2}$ до $r + \frac{\Delta r}{2}$, отнесенное к общему числу частиц всех размеров v_0 , и величине Δr , т. е. долю общего числа частиц, приходящуюся на частицы в рассматриваемом интервале радиусов. В зависимости от возможностей метода дисперсионного анализа могут получаться либо непрерывные функции распределения ($\Delta r \rightarrow 0$), либо гистограммы, в которых высота столбцов отражает количество вещества в заданном интервале радиусов, а ширина — величины Δr (не всегда одинаковые в разных областях размеров частиц).

Интегральная функция распределения $q_v(r)$ связана с дифференциальной соотношением:

$$q_v(r) = \int_r^{\infty} f_v(r) dr;$$

$q_v(r)$ представляет собой долю общего числа частиц, приходящуюся на частицы с радиусом большим r (именно так принято определять интегральные функции распределения в коллоидной химии, тогда как при изучении молекулярно-массового распределения растворов макромолекул обычно рассматривают суммирование по массам молекул, меньшим текущего). Использование интегральных функций распределения связано с двумя обстоятельствами: во-первых, они имеют более простую форму и поэтому для них легче осуществлять сглаживание полученной кривой и, во-вторых, по ним проще определять долю частиц, приходящихся на определенный интервал размеров Δr : она просто равна разности соответствующих значений $q(r + \Delta r) - q(r)$.

Разные методы дисперсионного анализа в качестве первичной информации дают различные функции распределения в зависимости от того, какие параметры измеряются в эксперименте; в дальнейшем часто производится пересчет к другим параметрам; при этом надо помнить, что при таком пересчете могут возникать погрешности, величина которых может быть различной в разных интервалах размеров частиц.

В соответствии с различными функциями распределения по-разному определяются и средние размеры частиц. В общем случае можно написать:

$$\bar{r} = \frac{\int_0^{\infty} r f(r) dr}{\int_0^{\infty} f(r) dr} = \frac{\int_0^{\infty} r^n f_v(r) dr}{\int_0^{\infty} r^{n-1} f_v(r) dr},$$

где показатель степени n определяется видом использованной функции распределения.

Далее будут описаны основные методы дисперсионного анализа, преимущественно в порядке возрастания дисперсности систем, которые могут быть изучены с их применением, причем некоторые более простые методики будут лишь кратко упомянуты, а другие будут изложены более подробно.

Для грубодисперсных систем с твердыми частицами, чаще всего порошков, особенно в прикладных областях (геология, почвоведение, материаловедение) широко используется *ситовой анализ*, в котором исследуемая система пропускается через набор сит с постепенно уменьшающимся размером отверстий и затем проводится взвешивание порошка, оставшегося на ситах; получается гистограмма распределения веса порошка по размерам. Часто также для характеристики размеров частиц используют число отверстий на дюйм (меш). Ситовой метод анализа сухого порошка применим для частиц с размером большим 30 мкм; переход к взвесям порошков в жидкой дисперсионной среде позволяет еще несколько понизить минимальный размер разделяемых частиц из-за уменьшения сил их взаимодействия с поверхностью отверстий сита.

Развитие методов автоматического анализа изображений привело в последние годы к резкому расширению областей применения оптических и электронно-микроскопических методов дисперсионного анализа в широком интервале размеров частиц (оптические методы до долей микрона, сканирующая электронная микроскопия — до нескольких нм, просвечивающая — до молекулярных и даже атомар-

ных размеров). Современные варианты этих методов позволяют в автоматическом режиме получать самые разнообразные функции распределения, в том числе и учитывать форму частиц. К недостаткам этих методов можно отнести трудности подготовки представительной пробы и ее препарирования с обеспечением однослойного распределения частиц по поверхности.

Удобны для практического использования и получили широкое распространение (особенно в медицине для анализа крови) методы дисперсионного анализа, основанные на использовании кондуктометрического датчика (счетчики Коултера). В этих приборах дисперсная система с электропроводящей средой просасывается через отверстие в стенке пробирки; один электрод кондуктометрического датчика расположен в пробирке, другой — во внешнем сосуде, так что датчик измеряет электропроводность (сопротивление) области жидкости в отверстии. Фиксируются пики сопротивления, возникающие при прохождении частиц через отверстия; они пропорциональны объему частиц. С помощью амплитудного анализатора получают функцию (чаще гистограмму) распределения числа частиц по их объемам. Область размеров частиц, которые могут быть определены этим методом, определяется диаметром отверстия (чаще всего это часовая камень из рубина или сапфира) и обычно ограничена снизу долями мкм.

Широко используются для исследования дисперсных систем рентгеновские методы, отличие которых от оптических обусловлено малой длиной волны рентгеновского излучения по сравнению с размером частиц дисперсной фазы. В основном рентгеновские методы используют для изучения внутренней структуры частиц дисперсной фазы (кристалличности, упаковки молекул). Возможно и определение размеров частиц, основанное на анализе формы дифракционных линий на рентгенограмме: при дифракции рентгеновских лучей на малых кристаллах образуются размытые дифракционные максимумы, по ширине которых можно оценить размер частиц (точнее говоря, областей совершенной кристаллической решетки). Как известно, аморфные частицы не дают дифракционных максимумов; оценка размеров таких частиц может быть проведена с помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей возле первичного пучка (так называемое малоугловое рассеяние). Теория этого метода определения размера аморфных частиц имеет общие черты с теорией рассеяния света большими частицами.

Далее более подробно рассматриваются некоторые, нашедшие широкое применение методы дисперсионного анализа.

V.5.1. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Распространенным и простым методом определения размеров частиц и функции распределения их по размерам является *седиментационный анализ*, основанный на различии скоростей оседания в поле силы тяжести частиц разного размера. В соответствии с уравнением (V.2) скорость оседания (седиментации) пропорциональна квадрату радиуса частиц; поэтому определение скорости седиментации частиц с известной плотностью может быть положено в основу определения их размера или, если система полидисперсна, распределения по размерам. Как правило, используют не непосредственное наблюдение за оседанием отдельных частиц, а изучение изменения во времени какого-либо суммарного параметра, характеризующего состав системы. Так, можно изучать изменение во времени светопропускания системы в тонком слое раствора (фотоседиментационный анализ) или веса осадка, что мы более подробно рассмотрим ниже.

Для проведения анализа в хорошо перемешанную дисперсную систему, в которой частицы оказываются равномерно распределенными по всей высоте H объема дисперсионной среды, помещается чашечка и регистрируется изменение во времени t веса P осадка на чашечке (рис. V-14).

Для монодисперсной системы зависимость веса осадка P от времени представляет собой прямую линию (рис. V-15), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс пропорционален концентрации дисперсной фазы c (массе частиц в единице объема системы), скорости их оседания v , относительной разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды $(\rho - \rho_0)/\rho$ и площади чашечки S , на которой накапливается осадок:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{t} = c \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) v S g .$$

Очевидно, изменение веса осадка связано при этом с изменением его массы $m = cvSt$ соотношением

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) g \frac{dm}{dt} .$$

Постоянная скорость накопления осадка в соответствии с (IV.7) наблюдается вплоть до момента времени t_r :

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\eta H}{2r^2(\rho - \rho_0)g} ,$$

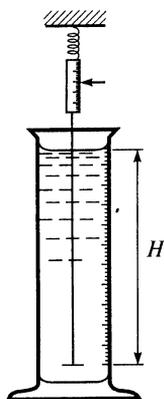


Рис. V-14. Простейший седиментометр

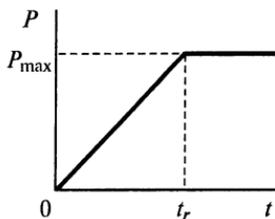


Рис. V-15. Кривая накопления для монодисперсной системы

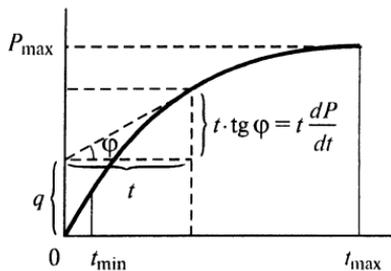


Рис. V-16. Кривая накопления для полидисперсной системы

которому соответствует полное оседание всех частиц радиусом r . Тогда вес осадка на чашечке составляет

$$P_{\max} = c \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) SHg,$$

а масса

$$m_{\max} = cSH.$$

К этому моменту времени полностью оседают и те частицы, которые первоначально находились в самом верхнем слое суспензии на расстоянии H от чашечки. В любой промежуточный момент времени $t < t_r$, доля осадка на чашечке составляет

$$\frac{P(t)}{P_{\max}} = \frac{m(t)}{m_{\max}} = \frac{t}{t_r},$$

а относительная скорость накапливания осадка равна:

$$\frac{d(P/P_{\max})}{dt} = \frac{d(m/m_{\max})}{dt} = \frac{1}{t_r}.$$

В дальнейшем при $t > t_r$, вес осадка на чашечке, естественно, не меняется, и на кривой зависимости $P(t)$ должен появиться излом при $t = t_r$. Значение t_r позволяет определить скорость движения частиц, прошедших путь H за это время: $v = H/t_r$, а следовательно, и размер частиц r :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)g t_r}}.$$

В реальной полидисперсной системе значения r распределены в некотором интервале от r_{\min} до r_{\max} , а фракционный состав может быть охарактеризован соответствующей функцией распределения массы частиц по их размерам $f(r)$. В этом случае

$$f(r) = \frac{1}{m_{\max}} \frac{dm(r)}{dr}$$

и представляет собой долю массы частиц, имеющих радиус в интервале от r до $r + dr$.

Обычно предполагается, что при седиментации такой полидисперсной системы частицы различных размеров оседают независимо друг от друга и движутся с определенной для каждого размера скоростью $v(r)$. Поэтому вместо характерной для монодисперсной системы постоянной скорости накопления осадка в течение всего времени оседания при седиментации полидисперсных систем происходит непрерывное изменение скорости накопления осадка, и соответственно зависимость веса осадка от времени имеет вид плавной кривой (рис. V-16). На этой кривой можно выделить начальный линейный участок (при $t < t_{\min}$) и конечный участок постоянного веса осадка (при $t > t_{\max}$).

При обработке данных седиментационного анализа обычно используется графическое дифференцирование кривой накопления осадка. Этот способ определения кривой распределения частиц по размерам основан на уравнении Сведберга—Одена:

$$P = q + \frac{dP}{dt},$$

в котором q — вес частиц размером, большим размера частиц $r_t = r(t)$, заканчивающих оседание в момент времени t , т. е. всех тех фракций, которые полностью осели к моменту t . Это уравнение имеет простой физический смысл: скорость увеличения веса осадка dP/dt в любой заданный момент времени t обусловлена оседанием частиц размером, меньшим $r_t = r(t)$. Поскольку до этого момента накопление таких частиц шло с постоянной скоростью, произведение $t(dP/dt)$ представляет собой вес частиц размером $r < r_t$, осевших ко времени t на чашечку седиментометра, а остаток $q = P - t(dP/dt)$ — вес более крупных частиц, уже завершивших оседание. Величина q графически представляет собой отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной к кривой $P(t)$ (см. рис. V-16). Проводя такие касательные к разным точкам этой кривой и определяя для каждой из них соответствующие значения $q(r_t)$ и r_t , получают данные для построения интегральной кривой рас-

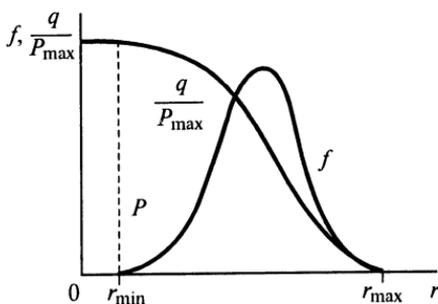


Рис. V-17. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц

предела $q(r)/P_{\max}$. В свою очередь дифференцированием этой кривой получают дифференциальную кривую распределения $f(r) = \frac{dq(r)/P_{\max}}{dr}$ (рис. V-17). Причем величина $f(r)$ отлична от нуля при $r_{\min} < r < r_{\max}$. Значения r_{\min} и r_{\max} определяются из времен t_{\max} и t_{\min} соответственно (см. рис. V-17).

Седиментационный метод дисперсионного анализа обычно применим лишь для систем, содержащих частицы, радиусы которых лежат в пределах 1 — 100 мкм. При оседании более крупных частиц в маловязких средах, например в воде, необходимо учитывать отклонения от уравнения Стокса, связанные с турбулентным обтеканием частиц средой, а также вводить поправки на ускорение движения частиц в начале седиментации. На оседание частиц размером в доли мкм и меньше существенно влияют диффузионные явления.

V.5.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕНТРИФУГ И УЛЬТРАЦЕНТРИФУГ В ДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ

Методы дисперсионного анализа с использованием центрифуг и, особенно, высокоскоростных ультрацентрифуг стали одними из наиболее распространенных методов получения молекулярно-массового распределения высокомолекулярных соединений; в меньшей степени они используются для изучения распределения по размерам в коллоидных системах (наночастиц).

При оседании частицы радиусом r в центробежном поле скорость ее движения dR/dt определяется центробежным ускорением $\omega^2 R$, где ω — угловая частота вращения ротора центрифуги, R — расстояние частицы от оси вращения:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{4 \pi r^3 (\rho - \rho_0) \omega^2 R}{3 B},$$

где B — коэффициент вязкого сопротивления. Следовательно,

$$\frac{\ln(R/R_0)}{\Delta t \omega^2} = \frac{4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{m}{B} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \equiv S, \quad (V.19)$$

где R_0 и R — расстояния частицы от оси вращения в начале осаждения и через время Δt соответственно; m — масса частицы. Величину S называют *константой седиментации*. Если $\Delta R = R - R_0 \ll R_0$, то выражение (V.19) может быть приближенно записано в виде:

$$S \approx \frac{\Delta R}{R_0 \Delta t \omega^2}. \quad (V.20)$$

Для сферических частиц коэффициент B равен $6\pi\eta r$ и соответственно константа седиментации связана с радиусом частиц r соотношением

$$S = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{\Delta R}{R_0 \Delta t \omega^2}. \quad (V.21)$$

Независимые определения размеров сферических частиц диффузионными методами ($r \propto D^{-1}$) и методами седиментации ($r \propto S^{1/2}$) обычно дают хорошо согласующиеся результаты.

Для несферических частиц коэффициент вязкого сопротивления B зависит не только от их размера, но и от формы. Поэтому применение какого-либо одного (седиментационного или диффузионного) метода дает лишь условный радиус частиц, равный радиусу сферической частицы с тем же значением коэффициента диффузии или константы седиментации. Подобные эквивалентные радиусы могут различаться в зависимости от используемого экспериментального метода. Для определения истинного размера или чаще массы m несферических частиц, а также для получения сведений об их форме необходимо сочетание двух принципиально различных, обычно диффузионных и седиментационных методов, т. е. независимое определение констант седиментации и коэффициентов трения частиц. Произведение этих величин не зависит от формы частиц и пропорционально их массе:

$$SB = m \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right); \quad (V.22)$$

значение коэффициента вязкого сопротивления B при известной массе частиц характеризует их форму. Подобные исследования получили интенсивное развитие в связи с анализом строения макромолекул в растворах.

При проведении седиментационного анализа с применением центрифуг в случае сравнительно грубодисперсных систем иногда используют весовые методы (центробежные весы). Для высокодисперсных систем и растворов высокомолекулярных веществ применяют ультрацентрифуги со значениями $\omega^2 R$ ротора, доходящими до $10^6 g$, с оптической системой регистрации оседания частиц, позволяющей судить о распределении концентрации $c = c(R, \Delta t)$. При этом часто используют методику наслаивания, когда дисперсная система или раствор полимера наслаивается на чистую дисперсионную среду, в которую затем происходит движение частиц. Если скорости седиментации и диффузии в этих условиях соизмеримы, то даже для монодисперсной системы наблюдается размывание фронта оседания (рис. V-18).

Можно считать, что процессы седиментации и диффузии частиц дисперсной фазы независимы и их скорости суммируются. Это означает, что кривые рис. V-18 могут быть получены из кривых рис. V-1 при сдвиге начала координат $x = 0$, которому отвечает значение концентрации раствора $c = c_0/2$. Начало координат перемещается со

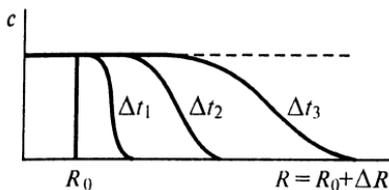


Рис. V-18. Влияние диффузии на изменение формы фронта при центрифугировании монодисперсной системы

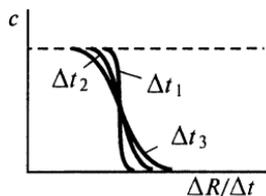


Рис. V-19. Влияние диффузии на форму седиментационных кривых в координатах $c - \Delta R/\Delta t$

скоростью, определяемой в соответствии с выражением (V.20) константой седиментации, которая именно поэтому может быть определена по скорости перемещения точки, отвечающей половинной концентрации $R_{c_0/2}(\Delta t)$. Анализ формы кривых зависимости $c(x)$, где $x = R - R_{c_0/2}$, позволяет определить коэффициент диффузии и из него вычислить коэффициент B . Тем самым в одном эксперименте удастся получить значение массы оседающих частиц из произведения SB по соотношению (V.22) и сведения об их форме.

В полидисперсных системах размывание фронта оседания связано как с диффузией, так и с различиями в скоростях оседания частиц разных размеров. Если диффузией можно пренебречь, то зависимость $c(R)$ в любой момент времени непосредственно отражает форму интегральной кривой распределения частиц по размерам.

Для получения кривой $q(r)/P_{\max}$ из седиментационной кривой $c(R, \Delta t = \text{const})$ можно по оси ординат отложить концентрацию, выраженную в относительных единицах c/c_0 , а по оси абсцисс перейти от смещений частиц ΔR за время Δt к их радиусу с помощью соотношения (V.22). В случае пренебрежимо малых скоростей диффузии кривые $c = c(\Delta R/\Delta t)$ для всех времен оседания Δt совпадают, что позволяет и в полидисперсных системах разделить эффекты, связанные с седиментацией и диффузией.

Для этого седиментационную кривую представляют в координатах $c - (\Delta R/\Delta t)$ (рис. V-19). Различие полученных таким способом кривых для разных Δt целиком обусловлено вкладом диффузионных процессов в размывание фронта седиментации. Поэтому на основе анализа изменения формы кривых $c(\Delta R/\Delta t)$ с увеличением времени седиментации может быть определено среднее значение коэффициента диффузии D (или, при более детальном анализе, значения D для различных фракций). Поскольку диффузионное смещение пропорционально $(\Delta t)^{1/2}$, кривые $c(\Delta R/\Delta t)$ могут быть пересчитаны на нулевое время седиментации $\Delta t = 0$. В результате получают истинную (не осложненную диффузией) седиментационную кривую. Из этой кривой рассчитывают интегральную кривую распределения частиц по константам седиментации. Затем, используя значения коэффициента B , найденные из коэффициента диффузии, от констант седиментации переходят к размерам частиц.

Следует отметить, что в большинстве высокоскоростных центрифуг используют специальную систему, позволяющую регистрировать градиент показателя преломления, пропорциональный градиенту концентрации частиц дисперсной фазы. Полученные экспериментальные кривые, сходные по форме с дифференциальными кривыми распределения частиц по размерам, обычно переводят численным интегрированием в кривые зависимости $c(\Delta R)$, а затем рассчитывают величины D , S , B и размеры частиц.

В.5.3. НЕФЕЛОМЕТРИЯ. УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ

Одними из наиболее универсальных, эффективных и широко распространенных методов дисперсионного анализа и изучения строения дисперсных систем и растворов высокомолекулярных веществ является исследование рассеяния света этими системами. Для систем, к которым применимо уравнение Рэлея, методы, основанные на измерении мутности по уменьшению интенсивности прошедшего света (*абсорбциометрия*, *турбидиметрия*) и по определению интенсивности света, рассеянного под тем или иным углом (*нефелометрия*), вполне эквивалентны. При этом редко производится непосредственный расчет размеров частиц с использованием уравнения Рэлея; чаще используют относительный метод: оптические свойства исследуемой системы сопоставляют со свойствами систем с известными концентрацией и размером частиц и из условия $V^2 n = \text{const}$ определяют объем частиц в изучаемой системе (или концентрацию вещества при известном размере частиц). Эти методы очень чувствительны: так, заметная мутность золя сернистого мышьяка может быть обнаружена при концентрации $10^{-3} \%$, а золя золота — даже до $10^{-5} \%$. Для достижения необходимой точности измерений методом нефелометрии следует использовать достаточно разбавленные системы, в которых можно пренебречь вторичным рассеянием света. Нефелометрические методы применяют в широком диапазоне концентраций, в том числе при очень низких концентрациях вещества дисперсной фазы, тогда как методы абсорбциометрии или турбидиметрии обычно используют при более высоких концентрациях. При нефелометрических исследованиях очень разбавленных систем необходимо тщательно удалять пыль из дисперсной системы и учитывать рассеяние света на флуктуациях плотности и концентрации.

Наряду с изучением рассеяния света дисперсной системой в целом применяют также методы, основанные на регистрации рассеяния (дифракции) света на единичных частицах, например *ультрамикроскопию*, которая имела большое значение в становлении коллоидной химии. Для наблюдения рассеяния света отдельными частицами применяют оптические системы с темным полем — ультрамикроскопы (сфокусированный световой поток направляется сбоку на исследуемую систему), а также конденсоры темного поля (используют в обычных микроскопах для создания бокового освещения). На темном фоне хорошо видны светящиеся точки, создаваемые светом, рассеянным отдельными частицами. Это позволяет определять концентрацию частиц дисперсной фазы, наблюдать флуктуации концентрации и броуновское движение. Такие опыты позволили подтвердить

правильность теории броуновского движения и молекулярно-кинетической концепции в целом. С.И. Вавиловым был разработан метод изучения броуновского движения, основанный на фотосъемке частиц дисперсной фазы, находящихся в броуновском движении. Перемещение частиц приводило к тому, что их изображения на пластинках имели вид размазанных пятен. В полном согласии с теорией броуновского движения средняя площадь этих пятен оказалась пропорциональной времени экспозиции. В этом методе удается фиксировать одновременно несколько частиц, что облегчает получение необходимого для статистического усреднения большого количества экспериментальных результатов.

Для определения концентрации частиц дисперсной фазы вместо обычного ультрамикроскопа часто используют разработанный Б.В. Дерягиным и Г.Я. Власенко *п о т о ч н ы й у л ь т р а м и к р о с к о п*, в котором фиксируется число частиц, проходящих за единицу времени в поле зрения микроскопа при течении дисперсной системы, что позволяет быстро определять среднюю концентрацию частиц в золе. Применение оптико-электронных систем регистрации интенсивностей светового потока от отдельных частиц позволяет получать и кривые распределения частиц по размерам.

В.5.4. РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ФЛУКТУАЦИЯХ КОНЦЕНТРАЦИИ

В соответствии с рассмотренным выше уравнением Рэлея рассеяние света в гомогенных системах — чистых жидкостях и истинных (молекулярных) растворах — должно быть очень мало из-за малого размера рассеивающих частиц. Однако в действительности и в этих системах происходит заметное рассеяние, связанное с существованием флуктуаций плотности и концентрации, служащих рассеивающими центрами. Особенно сильное рассеяние наблюдается в системах, находящихся в состоянии, близком к критическому (см. VI.4), когда линейные размеры флуктуаций становятся велики и приближаются к длине световой волны.

Изучение особенностей рассеяния света в растворах и коллоидных системах является основой широко распространенных в настоящее время методов дисперсионного анализа и изучения характера взаимодействия молекул в растворах. При этом существует два основных типа методов, основанных на анализе светорассеяния на флуктуациях концентраций. В первом из них (подробнее см. *петит* ниже) изучаются усредненные характеристики светорассеяния и устанавливается их связь с термодинамическими свойствами растворов или коллоидных систем.

Следуя Л.И. Мандельштаму и П. Дебаю, рассмотрим рассеяние света на флуктуациях концентрации. В соответствии с рассмотренной выше общей теорией флуктуации Эйнштейна—Смолуховского средний квадрат флуктуаций концентрации Δc^2 в объеме V определяется производной осмотического давления Π по концентрации:

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{ckT}{V \frac{d\Pi}{dc}}.$$

Считая, что флуктуация показателя преломления Δn пропорциональна флуктуации концентрации Δc :

$$\Delta n = \frac{dn}{dc} \Delta c ; \quad \frac{dn}{dc} = \text{const},$$

получаем:

$$\frac{\overline{\Delta n^2}}{n_0^2} = \frac{ckT}{V \frac{d\Pi}{dc}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{1}{n_0^2}. \quad (\text{V.23})$$

Единицу объема дисперсной системы можно мысленно разделить на n равных частей, объем которых $V = 1/n$ удовлетворяет условию $V^{1/3} \ll \lambda$. Допустим, что на каждом из таких микрообъемов происходит рассеяние света, т. е. условно отождествим каждый микрообъем с частицей дисперсной фазы. Тогда в соответствии с уравнениями (V.16), (V.17) и (V.23) можно написать:

$$\tau = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{ckT}{\lambda^4 n_0^2 \frac{d\Pi}{dc}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2.$$

Поскольку λn представляет собой длину волны используемого света в вакууме λ_0 , это выражение может быть также представлено в виде

$$\tau = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda^4} \frac{ckT}{\frac{d\Pi}{dc}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2. \quad (\text{V.24})$$

Таким образом, в выражение для мутности (V.24) не входит объем (условный) флуктуации, который можно рассматривать как некоторое среднее значение; можно также сказать, что флуктуации в разных объемах дают равный вклад в мутность системы.

Применим вириальное разложение для осмотического давления (система не предполагается идеальной!):

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B_2c + \dots, \quad (\text{V.25})$$

где M — молярная масса растворенного вещества; B_2 — второй вириальный коэффициент; c — концентрация, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Соотношение (V.24) с учетом (V.25) может быть записано в виде

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{d\Pi}{dc} \frac{1}{RT} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2c}{RT} + \dots,$$

где введено обозначение H ($\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$)

$$H = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2.$$

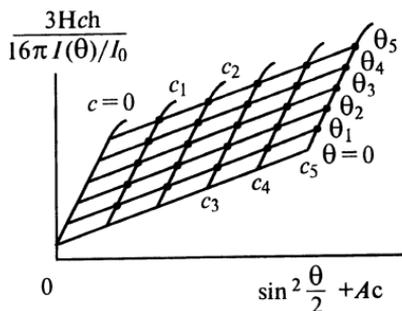


Рис. V-20. Диаграмма Цимма

Экспериментально изучая зависимость мутности системы от концентрации и представляя полученные данные в виде графика зависимости величины Nc/τ от концентрации c , можно определить молекулярную массу растворенного вещества (или коллоидных частиц) и второй вириальный коэффициент B_2 . Этот последний, как известно, характеризует взаимодействие между растворенными молекулами (частицами), а для заряженных частиц, например мицелл ионогенных ПАВ, — эффективный заряд частицы.

Более общее описание светорассеяния, основанное на теории Ми, показывает, что для частиц большого размера, для которых уравнение Рэлея неприменимо, определение молекулярной массы, второго вириального коэффициента, а также получение сведений о строении молекул (конформации) возможно, если одновременно с концентрационной зависимостью наблюдать угловую зависимость интенсивности светорассеяния $I(\theta)$ при разных концентрациях. Тогда экспериментальные данные приближенно (при небольших концентрациях) описываются соотношением

$$\frac{3}{16\pi} \frac{Nch}{I(\theta)/I_0} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2c}{RT} + k_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

где h — постоянная прибора; величина k_0 зависит от размеров макромолекулы в растворе (среднеквадратичного расстояния между концами цепей макромолекулы). Для более точного определения M , B_2 и k_0 используют метод «двойной экстраполяции» (диаграмма Цимма). Для этого экспериментальные результаты представляют в координатах $3 NchI_0/16\pi I(\theta)$ и $\sin^2(\theta/2) + Ac$, где A — произвольная постоянная, выбираемая так, чтобы ее произведение на максимальную использованную концентрацию раствора было близко к единице (рис. V-20).

Экспериментальные точки образуют два семейства прямых $c = \text{const}$ и $\theta = \text{const}$. Тангенс угла наклона прямых $\theta = \text{const}$ дает B_2 , а тангенс угла наклона прямых $c = \text{const} - k_0$. Экстраполяцией получают прямые $\theta = 0$ и $c = 0$, точка пересечения которых с осью ординат дает молярную массу M .

В последние десятилетия получил развитие и широкое распространение новый метод дисперсионного анализа, основанный на изучении временного спектра интенсивности света, рассеянного ма-

лым объемом дисперсной системы; этот метод называют фотон-корреляционной спектроскопией. В соответствии с выражением (V.13) средний относительный квадрат флуктуации концентрации обратно пропорционален среднему числу наблюдаемых частиц, т. е. объему, в котором фиксируется рассеяние света. Использование лазеров в качестве источников света позволило фиксировать рассеяние света малыми объемами дисперсной фазы (подобно тому, как это ранее осуществлялось при работе с ультрамикроскопом) и регистрировать зависимость интенсивности рассеянного света от времени. Теория Эйнштейна — Смолуховского дает связь времени жизни флуктуации концентрации с коэффициентом диффузии частиц, а следовательно, и с их размером, поэтому анализ формы пиков интенсивности рассеянного света дает возможность определить средний размер частиц и охарактеризовать ширину функции распределения частиц по размерам.

ОБРАЗОВАНИЕ ЛИОФИЛЬНЫХ И ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макроскопическими гетерогенными системами и молекулярными растворами — гомогенными системами. Это обуславливает возможность возникновения дисперсных систем двумя путями: диспергированием макроскопических фаз (диспергационный путь образования) и конденсацией из истинных растворов или однокомпонентных гомогенных систем (конденсационное образование).

Образование дисперсных систем из макроскопических фаз связано обычно с использованием процессов механического измельчения (диспергирования); вместе с тем, Ребиндером было показано, что при очень низких значениях межфазного натяжения σ может происходить самопроизвольное превращение макрогетерогенных систем в термодинамически равновесные *лиофильные коллоидные системы*. Такие системы характеризуются равновесным распределением частиц дисперсной фазы по размерам, которое не зависит от пути получения такой системы — диспергированием макрофазы или конденсацией молекул при увеличении концентрации вещества дисперсной фазы. Образование лиофильных коллоидных систем особенно характерно для ПАВ, обладающих ионогенной или большой по размеру неионной полярной группой и длинной углеводородной цепью. Способность подобных ПАВ к *мицеллообразованию* — самопроизвольному возникновению равновесной коллоидно-дисперсной системы с частицами различной формы и размеров — лежит в основе их широкого применения в различных областях. Ряд особенностей поведения и строения систем вблизи критической температуры абсолютного смешения фаз, а также некоторых полимерных систем, позволяют говорить, что они имеют общие черты с лиофильными коллоидными системами.

При высоких значениях межфазной энергии образуются термодинамически неравновесные *лиофобные дисперсные системы*. В данной главе преимущественно рассматриваются процессы конденсационного образования лиофобных систем в процессах выделения новой фазы из исходной метастабильной системы.

VI.1. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы

Образование частиц дисперсной фазы приводит, как отмечалось в гл. I, к увеличению свободной энергии системы за счет возрастания свободной поверхности энергии $\Delta\mathcal{F}_s = \sigma\Delta S$ при увеличении площади межфазной поверхности S . Вместе с тем, образование частиц дисперсной фазы, включающихся в самостоятельное броуновское движение, вызывает рост энтропии системы ΔS и уменьшение свободной энергии системы на величину $T\Delta S$, что, как будет видно из дальнейшего изложения, может существенно изменять соотношение между энергиями макрофаз и дисперсной системы.

Впервые роль теплового движения частиц в термодинамике образования коллоидных систем была рассмотрена М. Фольмером (1927 — 1931). К сожалению, примерно в то же время А. Марх, сопоставив энтропию коллоидной системы с поверхностной энергией частиц дисперсной фазы, пришел к ошибочному выводу, что роль энтропийных эффектов пренебрежимо мала; это существенно замедлило развитие теории дисперсных систем. Ошибочность вывода Марха была связана с тем, что он ограничился анализом систем с достаточно высокой межфазной энергией (выше 1 мДж/м^2 , см. ниже).

Представления Фольмера были развиты в работах Ребиндера и Шукина¹, где дано общее и последовательное рассмотрение роли энтропийного фактора в термодинамике дисперсных систем, которое определило пути дальнейших исследований в этом направлении.

Следуя логической схеме этих авторов, оценим прирост энтропии при образовании дисперсной системы при диспергировании стабильной макрофазы. Для этого будем рассматривать дисперсную систему, содержащую \mathcal{N}_1 частиц (или $N_1 = \mathcal{N}_1/N_A$ молей частиц) в N_2 молях растворителя, как идеальный или регулярный раствор. Тогда увеличение энтропии при образовании дисперсной системы можно выразить как увеличение энтропии при смешении:

$$\Delta S = R \left(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) = k \left(\mathcal{N}_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 N_A \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$$

В реальной коллоидной системе число частиц дисперсной фазы много меньше, чем число молекул растворителя, т. е. $N_1/N_2 \ll 1$. Так,

¹ См.: Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Коллоидный журнал, 1958. Т. 20. № 5. С. 645. (Обозначения, использованные в этой статье, здесь изменены для согласования с основным текстом.)

при 0,1 %-ном объемном содержании частиц дисперсной фазы (с радиусом $r \approx 10^{-8}$ м) отношение N_1/N_2 составляет примерно 10^{-8} . Учитывая, что $\ln(1 + N_1/N_2) \approx N_1/N_2$, выражение для ΔS в этом случае можно записать в виде:

$$\Delta S \approx k\beta N_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx k\beta N_1, \quad (\text{VI.1})$$

где

$$\beta = \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 + 30. \quad (\text{VI.2})$$

Общее изменение свободной энергии при образовании дисперсной системы с N_1 частицами дисперсной фазы радиусом r можно представить в виде

$$\Delta F = N_1 4\pi r^2 \sigma - T\Delta S$$

или приближенно, включая случай несферических частиц с линейным размером d ,

$$\Delta F \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta k T) N_1 \approx (\alpha d^2 \sigma - \beta k T) N_1, \quad (\text{VI.3})$$

где α — коэффициент формы.

Чтобы описать возможность образования термодинамически равновесной коллоидной системы, рассмотрим, как зависит от размера частиц или, что более наглядно, от логарифма размера ($\lg d$), величина ΔF — разность свободных энергий дисперсной системы определенного состава, и макрогетерогенной системы того же состава (рис. VI-1).

Если поверхностная энергия велика, то по мере уменьшения размера частиц происходит рост энергии системы, и роль энтропийного фактора при всех размерах частиц, заметно превышающих молекулярный, пренебрежимо мала (рис. VI-1, кривая L). Для получения такой *лиофобной дисперсной системы* из соответствующих макроскопических фаз нужно затратить большую работу, например в виде работы механического диспергирования.

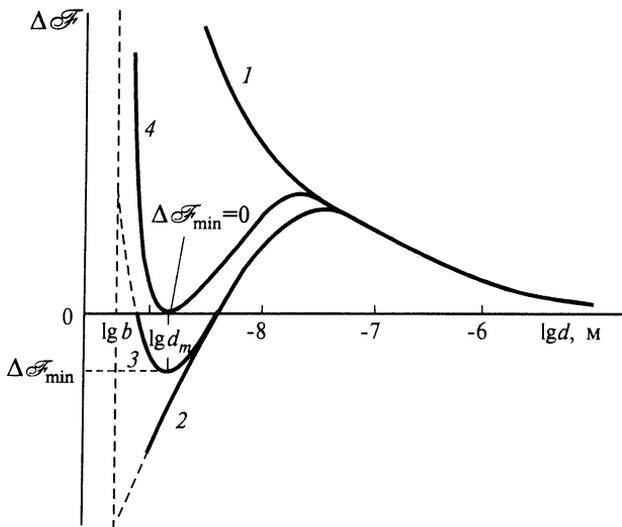


Рис. VI-1. Зависимость изменения свободной энергии $\Delta\mathcal{F}$ монодисперсной системы от логарифма диаметра частиц d

При малой поверхностной энергии поверхности раздела фаз существенным становится учет прироста энтропии системы. При этом выражение (VI.3) принимает вид:

$$\Delta\mathcal{F}(d) \approx \alpha d^2 \sigma \delta N_1 - \beta k T \delta N_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{\beta V_1 k T}{d^3},$$

где численные коэффициенты α_1 и α_2 определяются формой частиц. В соответствии с этим выражением при малых размерах частиц должно преобладать второе, энтропийное слагаемое, и может появиться область состояний, для которых $\Delta\mathcal{F} < 0$, т. е. термодинамически более выгодных (имеющих более низкую свободную энергию), чем исходные макроскопические фазы.

В простейшем случае, когда размер частиц не влияет на величину σ ($\sigma(d) = \text{const}$), кривая $\Delta\mathcal{F}(\lg d)$ имеет только максимум (рис. VI-1, кривая 2), так что образование молекулярного раствора ($d = b$) термодинамически выгоднее, чем возникновение коллоидной системы. Чтобы более выгодным было образование коллоидной системы, а не молекулярного раствора, на кривой $\Delta\mathcal{F}(\lg d)$ должен быть минимум в области d_m , заметно превышающей размер молекул b (рис. VI-1, кривая 3). Возникновение такого минимума может быть связано с резким ростом величины σ по мере приближения размеров частиц к молекулярным; возможная причина такого роста будет рассмотрена в сле-

дующем параграфе. Этот минимум отвечает наиболее термодинамически выгодному состоянию системы.

Если уменьшение свободной энергии системы из-за прироста энтропии компенсирует ее увеличение, связанное с развитием новой поверхности, так что в минимуме кривой $\Delta\mathcal{F}(lgd)$ изменение свободной энергии оказывается отрицательным $\Delta\mathcal{F}_{\min} < 0$, то образование коллоидной системы оказывается термодинамически выгодным процессом и может происходить самопроизвольно. При постоянном составе фаз условие термодинамической выгодности образования дисперсной системы из макрофазы имеет вид:

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T.$$

По Ребиндеру и Шукину, это условие имеет простой физический смысл: если межфазное натяжение мало, то возможно самопроизвольное отщепление частиц коллоидных размеров от макрофазы, поскольку работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется выигрышем энергии в результате прироста энтропии из-за участия образующихся частиц в тепловом движении. В соответствии с (VI.3) такой процесс *самопроизвольного диспергирования* макрофазы оказывается выгодным, если поверхностное натяжение не превышает критического значения σ_c :

$$\sigma \leq \sigma_c = \frac{\beta k T}{4\pi r^2} = \frac{\beta k T}{\alpha d^2} = \beta' \frac{k T}{d^2}, \quad (\text{VI.4})$$

где $\beta' = \beta/\alpha$. При возникновении лиофильных коллоидных систем с достаточно малой концентрацией частиц дисперсной фазы, когда число частиц \mathcal{N}_1 много меньше числа молекул дисперсионной среды \mathcal{N}_2 , $\beta \approx 15 - 30$. Таким образом, величина σ_c зависит от размера и концентрации образующихся частиц дисперсной фазы и для частиц радиусом $\sim 10^{-8}$ м составляет при комнатной температуре десятые или сотые доли мДж/м². Поскольку критериальное значение σ_c зависит от размера частиц d , образование дисперсной системы с более крупными частицами возможно только при более низких значениях σ .

Если дисперсия самопроизвольно возникает из макрофазы при $\sigma < \sigma_c$ (и не обнаруживает при этом тенденции к дальнейшему дроблению частиц до отдельных молекул), то она является термодинамически устойчивой. Ребиндер предложил называть подобные дисперсии *лиофильными коллоидными системами*. Для лиофильных коллоидных систем характерно равновесное распределение частиц по размерам, которое не зависит от пути их возникновения — при

диспергировании макроскопической фазы или в результате агрегирования молекул при концентрировании системы.

В противоположность этому *лиофобные дисперсные системы*, в которых межфазное поверхностное натяжение превышает (обычно на несколько порядков) критическое значение σ_c , термодинамически неустойчивы относительно процесса разделения на макроскопические фазы и не могут образовываться самопроизвольным диспергированием макрофазы в отсутствие механических воздействий. Наряду с типичными лиофобными и лиофильными системами могут реализоваться различные промежуточные по природе устойчивости дисперсии, в которых, в зависимости от степени родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также концентрации и размера частиц дисперсной фазы, роль теплового движения частиц может быть различной (см. гл. VII).

Образование равновесной коллоидно-дисперсной системы возможно при условии, что значение d_m лежит в той области дисперсности, где размер частиц заметно превышает молекулярные размеры b , т. е. $d_m \gg b$, например, в области $d_m \geq (5 - 10)b$. Тогда условие самопроизвольного образования лиофильной коллоидной системы из макрофазы и, соответственно, ее термодинамической равновесности относительно этой макрофазы можно записать в виде критерия, сформулированного Ребиндером и Щукиным:

$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta k T}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' k T}{b^2 \sigma}} \geq 5 \div 10. \quad (\text{VI.5})$$

Этот критерий эквивалентен условию самопроизвольного диспергирования макрофазы (VI.4). Таким образом, при достаточно низких, но конечных положительных значениях σ , когда $\sigma \leq \sigma_c$, т. е. при $RS \approx 5 - 10$, могут самопроизвольно путем диспергирования макрофазы возникать термодинамически равновесные лиофильные дисперсные системы с заметной концентрацией частиц дисперсной фазы, существенно превосходящих молекулярные размеры.

Условие самопроизвольного образования лиофильной дисперсной системы и ее равновесия относительно макрофазы можно получить также с позиций теории флуктуации. Этот случай удобно рассматривать на примере образования дисперсной системы с легкоподвижной границей раздела фаз (жидкость — жидкость — пар). Поверхность жидкости не является абсолютно плоской: в результате термических флуктуаций на ней возникают так называемые капиллярные волны. Как показано Л.И. Мандельштамом (1914), вблизи критической температуры, например абсолютного смещения двух жидкостей, поверхность раздела фаз приобретает четко выраженную шероховатость, что проявляется, в частности, в резком усилении рассеяния света, отраженного от такой поверхности (рис. VI-2). Работу флуктуационного образования на

поверхности единичного «бугорка» (например, в форме полусферы радиусом r , которая затем обособится как отдельная капля) можно выразить как

$$W(r) = 2\pi r^2 \sigma.$$

В соответствии с общей теорией флуктуации (см. гл. V.2) среднее значение квадрата радиуса $\overline{r^2}$ таких флуктуаций определяется второй производной работы флуктуации по флуктуирующему параметру, т. е. по радиусу r :

$$\overline{r^2} = \frac{kT}{d^2W(r)/dr^2} \approx \frac{kT}{\pi\sigma},$$

откуда

$$\sigma_c \approx \frac{kT}{\pi r^2}. \quad (\text{VI.6})$$

Это выражение аналогично условию (VI.4) и отличается от него только численным коэффициентом. Однако оценки σ_c на основании (VI.6) дают заниженные результаты, поскольку это уравнивание не учитывает ряд других факторов, таких, как время ожидания (частоту) флуктуации данного размера и соответственно число (концентрацию) таких частиц.

Поскольку величина β , определяемая выражением (VI.1), падает с увеличением числа частиц дисперсной фазы \mathcal{N}_1 в рассматриваемой системе, глубина минимума $\Delta\mathcal{F}_{\min}$ будет уменьшаться по мере увеличения \mathcal{N}_1 . Равновесное число частиц радиусом r в единице объема лиофильной коллоидной системы $n_1(r)$ приближенно определяется условием $\Delta\mathcal{F}_{\min} = 0$ (при более точном рассмотрении следует анализировать условие минимума свободной энергии системы при изменении числа частиц в ней $\delta\mathcal{N}_1$). Эта величина, описываемая соотношением

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}\right) \quad (\text{VI.7})$$

(n_0 — приближенно равно числу молекул дисперсионной среды в единице объема системы), может рассматриваться как «коллоидная растворимость» вещества дисперсной фазы в виде частиц радиусом r . Общую коллоидную растворимость можно определить суммированием выражений вида (VI.7) для частиц всех возможных размеров. Чтобы получить коллоидную растворимость, выраженную в количестве вещества, находящегося в дисперсном состоянии в единице объема системы, необходимо учитывать массу частиц разного размера, т. е. при суммировании умножать (VI.7) на число молей вещества в частице радиусом r . Поскольку коллоидная растворимость является экспо-



Рис. VI-2. Отражение света от межфазной поверхности вблизи критической температуры смешения

ненциальной функцией поверхностного натяжения, ее значение может изменяться в широких пределах. Концентрация насыщения частицами коллоидного раствора в случае весьма малых значений $\sigma < \sigma_c$ может быть достаточно большой, тогда как при обычных значениях $\sigma > \sigma_c$ оказывается ничтожной (при заданном размере частиц).

Таким образом, рассмотренные представления в наиболее общем виде отражают специфику коллоидно-дисперсного состояния; они включают в термодинамическое описание дисперсной системы два слагаемых, различных по природе и соизмеримых для коллоидных дисперсий по порядку их величины: работу диспергирования и энтропийный выигрыш, связанный с участием частиц в броуновском движении (т. е. теплоту, получаемую в изотермическом процессе из окружающей среды).

Введение концентрации частиц дисперсной фазы как самостоятельной переменной сближает описание термодинамических свойств коллоидных систем и молекулярных (истинных) растворов, т. е. микрогетерогенных и гомогенных систем. Промежуточное положение коллоидно-дисперсных систем между типичными гетерогенными системами, включающими макрофазы, и гомогенными растворами приводит к тому, что по мере роста дисперсности частиц дисперсной фазы становятся все более существенными характерные особенности молекулярно-дисперсного состояния вещества и постепенно ослабевает роль свойств дисперсных систем, роднящих их с макрофазами. Так, грубодисперсным системам свойственно наличие хорошо сформированной поверхности раздела фаз, к которой может быть отнесена поверхностная энергия. Частицы в таких системах содержат достаточно большое число молекул, чтобы можно было говорить об их статистических (усредненных) свойствах. Вместе с тем, уже в этих системах возникают характерные отличия свойств частиц от макроскопических фаз: химический потенциал вещества дисперсной фазы начинает зависеть от размера частиц (см. I.5).

При увеличении дисперсности системы, когда размер частиц оказывается соизмеримым с толщиной поверхностного слоя, понятие поверхностной энергии, а следовательно и величины σ , оказывается более условным. Характерным свойством таких высокодисперсных (коллоидных) систем становится возрастающая роль участия частиц дисперсной фазы в тепловом движении, т. е. статистический характер совокупности большого числа образующих систему частиц. Согласно представлениям Хилла¹, для коллоидного состояния наиболее характерен этот переход от статистических свойств молекул, образующих одну частицу, к статистическим свойствам совокупности коллоидных частиц.

Такое совмещение черт, присущих двухфазным и однофазным системам, позволяет рассматривать дисперсные системы с разных точек зрения. Дисперсии можно считать двухфазными системами с некоторыми особыми свойствами, а именно, химический потенциал вещества дисперсной фазы зависит от дисперсности и в рассмотрение должна вводиться энтропия смещения частиц с молекулами дисперсионной среды. С другой стороны, высокодисперсную (несвязную!) систему можно условно трактовать и как однофазный коллоидный раствор с крупными молекулами-частицами. В этом слу-

¹ Hill T.L. Thermodynamics of small Systems. N.Y.—Amst., 1963.

чае поверхностную энергию одного моля частиц ($6 \cdot 10^{23}$ частиц) можно рассматривать как свободную энергию их «растворения». Такое смыкание понятий (поверхностная энергия — теплота растворения, дисперсная система — раствор и др.) при переходе от макрофаз к дисперсным и коллоидно-дисперсным системам, а затем к истинным растворам служит яркой иллюстрацией того, как накопление количественных изменений системы диалектически приводит к возникновению качественно новых ее состояний и описывающих эти состояния понятий.

Существенной особенностью дисперсного состояния вещества является и отмеченная Хиллом неоднозначность определения химического потенциала вещества дисперсной фазы. В самом деле, рассмотрим большую по объему дисперсную систему, содержащую «один моль» частиц радиусом r . Избыточный химический потенциал вещества дисперсной фазы, рассматриваемый с соответствующим знаком как работа обратимого изотермического переноса моля вещества из системы в макрофазу, может быть определен в этом случае двумя принципиально различными способами. Можно от каждой частицы отнять по одной молекуле, оставив тем самым неизменным число частиц, но изменив их размер, либо, наоборот, изъять из системы $\Delta n = 3V_m/4\pi r^3$ частиц, в которых содержится моль вещества, не изменив размера остальных частиц. Первый способ определения изменения химического потенциала $\Delta\mu$, не включает учета изменения энтропии в образовании дисперсной системы и тождествен с рассмотренным в гл. I.5. Напротив, второй подход существенным образом учитывает в величине $\Delta\mu$ роль энтропийных эффектов. Дифференцируя выражение (VI.3) с учетом (VI.2) по числу молей N_1 при $r = \text{const}$, получаем

$$\Delta\mu'_1 \approx \frac{3V_m}{4\pi r^2} \left(4\pi r^2 \sigma - kT \ln \frac{N_2 N_A}{N_1} \right). \quad (\text{VI.8})$$

Если в системе присутствуют частицы разных размеров, то при малых значениях N_1 в этом выражении $N_1 = N_1(r)$, а произведение $N_2 N_A = N_0$ — общее число кинетически независимых единиц в системе, т. е. молекул растворителя и частиц дисперсной фазы всех размеров, включая отдельные растворенные молекулы вещества дисперсной фазы.

Эти два подхода к определению избыточного химического потенциала вещества дисперсной фазы $\Delta\mu$ и $\Delta\mu'$ используют для анализа различных аспектов состояния равновесия дисперсной системы. Первый из них был применен в гл. I.5 к рассмотрению равновесия частицы дисперсной фазы со средой при выводе уравнения Томсона (Кельвина). Второй подход, учитывающий участие частиц в тепловом движении, предусматривает тем самым появление и исчезновение частицы как целого и позволяет описать равновесие частиц различного размера в дисперсной системе. Равновесному распределению частиц по размерам отвечает условие постоянства химического потенциала для частиц различного размера (включая и молекулярные), т. е. $\Delta\mu'_1 = \text{const}$. Из соотношения (VI.8) получаем выражение для равновесного числа частиц данного радиуса r :

$$N_1(r) = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}\right) = N_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu'_1}{V_m}}{kT}\right).$$

Переходя к единице объема дисперсной системы, это выражение можно записать в виде

$$n_1(r) = n_0 \exp \left(- \frac{4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta\mu'}{V_m}}{kT} \right), \quad (\text{VI.9})$$

где n_1 и n_0 — число частиц дисперсной фазы и общее число кинетически независимых единиц в единице объема системы соответственно¹.

Таким образом, равновесное содержание частиц и их распределение по размерам описывается бoльцмановским распределением по значениям свободной энергии. Здесь величина $\Delta\mu'$ характеризует степень «насыщенности» системы дисперсной фазой или степень ее метастабильности: при $\Delta\mu' = 0$ система насыщена, при $\Delta\mu' < 0$ — недо-сыщена и при $\Delta\mu' > 0$ — пересыщена относительно макрофазы.

В последующих параграфах этой главы будут рассмотрены условия возникновения, строение и характерные свойства лиофильных коллоидных систем, прежде всего систем, содержащих поверхностно-активные вещества, а затем закономерности конденсационного образования лиофобных дисперсных систем, особенности их получения методами механического диспергирования.

VI.2. Мицеллообразование в растворах ПАВ

Важнейшим представителем лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные дисперсии некоторых ПАВ, в которых наряду с отдельными молекулами присутствуют коллоидные частицы (мицеллы) — ассоциаты молекул ПАВ с достаточно большим числом агрегации (числом молекул в мицелле) $m = 20 \div 100$ и более. При образовании таких мицелл в полярном растворителе (воде) углеводородные цепи молекул ПАВ объединяются в углеводородное ядро, а гидратированные полярные группы, обращенные в сторону водной фазы, образуют гидрофильную оболочку (рис. VI-3). Благодаря гидрофильности наружной оболочки, экранирующей углеводородное ядро от контакта с водой, поверхностное натяжение на границе мицелла — среда оказывается сниженным до значений $\sigma \leq \sigma_c$, что и обуславливает термодинамическую устойчивость мицеллярных систем относительно макрофазы ПАВ.

Термодинамически устойчивые дисперсии мицелл могут в определенных условиях самопроизвольно возникать при контакте кри-

¹ Для определения общего равновесного числа частиц различного радиуса проводится суммирование по всем значениям радиусов от размера молекулы до ∞ . При этом следует учитывать, что по объему частицы отличаются друг от друга не менее чем на объем одной молекулы.

сталлической или жидкой макрофазы ПАВ с дисперсионной средой. И хотя состояние вещества в мицелле не полностью эквивалентно макрофазе, достаточно высокое число агрегации молекул в мицеллах позволяет рассматривать их как частицы иной, по сравнению с молекулярным раствором, фазы. Мицеллярные дисперсии ПАВ обнаруживают свойства, присущие коллоидно-дисперсным системам, прежде всего светорассеяние.

Способностью к мицеллообразованию обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение между гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частями, что определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) (см. III.1). К мицеллообразующим ПАВ (четвертая группа ПАВ по классификации П.А. Ребиндера, см. II.3) относятся натриевые и аммониевые соли жирных кислот с длиной цепи C_{12-20} , алкилсульфаты, алкилбензолсульфонаты и другие синтетические ионогенные и неионогенные ПАВ. Истинная растворимость, т. е. равновесная концентрация вещества, находящегося в водном растворе в молекулярной (или ионной) форме, для таких ПАВ невелика и составляет для ионогенных ПАВ сотые или тысячные доли кмоль/м³, а для неионогенных — может быть еще на один-два порядка ниже.

В склонности ПАВ образовывать мицеллярные системы весьма существенную роль играет способность полярных групп к экранированию углеводородного ядра от контакта с водой. Эта способность определяется не только собственными размерами полярных групп, но и их природой (ионогенная, неионогенная) и характером взаимодействия с растворителем, в частности гидратируемостью. С уменьшением числа агрегации m уменьшаются и размеры мицелл, а соответственно уменьшается отношение числа молекул в мицелле (и, соответственно, числа полярных групп) к ее поверхности; вследствие этого степень экранирования углеводородного ядра полярными группами должна падать. В результате этого уменьшение размера мицелл вызывает резкое увеличение эффективного значения σ с уменьшением их радиуса r (см. с. 250). Поэтому термодинамически выгодно существование мицелл сферической формы с некоторым оптимальным числом агрегации молекул, обычно таким, которое отвечает частицам коллоидных размеров с радиусом r , близким к длине углеводо-

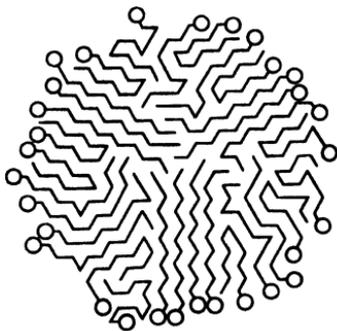


Рис. VI-3. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в воде

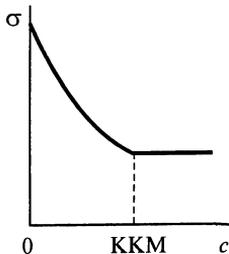


Рис. VI-4. Изотерма поверхностного натяжения для водных растворов мицеллообразующих ПАВ

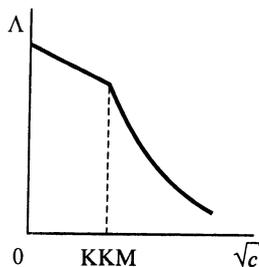


Рис. VI-5. Концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости водных растворов ионогенных ПАВ

родной цепи l_m . Например, диаметр устойчивых мицелл олеата натрия составляет ~ 5 нм, что отвечает числу агрегации молекул m порядка нескольких десятков.

Образование мицелл со значительно большими числами агрегации m (т. е. при $r > l_m$) с сохранением сферической формы термодинамически невыгодно, поскольку должно сопровождаться вхождением полярной группы в углеводородное ядро мицеллы. Вследствие этого число агрегации молекул в мицеллах растет не за счет увеличения размера сферических мицелл, а за счет изменения их формы — перехода к асимметричному строению.

Возникновение в дисперсионной среде коллоидных частиц (мицелл ПАВ) в результате самопроизвольного диспергирования макрофазы или путем самопроизвольного объединения (конденсации) отдельных молекул при увеличении содержания ПАВ в растворе соответствует качественному изменению системы — ее переходу из макрогетерогенного или гомогенного состояния в микрогетерогенную коллоидную дисперсию. Это качественное изменение сопровождается резким экспериментально фиксируемым изменением физико-химических свойств системы, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов на кривых зависимости физико-химических параметров от концентрации ПАВ.

С увеличением содержания ПАВ в растворе выше некоторой критической концентрации c_k наблюдается заметный рост светорассеяния, указывающий на возникновение новой коллоидно-дисперсной фазы; изотермы поверхностного натяжения вместо обычного плавного хода, описываемого уравнением Шишковского, обнаруживают излом при $c = c_k$, а при дальнейшем росте концентрации значения σ остаются практически неизменными (рис. VI-4). Аналогично при

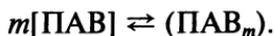
$c = c_k$ излом появляется и на кривых концентрационной зависимости удельной и эквивалентной (Λ) электрической проводимости растворов ионогенных ПАВ (рис. VI-5) и т. д. Концентрацию c_k , выше которой начинается мицеллообразование, называют *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Резкое изменение свойств системы ПАВ — вода вблизи ККМ позволяет по точкам излома концентрационных зависимостей многих физико-химических величин с большой точностью определять значения ККМ.

Рассматривая мицеллообразование, остановимся преимущественно на таких закономерностях этого явления, которые являются общими для ионогенных и неионогенных ПАВ. Способность ионогенных ПАВ к диссоциации в водной среде приводит к появлению заряда на поверхности мицеллы и тем самым обуславливает ряд специфических черт систем, содержащих ионогенные ПАВ.

VI.2.1. ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

В термодинамически устойчивых системах, содержащих мицеллообразующие ПАВ, существует равновесие дисперсной фазы (мицелл) с молекулярным раствором ПАВ, а в условиях насыщения и с макрофазой. Термодинамическое описание этого равновесия является сложной, до конца еще не решенной задачей. Ниже дано лишь упрощенное изложение этой проблемы; более полный анализ условий образования и строения мицеллярных систем см. в монографии А.И. Русанова [13].

Рассмотрим равновесие между мицеллами, содержащими m молекул ПАВ (m — число агрегации) и молекулярным раствором ПАВ. Пусть в единице объема системы содержится c_m молей молекулярно-растворенного ПАВ и $n_{\text{миц}}$ мицелл, т. е. $c_{\text{миц}} = n_{\text{миц}}/N_A$ молей мицелл; тогда общее содержание ПАВ в растворе $c_0 = c_m + m c_{\text{миц}}$. Используя квазихимический подход [13], процесс самоорганизации молекулярно-растворенного ПАВ в мицеллы можно описать подобно химической реакции. Для простейшего случая неионогенного ПАВ (ионогенные ПАВ рассматриваются на с. 248) равновесия между мицеллами и молекулярно-растворенным ПАВ имеем:



В соответствии с законом действия масс можно написать:

$$c_{\text{миц}} = K_{\text{миц}} c_m^m,$$

где $K_{\text{миц}}$ — константа равновесия процесса мицеллообразования. Поскольку, как отмечалось выше, числа агрегации m обычно составляют

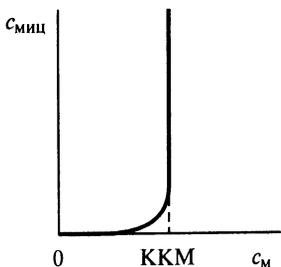


Рис. VI-6. Зависимость концентрации мицелл $c_{миц}$ от концентрации молекул ПАВ c_M в системе

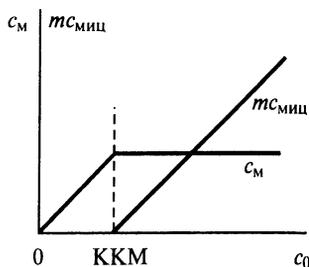


Рис. VI-7. Изменение содержания ПАВ в молекулярной c_M и мицеллярной $mc_{миц}$ формах при увеличении общей концентрации ПАВ c_0

20 – 100 (в зависимости от длины цепи молекул ПАВ), зависимость $c_{миц}(c_M)$ представляет собой параболу очень высокой степени (рис. VI-6); практически ее можно рассматривать как кривую с изломом. Это означает, что при низком содержании ПАВ в системе мицеллы практически отсутствуют, и все растворенное ПАВ находится в молекулярной форме, т. е. концентрация одиночных молекул равна общей концентрации ПАВ в растворе (рис. VI-7). При достижении критической концентрации мицеллообразования в узкой области вблизи ККМ начинается образование мицелл, так что практически все вновь вводимое вещество переходит в мицеллярное состояние, и величина $mc_{миц}$ растет (рис. VI-7), тогда как концентрация молекулярно-растворенного вещества возрастает лишь очень слабо и остается примерно равной ККМ; также слабо возрастает и химический потенциал молекул ПАВ в системе.

Поскольку поверхностное натяжение раствора σ определяется концентрацией ПАВ в молекулярной форме, становится понятной практическая неизменность σ выше ККМ. В соответствии с уравнением Гиббса $d\sigma = -\Gamma d\mu$, условию $\sigma = \text{const}$ отвечает практическая независимость химического потенциала от концентрации при $c_0 > \text{ККМ}$ ($d\mu \approx 0$). Таким образом, можно сказать, что до ККМ раствор ПАВ близок по свойствам к идеальному, а выше ККМ начинает предельно резко отличаться по свойствам от идеального.

Можно ввести величину $\alpha_{миц} = mc_{миц}/c_0$ (степень мицеллизации), которая характеризует долю ПАВ в системе, находящегося в мицеллярной форме. До ККМ величина $\alpha_{миц}$ близка к нулю, тогда как выше ККМ она резко возрастает и стремится к 1.

При высокой степени мицеллизации количество вещества в мицеллярной форме $tc_{\text{миц}}$ может на несколько порядков превышать его содержание в молекулярно-растворенной форме c_m . Поэтому мицеллы являются своеобразным депо для поддержания практически неизменной молекулярной концентрации (и, соответственно, химического потенциала) ПАВ в растворе при его расходовании, например в процессах стабилизации зелей, суспензий и эмульсий, при использовании ПАВ как компонентов моющих средств и т. д. (см. гл. VIII). Сочетание высокой поверхностной активности и возможности получения растворов с большим содержанием ПАВ за счет мицеллярной формы их существования (несмотря на низкую молекулярную растворимость) и обуславливает широкое использование мицеллообразующих ПАВ в самых разнообразных областях народного хозяйства.

В соответствии с общими принципами термодинамики, константа равновесия процесса мицеллообразования $K_{\text{миц}}$ связана с изменением энергии Гиббса $\Delta G_{\text{миц}}$ в этом процессе соотношением:

$$\Delta G_{\text{миц}} = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{миц}}$$

в расчете на 1 моль ПАВ, находящегося в мицеллярной форме.

Следует иметь в виду, что ККМ отвечает концентрации раствора ПАВ, при которой появляется экспериментально обнаружимое количество мицелл $c_{\text{миц}}^*$, так что $K_{\text{миц}} = c_{\text{миц}}^*/\text{ККМ}^m$. Тогда, выражая $c_{\text{миц}}^*$ и ККМ в мольных долях, для $\Delta G_{\text{миц}}$ можно записать:

$$\Delta G_{\text{миц}} = -\frac{RT}{m} (\ln c_{\text{миц}}^* - m \ln \text{ККМ}) = -RT \left(\frac{\ln c_{\text{миц}}^*}{m} - \ln \text{ККМ} \right).$$

Поскольку первое слагаемое в скобках, как правило, мало по сравнению со вторым, то, пренебрегая им, получаем:

$$\Delta G_{\text{миц}} \approx RT \ln \text{ККМ}.$$

Соответственно энтальпию мицеллообразования $\Delta H_{\text{миц}}$ можно выразить как:

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{миц}}}{T} \right)}{\partial (1/T)} = -RT^2 \frac{d \ln \text{ККМ}}{dT}.$$

Экспериментальное определение ККМ позволяет рассчитать величину $\Delta G_{\text{миц}}$, а изучение температурной зависимости ККМ — определить $\Delta H_{\text{миц}}$ и энтропию мицеллообразования $\Delta S_{\text{миц}}$. Сопоставление

этих величин позволяет получить ценные сведения о природе процессов, ведущих к мицеллообразованию.

Многочисленные экспериментальные исследования мицеллообразования широкого круга ПАВ показали, что значения $\Delta H_{\text{миц}}$ обычно малы и могут быть положительными, но при этом, как правило, $|\Delta H_{\text{миц}}| < |T\Delta S_{\text{миц}}|$. Поскольку объединение многих молекул в одну мицеллу должно сопровождаться падением энтропии системы, малые, а тем более положительные значения $\Delta H_{\text{миц}}$ свидетельствуют о том, что есть еще один фактор также энтропийной природы, содействующий процессу мицеллообразования.

В гл. II.2 говорилось о том, что выход из воды молекул ПАВ в адсорбционный слой сопровождается ростом энтропии системы за счет разрушения «айсберговых» структур вокруг углеводородных цепей молекул ПАВ (гидрофобный эффект). Подобно этому процесс мицеллообразования также имеет энтропийную природу и связан с гидрофобными взаимодействиями углеводородных цепей с водой: объединение углеводородных цепей молекул ПАВ в мицеллу ведет к росту энтропии из-за разрушения структуры воды.

При более полном рассмотрении процесса мицеллообразования следует иметь в виду, что в системе возникает равновесное распределение мицелл по размерам (числам агрегации) с острым максимумом вблизи мицелл оптимального размера. Это означает, что надо вводить константы мицеллообразования для мицелл разных размеров и определять общее содержание вещества в мицеллярном состоянии, суммируя по всем возможным числам агрегации. Мы не будем в дальнейшем рассматривать такую более сложную модель процесса мицеллообразования, считая величину $K_{\text{миц}}$ как некоторую усредненную эффективную характеристику.

Для ионогенных ПАВ можно считать, что вследствие ионизации части полярных групп на поверхности мицеллы возникает n зарядов, так что реакцию равновесия (для анионного ПАВ, образующего при диссоциации однозарядные катионы K^+) можно записать как:



Тогда условие равновесия запишется в виде:

$$c_{\text{миц}} = K_{\text{миц}} c_m^m c_{\text{эл}}^{(m-n)}, \quad (\text{VI.10})$$

где $c_{\text{эл}}$ — концентрация ионов K^+ в растворе, которые могут входить не только в состав ПАВ, но и постороннего электролита с одноименным ионом. Это позволяет описать влияние электролитов на ККМ как:

$$\lg \text{ККМ} = k - \frac{(m-n)}{m} \lg c_{\text{эл}} = k - \gamma \lg c_{\text{эл}},$$

где γ — степень связывания ионов поверхностью мицеллы.

Исследования водных дисперсий мицеллообразующих ПАВ показали, что мицеллообразование (как при агрегировании молекул в мицеллы, так и при диспергировании макрофазы) может происходить только выше некоторой температуры T_k , называемой *точкой Крафта* (рис. VI-8). Ниже температуры T_k растворимость ПАВ мала и оказывается меньше, чем ККМ. В этой области температур существует равновесие между кристаллами (кристаллогидратами) мыла и истинным раствором ПАВ, концентрация которого растет по мере роста температуры. Поэтому в растворах ПАВ, для которых точка Крафта лежит в области повышенных температур (выше $50 - 80^\circ\text{C}$), в обычных условиях мицеллообразование не наблюдается.

В результате возникновения мицелл общая концентрация ПАВ резко возрастает. Поскольку истинная (молекулярная) растворимость ПАВ определяется значением ККМ и практически не меняется, увеличение содержания ПАВ в растворе обусловлено ростом числа мицелл. При этом мицеллярная растворимость резко растет с температурой. Поэтому вблизи точки Крафта возможен непрерывный переход от чистого растворителя и истинного раствора к мицеллярному раствору и через мицеллярную систему к различного типа жидкокристаллическим системам и набухшим кристаллам ПАВ (см. с. 252).

Как и для «обычных» ПАВ, молекулярная растворимость мицеллообразующих ПАВ уменьшается, а поверхностная активность увеличивается в $\sim 3 - 3,5$ раза при удлинении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу (см. II.2). Поскольку вблизи точки Крафта значение ККМ мало отличается от молекулярной растворимости, внутри данного гомологического ряда ККМ уменьшается также в $3 - 3,5$ раза при переходе к каждому последующему гомологу. Для мицеллообразующих ПАВ, как и для «обычных», максимально возможное снижение поверхностного натяжения их водных растворов на границе с воздухом в пределах данного гомологического ряда оказывается практически постоянным.

Для всех мицеллообразующих ПАВ ККМ лежит в области малых значений ($10^{-3} - 10^{-2}$ кмоль/ м^3), т. е. равновесию мицеллы \rightleftharpoons раствор отвечают низкие концен-



Рис. VI-8. Диаграмма состояния системы мицеллообразующее ПАВ — вода

трации молекулярных растворов. Это свидетельствует о том (см. VI.1), что существование частиц с размерами d , отличающимися от размера мицелл d_m , термодинамически невыгодно. Поэтому переход от частиц с размерами d_m к меньшим по размеру частицам сопровождается возрастанием свободной энергии системы, и на кривой зависимости $\Delta F(\lg d)$ при $d = d_m$ имеется минимум, расположенный в коллоидной области дисперсности (см. рис. VI-1).

Увеличение ΔF при $d < d_m$ может быть обусловлено (см. VI.1) резким ростом поверхностного натяжения при $d \rightarrow b$ (b — молекулярные размеры). Учитывая асимметрию строения молекул ПАВ, можно, в соответствии с развитыми Райхом представлениями, приближенно оценить рост поверхностного натяжения на границе сферических мицелл с раствором при уменьшении их размера. Приведем схему такого расчета, предложенную А.В. Перцовым.

Допустим, что каждая полярная группа способна «экранировать» углеводородное ядро от контакта с водой на некоторой площади s_m , значение которой зависит не только от собственных размеров полярной группы, но и от характера ее взаимодействия с растворителем (гидратации). Величина σ на границе мицеллы — среда будет определяться степенью экранировки углеводородного ядра: она тем больше, чем меньше степень экранирования.

Если принять, что углеводородное ядро мицеллы близко по плотности к объемной фазе соответствующего углеводорода, то в сферической мицелле с радиусом ядра r_1 и поверхностью S_1 содержится $m = \frac{4\pi r_1^3}{3V_1} N_A$ молекул (и столько же полярных групп), где

m — число агрегации молекул в мицелле; V_1 — молярный объем соответствующего углеводорода. Тогда доля поверхности мицеллы, на которой углеводородная часть экранирована от контакта с водой, составит

$$\frac{ms_m}{S_1} \approx \frac{4\pi r_1^3 N_A s_m}{3V_1 4\pi r_1^2} = \frac{r_1 s_m N_A}{3V_1}$$

и будет уменьшаться с уменьшением размера мицеллы. Отсюда можно оценить, в какой мере с уменьшением r_1 должно расти значение σ . Предположим, что для неэкранированной части поверхности σ приближается к значению межфазного натяжения на границе углеводород — вода ($\sigma_0 \sim 30 - 50$ мДж/м²), а на «экранированной» — много меньше этого значения. Тогда «среднее» эффективное значение удельной поверхности энергии частицы $\sigma_{\text{мц}}$ равно:

$$\sigma_{\text{мц}} \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{r_1 s_m N_A}{3V_1} \right) \quad (\text{VI.11})$$

и может с уменьшением размера частиц резко увеличиваться от малых значений (например, сотых долей мДж/м² для термодинамически устойчивых систем) до значений, соизмеримых с σ_0 , т. е. до десятков мДж/м².

Поскольку молярный объем цепи V_1 связан с ее длиной l и сечением s_m соотношением $V_1/N_A = ls_m$ для сферической мицеллы с радиусом ядра, равным длине цепи ($r_1 = l$), полная экранировка поверхности и низкие значения σ в соответствии с (VI.11) достигаются при сечении полярной группы, равном утроенному сечению цепи.

Соответственно способностью к мицеллообразованию обладают ПАВ, имеющие наряду с хорошо развитым гидрофобным радикалом сильную полярную группу или несколько полярных групп, способных экранировать углеводородное ядро на достаточно большой площади s_m . В этом смысле сильными являются полярные группы ионоген-

ных ПАВ, такие, как $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{NH}_3^+$, которые вследствие их сильной гидратируемости обладают и большой экранирующей способностью. Среди неионогенных ПАВ к мицеллообразованию склонны такие вещества, в молекулах которых содержится значительное число полярных групп (полиоксиэтилированные вещества, производные сахаридов, глюкозидов и др.). Неионогенные ПАВ с одной небольшой полярной группой — спирты жирного ряда — не способны образовывать мицеллярные дисперсии. Малые размеры группы — OH и относительно слабая ее гидратируемость делают невозможной необходимую экранировку поверхности углеводородного ядра, в результате чего спирты не способны к мицеллообразованию. Поверхностная энергия мицелл ПАВ рассмотрена в работах Ч. Тенфорда, Е. Рукенштейна, А.И. Русанова и др. [13].

Для многих неионогенных ПАВ, являющихся жидкостями, точка Крафта отсутствует. Более характерной для них является другая температурная граница — точка помутнения. Усиленное помутнение связано здесь с увеличением размера мицелл и расслоением системы на две фазы из-за дегидратации полярных групп мицелл при повышенных температурах.

VI.2.2. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСИИ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

В широком интервале концентраций выше ККМ молекулы ПАВ объединяются в сферические мицеллы, так называемые *мицеллы Гартли — Ребиндера*. При этом углеводородное ядро мицеллы является жидким, хотя и отличающимся от жидкого состояния объемной фазы соответствующего углеводорода, например капель эмульсий. На жидкоподобное состояние ядра указывает образование смешанных мицелл с различными добавками (даже при значительных различиях в размерах молекул, образующих такие мицеллы), а также растворение в гидрофобных ядрах мицелл жидких углеводородов, не растворимых в воде, — явление солюбилизации (см. VI.3).

С ростом содержания ПАВ в растворе при $c_0 > \text{ККМ}$ наряду с увеличением концентрации сферических мицелл постепенно происходит изменение их формы. Сферические мицеллы превращаются в анизометричные эллипсоидальные и цилиндрические, а затем палочкообразные, ленточные и пластинчатые мицеллы с резко выраженной асимметрией; в таких мицеллах углеводородные цепи располагаются все более упорядоченно (параллельно друг другу)¹. При этом ка-

¹ Для цилиндрических мицелл полное покрытие поверхности полярными группами достигается при сечении полярной группы, равном удвоенному сечению цепи, для плоских — при равных значениях сечений. Рассмотрение условий упаковки для мицелл более сложной формы («уравнения упаковки»), а также анализ полиморфизма мицелл на основе обобщенного принципа Кюри-Вульфа содержится в монографии А.И. Русанова [13].

ждому значению концентрации отвечает термодинамическое равновесие:

сферические мицеллы \rightleftharpoons анизометричные мицеллы \rightleftharpoons ленточные мицеллы

Появление в растворе анизометричных коллоидных частиц, существование которых впервые предположил Мак-Бен, экспериментально фиксируется оптическими, рентгенографическими и реологическими методами. Так, например, при течении растворов ПАВ, содержащих *мицеллы Мак-Бена*, наблюдаются отклонения от уравнения Ньютона (см. IX). Структура ленточных и пластинчатых мицелл, образованных параллельно упакованными молекулами ПАВ, идентична бимолекулярному слою. Поверхностные свойства анизометричных (и особенно ленточных) мицелл оказываются неодинаковыми на различных участках. На плоских участках, где плотность полярных групп выше, чем на концевых, углеводородное ядро в большей степени экранировано от контакта с водной фазой, тогда как концевые участки проявляют меньшую гидрофильность, чем плоские. При дальнейшем увеличении общего содержания ПАВ в системе (или, что то же, уменьшении содержания воды) уменьшается подвижность мицелл и происходит их сцепление, в первую очередь, концевыми участками. З.Н. Маркиной и сотр. показано, что при этом образуется объемная сетка — коагуляционная структура (гель) с характерными для таких структур механическими свойствами: пластичностью, прочностью, тиксотропией (см. гл. IX).

Подобные системы с упорядоченным расположением молекул, обладающие оптической анизотропией и механическими свойствами, промежуточными между истинными жидкостями и твердыми телами, называют *жидкими кристаллами*.

При дальнейшем удалении дисперсионной среды гель переходит в твердую макрофазу — кристалл (кристаллогидрат) мыла, имеющий, как показал рентгенографический анализ, характерное слоистое строение. Таким образом, система ПАВ — вода может при изменении содержания компонентов переходить в различные состояния от гомогенной системы (молекулярный раствор ПАВ) через стадию лиофильной коллоидной системы к макрогетерогенной системе (кристаллы мыла в воде). При этом различным состояниям системы отвечает определенное термодинамическое равновесие:

ких *обратных мицелл* полярные группы объединяются в гидрофильное (олеофобное) ядро, а углеводородные радикалы, обращенные в сторону родственной им неполярной среды, образуют олеофильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной средой.

ПАВ, образующие мицеллы в неполярных растворителях, как правило, нерастворимы в воде; баланс гидрофильных и олеофильных свойств их молекул резко сдвинут в сторону олеофильности. Число агрегации m молекул в обратных мицеллах значительно ниже, чем в прямых мицеллах. Это в значительной степени определяется структурой молекул: в данном случае ядро мицелл состоит из небольших по сравнению с углеводородными радикалами полярных групп. Поэтому необходимая для обеспечения термодинамической устойчивости мицелл степень экранировки ядра достигается при меньших степенях ассоциации, т. е. меньшем числе олеофильных групп на поверхности мицеллы.

При мицеллообразовании в неводных средах существенна роль полярности (неполярности) растворителя, определяющая интенсивность взаимодействия его молекул с полярной и неполярной частями молекул ПАВ. Для мицеллообразования необходимо, чтобы среда являлась «хорошим растворителем» только для углеводородных радикалов. В средах, одинаково родственных обеим частям дифильных молекул ПАВ, мицеллообразование не происходит, и ПАВ обнаруживают в таких средах только истинную растворимость. Примером таких сред могут служить низшие спирты, которые являются хорошими растворителями и для полярной, и для неполярной частей молекул ПАВ.

В отличие от водной среды мицеллообразование в неполярных средах имеет не энтропийную, а «силовую» природу, заключающуюся в выгоды замены связи полярная группа — углеводород (при молекулярном растворении) на связь между полярными группами при их объединении в ядро мицеллы. Энергетический выигрыш системы при объединении полярных групп настолько существен, что и при самых малых концентрациях истинных растворов ПАВ может находиться не в виде отдельных молекул, а в виде небольших предмицеллярных ассоциатов.

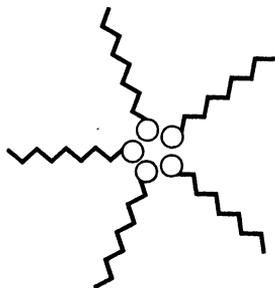


Рис. VI-9. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в неполярной среде

VI.3. Солюбилизация в растворах мицеллообразующих ПАВ, образование микроэмульсий

В предыдущем параграфе рассмотрены двухкомпонентные лиофильные коллоидные системы — дисперсии мицеллообразующих ПАВ. Введение в систему третьего компонента может в зависимости от его природы либо затруднять мицеллообразование, либо (что наблюдается чаще) способствовать этому процессу. Подавление ассоциации молекул ПАВ в мицеллы происходит при введении в водный раствор ПАВ значительных количеств полярных органических веществ, например низших спиртов. Такие вещества увеличивают молекулярную растворимость ПАВ и вследствие этого затрудняют мицеллообразование. Введение этих же веществ, но в малых количествах, и особенно добавление неполярных углеводов, приводит к некоторому понижению ККМ, т. е. облегчает мицеллообразование. При этом существенно изменяется строение мицелл: введенный в качестве добавки третий компонент входит в состав мицеллы. В результате практически нерастворимые в чистой воде углеводороды растворяются в мицеллярных дисперсиях ПАВ. Это явление — включение в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или слабо растворимого в дисперсионной среде, называют *солюбилизацией*. Различают *прямую солюбилизацию* (в водных дисперсиях ПАВ) и *обратную* (в углеводородных системах).

Рассмотрим закономерности этого процесса на примере прямой солюбилизации при введении в водную дисперсию мицеллообразующих ПАВ углеводов и спиртов, по данным детальным исследований З.Н. Маркиной. Как известно, растворимость углеводов в воде очень мала и составляет, например, для октана 0,0015 %. Вместе с тем в 10 %-ном растворе олеата натрия может быть растворено 2 % октана, т. е. эффективное значение растворимости этого углеводорода возрастает более чем на три порядка. Количественно способность к солюбилизации может быть охарактеризована величиной *относительной солюбилизации* s — отношением числа молей солюбилизированного вещества $N_{\text{сол}}$ к числу молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии $N_{\text{миц}}$:

$$s = N_{\text{сол}}/N_{\text{миц}}$$

На рис. VI-10 приведены зависимости относительной солюбилизации s октана (кривая 1) и циклогексана (кривая 2) от концентрации ПАВ (олеат натрия) выше значения ККМ. Эти данные показывают, что при концентрациях ПАВ, соответствующих области существова-

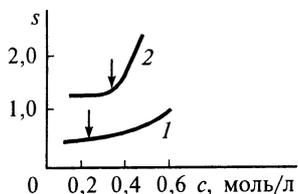


Рис. VI-10. Зависимость относительной солюбилизации s октана (кривая 1) и циклогексана (кривая 2) от концентрации олеата натрия выше ККМ

ния сферических мицелл (отмечены стрелочками), величина относительной солюбилизации углеводородов постоянна. Например, при температурах 6 — 20°C солюбилизация составляет для октана 0,5 моль, а для циклогексана ~1,2 моль углеводорода на моль мицеллообразующего ПАВ. При более высоких концентрациях ПАВ, соответствующих области существования в растворе анизометричных мицелл, происходит резкий рост относительной солюбилизации, который сопровождается изменением строения мицелл: анизометрич-

ные мицеллы снова превращаются в сферические. На это указывают, в частности, результаты реологических исследований таких систем. Так, одновременно с ростом относительной солюбилизации наблюдается резкое, иногда на два порядка, понижение вязкости, при этом реологическое поведение становится типичным для ньютоновских жидкостей (см. IX.1). Это связано с тем, что в присутствии углеводорода сферические мицеллы могут иметь диаметр, превышающий удвоенную длину цепи молекулы ПАВ, поскольку сердцевина мицеллы заполняется углеводородом (рис. VI-11).

Распределение солюбилизируемого вещества между мицеллами и молекулярным раствором в условиях, когда нет избытка этого солюбилизируемого вещества (нет контакта с объемной углеводородной фазой), определяется работой выхода молекул углеводорода из воды в ядро мицеллы.

При контакте мицеллярного раствора с макрофазой углеводорода (при наличии избытка солюбилизируемого вещества) устанавливается равновесное распределение углеводорода между его макрофазой, истинным водным раствором и мицеллами.

Температурная зависимость солюбилизации в этом случае может быть описана следующим образом:

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сол}}}{RT^2},$$

где $\Delta H_{\text{сол}}$ — энтальпия солюбилизации, определяемая энергетикой перехода углеводорода из его макрофазы в мицеллы и перестройкой самих мицелл при солюбилизации.

Вхождение углеводородов при солюбилизации в объем углеводородного ядра мицеллы подтвержда-

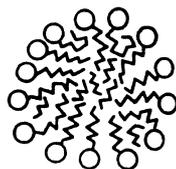


Рис. VI-11. Схема солюбилизации углеводорода в прямой мицелле

ется специальными исследованиями с использованием современных спектроскопических и радиоспектроскопических методов. В ядрах обратных мицелл (при обратной солюбилизации) следить за состоянием воды, включаемой в ядро, позволяет наблюдение подвижности протонов методом ЯМР.

Характерные явления наблюдаются при солюбилизации некоторых малополярных красителей, спектры поглощения которых различны в полярных и неполярных средах. При малых концентрациях ПАВ (ниже ККМ), когда краситель находится в водной фазе, спектр поглощения раствора отвечает поглощающей способности красителя в водной среде (например, для родамина 6G максимум поглощения наблюдается при 590 нм). Выше ККМ практически весь краситель солюбилизируется и меняет спектр поглощения на характерный для углеводородной среды (в случае родамина исчезает полоса поглощения 590 нм и раствор меняет малиновый цвет на оранжевый). Это позволяет, в частности, по изменению спектральных характеристик раствора при переходе через ККМ определить ее значение. Изменение спектральных характеристик красителя при солюбилизации доказывает, что он локализуется в углеводородном ядре.

Несколько иной характер имеет солюбилизация полярных органических веществ, в том числе и немицеллообразующих ПАВ. Наличие в молекулах таких веществ полярной и неполярной частей приводит к тому, что «солюбилизируемые» молекулы могут включаться в структуру мицеллы в той или иной специфической геометрии наряду с молекулами мицеллообразующего ПАВ. В результате возникают мицеллы смешанного состава (рис. VI-12).

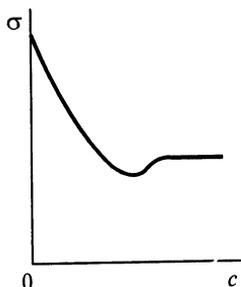
Если сильно поверхностно-активное солюбилизируемое вещество находится в системе в виде малой примеси, то на кривой зависимости поверхностного натяжения от состава может наблюдаться минимум (рис. VI-13). Возникновение такого минимума связано с солюбилизацией примеси при концентрациях основного компонента несколько выше ККМ: уменьшение концентрации примеси в растворе в результате солюбилизации вызывает уменьшение ее адсорбции и, как следствие этого, рост поверхностного натяжения при увеличении концентрации основного компонента (ПАВ) выше ККМ.

Ориентирование и концентрирование молекул солюбилизированных веществ в мицеллах может приводить к существенному изменению ки-



Рис. VI-12. Схематическое изображение смешанной мицеллы

Рис. VI-13. Изотерма поверхностного натяжения раствора мицеллообразующего ПАВ, содержащего солюбилизируемые сильно поверхностно-активные примеси



нетики химического взаимодействия солюбилизованных молекул между собой и с другими веществами, растворенными в среде. В некоторых случаях солюбилизация сопровождается значительным увеличением скорости химического взаимодействия, что лежит в основе нового направления химической кинетики — *мицеллярного катализа*. Явление солюбилизации играет важную роль в процессах *эмульсионной полимеризации* непредельных углеводородов при синтезе *латексов* — водных дисперсий каучуков. При этом процесс полимеризации в основном проходит именно в мицеллах, содержащих солюбилизованный углеводород, а не в капельках эмульсии углеводорода.

Как уже указывалось, солюбилизация может быть прямой (поглощение углеводородов и других малополярных веществ мицеллами в водных дисперсиях) и обратной (поглощение воды и полярных молекул мицеллами в углеводородных средах); при этом в зависимости от состава системы и температуры могут возникать как сферические мицеллы, так и более сложные по структуре образования — цилиндрические и плоские мицеллы или образованные ими упорядоченные *жидкокристаллические структуры*, а также системы, называемые *микрoэмульсиями*. Это определяет чрезвычайное разнообразие структурных переходов в трехкомпонентных и более сложных по составу системах, содержащих мицеллообразующие ПАВ; на тройной диаграмме могут существовать области составов, которым отвечают различные по строению фазы: мицеллярные системы с мицеллами различных размеров и формы, жидкокристаллические фазы, образованные упорядоченными прямыми или обратными сферическими, цилиндрическими или плоскими (ламеллярными) мицеллами. Особенно характерно образование таких разнообразных по структуре фаз для неионогенных ПАВ с крупными полярными и неполярными участками молекул. Для ионогенных ПАВ образование таких структур происходит обычно при введении четвертого компонента — так называемых со-ПАВ, чаще всего спиртов $C_5 - C_{12}$. В этих случаях

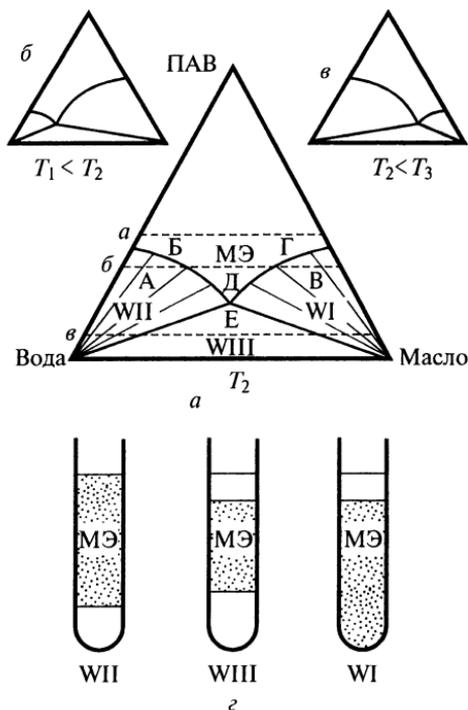


Рис. VI-14. Вид диаграммы состояния трехкомпонентной системы вода — ПАВ — углеводород:

а — при температуре ГЛБ; *б* — ниже температуры ГЛБ; *в* — выше температуры ГЛБ; *з* — вид систем при соответствующих составах, отвечающих областям WI, WII и WIII на диаграмме

обычно рассматривают псевдотрехкомпонентные диаграммы состояния, на которых двум углам отвечают вода и углеводород (масло), а третьему — смесь ионогенного и неионогенного ПАВ определенного состава. Исследованию структурных переходов в подобных системах и процессов, происходящих в них, посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы. Особое место среди таких систем занимают *микроэмульсии* [9,18].

Рассмотрим изменение строения трехкомпонентной системы вода — углеводород — неионогенное ПАВ или псевдотрехкомпонентной системы вода — углеводород — смесь ионогенного ПАВ и со-ПАВ при изменении соотношения вода/углеводород и постоянной концентрации ПАВ (рис. VI-14, *а* горизонтальные линии). При высокой концентрации ПАВ (линия *а*) образуется макроскопически однородная система, которая при высоком содержании углеводорода

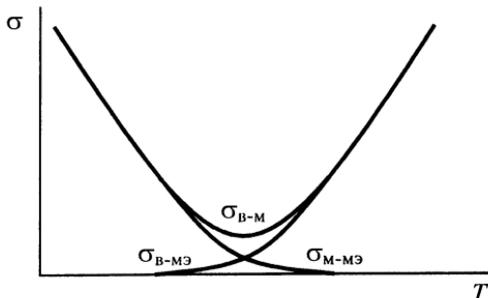
не проводит электрического тока, а при высоком содержании воды обладает электрической проводимостью. Появление электрической проводимости при увеличении содержания воды является перколяционным процессом, результатом возникновения бесконечного кластера связанных друг с другом проводящих областей (см. IV.1). При этом образуется биконтинуальная система, в которой и углеводородные и водные области образуют взаимно проникающую систему, подобную пропитанной водой губке, но с непрерывно изменяющейся во времени (динамической) структурой.

При более низкой концентрации ПАВ (линия б) появляются области расслоения. Так, в точке А образуются две макрофазы: микроэмульсия состава Б и водный раствор, содержащий растворенное ПАВ и мицеллы с солюбилизированным в них углеводородом (при реальном масштабе рисунка состав практически совпадает с водой). Объемы этих макрофаз могут быть рассчитаны обычным методом по правилу рычага (с поправкой на разницу плотностей фаз). В таком расслоившемся на две макрофазы состоянии система находится в равновесии типа II по Винзору (WII). Аналогично в точке В происходит образование двух микрофаз — макроэмульсии состава Г и мицеллярной системы с солюбилизовавшими воду обратными мицеллами (равновесие типа I по Винзору, WI). В промежуточной точке Д возникает однофазная микроэмульсия (МЭ). При еще более низких концентрациях ПАВ в системе (линия в) в зависимости от соотношения вода/углеводород могут либо реализоваться одна из двухфазных областей, либо — в точке Е — возникать расслоение системы на три фазы (равновесие типа III по Винзору, WIII) — внизу водная фаза, наверху углеводородная и посередине фаза ПАВ (микроэмульсия).

Форма диаграммы состояния меняется при изменении температуры. Для неионогенных ПАВ это связано с дегидратацией их полярных групп при увеличении температуры, что приводит к возрастанию сродства молекул ПАВ с углеводородом и падению их сродства с водой. В связи с этим при увеличении температуры происходит уменьшение размеров области расслоения в богатой углеводородом области диаграммы и расширение области расслоения в водной области диаграммы (рис. VI-14). Снижение температуры приводит к обратному эффекту. Аналогичным образом влияет введение в систему добавок электролитов.

Образование в системе вода — углеводород — ПАВ трех различных по составу конденсированных фаз позволяет проводить измерения поверхностных натяжений трех границ раздела между ними и

Рис. VI-15. Зависимости межфазных натяжений от температуры в микроэмульсионных системах



изучать для них зависимость $\sigma(T)$ (рис. VI-15). Дегидратация молекул ПАВ приводит к тому, что межфазное натяжение границы раздела водный раствор — фаза ПАВ (микроэмульсия) $\sigma_{В-МЭ}$ растет с температурой, межфазное натяжение границы углеводород (масло) — микроэмульсия $\sigma_{М-МЭ}$ падает с температурой вплоть до полного исчезновения этой границы. Для границы раздела водный раствор — углеводород, которая образуется при удалении средней фазы, при определенной температуре обнаруживается минимум поверхностного натяжения $\sigma_{В-М}$, причем значения σ в этом минимуме могут быть очень низкими — десятые, сотые и даже тысячные доли мДж/м². Этой температуре, которую иногда называют температурой ГЛБ, отвечает равенство значений сольубилизации углеводорода в водной фазе и воды в углеводородной.

Возникновение ультранизкого натяжения на межфазной поверхности определяет некоторые пути использования таких микроэмульсионных систем, в частности для повышения степени нефтеотдачи пластов. Для этого микроэмульсионные системы или, как иногда их еще называют, *мицеллярные растворы*, вводятся во вспомогательные скважины, расположенные вокруг центральной промысловой на некотором расстоянии; затем во вспомогательные скважины закачивается вода, так что через породу проталкивается прослойка микроэмульсии. Проходя через нефтеносную породу, эта микроэмульсия, имеющая значительные концентрации ПАВ, как бы «смывает» нефть с породы, оттесняя ее к промысловой скважине.

Вместе с тем большой интерес в последние годы проявляется к проведению химических реакций в микроэмульсионных системах, в частности это является одним из путей получения наночастиц с узким распределением по размерам.

VI.4. Критические эмульсии. Лиофильные коллоидные системы в дисперсиях высокомолекулярных соединений

Особые свойства вещества в критическом состоянии вблизи температуры T_c полного смешения двух фаз в системах жидкость — пар и жидкость — жидкость давно привлекали к себе интерес ученых. Сильное рассеяние света в этих системах наводило на мысль, что для них характерно коллоидное строение. Теоретические предпосылки существования термодинамически устойчивых двухфазных систем (критических эмульсий) при температурах немного ниже T_c были впервые рассмотрены М. Фольмером. Он предположил, что критическая система — это своеобразный коллоидный раствор, который, в отличие от полной молекулярной раздробленности истинного раствора, характеризуется определенным распределением микрокапель дисперсной фазы по размерам. Используя при анализе критической системы обычные термодинамические соотношения для истинных растворов, Фольмер получил экспоненциальную функцию распределения числа капелек дисперсной фазы по размерам $n(r)$:

$$n(r) \approx r^x \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}\right),$$

где показатель степени x в зависимости от рассматриваемой схемы может меняться в широких пределах (например, от 2 до 12), что, впрочем, не влияет принципиально на результаты. Сходные представления о природе устойчивости критических эмульсий как микрогетерогенных систем были высказаны в дальнейшем в работах Я.И. Френкеля, Дж. Майера. Такому подходу отвечает развитая П.А. Ребиндером и Е.Д. Шуклиным на основе количественного учета изменений энтропии системы теория термодинамически устойчивых коллоидно-дисперсных систем, образующихся в результате самопроизвольного диспергирования при достаточно малых положительных значениях σ (см. VI.1). Рассмотрим образование критических систем на примере критических эмульсий, по данным Е.Д. Шукина и Л.А. Кочановой с сотр.

В двухкомпонентных системах, таких, как трикозан — оксихинолин, существует одна верхняя критическая точка, соответствующая определенному значению температуры и состава системы. В этом случае подход к критическому состоянию со стороны двухфазной системы может быть осуществлен за счет изменения температуры системы, состав которой близок к критическому. Параметром, характеризующим отклонение системы от критического состояния, может служить разность между критической температурой T_c и температурой эксперимента T : $\Delta T = T_c - T$ или различие составов фаз Δc .

По мере повышения температуры системы и приближения к T_c происходит снижение поверхностного натяжения σ на границе сосуществующих фаз (жидкость I — жидкость II). На рис. VI-16 приведена экспериментально полученная зависимость $\sigma(T)$ для системы трикозан — оксихинолин. Вблизи критической температуры значение σ составляет сотые доли мДж/м² и менее.

Параллельно с измерением межфазного натяжения σ исследовалась зависимость от температуры устойчивости эмульсий, которая оценивалась по «времени жизни» эмульсии t_p (рис. VI-17). Эти экспериментальные исследования показали, что для систем с составом, близким к критическому, стабильность эмульсий (заметной концентрации) резко возрастает и становится неограниченно высокой, когда межфазное натяжение σ составляет именно несколько сотых долей мДж/м² в соответствии с приведенными ранее теоретическими оценками.

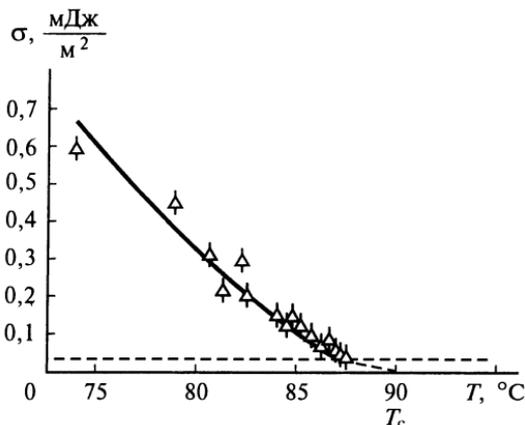


Рис. VI-16. Зависимость межфазного натяжения σ от температуры T

В координатах температура — состав область существования подобных критических эмульсий имеет вид узкого серпа вблизи T_c (рис. VI-18). Сверху эта область стабильных эмульсионных систем ограничена кривой *I* молекулярной растворимости жидкостей, а снизу — кривой *II*, которую следует считать границей коллоидной растворимости. Строение системы внутри серпа остается стабильным как при образовании этой системы путем охлаждения гомогенного раствора (переход сверху вниз), так и в результате подхода к ним при нагревании со стороны гетерогенной (двухфазной) области (переход снизу вверх). Одна более богатая полярной жидкостью часть серпа соответствует прямой эмульсии углеводорода в оксихинолине, насыщенном этим углеводородом, как дисперсионной среде; другая часть серпа соответствует обратной эмульсии с углеводородной фазой, насыщенной оксихинолином, как дисперсионной сре-

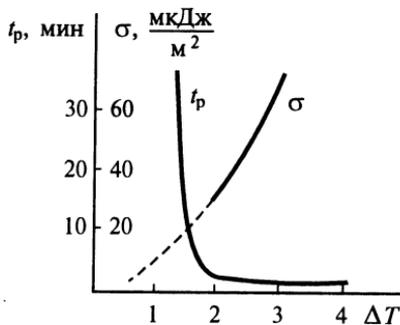


Рис. VI-17. Температурные зависимости межфазного натяжения σ на границе двух жидкостей и устойчивости эмульсии t_p

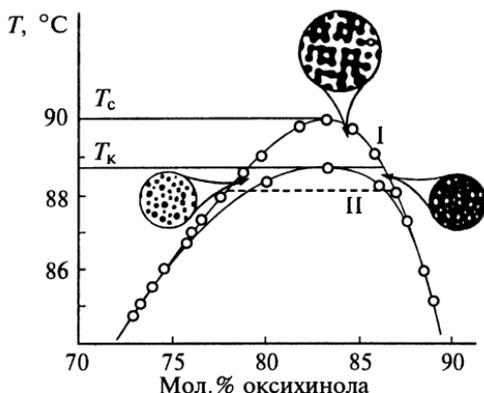


Рис. VI-18. Диаграмма состояния и схема строения критических эмульсий в системе триокзан — оксихолин

дой. В некоторой области температур (между T_c и T) эти две эмульсии сосуществуют одновременно, здесь наблюдается непрерывный переход между прямой и обратной эмульсиями (при $T > T_c$ имеет место обычный непрерывный переход между двумя гомогенными растворами). Определение размера частиц в критических эмульсиях является весьма сложной задачей, в частности, из-за их высокой концентрации. Тем не менее такие исследования методом светорассеяния удалось провести, они дали эффективные размеры микрокапелек порядка десятков нм.

Рассуждения, приведенные выше, справедливы и для трехкомпонентных систем, где два из трех компонентов не смешиваются, но каждый из них попарно с третьим компонентом имеет неограниченную растворимость. В таких трехкомпонентных системах существует линия критических состояний, соответствующая зависимости критического состава от температуры. В этом случае подход к критическому состоянию со стороны двухфазной системы может быть осуществлен за счет изменения температуры или изменения состава системы.

Способностью к агрегированию в растворах и образованию термодинамически равновесных лиофильных коллоидных систем обладают не только асимметричные по строению молекулы низкомолекулярных ПАВ, но и высокомолекулярные соединения (ВМС), особенно те, в молекулах которых имеются резко различающиеся по полярности участки. Свойства возникающих при этом систем близки к свойствам мицеллярных систем, образованных низкомолекулярными ПАВ, несмотря на то, что отдельные частицы могут здесь формироваться при агрегировании всего нескольких крупных молекул. Во многих случаях, например в растворах глобулярных белков, и одиночные макромолекулы ведут себя как частицы, близкие по свойствам мицеллам ПАВ. Полное рассмотрение свойств растворов ВМС, в том числе и лиофильных коллоидных систем, образуемых ими, составляет самостоятельные разделы физической химии растворов и физикохимии ВМС и обычно не включается в современные курсы коллоидной химии. Тем не менее в рамках данного курса целесообразно привести краткое описание условий образования, строения и свойств подобных систем в их сопоставлении с коллоидными системами, образуемыми низкомолекулярными веществами.

Как известно, ВМС способны к образованию термодинамически равновесных низкомолекулярных растворов с особыми термодинамическими свойствами, обусловленными гибкостью цепей макромолекул, обладающих большим числом конформаций. Вместе с тем исследования последних лет показали, что для этих систем характерно развитие процессов ассоциации макромолекул в растворах. В зависимости от характера взаимодействия макромолекул друг с другом и с молекулами растворителя и от концентрации раствора макромолекулы могут существовать либо в виде гибких цепей (статистических клубков), либо как плотные глобулы свернутых цепей, либо в виде ассоциатов. При развитой мозаичности (различии полярности участков цепей макромолекул) макромолекулы могут обладать значительной поверхностной активностью. Для подобных веществ характерна также резко выраженная склонность к агрегированию молекул и их глобулизации наряду со способностью к сольubilизации нерастворимых в данной среде веществ.

По данным Измайловой с сотр., значительной способностью к сольubilизации углеводов обладают молекулы некоторых белков и ферментов, причем сольubilизированные молекулы способны встраиваться в определенные участки этих макромолекул. Исследование сольubilизации, в частности сольubilизации углеводов в водных растворах белков, позволяет сделать определенные выводы о строении этих молекул в растворе [8]. Так, изучение зависимости сольubilизации от размеров молекул углеводорода позволяет определить размер и количество гидрофобных областей в молекулах белка.

Большое значение исследований агрегирования макромолекул и их ассоциации с другими молекулами, так же как и процессов солюбилизации, определяется тем, что все эти явления лежат в основе многих процессов, происходящих в живых организмах (образование мембран и клеточных структур, обменные процессы, ферментативный катализ и т. д.).

Образование лиофильных коллоидных и близких к ним систем может происходить и при расслоении растворов высокомолекулярных веществ, а также смесей полимеров в твердом состоянии. Характерным явлением при расслоении растворов является образование так называемых *коацерватов* — своеобразных зародышей новой фазы, содержащих более высокую концентрацию высокомолекулярного вещества по сравнению с окружающей средой. В настоящее время предполагается, что явление коацервации послужило второй (после образования адсорбционных слоев) стадией упорядочивания (структурирования) органического вещества на пути возникновения жизни на Земле.

Одной из наиболее давних и актуальных до сегодняшнего дня проблем коллоидной химии, в которой ярко иллюстрируется диалектика развития науки, является проблема взаимоотношения между коллоидными системами, образованными низкомолекулярными веществами, и растворами и дисперсиями высокомолекулярных веществ. Сам термин «коллоид», введенный Г. Громом, относился прежде всего к клееподобным студнеобразным дисперсиям органических высокомолекулярных веществ и не отражает современного состояния и предмета коллоидной химии. Изучение физико-химических свойств подобных студнеобразных систем и разбавленных растворов высокомолекулярных веществ, названных Г. Фрейндлихом «лиофильными коллоидами» (как обобщение предложенного Ж. Перреном термина «гидрофильные коллоиды»), длительное время проводилось в рамках коллоидной химии. Отличие лиофильных коллоидов от лиофобных определялось в основном способностью лиофильных коллоидов к самопроизвольному образованию и резкой чувствительностью гидрофобных зольей к малым добавкам электролитов; гидрофильные коллоиды разрушаются только под действием высоких концентраций электролита (высаливание). Различие свойств лиофильных и лиофобных коллоидов рассматривалось как следствие высокой способности первых к сольватации коллоидных частиц (мицелл) молекулами растворителя, лиофобные же золи всегда нуждаются в стабилизаторе для сохранения агрегативной устойчивости.

Эти представления на определенном этапе стали тормозом для развития физической химии систем, содержащих высокомолекулярные вещества. Между тем В.А. Каргиным и С.П. Папковым, а также А. Марком была доказана термодинамическая равновесность растворов высокомолекулярных веществ и применимость к ним правила фаз. Затем П. Флори и Г. Штаудингер развили молекулярно-статистическую теорию растворения гибких цепных молекул. После этого физикохимия растворов ВМС выделилась из коллоидной химии в отдельную науку. Развитие молекулярно-статистической теории стало весьма плодотворным в раскрытии термодинамики растворов ВМС.

Одновременно М. Фольмером, а затем П.А. Ребиндером были выдвинуты новые представления о природе *лиофильных коллоидных систем*, как термодинамически равновесных гетерогенных дисперсий (термин «лиофильные коллоиды» не употребляют во избежание смещения понятий).

Вместе с тем постепенно обнаружилась условность распространения понятия «фаза» на микроскопические объекты. В связи с этим перестал быть столь существенным главный критерий, послуживший основой для выделения ВМС из коллоидных систем, — термодинамическая равновесность «истинных» растворов. Исследования растворов ВМС показали, что в них часто существуют агрегаты молекул и что идеальные растворы, полностью подчиняющиеся статистической теории растворения цеп-

ных молекул, довольно редки. В связи с этим закономерности диалектики развития науки (отрицание отрицания) проявились в новых тенденциях сближения между теорией растворов ВМС, твердых полимерных веществ и коллоидных систем.

Этот процесс еще не завершен, и на его пути существует ряд трудностей (в том числе и терминологического характера). Прежде всего здесь требуют учета специфические свойства крупных (близких по размерам к типичным коллоидным частицам) молекул ВМС: уже небольшая нескомпенсированность молекулярных сил приводит к протеканию резко выраженных процессов ассоциации как внутри одной молекулы (переход от состояния статистического клубка в сжатое глобулярное состояние), так и захватывающих несколько молекул. В последнем случае одна молекула может различными своими участками входить в несколько таких агрегатов (надмолекулярное образование, частицы микрофазы). Энтропия цепной молекулы и развитость процессов ассоциации могут, по-видимому, служить основными факторами, которые обуславливают признаки, разделяющие идеальные растворы ВМС и лиофильные коллоидные системы.

Наиболее сильно процессы ассоциации развиты в высокомолекулярных веществах с неоднородными по полярности («мозаичными») молекулами. Таковы многие природные макромолекулы: белки, липиды, крахмал, целлюлоза и ее производные. В зависимости от условий, в частности от состава и рН среды, макромолекулы могут иметь различный заряд (см. гл. III), что, в свою очередь, влияет на степень внутри- и межмолекулярной ассоциации. Эти системы проявляют многие свойства, роднящие их с лиофильными коллоидными системами в дисперсиях мицеллообразующих низкомолекулярных ПАВ, в том числе способность к солубилизации в водной среде молекул углеводов и других малополярных веществ. Повышение концентрации биополимеров в системе обуславливает переход к структурированным системам — студням, а в многокомпонентных белково-липидных системах ведет к образованию специфического коллоидно-химического объекта — *клеточных мембран*, являющихся основой возникновения и функционирования живых организмов (по словам чл.-корр. АН СССР И.И. Жукова, «человек — ходячий коллоид»). Вопросы строения и свойств подобных систем выходят за пределы нашего курса, их изучают в смежных с коллоидной химией разделах биохимии и биофизики.

Среди исследований коллоидно-химических свойств растворов ВМС можно выделить два направления, наиболее активно развивающиеся в последние десятилетия.

Одним из них является исследование в многочисленных коллективах в России и за рубежом экспериментальное изучение и теоретическое рассмотрение, включающее, в частности, применение методов численного моделирования, свойств адсорбционных слоев природных и синтетических высокомолекулярных веществ, особенно полиэлектролитов, на твердых поверхностях. Такие исследования с использованием силовой микроскопии (см. гл. VII) и других современных методов дают важную информацию для обоснования оптимальных условий применения этих веществ для стабилизации и флокуляции дисперсных систем (см. гл. VII) и являются теоретической основой для расщипровки механизма функционирования структурно-механического барьера.

Другим направлением исследований, активно развивающимся, в частности в работах школы акад. РАН В.А. Кабанова и чл.-корр. РАН А.Б. Зезина, является изучение взаимодействия полиэлектролитов и других ВМС с поверхностно-активными веществами. Эти исследования продемонстрировали возникновение интересных по структуре систем, например таких, как образование «бусинок» мицелл на макромолекулярной цепи или образование гелей при очень низких концентрациях ВМС и ПАВ.

Все эти проблемы более подробно рассматриваются в курсах высокомолекулярных веществ.

VI.5. Конденсационное образование лиофобных дисперсных систем

Возникновение дисперсной системы в результате образования (и последующего роста) зародышевых частиц новой стабильной фазы возможно в любой метастабильной системе. Метастабильность, связанная с удалением от состояния устойчивого равновесия системы, может быть вызвана как отклонением в химическом составе фаз (пересыщение), так и вследствие физико-химических воздействий на систему (изменение температуры или давления).

VI.5.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОМОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ (ПО ГИББСУ — ФОЛЬМЕРУ)

Рассмотрим образование в объеме старой (исходной) фазы, находящейся в метастабильном состоянии, зародыша новой более стабильной фазы; для простоты будем считать, что зародыш имеет сферическую форму и состоит из одного компонента, молярный объем которого равен V_m .

При образовании частицы (зародыша) радиусом r возникает поверхность раздела старой и новой фаз, равная $4\pi r^2$, с которой связана поверхностная энергия $4\pi r^2 \sigma$. Вместе с тем, образование частицы связано с переходом вещества в более стабильное состояние, что сопровождается снижением его химического потенциала от значения $\mu_{ст}$ в старой фазе до более низкого значения μ_n в новой фазе. Разность $\mu_{ст} - \mu_n$ характеризует степень отклонения исходной маточной фазы от стабильного состояния; применительно к конкретным системам она может быть выражена через соответствующие термодинамические параметры (например, давление, температуру). Поскольку частица содержит $4\pi r^3/3V_m$ молей вещества новой фазы, общее уменьшение свободной энергии системы при переходе в более стабильное состояние равно $4\pi r^3(\mu_{ст} - \mu_n)/3V_m$.

Таким образом, работа образования зародыша новой фазы W может быть записана в виде:

$$W = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\mu_{ст} - \mu_n}{V_m}. \quad (VI.12)$$

В выражении (VI.12) первое слагаемое положительно и растет при увеличении r как r^2 , второе слагаемое при $\mu_{ст} - \mu_n > 0$ отрицательно и по абсолютной величине растет как r^3 . Поэтому при наличии пересыщения на кривой зависимости $W(r)$ должен существовать максимум.

Размер частицы r_c , отвечающий максимуму на кривой $W(r)$, можно найти из условия равенства нулю производной по радиусу $dW(r)/dr = 0$ (при этом вторая производная меньше нуля $d^2W(r)/dr^2 < 0$). Отсюда r_c равно:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{ст} - \mu_n}. \quad (\text{VI.13})$$

Частица радиусом r_c , соответствующем максимуму кривой $W(r)$, называется *критическим зародышем новой фазы*; она находится в неустойчивом равновесии со старой фазой. Неустойчивый характер равновесия со средой критического зародыша виден из рис. VI-19. Напомним (см. I.5.2), что химический потенциал $\mu(r)$ зародыша радиусом r повышен по сравнению со значением для макроскопической новой фазы μ_n на величину $2\sigma V_m/r$ вследствие действия капиллярного давления. Точке пересечения кривой $\mu(r)$ (рис. VI-19) со значением химического потенциала старой фазы $\mu_{ст}$, т. е. равновесию зародыша со старой фазой, отвечает условие

$$\mu_{ст} = \mu(r) = \mu_n + \frac{2\sigma V_m}{r_c},$$

что совпадает с выражением (VI.13).

Неустойчивый (лабильный) характер равновесия зародыша со средой связан с тем, что при размерах зародыша меньших критического химический потенциал вещества в нем выше химического потенциала вещества в старой фазе и зародышу термодинамически выгодно раствориться; наоборот, если $r > r_c$, термодинамически выгоден рост зародыша за счет перехода в него вещества старой фазы. Вопрос о возможности в этих условиях возникновения критического зародыша будет рассмотрен ниже при анализе кинетики зародышеобразования.

Высота максимума на кривой $W(r)$ — работа образования критического зародыша W_c — может быть получена подстановкой выражения для r_c в (VI.13). Это дает:

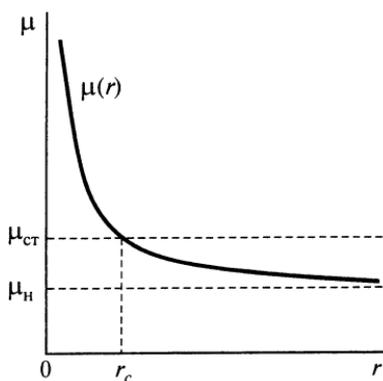


Рис. VI-19. Условия равновесия критического зародыша и старой фазы

$$W_c = 4\pi r_c^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r_c^3}{V_m} (\mu_{ст} - \mu_n) = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3(\mu_{ст} - \mu_n)^2}. \quad (\text{VI.14})$$

Выражение для W_c может быть также представлено еще в двух формах. Если исключить величину $\mu_{ст} - \mu_n$, используя соотношение (VI.13), имеем:

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma S_c, \quad (\text{VI.15})$$

где S_c — поверхность критического зародыша. Таким образом, работа образования критического зародыша равна одной трети от его поверхностной энергии; остальные две трети компенсируются работой перехода вещества дисперсной фазы в более стабильное состояние. Русановым было показано, что полученное Гиббсом выражение (VI.15) для работы образования критического зародыша может быть положено в основу наиболее строгой формулировки термодинамики дисперсных систем, в частности учитывающей зависимость поверхностного натяжения от радиуса частицы.

Аналогично при исключении σ из (VI.14) получаем:

$$W_c = \frac{1}{2} (\mu_{ст} - \mu_n) V_c / V_m, \quad (\text{VI.16})$$

где V_c — объем критического зародыша. Выражение (VI.16) будет использовано ниже при рассмотрении гетерогенного образования зародышей.

На рис. VI-20 изображена форма энергетического барьера при разных пересыщениях ($\mu_{ст} - \mu_n$). В отсутствие пересыщения ($\mu_{ст} - \mu_n = 0$) зависимость $W(r)$ имеет вид параболы $W(r) = 4\pi r^2 \sigma$ (рис. VI-20), при этом $r_c \rightarrow \infty$ и $W_c \rightarrow \infty$. При внедрении в метастабильную область ($\mu_{ст} - \mu_n > 0$) на кривой $W(r)$ появляется максимум, т. е. W_c и r_c имеют конечные значения, которые уменьшаются по мере роста пересыщения ($\mu_{ст} - \mu_n$). Таким образом, работа образования критического зародыша W_c может рассматриваться как высота энергетического барьера, который необходимо преодолеть для дальнейшего самопроизвольного роста зародышей новой фазы.

В соответствии с уравнением (VI.14) работа образования критического зародыша обратно пропорциональна квадрату пересыщения $(\mu_{ст} - \mu_n)^2$. Поэтому для самопроизвольного возникновения новой фазы в гомогенной системе необходимо заметное внедрение в метастабильную область. Наблюдающееся часто образование новой фазы при весьма малом пересыщении и даже в его отсутствие связано с наличием посторонних включений, определяющих протекание процесса по гетерогенному механизму (см. ниже).

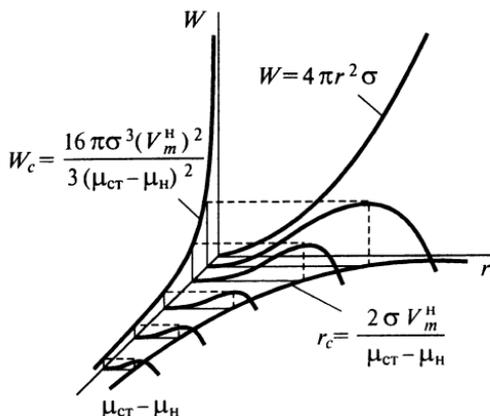


Рис. VI-20. Влияние степени метастабильности $\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}$ на форму энергетического барьера, радиус r_c и работу W_c образования критического зародыша

Чтобы получить связь работы образования критических зародышей с непосредственно задаваемыми или измеряемыми макроскопическими параметрами, надо выразить через них величину $\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}$, привлекая различные уравнения состояния в зависимости от фазового состояния старой и новой фаз. Рассмотрим такой переход для основных случаев образования новой фазы внутри исходной метастабильной.

Конденсация пересыщенного пара. В качестве параметра, характеризующего состояние исходной метастабильной фазы, целесообразно использовать давление p . Соответственно степень внедрения в метастабильную область $\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}$ следует выразить через отклонение давления исходного пересыщенного пара p'' от равновесного давления насыщенного пара p_0 (над плоской поверхностью). Используя соотношение (I.23), можно написать

$$\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}} \approx RT \ln \frac{p''}{p_0}.$$

Тогда для работы образования критического зародыша получаем

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3 \left(RT \ln \frac{p''}{p_0} \right)^2},$$

где отношение $p''/p_0 = \alpha$ есть пересыщение пара.

Кристаллизация (конденсация) из раствора. Аналогично может быть рассмотрен и процесс выделения твердой или жидкой фазы (с

молярным объемом V_m) из раствора с пересыщением $\alpha = c/c_0$, где c и c_0 — концентрация пересыщенного и насыщенного растворов. Если раствор близок к идеальному, то выражение для работы образования критического зародыша принимает вид:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\left(RT \ln \frac{c}{c_0}\right)^2}.$$

Для неидеального раствора в это выражение войдут коэффициенты активности.

Кипение и кавитация. В процессах кипения и кавитации зародыши новой газообразной фазы (пузырьков пара) возникают внутри метастабильной жидкой фазы. При кипении жидкости в открытом (незамкнутом) сосуде жидкость испаряется в неограниченный объем (атмосферу), и давление пара над плоской поверхностью жидкости не повышается, так что процесс кипения происходит при атмосферном давлении. (В замкнутом же сосуде, где значительная часть его объема занята жидкостью, кипение практически невозможно, так как система придет к равновесию раньше, чем будет достигнуто необходимое пересыщение.) Соответственно, при кипении давление $p''(r_c)$ в критическом зародыше радиусом r_c превышает атмосферное на величину $2\sigma/r_c$. При кавитации образование так называемых кавитационных пузырьков происходит в условиях растяжения жидкости, когда давление в ней отрицательно: $p' < 0$. Возникновение и последующее захлопывание кавитационных пузырьков может иметь место, например, при работе гребных винтов и вызывают ускоренный износ их поверхности. Давление пара $p''(r_c)$ в кавитационном пузырьке с критическим размером r_c оказывается лишь немного ниже давления p_0 насыщенного пара, равновесного с плоской поверхностью, тогда как значение отрицательного давления в жидкости может быть очень велико: $-p' \gg p_0$ (рис. VI-21). Как правило, кипение и кавитация связаны с процессом гетерогенного зародышеобразования; поэтому рассматриваемый случай гомогенного образования пузырьков пара внутри жидкой фазы относится к таким особым условиям, когда влияние стенок и инородных включений устранено.

Возникновение критического зародыша при вскипании растянутой жидкости отвечает условию равенства химических потенциалов в зародыше — паре — и в жидкости. С учетом соответствующих уравнений состояния жидкости и газа получаем

$$RT \ln \frac{p''(r_c)}{p_0} = V_m' [p''(r_c) - p_0].$$

Это отвечает (рис. VI-21) равенству площадей вертикального прямоугольника l и горизонтальной фигуры 2.

По Гиббсу изменение энергии системы при возникновении частицы, находящейся в равновесии с исходной маточной фазой, обусловлено двумя причинами: во-первых, возникает поверхность раздела фаз со свободной энергией $4\pi r^2 \sigma$, и во-вторых, в области системы объемом $\frac{4}{3}\pi r^3$ давление оказывается повышенным до величины $p''(r)$ по сравнению с давлением p' в окружающей среде. Тогда общее изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша равно

$$W_c = 4\pi r_c^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_c^3 (p'' - p') = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p'' - p')^2}.$$

Это выражение справедливо и для других рассмотренных ранее фазовых переходов.

Поскольку давление в зародыше p'' , как видно из рис. VI.21 не сильно отличается от давления насыщенного пара p_0 , имеем

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_0 - p')^2}.$$

Кристаллизация из расплава. Так как в этом случае и возникающая (новая), и исходная (старая) фазы несжимаемы, умеренное увеличение давления не связано здесь с совершением заметной работы и не является эффективным способом внедрения в метастабильную область. Нужного эффекта можно достичь изменением температуры T . Действительно, как следует из диаграммы равновесия (рис. VI-22), сравнительно небольшому изменению температуры расплава соответствует существенное изменение равновесного давления для твердой и жидкой фаз, а следовательно, и достижение высоких пересыщений ($\mu_{ст} - \mu_n$), где $\mu_{ст}$ относится к расплаву, а μ_n — к твердой фазе (рис. VI-23). Поэтому пересыщение в исходной фазе достигается, как правило, переохлаждением расплава. Применяя уравнение Гиббса — Гельмгольца к процессу затвердевания расплава, можно написать:

$$\mu_{ст} - \mu_n = \mathcal{L} + T \frac{\partial(\mu_{ст} - \mu_n)}{\partial T} \quad (\text{VI.17})$$

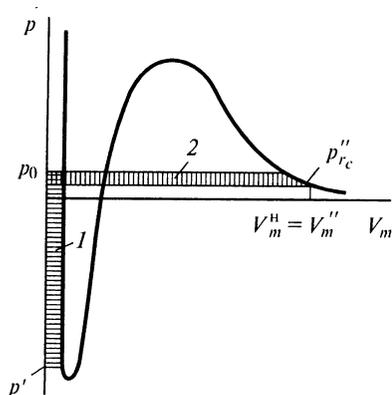


Рис. VI-21. К анализу условий равновесия пузырька пара в жидкости

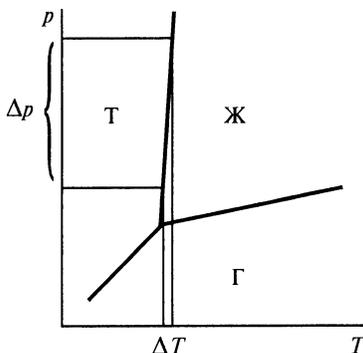


Рис. VI-22. Взаимосвязь изменений температуры ΔT и давления Δp вдоль кривой равновесия при кристаллизации (плавлении)

или

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}}{T} \right) = -\frac{\mathcal{L}}{T^2}.$$

Предполагая, что теплота плавления \mathcal{L} (на моль вещества) не зависит от температуры, после интегрирования от температуры плавления $T_{\text{пл}}$, при которой $(\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}) = 0$, до температуры T получаем

$$\frac{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}}{T} = \mathcal{L} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) = \mathcal{L} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}} T}$$

или

$$\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}} = \mathcal{L} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}},$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}} - T > 0$.

Подставляя последнее выражение в (VI-14), получаем для работы образования критического зародыша в расплаве:

$$W_c = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{\text{пл}}}{\mathcal{L} \Delta T} \right)^2,$$

где V_m — молярный объем твердой фазы.

VI.5.2. ГЕТЕРОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

Гомогенное зародышеобразование наблюдается только тогда, когда в системе нет поверхностей, на которых может с достаточной скоростью происходить образование и рост зародышей новой фазы. Если же такие поверхности имеются (например, стенки сосуда и особенно поверхности посторонних включений), то в зависимости от их природы может стать значительно более вероятным гетерогенное образование зародышей новой фазы на этих поверхностях. Если в систему введены затравки самого вещества новой фазы (или вещества, близкого ему по строению и свойствам), то выделение новой фазы идет на поверхности этих затравок.

При возникновении зародыша новой фазы на имеющейся в системе поверхности раздела необходимо проанализировать условия равновесия такого зародыша со средой. В простейшем случае некристаллических зародышей (пар или жидкость) их форма определяется

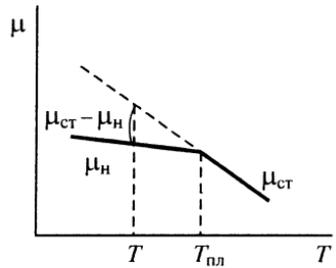


Рис. VI-23. Зависимость химического потенциала твердой $\mu_{\text{н}}$ и жидкой $\mu_{\text{ст}}$ фаз от температуры T

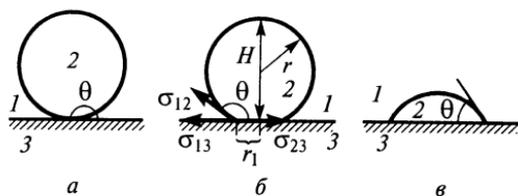


Рис. VI-24. Форма зародышей при полном несмачивании (а), плохом смачивании (б) и хорошем смачивании (в) подложки новой фазой

краевым углом θ (рис. VI-24), причем в соответствии с уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}},$$

где σ_{13} , σ_{23} и σ_{12} — удельные свободные поверхностные энергии поверхностей раздела соответствующих фаз (1 — исходная фаза, 2 — зародыш новой фазы, 3 — включение). Угол θ измеряется в данном случае, независимо от агрегатного состояния фаз, внутри новой фазы. Следует иметь в виду, что в различных случаях, в зависимости от свойств новой и исходной фаз, угол θ , как и при избирательном смачивании, может меняться от 0 до 180° . Поэтому форма зародыша в конечном счете будет определяться тем, какая из фаз — вновь возникающая или исходная (маточная) — лучше смачивает поверхность включений. Случаю полного несмачивания поверхности новой фазой, $\theta = 180^\circ$ (т. е. полного смачивания исходной фазой, что возможно, например, при образовании пузырьков пара в полностью смачивающей поверхности жидкости), соответствует рис. VI-24, а. Преимущественному смачиванию исходной фазой, $90^\circ < \theta < 180^\circ$, отвечает рис. VI-24, б, а лучшему смачиванию новой фазой, $\theta < 90^\circ$ (например, при конденсации пара ограниченно смачивающей жидкости или же при вскипании несмачивающей жидкости) — рис. VI-24, в.

Высота зародыша H и радиус r_1 линии контакта всех трех фаз связаны с радиусом зародыша r и краевым углом θ (рис. VI-24, б) соотношениями:

$$H = r(1 - \cos \theta); \quad r_1 = r \sin \theta.$$

Поскольку объем шарового сегмента равен

$$V = \frac{1}{3} \pi H^2 (3r - H),$$

для объема гетерогенного зародыша справедливо выражение

$$V(r) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta),$$

где $f(\theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$ — отношение объемов усеченного сферического и полного сферического зародышей с одинаковым радиусом кривизны поверхности; $f(\theta)$ убывает от 1 до 0 при изменении θ от 180° до 0° .

Очевидно, что радиусы кривизны поверхности критического зародыша и при гомогенном, и при гетерогенном образовании одинаковы (условия равновесия частей поверхности, удаленных от области контакта с твердой поверхностью, не зависят от ее наличия или отсутствия). Можно ожидать (более подробный вывод см. петит ниже), что для гетерогенного зародыша применимо выражение (VI.16), т. е. что работа образования критического зародыша W_c пропорциональна его объему V_c :

$$W_c = \frac{(\mu_{ст} - \mu_n)}{2} \frac{V_c}{V_m}.$$

Тогда работа гетерогенного образования критического зародыша $W_c^{гет}$ равна работе гомогенного образования критического зародыша $W_c^{гом}$, умноженной на отношение их объемов, т. е. на величину $f(\theta)$:

$$W_c^{гет} = f(\theta) W_c^{гом}.$$

Поскольку коэффициент $f(\theta)$ в зависимости от угла θ может меняться от 1 до 0, работа гетерогенного образования критического зародыша убывает от ее максимального значения, т. е. от работы гомогенного образования $W_c^{гом}$ при $\theta = 180^\circ$ (при полном несмачивании поверхности новой фазой) до нуля при $\theta = 0^\circ$, т. е. при идеальном смачивании. Следовательно, при хорошем смачивании поверхности новой фазой возникновение этой новой фазы может происходить даже при весьма малых пересыщениях — таких, при которых в гомогенной системе этот процесс невозможен¹.

Если поверхность шероховатая, то работа образования критического зародыша на такой поверхности может быть еще сильнее сни-

¹ На условия гетерогенного зародышеобразования, в том числе на величину работы образования и радиус кривизны критического зародыша, заметное влияние может оказывать линейное натяжение периметра смачивания σ : при $\sigma > 0$ образование гетерогенных зародышей затрудняется.



Рис. VI-25. Образование зародышей новой фазы на разных участках шероховатой поверхности

жена вследствие дополнительного уменьшения объема критического зародыша, возникающего в углублениях (рис. VI-25). По этой причине кипение жидкости облегчается при внесении в нее капилляров или куточков пористых материалов.

Таким образом, наличие поверхностей, особенно шероховатых, избирательно смачиваемых новой фазой, существенно способствует ее выделению, снижая работу образования критических зародышей, и тем больше, чем лучше смачивание. Поэтому наблюдение чисто гомогенного образования зародышей новой фазы возможно лишь при отсутствии в системе посторонних включений и полном избирательном смачивании стенок сосуда.

Рассмотрим более детально гетерогенное образование зародышей.

Увеличение свободной поверхностной энергии системы при гетерогенном образовании зародыша согласно уравнению Юнга (I.20) равно:

$$\Delta\mathcal{F}_s = S_{12}\sigma_{12} + S_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos \theta),$$

где S_{12} и S_{23} — площади поверхности раздела зародыш — среда и зародыш — включение соответственно.

Поверхность шарового сегмента S_{12} равна

$$S_{12} = 2\pi rH = \pi(H^2 + r_1^2);$$

площадь контакта зародыша с включением S_{23} составляет πr_1^2 . Отсюда с учетом выражений для H и r_1 находим:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{F}_s &= \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos \theta) = \pi\sigma_{12}(H^2 + r_1^2 - r_1^2 \cos \theta) = \\ &= \pi^2\sigma_{12}[(1 - \cos \theta)^2 + \sin^2 \theta(1 - \cos \theta)] = \\ &= \pi^2\sigma_{12}[(1 - \cos \theta) + (1 - \cos^2 \theta)] = \pi^2\sigma_{12}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta) = \\ &= 4\pi^2\sigma_{12}f(\theta). \end{aligned}$$

Таким образом, коэффициент $f(\theta)$ описывает как отношение объемов зародышей равного радиуса при гетерогенном $V^{\text{гет}}$ и гомогенном $V^{\text{гом}}$ образовании, так и отношение свободных поверхностных энергий $\Delta\mathcal{F}_s^{\text{гет}}$ и $\Delta\mathcal{F}_s^{\text{гом}}$ их образования. Соответственно работа гетерогенного образования зародыша любого размера (а не только критического) $W^{\text{гет}}(r)$ может быть получена умножением работы $W^{\text{гом}}(r)$ гомогенного образования зародыша того же радиуса на коэффициент $f(\theta)$, не зависящий от радиуса:

$$W^{\text{гет}}(r) = \Delta\mathcal{F}_s^{\text{гет}} + \Delta\mu \frac{V^{\text{гет}}}{V_m} = f(\theta) \left(\Delta\mathcal{F}_s^{\text{гом}} + \Delta\mu \frac{V^{\text{гом}}}{V_m} \right) = f(\theta)W^{\text{гом}}(r).$$

VI.5.3. КИНЕТИКА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Термодинамическое рассмотрение возникновения зародышей новой фазы в макроскопической системе, находящейся в метастабильном состоянии, показывает, что для различных фазовых переходов и при разных условиях зародышеобразования (гомогенное или гетерогенное) существует энергетический барьер, препятствующий появлению зародышей. Возникновение зародышей может рассматриваться при этом как флуктуационный процесс преодоления системой энергетического барьера. Как и для других подобных процессов, можно полагать, что частота возникновения зародышей новой фазы J должна экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера, т. е. от работы образования критического зародыша W_c :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right). \quad (\text{VI.18})$$

Величина W_c уменьшается по мере внедрения в метастабильную область, а также при введении поверхностей, избирательно смачиваемых новой фазой; напротив, предэкспоненциальный множитель J_0 не зависит (или слабо зависит) от глубины внедрения в метастабильную область и определяется механизмом преодоления зародышами новой фазы энергетического барьера.

Следуя Я.Б. Френкелю, применим представления о распределении частиц по размерам к анализу кинетики возникновения зародышей новой фазы при фазовых переходах. Приложение уравнения (VI.9), описывающего распределение частиц по размерам, к метастабильной системе, т. е. при $\Delta\mu' = \mu_{\text{ст}} - \mu_n > 0$ (и в предположении о том, что межфазное натяжение не зависит от размера частиц), дает кривую распределения концентрации частиц по радиусам $n(r)$ с минимумом (рис. VI-26). Такая форма кривой распределения означает, что термодинамически равновесному состоянию отвечает образование частиц только большого размера. Следует иметь в виду, что начальному состоянию системы соответствует крайняя левая точка A (состояние гомогенности молекулярного раствора); равновесная кривая распределения должна возникать постепенно, начиная с самых малых размеров частиц, причем частицы, оказавшиеся крупнее тех, которым отвечает минимум на кривой $n(r)$, увеличивают свои размеры.

В первом приближении можно полагать, что сравнительно быстро установится квазиравновесное распределение, отвечающее только левой ветви (до минимума) равновесной кривой. Тогда $n(r_c)$ отражает концентрацию критических зародышей, и для перехода к частоте возникновения зародышей с размерами, большими критических (сверхкритических зародышей), эту концентрацию следует разделить на некоторое характерное время существования критического зародыша t_c . Время t_c может быть оценено, например, как среднее время, необходимое для присоединения к критическому зародышу еще одной молекулы, переводящей его в «сверхкритическое состояние». Используя выражение (VI.9) для определения концентрации $n(r_c)$ частиц радиусом r_c в

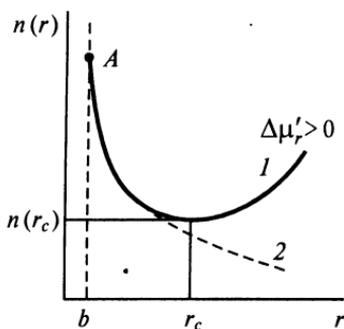


Рис. VI-26. Равновесное распределение частиц по размерам при $\Delta\mu = \mu_{cr} - \mu_n > 0$ по уравнению (VI.9) (кривая 1) и стационарное распределение при образовании зародышей новой фазы (кривая 2)

формирование зародышей новой фазы — это не столкновение сразу большого числа молекул (такое столкновение было бы слишком маловероятным), а постепенное «дорастание» частиц до критического размера. Следуя Я.Б. Зельдовичу, этот процесс можно рассматривать как «диффузию частиц в пространстве размеров». Среди множества частиц, которые, случайно возникнув, затем растворяются, не достигнув критического размера, встречаются немногие («наиболее упрямые»), которые все-таки, в результате затянувшейся во времени флуктуации, превращаются в критический зародыш и затем в частицу новой фазы. Более полное рассмотрение должно учитывать, что быстрый рост сверхкритических зародышей (и тем самым их «выход из игры») приводит к изменению формы кривой распределения (рис. VI-26, кривая 2) и появлению в выражении для частоты образования зародышей некоторого «фактора неравновесности», меньшего 1. Вместе с тем следует иметь в виду время установления распределения частиц по размерам, близком к равновесному.

Предполагая, что предэкспоненциальный множитель выражения (VI.18) определяется отношением числа молекул в единице объема метастабильной фазы n_0 ко времени жизни критических зародышей t_c , проанализируем влияние природы фазового перехода на частоту зародышеобразования.

Величину t_c можно представить в виде $(S_c q)^{-1}$, где S_c — поверхность критического зародыша; q — частота присоединения молекул к единице поверхности новой фазы.

При конденсации паров с давлением p'' частота присоединения молекул к единице поверхности критического зародыша может считаться равной частоте соударения молекул с поверхностью. Эта последняя в соответствии с молекулярно-кинетической теорией определяется выражением

равновесной системе, можно оценить частоту перехода зародышей новой фазы через критический радиус r_c (т. е. через энергетический барьер):

$$J = \frac{n(r_c)}{t_c} = \frac{n_0}{t_c} \exp \left[- \frac{4\pi r_c^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r_c^3}{V_m} (\mu_{cr} - \mu_n)}{kT} \right].$$

Соответственно, учитывая (VI.4), имеем:

$$J = \frac{n_0}{t_c} \exp \left(- \frac{W_c}{kT} \right).$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель J_0 выражения (VI.18) может рассматриваться как величина, определяемая отношением числа молекул в единице объема метастабильной фазы n_0 ко времени жизни критического зародыша t_c .

Такое рассмотрение подчеркивает, что формирование зародышей новой фазы — это не столкновение сразу большого числа молекул (такое столкновение было бы слишком маловероятным), а постепенное «дорастание» частиц до критического размера. Следуя Я.Б. Зельдовичу, этот процесс можно рассматривать как «диффузию частиц в пространстве размеров». Среди множества частиц, которые, случайно возникнув, затем растворяются, не достигнув критического размера, встречаются немногие («наиболее упрямые»), которые все-таки, в результате затянувшейся во времени флуктуации, превращаются в критический зародыш и затем в частицу новой фазы. Более полное рассмотрение должно учитывать, что быстрый рост сверхкритических зародышей (и тем самым их «выход из игры») приводит к изменению формы кривой распределения (рис. VI-26, кривая 2) и появлению в выражении для частоты образования зародышей некоторого «фактора неравновесности», меньшего 1. Вместе с тем следует иметь в виду время установления распределения частиц по размерам, близком к равновесному.

Предполагая, что предэкспоненциальный множитель выражения (VI.18) определяется отношением числа молекул в единице объема метастабильной фазы n_0 ко времени жизни критических зародышей t_c , проанализируем влияние природы фазового перехода на частоту зародышеобразования.

Величину t_c можно представить в виде $(S_c q)^{-1}$, где S_c — поверхность критического зародыша; q — частота присоединения молекул к единице поверхности новой фазы.

При конденсации паров с давлением p'' частота присоединения молекул к единице поверхности критического зародыша может считаться равной частоте соударения молекул с поверхностью. Эта последняя в соответствии с молекулярно-кинетической теорией определяется выражением

$$q = \frac{p^n}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

где m — масса молекулы. Следовательно, в этом случае частота образования зародышей новой фазы может быть оценена как

$$J \sim \frac{n_0 S_c p^n}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right).$$

Для частиц радиусом ~ 10 нм при давлении, отвечающем давлению паров воды при комнатной температуре 20 мм рт. ст., т. е. $3 \cdot 10^3$ Н/м², и массе молекул воды $\sim 3 \cdot 10^{-23}$ г, такие оценки приводят к $t_c \sim 10^{-10}$ с; при $n_0 \approx 6 \cdot 10^{23}$ молекул в кубическом метре $J_0 \sim 10^{34}$ м⁻³ · с⁻¹. Заметим, что подобная оценка дает значение предэкспоненциального множителя, несколько завышенное по сравнению с более точным теоретическим рассмотрением.

При фазовых превращениях в конденсированных фазах зародыш контактирует с большим числом молекул исходной метастабильной фазы. Время жизни критического зародыша определяется в этом случае числом молекул на его поверхности S_c/b^2 (b — межмолекулярное расстояние), частотой их колебаний ν_m и энергетическим барьером «пристраивания» новой молекулы к поверхности зародыша U . Частота тепловых колебаний молекул может быть приближенно оценена из соотношения $\nu_m = kT/h$, где h — постоянная Планка. Это позволяет записать предэкспоненциальный множитель J_0 в виде

$$J_0 = n_0 \frac{S_c}{b^2} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

при $U=0$ оценка J_0 дает значение $\sim 10^{45}$ м⁻³ · с⁻¹.

Энергетический барьер U «пристраивания молекул» к поверхности зародыша имеет важное значение при затвердевании силикатных расплавов и органических жидкостей, особенно высокомолекулярных веществ. В этом случае U соответствует по смыслу энергии активации диффузии молекулы или ее отдельных сегментов из объема жидкой фазы к поверхности зародыша. Резкое уменьшение скорости диффузии, связанное с ростом вязкости подобных жидкостей при понижении температуры, приводит к тому, что зависимость частоты возникновения зародышей новой фазы от температуры имеет максимум при некотором переохлаждении ΔT^* (рис. VI-27). При быстром охлаждении таких жидкостей до температур, значительно меньше

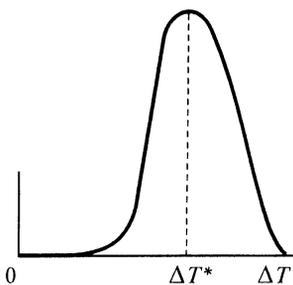


Рис. VI-27. Зависимость частоты возникновения J зародышей новой фазы от переохлаждения ΔT

температуры $T_{пл} - \Delta T^*$, скорость образования кристаллических зародышей оказывается очень малой, а вязкость очень большой, и жидкость переходит в аморфное стеклообразное состояние. Скорости возникновения и роста зародышей в стеклах при низких температурах настолько малы, что метастабильное аморфное состояние может сохраняться достаточно долго. Так, обычные силикатные стекла обнаруживают заметную кристаллизацию («расстекловывание») лишь после сотен лет хранения. Суще-

ществуют методы искусственного ускорения такой кристаллизации силикатных стекол с помощью введения определенных затравок (например, диоксида титана) и соответствующей термообработки стекла. Получающиеся при этом материалы, называемые ситаллами, сохраняя высокую прочность при обычных температурах, обнаруживают существенно более высокую жаропрочность. Они не столь хрупки, как простые стекла, и менее подвержены влиянию на прочность поверхностных дефектов и активной среды. Разработаны методы аморфизации и некоторых металлических сплавов. Такие «аморфные металлы», получающиеся при быстром охлаждении, обладают некоторыми необычными ценными свойствами.

VI.5.4. СКОРОСТЬ РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ

Химический потенциал вещества в зародыше размером, большим критического (после преодоления энергетического барьера), ниже химического потенциала вещества в исходной (маточной) фазе. Под действием этой разности потенциалов происходит рост зародыша — коллоидной частицы новой фазы. По мере увеличения размера частицы химический потенциал образующего ее вещества продолжает падать и движущая сила ее роста (разность химических потенциалов между окружающей средой и частицей) увеличивается.

В системах, в которых концентрация вещества в новой фазе много выше, чем в исходной (при конденсации из пара или из раствора), рост частицы приводит к обеднению окружающей частицу области маточной фазы конденсирующимся веществом. При этом рост частицы оказывается лимитированным диффузионным переносом вещества из объема маточной фазы к поверхности частиц. Скорость роста

определяется в этом случае в основном именно скоростью диффузии вещества, а также скоростью процессов присоединения (пристраивания) молекул к поверхности частицы.

Если концентрации в исходной и новой фазах близки (кристаллизация из расплава, плавление) или в новой фазе концентрация значительно ниже, чем в исходной (кипение), то скорость роста частицы новой фазы определяется в основном скоростью перехода молекул через межфазную поверхность и скоростью отвода (при кристаллизации) или подвода (при плавлении, кипении) теплоты фазового перехода.

Рассмотрим типичный для коллоидной химии случай роста частицы новой фазы при кристаллизации из раствора. Скорость увеличения радиуса r сферической частицы связана с общим потоком вещества к ее поверхности j_s (моль/с) соотношением

$$\frac{dr}{dt} = \frac{j_s V_m}{4\pi r^2}, \quad (\text{VI.19})$$

где V_m — молярный объем вещества частицы; поток j_s считается положительным, когда он направлен к поверхности частицы.

В зависимости от условий протекания кристаллизации, в частности от концентрации раствора, могут реализовываться два крайних режима процесса роста частиц: *диффузионный*, при котором скорость ее роста лимитируется скоростью диффузии молекул из раствора к частице, и *кинетический*, когда скорость роста лимитируется процессами на поверхности частицы. При диффузионном режиме, характерном, например, при образовании в растворе капелек новой жидкой фазы, поток вещества j_s к поверхности частицы определяется градиентом концентрации растворенного вещества у ее поверхности $(dc/dR)_r$ и коэффициентом диффузии D (см. V.1):

$$j_s = 4\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dR} \right)_r = 4\pi r^2 D \frac{\Delta c}{\delta}. \quad (\text{IV.20})$$

Здесь Δc — разность концентраций в объеме s и у поверхности частицы c_0 [$\exp(\Delta\mu(r)/RT)$]; c_0 — растворимость вещества частицы; $\Delta\mu > 0$ — разность химических потенциалов растворенного вещества в объеме маточной фазы и в растворе у самой поверхности частицы; величина δ имеет смысл эффективного пути диффузии.

Рассмотрим более подробно процесс диффузии растворенного вещества к поверхности частицы. Предположим, что процесс осуществляется в квазистационарном режиме, т. е. распределение концентрации при удалении от поверхности частицы $c(R)$ меняется со време-

нем достаточно медленно, и в каждый данный момент времени общий поток вещества через сферу любого радиуса R можно считать практически постоянным:

$$j_s = 4\pi R^2 D \frac{dc}{dR} = \text{const}.$$

Интегрирование этого уравнения с использованием краевых условий $c = c_0$ при $R = r$ и $c = c_0 + \Delta c$ при $R \rightarrow \infty$ дает

$$j_s = 4\pi r^2 D \frac{\Delta c}{r}. \quad (\text{IV.21})$$

Сопоставление полученного выражения с уравнением (VI.20) показывает, что диффузия к сферической частице протекает подобно диффузии к плоской поверхности через слой раствора толщиной $\delta = r$.

Подставляя (VI.21) в (VI.19), находим выражение для скорости роста частицы в диффузионном режиме:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\Delta c V_m}{r}. \quad (\text{IV.22})$$

К и н е т и ч е с к и й режим роста частиц характерен при кристаллизации. Дело в том, что присоединение атомов (молекул, ионов — в зависимости от типа решетки растущего кристалла) к идеальной плоскости поверхности кристаллика связано с возникновением дополнительных затруднений, связанных с тем, что молекулы на поверхности кристаллика должны сгруппироваться в виде ячейки новой кристаллической плоскости. Возникающий зародышевый островок (двухмерный зародыш) имеет избыточную энергию, связанную с его боковыми поверхностями (рис. VI-28). Изменение энергии системы в процессе образования двухмерного зародыша квадратной формы со стороной d можно записать в виде

$$W(d) = 4\alpha d - bd^2 \frac{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}}{V_m}.$$

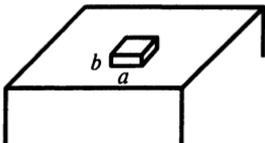


Рис. VI-28. Схема двухмерного зародыша

Линейное натяжение боковой ступеньки-границы α в этом случае приблизительно равно произведению удельной межфазной энергии на высоту зародыша (размер молекулы): $\alpha \sim b\sigma$. Работа образования критического двухмерного зародыша составляет:

$$W_{sc} = \frac{4\alpha\epsilon^2 V_m}{b(\mu_{ct} - \mu_n)} \approx \frac{4\sigma^2 b V_m}{\mu_{ct} - \mu_n}, \quad (\text{VI.23})$$

соотношение (VI.23) выводится аналогично (VI.14).

Отношение работ образования критических трехмерного и двухмерного зародышей, как показывает сопоставление выражений (VI.14) и (VI.23), определяется безразмерной величиной $\sigma V_m / (\mu_{ct} - \mu_n) b$, которая может быть записана также в виде $\sigma b^2 / (\mu_{ct} - \mu_n) (b^3 / V_m)$, где числитель — это поверхностная энергия одной ячейки решетки кристалла, а знаменатель — разность химических потенциалов, отнесенная к одной молекуле. При малых пересыщениях работа образования трехмерного зародыша значительно выше работы образования двухмерного зародыша; между тем эта последняя величина достаточно существенна, чтобы заметно затруднить рост частиц новой фазы.

Экспериментальные исследования процессов кристаллизации показывают, что в реальных системах обычно не возникает существенных кинетических затруднений росту кристаллов при малых пересыщениях. Это связано с реальной дефектной структурой кристаллов и особенно с наличием в них специфических линейных дефектов, называемых *винтовыми дислокациями*. Такая дислокация превращает параллельные плоскости кристалла в единую спираль-геликоид (рис. VI-29). Поэтому рост кристалла, содержащего винтовую дислокацию, связан не с возникновением новых атомных плоскостей, а с продолжением наращивания спирали. При этом на поверхности кристалла все время остается ступенька, к которой новым атомам присоединяться выгоднее, чем к плоской поверхности кристалла. Так, в случае примитивной кубической решетки (рис. VI-30) атом на поверхности кристалла (положение *A*) взаимодействует лишь с одним, а ступени (положение *B*) с двумя атомами. Еще более выгодно при-

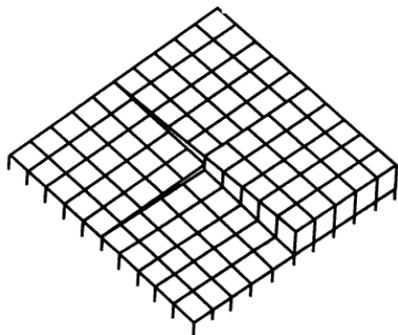


Рис. VI-29. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла

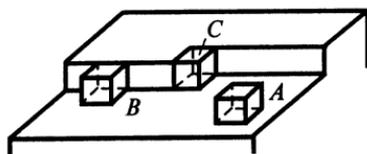


Рис. VI-30. Схема пристройки атомов при формировании новой атомной плоскости

соединение атомов к изгибам ступенек, т. е. в положение *C*, когда возникает три связи. Рост кристаллов можно рассматривать как передвижение таких изгибов в результате диффузии к ним атомов из окружающего раствора или по поверхности кристалла. В настоящее время рассмотренные представления о росте кристаллов и роли структуры поверхности в этом процессе получили значительное теоретическое развитие, в частности, с использованием численного моделирования на ЭВМ.

VI.6. Получение лиофобных дисперсных систем

Процессы возникновения и роста зародышей новых фаз лежат в основе конденсационных путей образования дисперсных систем. Образование систем высокой дисперсности по конденсационному механизму возможно, если, с одной стороны, возникает достаточно большое число зародышей новой, термодинамически более стабильной фазы и, с другой стороны, скорость роста этих зародышей лежит в области определенных (умеренных) значений. Для возникновения устойчивой несвязной системы необходимо также наличие факторов, препятствующих объединению (агрегированию) частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующейся системы определяется соотношением скоростей возникновения и роста частиц дисперсной фазы, а для слабо стабилизированных систем — еще и скоростью процессов их разрушения, т. е. временем, прошедшим после их возникновения.

Можно, до некоторой степени условно, разделить факторы, приводящие к появлению метастабильности исходной системы, на две группы: химические (прежде всего химические реакции, приводящие к возникновению высоких концентраций слаборастворимого соединения и тем самым к высоким пересыщениям в системе) и физико-химические (изменение давления, температуры и состава фаз).

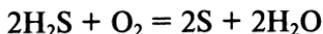
Химические методы создания пересыщения чрезвычайно богаты: любая реакция, приводящая к образованию нерастворимого, а в случае конденсированных фаз и летучего продукта (или, наоборот, нелетучего — при взаимодействии газов), может использоваться, в принципе, для получения дисперсной системы. Однако при получении дисперсной системы в водной среде желательно использовать реакции, которые не связаны с присутствием большого количества электролитов, способных вызвать коагуляцию образующейся системы (см. гл. VII и VIII). Процессы образования дисперсных систем различной дисперсности и концентрации в результате химических реакций широко распространены в природе и используются в

различных областях технологии. Ниже приведены некоторые типичные примеры получения дисперсных систем при различных химических реакциях.

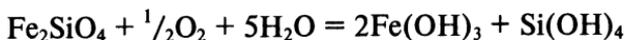
Восстановительные реакции лежат в основе многочисленных методов получения золей золота и серебра при взаимодействии солей этих металлов с различными восстановителями: фосфором (М. Фарадей), таннином (В. Освальд), формальдегидом (Р. Жигмонди). Например,



Окислительные реакции широко распространены в природе. Это связано с тем, что при подъеме магматических расплавов и отделяющихся от них газов, флюидных фаз и подземных вод все подвижные фазы проходят из зоны восстановительных процессов на большой глубине к зонам окислительных реакций вблизи поверхности. Иллюстрацией такого рода процессов является образование золя серы при взаимодействии сероводорода, растворенного в гидротермальных водах, с окислителями (сернистым газом или кислородом):



Другим примером может служить процесс выветривания железистого силиката изверженной породы:



с образованием гидрозолей гидроксида железа (III) и кремнекислоты.

Широкое распространение в природе и важное значение в технике имеет образование гидрозолей в процессах гидролиза солей. Процессы гидролиза солей применяют для очистки сточных вод. Высокая удельная поверхность образующихся при гидролизе коллоидных гидроксидов позволяет эффективно адсорбировать примеси — молекулы ПАВ и ионы тяжелых металлов.

Помимо реакций гидролиза, и другие обменные реакции могут применяться для получения дисперсных систем. Однако в растворе часто остается значительное количество электролита, что может понизить устойчивость образующейся системы. В таком случае иногда возможно удаление избытка электролита промывкой осадка с последующей его пептизацией. Дисперсную систему выгодно получать при высоком пересыщении, которое достигается смешением концентрированных растворов реагентов. Так получают золи берлинской лазури, ряда сульфидов, оловянной кислоты и ее соединения с коллоидным золотом, называемого кассиевым пурпуром.

Образование дисперсной (преимущественно грубодисперсной) системы при выделении газовой фазы является важным технологическим процессом при получении разнообразных пенобетонов (обычно с выделением CO_2 за счет реакции $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$), пенопластов, микропористой резины и других отвержденных пен, имеющих ценные механические, тепло- и звукоизоляционные свойства, а также химических пен для тушения пожаров. Сходные процессы протекают в хлебопекарном и кондитерском тесте. В природных условиях дегазация излившейся магмы ведет к образованию пемз и туфов.

Физико-химические пути создания метастабильности исходной системы связаны обычно с изменением температуры или реге давления в системе, а также состава растворителя. Возникновение пересыщения (переохлаждения) в водных парах лежит в основе метеорологических явлений (образование облаков). С процессами образования дисперсных систем при изменении температуры связано получение всех поликристаллических материалов в металлургии; при этом задача управления дисперсностью образующихся сплавов часто является центральной в проблеме создания высокопрочных конструкционных материалов современной техники.

Особое значение конденсационных методов получения дисперсных систем обусловлено достижением самых высоких дисперсностей, недоступных диспрегационным методам и, вместе с тем, возможностью управления дисперсностью (а также степенью полидисперсности) образующихся систем.

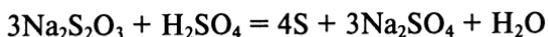
Для получения высокодисперсных систем необходимо создание высокого пересыщения при ограниченной скорости роста образовавшихся частиц. Это может быть осуществлено для труднорастворимых веществ, для которых уже небольшие концентрации отвечают значительному пересыщению. Наиболее высокодисперсные системы образуются при смешении сравнительно высококонцентрированного раствора одного вещества с очень разбавленным раствором другого, с которым первое вещество образует труднорастворимое соединение. Высокая концентрация первого вещества обеспечивает высокое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, тогда как малая концентрация второго ограничивает скорость роста образовавшихся зародышей вследствие медленности диффузии из разбавленного раствора.

Важная особенность конденсационного получения коллоидных дисперсий труднорастворимых веществ заключается в том, что высокое пересыщение может приводить первоначально к возникновению частиц метастабильной фазы (правило Оствальда). В.А. Каргиным и

З.Я. Берестневой было обнаружено, что эти частицы оказываются аморфизированными, дальнейшая же кристаллизация может сопровождаться их измельчением, по-видимому, из-за возникающих при кристаллизации больших внутренних напряжений. В зависимости от природы вещества аморфизированное состояние может сохраняться от нескольких минут (золь золота) до часов, дней или даже лет (золи кремниевой кислоты).

Для получения монодисперсных систем можно в условиях небольших пересыщений (чтобы не происходило гомогенного образования зародышей новой фазы) ввести в систему необходимое число очень мелких зародышей новой фазы. Такой «зародышевый» метод (метод Жигмонди) часто применяется для получения монодисперсных золь золота и серебра. В раствор хлорного золота вводят весьма высокодисперсный зародышевый золь золота, полученный восстановлением хлорного золота эфирным раствором фосфора. Последующее добавление восстановителя, например формальдегида, приводит к росту частиц на введенных зародышах. Монодисперсность системы обеспечивается постоянством скорости роста частиц. Такие добавки действуют как *модификаторы II рода* (по классификации Ребиндера). Зародышевый метод широко используется в технологии, например при получении пигментного диоксида титана, в сахароварении и др.

Монодисперсные системы могут быть получены также по Ла-Меру, если в системе в течение длительного времени поддерживается небольшое пересыщение за счет медленно протекающей химической реакции. Например, при взаимодействии разбавленного раствора тиосульфата натрия с разбавленной серной или соляной кислотой протекает медленная реакция



Рост частиц серы происходит в течение нескольких часов, и образуется весьма монодисперсная система со своеобразными оптическими свойствами (см. V.2). Рост частиц можно остановить добавлением в систему раствора KI для удаления остаточного тиосульфата. Однако избыток KI может привести к дестабилизации системы из-за удаления потенциалопределяющего слоя ионов пентатионовой кислоты $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ (см. гл. III и VIII).

Введением веществ, поверхностно-активных по отношению к поверхности раздела исходной и новой фаз (*модификаторы I рода* по классификации Ребиндера), достигается эффективное управление дисперсной структурой систем, возникающих при кристаллизации металлов и других фазовых переходах. Такие поверхностно-активные

вещества могут играть двоякую роль: резко уменьшать работу образования критических зародышей, увеличивая тем самым вероятность их возникновения, и вместе с тем затруднять рост образовавшихся частиц за счет своего рода «блокировки» поверхности. Оба эффекта вызывают увеличение дисперсности образующейся при фазовом переходе системы, что является, как правило, необходимым условием получения высокопрочных материалов (см. гл. IX).

В последние годы значительное внимание исследователей и промышленности привлекла разработка новых методов синтеза высокодисперсных систем и путей их использования; сформировалась область исследований, получившая в отечественной литературе названия химия и технология ультрадисперсных систем, а в мировой (несколько позже) химия наносистем или *нанохимия*. С другой стороны, значительные усилия были затрачены на применение вычислительной техники для моделирования свойств малых частиц — вплоть до кластеров, содержащих по несколько молекул; были также разработаны методы получения таких малых кластеров, позволившие изучить их структуру и сопоставить ее с результатами расчетов.

Одним из методов получения кластеров одинаковых размеров, содержащих по несколько атомов, является внедрение жидкой фазы (например, ртути) под высоким давлением в цеолиты, имеющие в зависимости от состава и условий синтеза пустоты (ячейки) различного объема. Приложение высокого давления необходимо для преодоления капиллярного давления при заполнении ртутью малых ячеек; при сбросе давления происходит разрыв перемычек между ячейками (подобно тому как происходит разрыв столбика ртути в тонком капилляре в медицинском термометре при снижении температуры), так что монодисперсные кластеры оказываются захороненными в ячейках.

Компьютерное моделирование и экспериментальное изучение подобных малых кластеров показало, что для них характерна кристаллизация в виде структур, невозможных для макроскопических кристаллов, например содержащих оси пятого порядка.

Среди новых методов синтеза более крупных наночастиц, имеющих размеры в единицы и десятки нанометров, следует прежде всего упомянуть распыление материала в плазме; при этом получают аморфные сферические частицы в том числе сложного состава (например, силикатные или алюмосиликатные). Перспективным путем получения наночастиц с узким распределением по размерам является их синтез в микроэмульсионных системах.

Еще одним новым научным направлением, возникшим в последние десятилетия на грани коллоидной химии и органической химии, является супрамолекулярная химия (Ч. Педерсен, Д. Крам,

Ж.-М. Лен¹, Нобелевская премия 1978 г.). Эта область науки изучает молекулы, образованные по принципу «хозяин — гость», в частности комплексы краун-эфиров и других «контейнерных молекул» с неорганическими ионами и органическими молекулами. Вместе с тем к супрамолекулярным структурам относят объекты, образующиеся в результате процессов упорядоченной «самосборки» молекул, в том числе такие, как мицеллы ПАВ, везикулы (см. гл. VIII).

Рассмотрим кратко получение дисперсных систем путем диспергирования макрофаз.

Диспергирование твердых тел представляет собой один из наиболее распространенных и многотоннажных процессов современной техники. В то же время это одно из самых крупномасштабных явлений природы, в значительной степени определяющее изменения строения земной поверхности и возможность возникновения жизни. Эти процессы обуславливают выветривания и эрозию земной коры, когда под действием существующих в земной коре напряжений и влаги происходит превращение массивных горных пород в тонкодисперсные системы, составляющие основу почвенного покрова Земли.

В технике к процессам диспергирования относятся все процессы обработки твердых тел резанием и шлифованием; добыча и измельчение горных пород перед флотационным обогащением и переработкой; проходка шахт и тоннелей в скальных массивах, многотоннажные процессы измельчения зерна, цемента, угля, пигментов лаков и красок и др. Процессы измельчения требуют огромных энергетических затрат. На них расходуется значительная доля всей вырабатываемой электроэнергии. По оценкам американских специалистов, общие затраты на процессы диспергирования в США составляют ежегодно более 70 млрд. долларов. Важное значение в технике имеет и эмульгирование — диспергирование одной жидкости в другой.

Измельчение твердых тел производят в мельницах различных конструкций, действие которых основано на хрупком разрушении при ударе кусков измельчаемого материала о мелющие тела (например, стальные или фарфоровые шары) и стенки сосуда, в котором происходит измельчение; для получения порошка с высокой дисперсностью измельчение иногда приходится производить в течение многих часов или даже дней. Высокая скорость измельчения достигается в вибрационных мельницах, в которых барабан с измельченным материалом и мелющими телами совершает колебательные движения с частотой в несколько тысяч периодов в минуту. Высокая чистота измельчаемого материала может быть достигнута применением струйных мельниц, в которых измельчение осуществляется при взаимных соударениях летящих с большой скоростью частиц. Для получения высокодисперсных систем используются так называемые коллоидные мельницы, измельчение в которых осуществляется в полях с высоким градиентом скорости, возникающих, например, в тонком зазоре между быстро вращающимся конусом и неподвижной поверхностью; через этот зазор прокачивается дисперсная система. Сходные конструкции применяют и для повышения дисперсности (гомогенизация) эмульсий, например молока.

Затраты энергии при механическом диспергировании твердых тел определяются механическими свойствами твердой фазы и требуемой дисперсностью продукта². Хо-

¹ Ж.-М. Лен. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.

² См.: Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972.

рошо измельчаются хрупкие материалы, тогда как измельчение пластичных материалов идет лишь с трудом. По степени измельчения (диспергирования) материала обычно различают *дробление* (грубое измельчение до частиц размером в несколько сантиметров или миллиметров), *измельчение* (до десятков микрон) и *тонкое измельчение*. При дроблении обычно соблюдается эмпирическое правило Кирпичева — Кика, согласно которому работа измельчения $W_{\text{изм}}$ пропорциональна объему измельченного материала V . При тонком измельчении обычно выполняется правило Риттинге-ра — пропорциональность между работой измельчения и площадью поверхности образовавшегося порошка ΔS . В общем случае, по Ребиндеру, работа измельчения определяется соотношением

$$W_{\text{изм}} = \sigma^* \Delta S + kV,$$

где σ^* — удельная работа измельчения, которая может на несколько порядков превосходить поверхностную энергию твердого тела σ . Вместе с тем для ряда материалов наблюдается пропорциональность величин σ^* и σ .

Важную роль в интенсификации процессов диспергирования и уменьшения энергетических затрат на эти процессы играет введение различных по природе и механизму действия поверхностно-активных сред. Подобные среды способны, с одной стороны, облегчить измельчение за счет действия эффекта адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера; см. IX.4), а с другой — предотвратить сцепление (агрегирование) образующихся при измельчении частиц (см. VII).

Например, для измельчения гидрофильных материалов, широко используемых в строительстве, производстве керамических масс, катализаторов, сорбентов и носителей, в качестве жидкой дисперсионной среды при помоле обычно применяют воду. Разумеется, ее использование определяется не только адсорбционной активностью по отношению к гидрофильным материалам и эффективностью воздействия на их прочность, но и легкодоступностью и дешевой; последнее обстоятельство играет важную роль, если учесть масштабы указанных производств.

Однако сравнительно высокое поверхностное натяжение воды ($\sigma \sim 73 \text{ мДж/м}^2$) вызывает появление больших капиллярных стягивающих сил (см. I.5.1) в процессе удаления ее после помола и вследствие этого агрегирование частиц на стадии сушки, так что может возникнуть необходимость дополнительной операции — дезагрегации уже измельченного материала. Введение в воду ПАВ снижает величину капиллярных стягивающих сил, предотвращает агрегирование частиц и позволяет провести процесс помола до его завершающей стадии в оптимальных условиях.

Изучение роли жидких сред в интенсификации измельчения твердых тел составляет одну из задач физико-химической механики (см. гл. IX). Столь же существенна роль ПАВ в эмульгировании и вспенивании жидкостей, процессах, используемых в технологии многих производств в пищевой, фармацевтической, химической промышленности.

Высокодисперсные золи металлов и сплавов в самых различных дисперсионных средах могут быть получены методом электрораспыления, промежуточным по своей физико-химической природе между диспергированием и конденсацией. Наиболее эффективно осуществляется электрораспыление порошков в непроводящих средах с применением высокочастотных разрядов высокого напряжения. Этот метод, разработанный Т. Бредигом и Т. Сведбергом, позволяет получать разнообразные золи, например такие экзотические, как золи щелочных металлов в органических растворителях. Можно также получать золи со сложными по составу частицами дисперсной фазы в результате электрораспыления сплава заданного состава.

ОБЩИЕ ПРИЧИНЫ РАЗРУШЕНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Принципиальная термодинамическая неравновесность лиофобных дисперсных систем, связанная с наличием в них значительного избытка свободной поверхностной энергии, обуславливает протекание в них процессов, ведущих к изменению во времени их строения и разрушению. Скорость процессов разрушения лиофобных дисперсных систем определяется природой, фазовым состоянием и составом дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также дисперсностью и концентрацией дисперсной фазы. В лиофобной системе могут действовать различные факторы устойчивости как термодинамической (возникновение метастабильно-равновесных состояний), так и кинетической природы, замедляющие или практически полностью предотвращающие протекание процессов разрушения. В связи с этим устойчивость лиофобных дисперсных систем, т. е. способность их сохранять неизменными или практически неизменными размер частиц дисперсной фазы и их распределение по объему дисперсионной среды, может изменяться в широких пределах от практически полной их неустойчивости (когда время существования дисперсных систем составляет секунды и доли секунд) до практически полной устойчивости (когда заметные изменения состояния систем наблюдаются лишь за геологические промежутки времени).

Данная глава посвящена изложению теоретических представлений о природе, закономерностях и механизмах основных процессов, ведущих к разрушению дисперсных систем, и общих факторах, определяющих скорость протекания этих процессов, а следовательно, и устойчивость дисперсных систем [7]. Приложение этих общих представлений к различным конкретным системам будет рассмотрено в следующей главе.

VII.1. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Роль теплового движения

Под устойчивостью лиофобных термодинамически неравновесных дисперсных систем понимается их способность сопротивляться протеканию процессов, ведущих к изменению их строения, т. е. дисперсности, характера распределения частиц по размерам, а также в объеме дисперсионной среды. Н.П. Песковым было предложено различать седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсных систем. *Седиментационная устойчивость* — это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести. *Агрегативная устойчивость* — это способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхностей раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Процессами разрушения дисперсных систем, приводящими к уменьшению свободной поверхностной энергии служат *изотермическая перегонка* вещества от малых частиц к более крупным, *коалесценция* (слияние частиц) и *коагуляция* (агрегирование частиц при их слипании)¹. При изотермической перегонке, связанной с повышенным значением химического потенциала вещества малых частиц по сравнению с более крупными (см. I.5), и при коалесценции уменьшение свободной поверхностной энергии \mathcal{F}_s обусловлено уменьшением площади поверхности раздела фаз, часто при неизменном значении удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) σ , т. е. $\Delta\mathcal{F}_s = \sigma\Delta S < 0$. При коагуляции особенно в тех случаях, когда между частицами сохраняются остаточные прослойки дисперсионной среды, площадь поверхности раздела фаз практически не изменяется или изменяется незначительно, и уменьшение величины \mathcal{F}_s достигается в основном за счет частичного насыщения нескомпенсированных на поверхности частиц молекулярных сил. Это эквивалентно локальному (в зоне контакта) уменьшению межфазного натяже-

¹ В различных областях науки эти основные механизмы процессов нарушения агрегативной устойчивости дисперсных систем имеют различные названия, употребляемые как синонимы. Так, изотермическую перегонку в твердых телах называют собирательной рекристаллизацией или (для двухфазных систем) «коалесценцией» включений (далее термин «коалесценция» в таком понимании употребляться не будет); собирательную рекристаллизацию в осадках называют остальдовым созреванием. Процессы срастания твердых частиц, во многих отношениях близкие к коалесценции, называют спеканием.

ния σ , т. е. для процесса коагуляции условно можно записать: $\Delta F_s = S_{\text{эф}} \Delta \sigma < 0$, где $S_{\text{эф}}$ соответствует той части поверхности раздела фаз в зоне соприкосновения частиц, на которой происходит частичная компенсация ненасыщенных молекулярных сил. При одинаковой исходной дисперсности коалесценция и изотермическая перегонка приводят к значительно более резкому уменьшению свободной поверхностной энергии системы, чем коагуляция.

Более строго уменьшение свободной энергии при коагуляции можно оценить следующим путем. Если в результате коагуляции образовался агрегат (коагулят), содержащий N частиц, каждая из которых взаимодействует с Z соседями, то общее число контактов между частицами равно $1/2 ZN$. Если средняя энергия взаимодействия пары частиц в контакте (энергия сцепления частиц) равна u_k , то общий выигрыш свободной поверхностной энергии при коагуляции составляет $1/2 ZN u_k$. Координационное число Z может меняться от 12 для плотных упакованных агрегатов до 2 — 3 для рыхлых.

Роль процессов изотермической перегонки, коагуляции и коалесценции в нарушении агрегативной устойчивости дисперсных систем различна и зависит прежде всего от фазового состояния дисперсионной среды. Коагуляция, коалесценция и седиментационное разделение свойственны системам с легкоподвижной (жидкой или газовой) дисперсионной средой. Изотермическая перегонка может происходить при любом фазовом состоянии дисперсионной среды, в том числе и твердом, где этот процесс является единственным механизмом изменения дисперсности. В системах с легкоподвижной средой роль изотермической перегонки в уменьшении дисперсности часто мала. Однако, если по каким-либо причинам коагуляция и коалесценция в таких системах существенно затруднены и особенно если вещество дисперсной фазы хорошо растворимо в дисперсионной среде, то именно изотермическая перегонка может определять скорость разрушения дисперсной системы. В реальных условиях, когда в дисперсной системе происходят колебания температуры, процессы перегонки вещества от малых частиц к крупным могут заметно ускоряться.

Природа устойчивости дисперсных систем и условия протекания различных процессов их разрушения существенно зависят от концентрации дисперсной фазы, характера взаимодействия частиц друг с другом и т. д.

Для свободных дисперсных систем, особенно мало-концентрированных, природа устойчивости и закономерности раз-

рушения в значительной степени определяются тепловым движением частиц дисперсной фазы, которое может играть как стабилизирующую, так и дестабилизирующую роли. Так, условием седиментационной устойчивости свободнодисперсной системы является достаточно малый размер частиц, чтобы действие силы тяжести не могло преодолеть стремления частиц к равномерному распределению по всему объему дисперсионной среды в результате их теплового (броуновского) движения, т. е. стремления к возрастанию энтропии системы. В качестве количественного критерия присутствия в равновесии с осадком заметного количества частиц, взвешенных в объеме дисперсионной среды, можно использовать, например, условие $H_{1/e}/r \gg 1$, где r — радиус частиц, а $H_{1/e}$ — высота «атмосферы» частиц, описываемая выражением (IV.18). Это дает $kT/m_{eg}r \gg 1$, где $m_{eg} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$ — вес частиц плотностью ρ в среде плотностью ρ_0 . Отметим, что конвекционные потоки, всегда существующие в реальных системах, содействуют их седиментационной устойчивости.

Тепловое движение частиц дисперсной фазы может обеспечить и агрегативную устойчивость свободнодисперсных систем. При очень низких значениях межфазного натяжения на границе частица — среда, отвечающих (см. VI.1) условию образования лиофильных коллоидных систем $\sigma \leq \beta kT/\alpha d^2$, тепловое движение частиц дисперсной фазы делает термодинамически невыгодным укрупнение частиц при коалесценции и изотермической перегонке, т. е. обуславливает полную термодинамическую устойчивость дисперсных систем. Уже отмечалось, что изменение свободной поверхностной энергии при коагуляции значительно меньше, чем при коалесценции и изотермической перегонке; поэтому стабилизирующая роль теплового движения в процессе коагуляции должна быть весьма существенна даже при относительно больших значениях межфазного натяжения. В результате в определенных условиях тепловое движение может обеспечить термодинамическую устойчивость дисперсных систем, но только относительно агрегирования частиц, и соответственно самопроизвольное протекание обратного процесса — дезагрегации частиц. Процесс самопроизвольного распада агрегатов (коагулятов) и переход связнодисперсных систем в свободнодисперсные называется *петтизацией*.

Рассмотрим изменение свободной энергии системы при распаде агрегата, содержащего N частиц коллоидного размера, по аналогии с подходом Ребиндера и Щукина (см. VI.1) к описанию изменения свободной энергии при диспергировании сплошной фазы на коллоидные частицы. Возрастание свободной энергии системы при полном

диспергировании агрегата в соответствии с приведенной выше записью равно:

$$\Delta \mathcal{F}_s = \frac{1}{2} Z \beta N u_k.$$

Вместе с тем переход частиц из связнодисперсной системы (агрегата) в свободнодисперсную (золь), когда обособившиеся частицы включаются в броуновское движение, приводит к увеличению энтропии системы. Повышение энтропии ΔS может быть описано выражением, сходным с (VI.1):

$$\Delta S \approx \beta^* \mathcal{M} k.$$

Здесь численный коэффициент β^* имеет несколько иное значение по сравнению с выражением (VI.2), поскольку речь идет о диспергировании не макрофазы, а агрегата, уже пропитанного дисперсионной средой. Приблизительно можно считать, что коэффициент β^* определяется отношением концентраций частиц дисперсной фазы в агрегированном n_a и пептизированном n_n состояниях: $\beta^* = \ln(n_a/n_n)$. Для обычных разбавленных золь можно принять $\beta^* \approx 10 \div 20$.

Следовательно, общее изменение свободной энергии системы равно:

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} Z \beta N u_x - \beta^* \mathcal{M} k T.$$

Соответственно, при условии

$$u_k < \frac{\beta^* k T}{\frac{1}{2} Z} = (10 \div 15) k T \quad (\text{VII.1})$$

становится термодинамически выгодным самопроизвольный переход рыхлого агрегата в золь, т. е. самопроизвольное диспергирование. Такой процесс (пептизация) сопровождается возникновением термодинамически устойчивой относительно коагуляции системы.

Наоборот, при условии

$$u_k > \frac{\beta^* k T}{\frac{1}{2} Z}$$

пептизация термодинамически невыгодна и система с таким значением u_k оказывается неустойчивой к коагуляции, т. е. становится типичной лиофобной системой.

Равновесию между процессами агрегирования и пептизации частиц дисперсной фазы отвечает условие $u_k \approx \beta^* k T / (\frac{1}{2} Z)$, которому со-

ответствует определенная концентрация частиц в свободнодисперсной системе, равновесной по отношению к осадку (агрегату):

$$n_n = n_a \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Zu_k}{kT}\right). \quad (\text{VII.2})$$

Эти дезагрегированные частицы находятся в состоянии условного термодинамического равновесия: для них термодинамически невыгодно агрегирование, но остается выгодной коалесценция или изотермическая перегонка с уменьшением дисперсности системы. Вместе с тем, если из-за ничтожной растворимости вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде процессы изотермической перегонки за реальные времена наблюдения не успевают происходить, то эта условная термодинамическая равновесность становится практически полной. Дело в том, что коагуляция в свободнодисперсной системе является первой стадией коалесценции — прежде чем слиться, частицы должны сблизиться на достаточно малое расстояние, т. е. коагулировать. В условиях малых энергий взаимодействия частиц дисперсной фазы, удовлетворяющих соотношению (VII.1), когда коагуляция термодинамически невыгодна, оказывается невозможной и коалесценция.

Подобные системы, строго говоря лиофобные, в которых при малой растворимости вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде мала и энергия взаимодействия частиц в контакте u_k , близки по свойствам к истинно лиофильным коллоидным системам и могут быть названы «псевдолиофильными». Анализ влияния различных факторов, в частности адсорбции ПАВ, на взаимодействие коллоидных частиц свободнодисперсных систем в контакте служит теоретической основой управления устойчивостью лиофобных дисперсных систем.

Специфическая особенность проявления теплового движения в свободнодисперсных системах заключается в том, что наряду со стабилизирующей оно может играть и дестабилизирующую роль. Такое дестабилизирующее действие теплового движения характерно для типично лиофобных систем (неустойчивых относительно агрегирования, т. е. не относящихся к псевдолиофильным). Для этих систем, как будет показано далее, именно тепловое движение оказывается тем механизмом, который обеспечивает протекание процесса коагуляции частиц.

В исходно седиментационно-устойчивых свободнодисперсных системах коагуляция частиц дисперсной фазы, так же как и их укрупнение вследствие последующей коалесценции или изотермической

перегонки, может привести к потере системой седиментационной устойчивости. Вместе с тем коагуляция может и не сопровождаться видимым седиментационным расслоением системы. Это наблюдается в тех случаях, когда агрегирование частиц приводит к развитию сплошной пространственной сетки частиц, заполняющей весь объем системы, т. е. к образованию связнодисперсной системы — геля (см. IX).

С другой стороны, в седиментационно-неустойчивых системах оседание частиц может существенно ускорять их агрегирование при так называемой ортокинетической коагуляции (см. VII.8). Аналогично ускорение коагуляции и последующей коалесценции частиц может достигаться и при осаждении дисперсной фазы в центробежном поле центрифуги.

В связнодисперсных системах (так же как и в близких им по свойствам системах с высокой концентрацией дисперсной фазы, где частицы сближены «принудительно») частицы могут остаться разделенными прослойками среды или может произойти полное вытеснение последних. Прорыв прослойки означает возникновение непосредственного контакта для твердых частиц и полное слияние — для капелек и пузырьков. Соответственно скорость разрушения дисперсных систем существенно зависит от устойчивости таких прослоек — их способности сопротивляться вытеснению. При этом устойчивость прослоек дисперсионной среды, и в первую очередь жидкой, может существенно меняться под воздействием ПАВ. Характерной моделью, позволяющей рассмотреть свойства прослоек среды, а следовательно, и природу устойчивости дисперсных систем к процессам коагуляции и коалесценции, являются пенные и эмульсионные пленки — отдельные элементы соответствующих дисперсных систем, а также тонкие пленки смазывающей жидкости на поверхности твердого тела.

VII.2. Тонкие пленки

Рассмотрим подробнее свойства тонкой пленки, возникающей при сближении двух объемов фазы 1 в среде 2 (рис. VII-1). Будем считать ограничивающие пленку поверхности плоскими и параллельными, а также помнить, что такая пленка толщиной h на краях соприкасается с макроскопическим объемом фазы 2. Подобную прослойку среды, разделяющую две одинаковые фазы, обычно называют *двухсторонней симметричной пленкой*. Утонышение такой пленки сопровождается перетеканием части среды из пленки (из зазора) в объемную фазу 2; скорость утонышения пленки, а следовательно, ее устой-

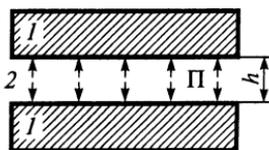


Рис. VII-1. Схема расклинивающего давления в тонких пленках

ность связана с действием факторов как термодинамических, определяющихся только толщиной прослойки среды, так и кинетических, являющихся функцией и толщины прослойки и времени.

Появление у тонкой пленки термодинамической устойчивости связано, по Б.В. Дерягину, с перекрытием поверхностей разрыва фаз — тех переходных зон вблизи границы фаз 1 и 2 толщиной δ , в которых плотности экстенсивных величин (свободной энергии и других) изменяются от значений, отвечающих фазе 1, до значений, характерных для объема фазы 2 (см. I.1). Если объемы фазы 1 находятся на большом по сравнению с размерами переходных зон расстоянии $h \gg 2\delta$, то свободная поверхностная энергия двухсторонней пленки $\mathcal{F}_{\text{пл}}$ в расчете на единицу ее поверхности равна удвоенному значению удельной межфазной энергии σ границы раздела фаз 1 и 2: $\mathcal{F}_{\text{пл}} = 2\sigma$.

Величину $\mathcal{F}_{\text{пл}}$ чаще называют натяжением пленки $\sigma_{\text{пл}}$. По аналогии с поверхностью раздела фаз удельная энергия пленки численно равна ее натяжению: $\mathcal{F}_{\text{пл}} = \sigma_{\text{пл}}$. Если же при сближении объемов фазы 1 пленка становится настолько тонкой, что ее толщина оказывается соизмеримой с линейным параметром переходной зоны δ (при $h \lesssim 2\delta$), то ее дальнейшее утоньшение сопровождается все большим перекрытием переходных зон и связано с совершением работы ΔW . В изотермическом процессе совершаемая над пленкой работа запасается в виде избыточной свободной энергии пленки $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}} = \Delta W$. При $h < 2\delta$ удельная свободная энергия пленки будет поэтому равна:

$$\sigma_{\text{пл}} = \mathcal{F}_{\text{пл}}(h) = 2\sigma + \Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h) = 2\sigma + \Delta\sigma_{\text{пл}}$$

Разность $\Delta\sigma_{\text{пл}} = \sigma_{\text{пл}} - 2\sigma$, характеризующую энергию взаимодействия в пленке, называют *избыточным натяжением* пленки.

Изменение энергии системы при уменьшении толщины пленки можно рассматривать как результат действия в ней некоторого избыточного давления, названного Дерягиным *расклинивающим давлением*. Расклинивающее давление $\Pi = \Pi(h)$ — это то избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе, т. е. чтобы система находилась в состоянии термодинамического равновесия. Расклинивающее давление можно рассматривать как избыточное (по сравнению с объемами фаз 1 и 2) давление,

действующее со стороны прослойки на ограничивающие ее поверхности и стремящееся раздвинуть (расклинить) их. Чтобы в равновесном процессе уменьшить толщину прослойки на величину dh , необходимо совершить работу, равную $dW = -\Pi(h)dh$. Соответственно связь между расклинивающим давлением Π , энергией пленки и ее толщиной можно записать в виде

$$\Pi = -\frac{d\mathcal{F}_{\text{пл}}}{dh} = -\frac{d\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h)}{dh}. \quad (\text{VII.3})$$

Это соотношение аналогично по смыслу выражению $p = -\partial\mathcal{F}/\partial V$, описывающему связь объемного давления, свободной энергии и объема фазы. Следовательно,

$$\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h) = -\int_{\infty}^h \Pi(h)dh. \quad (\text{VII.4})$$

Величина $\mathcal{F}_{\text{пл}} = \sigma_{\text{пл}}$, выражаемая в Дж/м², — избыток (по сравнению с объемом) свободной энергии на единицу площади пленки¹. Соответственно давление Π можно рассматривать и как избыточную плотность свободной энергии пленки, отнесенную к единице объема пленки, выражаемую в Дж/м³.

Расклинивающее давление может быть как положительным, т. е. препятствовать утоньшению пленки, так и отрицательным — способствовать ее утоньшению. Если дисперсионной средой является воздух (точнее вакуум), расклинивающее давление отрицательно. Расклинивающее давление может быть обусловлено факторами различной природы; соответственно, следуя Дерягину, рассматривают различные составляющие этой величины. *Молекулярная составляющая* расклинивающего давления (см. VII.3) обусловлена межмолекулярным притяжением; эта составляющая обычно отрицательна, т. е. способствует сближению частиц и нарушению агрегативной устойчивости дисперсных систем. *Ионно-электростатическая составляющая*

¹ Натяжение пленки $\sigma_{\text{пл}} = \left(-\frac{\partial\mathcal{F}_{\text{пл}}}{\partial S} \right)_{T,h}$ — это работа увеличения площади пленки при постоянной толщине h . Часто используют и другую величину — *полное натяжение пленки* $\gamma = \left(-\frac{\partial\mathcal{F}_{\text{пл}}}{\partial S} \right)_{T,V} = \sigma_{\text{пл}} + \Pi h$, которая представляет собой работу увеличения площади пленки при постоянстве ее объема (т. е. при изменяющейся толщине h). Для пленок, имеющих равновесную толщину, величины Πh обычно малы по сравнению с $\Delta\sigma_{\text{пл}}$ и, следовательно, $\gamma \approx \sigma_{\text{пл}}$. См.: Кругляков П.М., Ровин Ю.П. Физикохимия черных углеродородных пленок. М.: Наука, 1978.

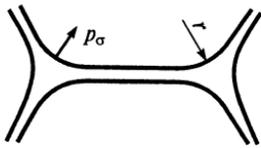


Рис. VII-2. Капиллярное давление в каналах Гиббса — Плато

щая расклинивающего давления (см. VII.5) может служить примером наиболее теоретически разработанного фактора, обеспечивающего стабилизацию дисперсных систем. Расклинивающее давление можно рассматривать и как проявление капиллярных эффектов второго рода, связанных с зависимостью σ от геометрических параметров фазы (в данном случае

от толщины прослойки h).

Для концентрированных систем с легкоподвижными границами раздела фаз (пен и эмульсий) существенную роль в энергетике и динамике процесса утоньшения пленок могут играть и капиллярные явления первого рода, связанные с искривлением поверхности в области контакта пленки с макрофазой или в местах контакта трех пленок. Как видно из рис. VII-2, в этих участках образуется вогнутая поверхность, под которой давление понижено на величину капиллярного

давления (см. гл. I, 3) $p_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) < 0$, где r_1 и r_2 — главные радиусы

кривизны окружающего пленку мениска, называемого для пен и эмульсий каналом Гиббса — Плато.

Если маленькая по протяженности единичная пленка окружена широким каналом Гиббса — Плато, можно считать, что поверхности канала близки к сферическим, так что $r_1 = r_2 = r$ и $|p_\sigma| = 2\sigma/r$. В случае большой по размерам пленки, окруженной тонким каналом, его поверхность близка к цилиндрической, т. е. $r_1 = r$, $r_2 = \infty$ и $|p_\sigma| = \sigma/r$. Пленка находится в равновесии с окружающим ее каналом, когда капиллярное давление p_σ равно (по абсолютной величине) расклинивающему давлению Π .

При условии $\sigma_{пл} < 2\sigma$ (избыточное натяжение пленки отрицательно $\Delta\sigma_{пл} < 0$) образуются устойчивые пленки, находящиеся в равновесии с макрофазой. В этом случае между пленкой и каналом Гиббса — Плато образуется краевой угол θ (рис. VII-3). Этот угол определяется соотношением

$$\sigma_{пл} = 2\sigma \cos \theta.$$

Отсюда

$$-\Delta\sigma_{пл} = 2\sigma(1 - \cos \theta),$$

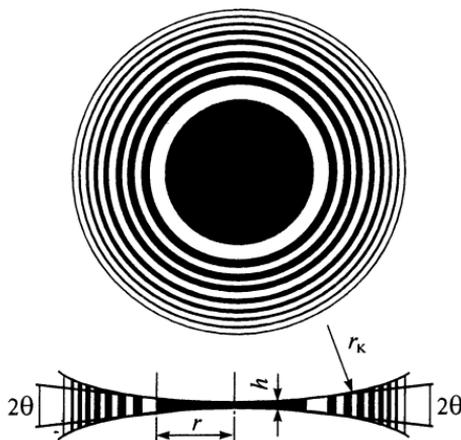


Рис. VII-3. Интерферометрическая картина пленки, окруженной каналом Гиббса — Плато, и схема расчета краевого угла θ

а поскольку углы θ обычно малы, можно записать, что

$$-\Delta\sigma_{\text{пл}} \approx \sigma\theta^2.$$

Измерение краевых углов θ и толщины пленок h в зависимости от p_σ — это основные пути изучения пленок и определения их термодинамических параметров.

Для изучения строения пленки и измерения ее толщины обычно используют оптические и прежде всего интерферометрические методы. Как известно, интенсивность отраженного пленкой света вследствие интерференции сложным образом зависит от отношения толщины пленки к длине падающей световой волны (рис. VII-4). Для

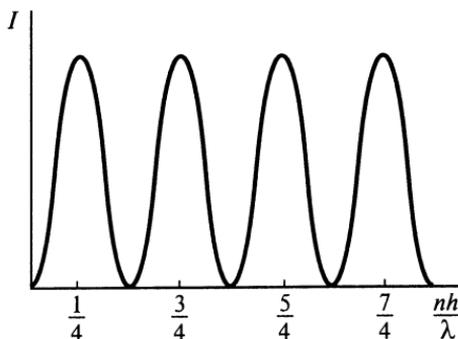


Рис. VII-4. Зависимость интенсивности I отраженного монохроматического света от относительной толщины пленки nh/λ

«толстых» пленок при освещении монохроматическим светом наблюдается несколько максимумов интенсивности I , которым отвечает толщина пленок $h = \frac{(k+1/2)\lambda}{2n}$, где k (порядок интерференции) — целое число; n — показатель преломления вещества пленки. При наблюдении в белом свете такие пленки выглядят окрашенными в различные цвета в зависимости от их толщины. Тонкие пленки с толщиной $h \lesssim \lambda/10$ кажутся в отраженном белом свете серыми, а еще более тонкие — черными. Для серых и черных пленок измерение интенсивности отраженного света позволяет определить их толщину, а изучение зависимости интенсивности отраженного света от времени — кинетику утоньшения.

Наряду с измерением толщины пленок интерферометрические методы позволяют определить величину краевого угла θ и натяжение пленки $\sigma_{пл}$.

Интерферометрическое определение краевого угла основано на измерении расстояний между кольцами Ньютона — максимумами интенсивности света, отраженного в канале Гиббса — Плато (см. рис. VII-3). Поскольку толщины, отвечающие максимумам интенсивности, известны (рис. VII-4), такие измерения позволяют рассчитать профиль канала Гиббса — Плато, а тем самым контактный угол θ и натяжение пленки.

Особым видом тонких пленок являются упомянутые в гл. I *смачивающие пленки*, возникающие на поверхности твердых тел. Возможность возникновения метастабильных тонких пленок жидкости при неполном смачивании А.Н. Фрумкин связал с зависимостью поверхностного натяжения твердого тела $\sigma_{тг}$ от толщины h полимолекулярного слоя жидкости, адсорбированной на его поверхности. Б.В. Дерягин описал закономерности возникновения смачивающей пленки на основе рассмотрения зависимости расклинивающего давления в ней от толщины и получил для косинуса равновесного краевого угла θ_0 выражение вида

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{1}{\sigma_{жг}} \left(\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh \right),$$

где h_0 — равновесная толщина пленки. В работах Б.В. Дерягина и Н.В. Чураева с сотр. обнаружено, что в различных системах твердое тело — жидкость могут проявляться сложные зависимости $\Pi(h)$, связанные с вкладом в изотерму расклинивающего давления поверхностных сил разной природы.

VII.3. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах

Существенная особенность дисперсионных межмолекулярных сил (см. гл. I) заключается в их аддитивности (по крайней мере, приближенной): взаимодействие двух объемов конденсированных фаз, разделенных зазором, является результатом суммирования притяжения всех отдельных молекул, составляющих эти объемы. Если ширина зазора заметно превосходит молекулярные расстояния и недисперсионные силы оказываются уже неощутимыми, то энергия взаимодействия $U(h)$ практически целиком определяется дисперсионными силами. Поэтому роль дисперсионных взаимодействий особенно существенна в дисперсных системах, где каждая частица представляет собой микрообъем конденсированной фазы, размеры которого велики по сравнению с молекулярными. В этом случае уже на заметных расстояниях (больших, чем молекулярные, но соизмеримых с размером самих частиц) может происходить частичная компенсация дисперсионных взаимодействий, т. е. частичное насыщение поверхностных сил. Это и отвечает возникновению сил притяжения между частицами дисперсной фазы.

Для двух частиц, разделенных тонким плоским зазором толщиной h , энергию притяжения на единицу площади зазора U_{mol} описывают выражением (см. гл. I.2)

$$U_{\text{mol}}(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad (\text{VII.5})$$

где $A = (3/4)\pi h\nu_0\alpha_m^2 n^2$ — константа Гамакера, определяемая числом молекул в единице объема взаимодействующих фаз n , поляризуемостью молекул α_m и энергией ионизации $h\nu_0$. Дифференцирование этого выражения по толщине зазора позволяет найти молекулярную составляющую расклинивающего давления, действующую между двумя конденсированными фазами, разделенными вакуумом:

$$\Pi_{\text{mol}} = -\frac{dU_{\text{mol}}}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3}. \quad (\text{VII.6})$$

Отрицательный знак расклинивающего давления свидетельствует о стремлении фаз к сближению под действием сил межмолекулярного притяжения.

Выражения (VII.5) и (VII.6) справедливы и для свободной пленки конденсированной фазы, т. е. симметричной пленки, граничащей с обеих сторон с газовой фазой (точнее вакуумом). Однако следует за-

метить, что это совпадение энергий и расклинивающих давлений в пленках и зазорах между конденсированными фазами справедливо только при значениях h , малых по сравнению с характерной длиной волны дисперсионного взаимодействия $\lambda_0 = c/v_0$, где c — скорость света, v_0 — характеристическая частота колебаний молекул.

Если толщины пленок (зазоров) становятся соизмеримыми с λ_0 , проявляется эффект так называемого *электромагнитного запаздывания*, связанного с конечной скоростью распространения электромагнитных волн. Как было показано Г. Казимиром и Д. Польдером, при такой большой толщине пленок показатель степени n в (I.8) для потенциала притяжения молекул становится равным семи. Соответственно энергия пленки оказывается обратно пропорциональной третьей, а расклинивающее давление — четвертой степени ширины зазора h , т. е. $U_{\text{mol}} \propto -h^{-3}$ и $\Pi_{\text{mol}} \sim -h^{-4}$. Для таких широких зазоров и пленок коэффициент пропорциональности в (I.9) обнаруживает зависимость от показателя преломления среды, через которую осуществляется взаимодействие молекул. Это приводит к тому, что величины U_{mol} и Π для пленок и для зазоров между конденсированными фазами различаются; дальнейшее рассмотрение будет основываться на простом варианте лондоновских взаимодействий между конденсированными фазами без учета электромагнитного запаздывания.

При взаимодействии **д в у х р а з н ы х ф а з** (см. I.3) константа Гамакера определяется поляризуемостью молекул и плотностью обеих фаз, причем $A_{12} \approx (A_1 A_2)^{1/2}$. Для **т р е х ф а з н ы х с и с т е м**, в которых все три фазы имеют значительные концентрации молекул, необходимо учитывать взаимодействие фаз друг с другом, т. е. использовать три константы Гамакера A_{ij} , где индексы относятся к соответствующим фазам. Уменьшение толщины прослойки 2 приводит к сближению и увеличению взаимодействия фаз 1 и 3, а также перетеканию среды 2 из прослойки в объемную фазу; отвечающие этому слагаемые должны входить в конечное выражение с отрицательным знаком. Одновременно утоньшение прослойки ведет к «отрыву» фазы 2 от фаз 1 и 3, так что соответствующие слагаемые должны входить с положительным знаком. Аналогично этому качественному рассуждению более строгое рассмотрение показывает, что выражения для энергии взаимодействия U_{mol} и расклинивающего давления Π_{mol} в этом случае имеют вид:

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{12\pi h^2} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (\text{VII.7})$$

$$\Pi_{\text{mol}} = -\frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{6\pi h^3} = -\frac{A^*}{6\pi h^3}, \quad (\text{VII.8})$$

где величина A^* — сложная константа Гамакера (см. гл. III.1). В зависимости от соотношения значений гамакеровских постоянных взаимодействия участвующих фаз A_{13} , A_{22} , A_{12} и A_{23} знак расклинивающего давления может быть здесь как отрицательным, так и положительным.

Для симметричных пленок типа 121 выражения (VII.7) и (VII.8) принимают вид:

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2} = -\frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{12\pi h^2}, \quad (\text{VII.9})$$

$$\Pi_{\text{mol}} = -\frac{A^*}{6\pi h^3} = -\frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{6\pi h^3}, \quad (\text{VII.10})$$

где сложная константа Гамакера A^* в соответствии с уравнением (I.13) приближенно равна $(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$. Для лиофобных систем значения A^* могут превышать 10^{-19} Дж.

Таким образом, для симметричных пленок молекулярная составляющая расклинивающего давления отрицательна; это соответствует стремлению к утоньшению прослойки среды, разделяющей одинаковые фазы. Вместе с тем важно подчеркнуть, что в таких системах значение сложной константы Гамакера тем ниже, чем ближе по природе взаимодействующие фазы — дисперсная фаза и дисперсионная среда. Если контактирующие фазы близки по химическому составу и строению, то величина A^* может падать до значений порядка 10^{-21} Дж и ниже. Это приводит к изменению природы устойчивости дисперсных систем.

Качественно тот же результат можно получить при более строгом рассмотрении молекулярных взаимодействий в дисперсных системах, основанном на так называемой макроскопической теории ван-дер-ваальсовых сил, развитой в работах Е.М. Лифшица, И.Е. Дзялошинского и Л.П. Питаевского. В отличие от микроскопической теории Гамакера, макроскопическая теория не содержит упрощенного предположения об аддитивности взаимодействий молекул, которое лежит в основе их суммирования (см. I.2). Взаимное влияние молекул в конденсированных фазах может изменять значения поляризуемости и энергий ионизации по сравнению с их величинами для изолированных молекул, что приводит к неаддитивности молекулярных взаимодействий.

В основе макроскопической теории молекулярного взаимодействия конденсированных фаз лежит представление о существующих в них флуктуациях электромагнитного поля, которые выходят за пределы фаз и, взаимодействуя в зазоре между ними, создают силы межмолекулярного притяжения. Квантовый характер подобных флуктуаций приводит к тому, что основной вклад во взаимодействия создают так называемые нулевые колебания, не зависящие от температуры; лишь при очень высоких температурах следует учитывать температурную природу флуктуаций. Частотная характеристика флуктуаций электромагнитного поля может быть найдена из оптических свойств конденсированной фазы, а именно из зависимости коэффициентов истинного, не связанного с рассеянием света (см. V.3) поглощения света k_i в контактирующих фазах от частоты ω .

Не излагая детально эту сложную физическую теорию, приведем без вывода вытекающее из нее и часто используемое в литературе выражение для сложной константы Гамакера в самом общем случае двух полубесконечных фаз 1 и 3, разделенных пленкой фазы 2:

$$A^* = \frac{3\hbar}{16\pi} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_3 - \epsilon_2)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi,$$

где \hbar — постоянная Планка.

В этом выражении величины ϵ_i , являющиеся функциями переменной ξ , определяются зависимостями от частоты ω коэффициентов поглощения k_i соответствующих фаз:

$$\epsilon_i = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k_i(\omega)c}{(\omega^2 + \xi^2)} d\omega,$$

где c — скорость света. Заметим, что в пределе при $\xi = 0$ величины ϵ_i равны диэлектрическим проницаемостям соответствующих фаз.

Для расчета констант Гамакера по теории Лифшица необходимо знание оптических характеристик конденсированных фаз. Подобные расчеты проведены для ряда преимущественно простых систем, включающих две одинаковые фазы, разделенные вакуумом. Например, эти расчеты дали для воды значения $5,13 \cdot 10^{-20}$ Дж, для кварца — $5,47 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Для симметричной пленки ($\epsilon_1 = \epsilon_3$) в числитель выражения для A^* входит квадрат разности $(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2$, что согласуется с соотношением (VII.9).

Переходя от рассмотрения молекулярного взаимодействия конденсированных фаз, разделенных плоской прослойкой дисперсионной среды, к анализу молекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы, необходимо прежде всего отметить, что энергию и силу взаимодействия следует относить к паре частиц в целом, а не к

единице площади прослойки, как это делалось выше. При этом энергия и сила взаимодействия частиц определяются не только расстоянием между частицами и значением сложной константы Гамакера, но также размером и формой взаимодействующих частиц.

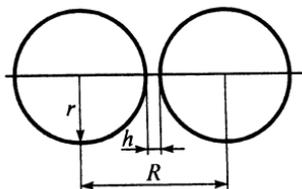


Рис. VII-5. Частицы, разделенные тонким зазором

Так, для двух сферических частиц одинакового радиуса r при расстоянии между центрами частиц R и минимальной ширине зазора между их поверхностями $h = R - 2r$ проведенное Гамакером интегрирование молекулярных взаимодействий дало общее выражение энергии притяжения частиц:

$$u_{\text{сф}} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + 2 \frac{r^2}{R^2} + \ln \left(1 - 4 \frac{r^2}{R^2} \right) \right]. \quad (\text{VII.11})$$

Подчеркнем, что величина $u_{\text{сф}}$, как и A , имеет размерность энергии.

При большом расстоянии между центрами частиц $R \gg r$ разложением слагаемых в ряды¹ формула (VII.11) может быть приведена к виду, аналогичному выражению для взаимодействия между молекулами (см. I.2):

$$u_{\text{сф}} \approx -\frac{16}{9} A \frac{r^6}{R^6} = -\left(\frac{4}{3} \pi r^3 n_1 \right)^2 \frac{a_1}{R^6},$$

где n_1 — число молекул в единице объема частицы.

В другом крайнем случае, когда размер частиц значительно больше толщины зазора между ними: $r \gg h = R - 2r$ (рис. VII-5), основной вклад в выражение для $u_{\text{сф}}$ дает первое слагаемое в скобках, которое можно представить в виде:

$$\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} = \frac{2r^2}{(R-2r)(R+2r)} = \frac{2r^2}{h(h+4r)} \approx \frac{r}{2h}.$$

Следовательно,

$$u_{\text{сф}} \approx -\frac{Ar}{12h}.$$

При взаимодействии двух сферических частиц радиусом r , разделенных тонкой прослойкой дисперсионной среды шириной h , их энергия притяжения описывается выражением

$$u_{\text{сф}} = \approx -\frac{A^* r}{12h} = \pi h r U_{\text{mol}}, \quad (\text{VII.12})$$

где во втором равенстве учтено соотношение (VII.9). Сила взаимодействия частиц в этом случае равна

¹ $\ln \left(1 - 4 \frac{r^2}{R^2} \right) \approx -4 \frac{r^2}{R^2} - 8 \frac{r^4}{R^4} - \frac{64}{3} \frac{r^6}{R^6}$; $\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} \approx 2 \frac{r^2}{R^2} + 8 \frac{r^4}{R^4} + 32 \frac{r^6}{R^6}$.

$$F \approx -\frac{A^* r}{12h^2}. \quad (\text{VII.13})$$

В соответствии с соотношениями (VII.12) и (VII.13) сила притяжения двух одинаковых сферических частиц может быть представлена как

$$F(h) = \pi r U_{\text{mol}}(h),$$

т. е. сила взаимодействия $F(h)$ двух сферических частиц дисперсной фазы, разделенных зазором h , прямо пропорциональна удельной энергии взаимодействия фаз $U(h)$, разделенных плоским зазором той же толщины, с коэффициентом пропорциональности πr .

Дерягиным было получено аналогичное выражение, справедливое при любом характере сил взаимодействия, т. е. потенциала $U(h)$, для искривленных поверхностей произвольной формы (см. [6], с. 45 — 49):

$$F(h) = \pi k U(h) = \pi k \Delta \mathcal{F}_{\text{пл}}(h), \quad (\text{VII.14})$$

где k — геометрический параметр, определяемый кривизной контактирующих поверхностей. Для двух сферических частиц с разными радиусами r' и r'' $k = 2r'r''/(r' + r'')$; для двух цилиндров, ориентированных относительно друг друга под прямым углом, $k = 2(r'r'')^{1/2}$.

Для двух плоскостепенных поверхностей, находящихся на равновесном расстоянии h_0 , существует минимум удельной энергии взаимодействия (избыточной свободной энергии пленки) $U(h_0) = \Delta \mathcal{F}_{\text{пл}}(h_0)$ (рис. VII-6)), его называют *первичным* или *ближним потенциальным минимумом*. Значения h_0 приближенно равны межмолекулярному расстоянию в объеме конденсированной фазы (или размеру адсорбированных молекул среды). При $h > h_0$ между поверхностями действуют силы притяжения (в дальнейшем для простоты ограничиваемся дисперсионными взаимодействиями), при $h < h_0$ резко нарастает борновское отталкивание.

Следует иметь в виду, что при сближении поверхностей (утонышении пленки) силы притяжения нарастают относительно медленно — для дисперсионных взаимодействий по закону $1/h^3$. Напротив, силы отталкивания до некоторого, достаточного малого значения h практически не ощущаются, а затем по мере дальнейшего уменьшения h нарастают чрезвычайно резко, например по закону $1/h^n$, где $n \approx 10$. В результате при сближении поверхностей до равновесного расстояния h_0 преобладающая доля работы принадлежит силам притяжения, и глубина первичного потенциального минимума близка по абсолютной величине к работе сил притяжения, т. е. молекулярной составляющей энергии $\Delta \mathcal{F}_{\text{пл}}(h)$ (см. рис. VII-6).

Энергия взаимодействия частиц $u_{\text{сф}}(h)$ также имеет минимум при расстояниях, близких $h_0 \approx b$. Для частиц золя радиусом r глубина этого минимума равна (по абсолютной величине) энергии сцепления $u_{\text{к}}$ в контакте между парой частиц в коагуляте:

$$u_{\text{к}} = -u_{\text{сф}}(h_0) \approx -\frac{A^* r}{12h_0}. \quad (\text{VII.15})$$

С учетом (VII.12) имеем

$$u_{\text{к}} \approx -\pi r h_0 U_{\text{mol}}(h_0).$$

Отметим, что именно эта величина $u_{\text{к}}$ была ранее (см. гл. VII.1) использована в качестве критериального параметра, определяющего условия равновесия пептизация \rightleftharpoons коагуляция и термодинамической устойчивости дисперсной системы к коагуляции. Согласно (VII.1) дисперсная система устойчива, если $u_{\text{к}} \leq \beta^* k T / {}^{1/2} Z$, что при $\beta^* \approx 10 \div 20$ и $Z \approx 2 \div 3$ составляет примерно $10 \div 15 \text{ kT}$.

Энергия молекулярного взаимодействия частиц определяется величиной сложной константы Гамакера A^* (VII.15), зависящей от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды. Условие устойчивости системы к коагуляции можно представить в виде

$$\beta^* k T \geq \frac{{}^{1/2} Z A^* r}{12h_0}. \quad (\text{VII.16})$$

Поскольку $\beta^* = \ln(n_a/n_n)$, равновесная концентрация пептизированных частиц n_n над агрегатом может быть выражена как

$$n_n = n_a \exp\left(-\frac{{}^{1/2} Z A^* r}{12h_0 k T}\right), \quad (\text{VII.17})$$

что соответствует соотношению (VII.2).

Для типично лиофобных систем с характерным значением $A^* \approx 10^{-19} \text{ Дж}$ при $r \approx 10^{-8} \text{ м}$ и $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ энергия взаимодействия частиц в контакте в соответствии с выражением (VII.5) составляет:

$$u_{\text{к}} = \frac{10^{-19} \cdot 10^{-8}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-10}} \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 100 \text{ kT},$$

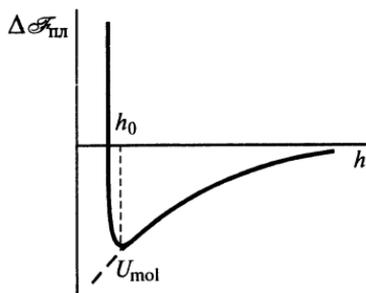


Рис. VII-6. Зависимость избыточной свободной энергии пленки $\Delta F_{\text{пл}}$ от ее толщины h

что существенно превышает критическое для таких систем значение $u_k \approx 10 \div 15kT$ и отвечает полной термодинамической неустойчивости. Чтобы рассматриваемая система стала устойчивой к агрегированию, значение сложной константы Гамакера A^* должно быть понижено до 10^{-20} Дж и менее или должны действовать факторы стабилизации иной природы (другие составляющие расклинивающего давления), обеспечивающие уменьшение сцепления частиц в контакте. Природа этих факторов устойчивости и условия стабилизации дисперсных систем рассмотрены в последующих параграфах.

Выражение (VII.14) послужило основой многих методов изучения поверхностных сил и строения поверхностей, некоторые из которых получили широкое распространение в последние 20 лет. Это позволило изучить закономерности изменения с расстоянием сил взаимодействия различной природы и, в частности, подтвердить справедливость теоретических представлений о силах Лондона — Гамакера, а также определить численные значения констант Гамакера.

Впервые такие измерения были осуществлены Б.В. Дерягиным и И.И. Абрикосовой в опытах с двумя кварцевыми линзами (радиусы кривизны 10 и 25 см) и с линзой, взаимодействующей с плоской поверхностью кварцевой пластинки [см. [6], с. 62 — 111]. Опыты проводились с помощью специально сконструированных весов, в которых автоматически поддерживалось заданное расстояние между поверхностями и измерялось необходимое для этого усилие. Эти исследования позволили оценить константу взаимодействия преимущественно в области молекулярного притяжения с запаздыванием.

Большое распространение получил прибор для измерения поверхностных сил, разработанный Израилашвили, в котором используются атомарно-гладкие тонкие пластинки слюды, изогнутые для получения цилиндрических поверхностей. Прибор позволяет измерить силу взаимодействия двух скрещенных цилиндров и одновременно (интерференционным методом) расстояние между поверхностями, т. е. получить зависимость $F(h)$. Измерения поверхностных сил могут проводиться как на воздухе, так и в жидкой среде; предварительное нанесение на поверхность слюды адсорбционных слоев (в том числе и пленок Ленгмюра — Блоджетт, см. II.2), полимерных пленок или напыление тонких металлических и других покрытий, позволило за последние годы получить важные сведения о поверхностных силах и их изменениях в средах различного состава.

На принципе измерения силы взаимодействия между сферой с малым радиусом (чаще всего острия с атомарным радиусом закругления) и слабо искривленной поверхностью основан силовой микроскоп, широко используемый в различных областях науки и техники.

В методе силовой микроскопии производится сканирование («ощупывание» вдоль линий, подобно развертке в телевизионной трубке) поверхности с помощью малой сферы, причем поддерживается постоянная сила F , а фиксируется необходимое для обеспечения постоянства силы притяжения смещение h . Итогом такого сканирования является изображение профиля поверхности, причем, в отличие от сканирующей электронной микроскопии, силовая микроскопия позволяет проводить исследования в жидкой среде без каких-либо дополнительных операций (высушивания, контрастирования и т. п.).

Более просто осуществляется измерение силы сцепления, т. е. максимального значения силы притяжения, поверхностей заданной формы. Для этого определяется сила F , которую надо приложить для отрыва друг от друга частиц или скрещенных цилиндров (нитей), сведенных до соприкосновения; затем по формуле Дерягина определяется глубина первичного минимума $U(h_0)$. Если такие измерения силы сцепления F_1 провести для двух макроскопических (достаточно крупных) частиц радиусом r_1 , то можно оценить силу F_2 и энергию u_k сцепления в контакте для таких же по поверхностным свойствам, но маленьких частиц в реальных дисперсиях (например, с $r_2 \approx 10^{-8}$ м), для которых непосредственное измерение сил сцепления невозможно:

$$F_2 = (r_2/r_1)F_1; \quad u_k = (r_2/r_1)F_1h_0.$$

Сопоставление этих данных с результатами исследования устойчивости реальных коллоидных систем позволило подтвердить справедливость критерия устойчивости системы относительно коагуляции [см. уравнение (VII.1)].

VII.4. Факторы стабилизации дисперсных систем

Неоднократно отмечалось, что лиофобные дисперсные системы, вследствие большого избытка свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз, являются термодинамически неустойчивыми по сравнению с соответствующими макрогетерогенными системами. Вместе с тем многие лиофобные дисперсные системы могут быть агрегативно устойчивы и сохраняют эту устойчивость сколь угодно долго. Приведем основные термодинамические и кинетические факторы, способствующие стабилизации дисперсных систем (причем некоторые из этих факторов здесь только названы, а подробно описаны в отдельных параграфах).

1. Эффективная упругость пленок с адсорбционными слоями ПАВ. Увеличение размеров пленки, связанное, например, с ее деформацией (прогибом, растяжением) под внешним воздействием, при-

водит к изменению условий равновесия адсорбционного слоя с раствором ПАВ с объемной части пленки. Если деформация происходит медленно и толщина пленки мала, то ее растяжение обуславливает выход части молекул ПАВ из объема на поверхность пленки. При этом происходит уменьшение концентрации ПАВ в объеме, и вследствие этого уменьшается равновесная адсорбция и соответственно повышается поверхностное натяжение (*эффект Гиббса*). Возникающая за счет этого зависимость поверхностного натяжения от площади пленки эквивалентна существованию эффективного модуля упругости, равного:

$$E_{se} = 2 \left. \frac{\Delta\sigma}{\Delta S / S} \right|_{\Delta S \rightarrow 0} = 2 \frac{d\sigma}{d \ln S}.$$

Появление эффективной упругости особенно важно для эмульсий, в которых межфазное натяжение мало и не может само по себе обеспечить устойчивость поверхности против деформации при случайных воздействиях. Эффект Гиббса относится к термодинамическим факторам устойчивости (здесь имеется в виду природа эффекта, но отнюдь не предполагается, что данный фактор может обеспечить высокую стабильность).

Если скорость растяжения пленки настолько велика, что за время ее деформирования не успевает установиться равновесие между адсорбционным слоем и внутренней (объемной) частью пленки, то модуль эффективной упругости оказывается повышенным. Это способствует большему, чем в случае равновесного эффекта Гиббса, увеличению устойчивости пленок и соответственно дисперсной системы. Степень установления равновесия между адсорбционным слоем и внутренней частью пленки, а следовательно, и модуль эффективной упругости определяются скоростью диффузии ПАВ из объема пленки к ее поверхности и зависят от типа ПАВ. При быстром и особенно локальном деформировании пленки нарушается и равновесное распределение вещества по поверхности пленки, что также приводит к повышению модуля эффективной упругости. В данном случае существенная роль принадлежит поверхностной миграции молекул ПАВ из области с высокой адсорбцией (недеформированная часть пленки) в область с пониженным значением Γ (деформированная часть). Этот фактор устойчивости, проявляющийся в отсутствие равновесия на поверхности и между адсорбционным слоем и внутренней частью пленки, называют *эффектом Марангони — Гиббса*.

Детальные экспериментальные и теоретические исследования эффектов Гиббса и Марангони — Гиббса были проведены В.В. Кротовым¹.

2. Электростатическое отталкивание диффузных частей двойных электрических слоев (ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления по Дерягину) представляет собой термодинамический фактор агрегативной устойчивости дисперсных систем (см. VII.5). Наряду с этим применительно к равновесным условиям Дерягиным введены представления и о других положительных составляющих расклинивающего давления, способствующих стабилизации системы. К ним относится *структурная составляющая*, связанная с перекрытием граничных слоев дисперсионной среды, имеющих структуру, отличную от структуры жидкости в объеме, которые возникают у твердых поверхностей, лиофильных по отношению к среде. Рассмотрена также адсорбционная составляющая расклинивающего давления, обусловленная перекрытием диффузных адсорбционных слоев при сближении поверхностей.

3. Гидродинамическое сопротивление прослойки среды вытеканию — один из кинетических факторов устойчивости. Утоньшение прослойки дисперсионной среды в процессе коагуляции связано с вязким истечением жидкости из узкого зазора между частицами. Для твердых частиц скорость течения жидкости на границе раздела фаз равна нулю, а в середине зазора — максимальна. Скорость уменьшения ширины зазора dh/dt между двумя плоскопараллельными поверхностями в форме круга радиусом r (рис. VII-7) связана с объемом жидкости, вытекающей через боковую поверхность цилиндрического зазора за одну секунду dV/dt , соотношением

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{\pi r^2} \frac{dV}{dt}.$$

Если Δp — некоторое среднее значение избыточного давления, под которым находится жидкость в зазоре, то в соответствии с уравнением Ньютона (см. гл. IX) величина dV/dt должна быть обратно пропорциональна вязкости жидкости η и прямо пропорциональна гра-

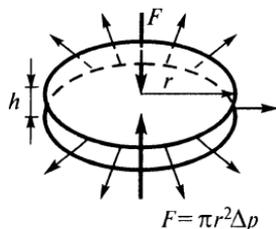


Рис. VII-7. Схема рассмотрения кинетики утоньшения прослойки среды при вытекании жидкости

¹ См. подробнее: Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 4, с. 866 — 868.

диенту давления порядка $\Delta p/r$, периметру зазора $2\pi r$, через который вытекает жидкость, и некоторой степени толщины зазора h^n (по аналогии с течением жидкости по капилляру, которое описывается уравнением Пуазейля, см. IV.4):

$$\frac{dh}{dt} \sim -\frac{1}{\pi r^2} \frac{\Delta p}{\eta r} 2\pi r h^n .$$

Из размерности входящих в это выражение величин следует, что $n = 3$. Строгое решение задачи дает выражение, называемое уравнением Рейнольдса:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta p h^3}{\eta r^2} . \quad (\text{VII.18})$$

При большой вязкости дисперсионной среды сопротивление прослойки утоньшению может обеспечить очень высокую или фактически неограниченную (например, в стеклах) устойчивость системы к коагуляции, а следовательно, и к коалесценции.

Давление Δp и общая сила, сжимающая поверхности пленки, $F = \pi r^2 \Delta p$ могут иметь различную природу в зависимости от типа пленок (жидкие прослойки между твердыми поверхностями, смачивающие пленки на твердых подложках, свободные симметричные пенные и эмульсионные пленки и др.), от характера граничных условий в области соприкосновения пленки с макроскопической фазой, а также от степени отклонения от равновесности. Так, во всех упомянутых случаях большую или меньшую роль играет расклинивающее давление Π . Для тонких пленок, удаленных от состояния термодинамического равновесия, величина Δp может практически целиком определяться значением Π . Для систем с легкоподвижными границами раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой роль Δp может играть капиллярное давление, особенно существенное для сравнительно толстых пленок и для тонких пленок, приближающихся к состоянию термодинамического равновесия. Сближение твердых частиц, разделенных прослойкой среды, может происходить под действием внешней силы F , например силы тяжести.

Изучение кинетики утоньшения тонких пленок с помощью экспериментальных методов (см. VII.2), позволяет получить важные сведения о природе сил, действующих в таких пленках, а следовательно, и о природе устойчивости дисперсных систем. Соотношение (VII.18) часто записывают в виде

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\Delta p}{\eta r^2}.$$

При анализе экспериментальных данных удобно рассматривать зависимость $1/h^2(t)$. Это позволяет при известных значения η и r определять по углу наклона экспериментальной кривой значение Δp (см. гл. VIII).

Найденная таким образом величина Δp характеризует вязкое сопротивление среды утоньшению пленки при сближении частиц и может рассматриваться как аналог положительного расклинивающего давления — его *вязкостной составляющей*. Таким образом, понятие расклинивающего давления, введенное Дерягиным применительно к равновесным условиям, т. е. вне зависимости от времени и в отсутствие диссипации энергии, может быть распространено и на неравновесные, сопровождающиеся диссипацией энергии процессы, параметры которых зависят от времени. В последнем случае рассматриваются не термодинамические, а кинетические факторы устойчивости.

Если утоньшение пленки происходит только под действием молекулярной составляющей расклинивающего давления, то $\Delta p = -\Pi(h)$. Это позволяет по экспериментальным данным о кинетике утоньшения пленок [по зависимости $1/h^2(t)$] определять молекулярную составляющую расклинивающего давления.

В случае легкоподвижной границы раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды (пены и эмульсии) может не выполняться условие равенства нулю скорости течения жидкости на поверхности раздела, определяющее применимость уравнения Рейнольдса, и утоньшение пленки будет происходить с большей скоростью. Однако в пенных и эмульсионных пленках, стабилизированных адсорбционными слоями ПАВ, условия вытекания жидкости приближаются к условиям вытекания из зазора между твердыми поверхностями даже тогда, когда молекулы ПАВ не образуют сплошной твердообразной пленки. Это связано с тем, что при значениях адсорбции ПАВ меньших предельной $\Gamma_{\text{мад}}$ движение поверхности жидкости приводит к переносу части молекул ПАВ адсорбционного слоя из центральных участков пленки на периферийные участки, прилегающие к каналам Гиббса — Плато. В результате значение адсорбции в центре пленки уменьшается, а на периферии увеличивается, что обуславливает возникновение градиента поверхностного натяжения (градиента двухмерного давления) вдоль поверхности пленки, т. е. проявляется упомянутый выше эффект Марангони — Гиббса. Этот градиент поверхностного натяжения может в значительной степени уравновешивать стремление граничных слоев жидкой пленки к вытеканию. При этом поверхность приобретает как бы твердообразные свойства и устанавливается режим течения, описываемый уравнением Рейнольдса (VII.18).

Рассмотренное условие динамического равновесия сил вязкого сопротивления при утоньшении пленки, движущей силы процесса утоньшения Δp и возникающего при вытекании градиента поверхностного натяжения показывает, что такое отвержде-

ние поверхности возникает, когда перепад поверхностных натяжений между центральной частью и периферией пленки $\Delta\sigma$ удовлетворяет условию

$$2\Delta\sigma = h\Delta p. \quad (\text{VII.19})$$

В толстых пленках ($h \geq 1$ мкм) вытекание жидкости обусловлено в основном капиллярным давлением, т. е. $\Delta p \approx |p_0|$. Для пленок небольшой протяженности оно составляет $|p_0| \approx 2\sigma/r_1$, где r_1 — средний радиус кривизны поверхности канала Гиббса — Плато. При $\sigma \approx 70$ мН/м и $r \approx 1$ мм имеем $\Delta p \approx p_0 \approx 1400$ мН/м. В таком случае при $h \approx 1$ мкм условию (VII.19) отвечает очень небольшое значение $\Delta\sigma \approx 7 \cdot 10^{-2}$ мН/м. Поэтому даже малые примеси ПАВ способны обеспечить «отверждение» поверхности пленки, замедляя вытекание дисперсионной среды и утоньшение пленки.

4. Структурно-механический барьер, по Ребиндеру. Это фактор наиболее сильной стабилизации, способный обеспечить практически неограниченную агрегативную устойчивость дисперсных систем, в том числе концентрированных (см. VII.6).

VII.5. Электростатическая составляющая расклинивающего давления и ее роль в устойчивости дисперсных систем. Основы теории ДЛФО

Одним из наиболее теоретически разработанных факторов устойчивости дисперсных систем является электростатическое взаимодействие диффузных слоев ионов, окружающих частицы дисперсной фазы. Теория электростатического фактора устойчивости является, по существу, основой современной количественной теории коагулирующего действия электролитов. Эта теория была развита Б.В. Дерягиным при участии Л.Д. Ландау (1935 — 1941), позже (независимо) в работах голландских физико-химиков Е. Фервея и Дж. Овербека и получила по имени ее создателей название *теории ДЛФО* ([6] и [7]). Она базируется на сопоставлении межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и электростатического взаимодействия диффузных ионных слоев с учетом теплового броуновского движения частиц дисперсной фазы (в простейшем варианте теории качественно).

Чтобы получить выражения для электростатической составляющей расклинивающего давления Π_{el} и энергии пленки $\Delta\mathcal{F}_{пл(el)}$, лежащих в основе теории ДЛФО, рассмотрим распределение потенциала в растворе электролита (достаточно разбавленном) в зазоре между двумя параллельными одноименно заряженными поверхностями (рис. VII-8). Вблизи заряженной поверхности (см. гл. III) существует размытый диффузный слой преимущественного концентрирования

противоионов, в котором потенциал падает от значения φ_d (на границе адсорбционного слоя) до нуля на бесконечно большом расстоянии от нее (рис. VII-8, пунктирные кривые). В дальнейшем для простоты записи вместо φ_d используем потенциал поверхности φ_0 (если требуется учет адсорбционной части двойного электрического слоя, то в последующих выражениях φ_0 следует заменить на φ_d , а координату x — на $x - d$). При сближении заряженных поверхностей до расстояния, соизмеримого с толщиной ионной атмосферы $\delta = 1/\alpha$ (см. гл. III), происходит изменение распределения потенциала в зазоре между поверхностями, и в центре зазора появляется минимум потенциала (рис. VII-8, сплошная кривая). Как и при рассмотрении одиночного диффузного слоя в полубесконечной среде, чтобы найти распределение потенциала, надо решить уравнение Пуассона — Больцмана, но с новыми краевыми условиями: $d\varphi/dx = 0$ не при $x \rightarrow \infty$, а при $x = h/2$, где $\varphi(h/2) \neq 0$. Это изменение краевых условий вызывает некоторые математические осложнения (появление эллиптических интегралов). Однако на достаточно больших расстояниях от обеих поверхностей можно ограничиться приближением, использующим суммирование (суперпозицию) потенциалов. Потенциал в центре зазора $\varphi(h/2)$ в этом приближении равен удвоенному значению потенциала одиночного диффузного слоя на том же расстоянии $h/2$ от поверхности $\varphi_1(h/2)$:

$$\varphi(h/2) = 2\varphi_1(h/2).$$

Поскольку для таких расстояний от поверхности можно воспользоваться приближением (III.12), получаем

$$\varphi(h/2) = \frac{8kT}{ze} \gamma e^{-\alpha h/2},$$

где $\gamma = \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right)$; ze — заряд противоионов.

В соответствии с соотношением (III.5) значению потенциала в центре зазора отвечает избыточная плотность заряда $\rho_v(h/2)$:

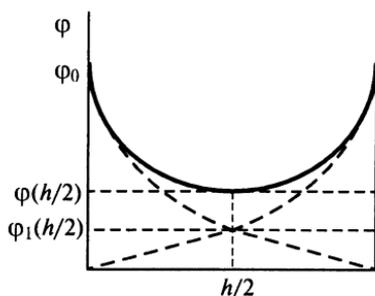


Рис. VII-8. Распределение потенциала в зазоре между двумя заряженными поверхностями в растворе электролита

$$\rho_V(h/2) = -2ze n_0 \operatorname{sh} \left[\frac{ze\varphi(h/2)}{kT} \right] \approx -2 \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi(h/2)}{kT}. \quad (\text{VII.20})$$

Произведение $\rho_V(h/2)\varphi(h/2)$ характеризует плотность электростатической энергии в центре зазора, т. е. работу концентрирования противоионов при сближении заряженных поверхностей. Вместе с тем в соответствии с выражением (VII.3) плотность энергии в пленке представляет собой расклинивающее давление, в данном случае — его электростатическую составляющую Π_{el} . При более точном рассмотрении сюда войдет еще числовой коэффициент 1/2. В итоге, электростатическая составляющая расклинивающего давления может быть выражена следующим образом:

$$\Pi_{el} \approx -\frac{1}{2} \rho_V(h/2)\varphi(h/2) \approx \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi^2(h/2)}{kT} = 64n_0 k T \gamma^2 e^{-\infty h}. \quad (\text{VII.21})$$

При строгом подходе к расчету изменения энергии с уменьшением зазора между заряженными поверхностями выражение для электростатической составляющей расклинивающего давления следует записать в виде

$$\Pi_{el} = - \int_0^{\varphi(h/2)} \rho_V(h/2) d\varphi.$$

С учетом (VII.20) интегрирование этого выражения дает:

$$\Pi_{el} = 2n_0 k T \operatorname{ch} \left[\frac{ze\varphi(h/2)}{kT} \right] - 2n_0 k T.$$

Этому выражению для электростатической составляющей расклинивающего давления можно придать следующий физический смысл. В нем первое слагаемое в соответствии с (III.15) представляет собой осмотическое давление ионов в центре зазора, а второе — осмотическое давление в объеме дисперсионной среды. Поэтому можно сказать, что расклинивающее давление равно разности осмотических давлений, под действием которого среда стремится затечь в прослойку, «расклинивая» ее. При малых значениях $\varphi(h/2)$ разложение в ряд гиперболического косинуса $\operatorname{ch} u \approx 1 + u^2/2$ дает выражение (VII.21).

Таким образом, строение диффузной части двойного электрического слоя определяет зависимость электростатической составляющей расклинивающего давления от толщины пленок. Экранировка заряженной поверхности слоем противоионов приводит к резкому падению электростатической составляющей расклинивающего давления с увеличением толщины пленки.

Для слабозаряженной поверхности, когда

$$\varphi_0 < \frac{4kT}{ze} \quad \text{и} \quad \gamma = \operatorname{th} \left[\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right] \approx \frac{ze\varphi_0}{4kT},$$

выражение (VII.21) принимает вид:

$$\Pi_{el} \approx \frac{4z^2 e^2 \varphi_0^2 n_0}{kT} e^{-\alpha h},$$

т. е. электростатическая составляющая расклинивающего давления пропорциональна квадрату потенциала поверхности φ_0 .

Для сильно заряженной поверхности, когда $\varphi_0 > \frac{4kT}{ze}$ и $\gamma \approx 1$, расклинивающее давление равно:

$$\Pi_{el} \approx 64n_0 k T e^{-\alpha h}.$$

В этом случае Π_{el} не зависит от потенциала поверхности — происходит существенная экранировка поверхности противоионами. Зависимость расклинивающего давления от φ_0 при некоторой постоянной толщине прослойки среды h (рис. VII-9) имеет два характерных участка: резкое изменение Π_{el} при малых потенциалах поверхности и постоянное значение при больших φ_0 . Увеличение концентрации электролитов, вызывающее рост величины $\alpha \sim \sqrt{n_0}$ (см. III.3), приводит к уменьшению расклинивающего давления прослойки данной толщины.

Интегрирование выражения (VII.21) по толщине прослойки позволяет, в соответствии с соотношением (VII.4), определить изменение ее энергии: $\Delta \mathcal{F}_{пл.}$. При постоянном потенциале это дает:

$$\Delta \mathcal{F}_{пл(el)} \approx \frac{64n_0 k T \gamma^2}{\alpha} e^{-\alpha h}. \quad (\text{VII.22})$$

Электростатические составляющие расклинивающего давления (VII.21) и энергии пленки (VII.22) положительны, т. е. отвечают отталкиванию; их можно сопоставить с молекулярными составляющими этих величин (отрицательными, т. е. описывающими притяжение). Это позволяет в соответствии с теорией ДЛФО рассмотреть природу устойчивости тонких пленок и соответственно дисперсных систем, стабилизированных диффузными ионными слоями. Суммируя выражения (VII.21) и (VII.22) с выражениями (VII.9) и (VII.10), получаем:

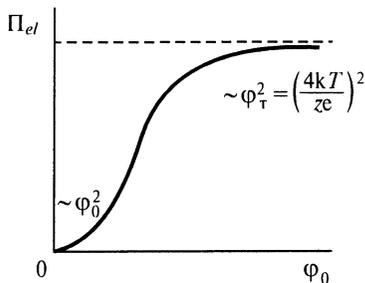


Рис. VII-9. Зависимость электростатической составляющей расклинивающего давления Π_{el} от φ_0 -потенциала

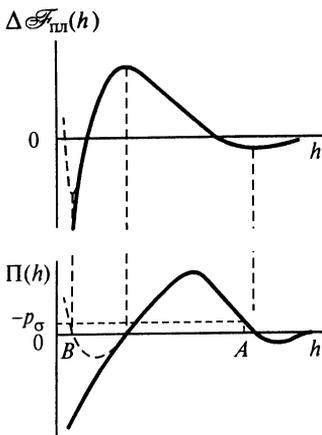


Рис. VII-10. Зависимость избыточной свободной энергии $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}$ и расклинивающего давления Π от толщины пленки h

вызывает появление максимума на кривых $\Pi(h)$ и $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h)$. Наконец, следует иметь в виду, что в реальных системах на самых малых расстояниях $h \sim b$ действуют силы отталкивания иной природы: борновское отталкивание, а также другие составляющие расклинивающего давления, связанные, например, с сольватацией поверхности молекулами дисперсионной среды или с формированием прочных адсорбционных слоев. Вследствие этого не происходит неограниченного падения величин Π (VII.23) и $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}$ (VII.24) при уменьшении толщины пленки до нуля, а возникает некоторый, может быть и весьма глубокий, *первичный (ближний) потенциальный минимум*. В соответствии с выражениями (VII.3) и (VII.4) экстремумам на кривой $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h)$ отвечают точки пересечения кривой $\Pi(h)$ с осью абсцисс (рис. VII-10).

Утоньшение пенных и эмульсионных пленок может приводить к возникновению метастабильно-равновесного состояния, которому соответствует условие $\Pi = -p_{\sigma}$ (рис. VII-10, точка A). При этом толщина пленки зависит от концентрации электролита: увеличение концентрации электролита ведет к падению электростатической составляющей расклинивающего давления и уменьшению равновесной толщины пленки. Пока пленка не очень тонка ($h \sim 1$ мкм), она окрашена интерференционными полосами. При высоких концентрациях электролита пленки имеют такую малую толщину, что теряют спо-

$$\Pi = 64n_0 k T \gamma^2 e^{-\alpha h} - \frac{A^*}{6\pi h^3}, \quad (\text{VII.23})$$

$$\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}} = \frac{64n_0 k T \gamma^2}{\alpha} e^{-\alpha h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (\text{VII.24})$$

Типичные кривые, соответствующие уравнениям (VII.23) и (VII.24), приведены на рис. VII-10. Возникновение минимума на больших расстояниях h (так называемого *вторичного* или *дальнего* потенциального минимума) при толщине пленок $h > 1/\alpha$ связано с тем, что электростатическое отталкивание диффузных слоев падает с расстоянием более резко, чем межмолекулярные взаимодействия. Последние преобладают и при малой толщине пленок; изменение знака производных

способность отражать свет; при этом возникают так называемые *первичные* (обычные) *черные пленки*. Кроме того, с ростом концентрации электролита падает и высота энергетического барьера, который препятствует выходу пленки из этого состояния метастабильного равновесия, т. е. падает ее устойчивость. Тепловые колебания поверхности — возникновение на ней волн Манделъштама (см. VI.1), содействуют преодолению потенциального барьера. Если при этом нет других факторов стабилизации, то такое (локальное) преодоление энергетического барьера приводит к прорыву пленки.

В случае высокоустойчивых пленок, стабилизированных адсорбционными слоями ПАВ, преодоление потенциального барьера не приводит, однако, к прорыву пленки, а вызывает возникновение нового метастабильно-равновесного состояния, отвечающего ближайшему минимуму (рис. VII-10, точка *B*). При этом образуются весьма устойчивые очень тонкие *вторичные* (или *ньютоновские*) *черные пленки*. Изучение природы устойчивости черных пленок является одной из центральных задач современной коллоидной химии. Пока нет единых представлений о природе сил, определяющих высокую устойчивость черных пленок (см. VIII.2).

Из соотношений (VII.23) и (VII.24) следует, что значения Π и $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}$ зависят от концентрации электролита; соответственно от концентрации электролита зависят высота и положение потенциального максимума (см. рис. VII-10), характеризующего устойчивость пленки. Добавление электролита в систему ведет к сжатию двойного электрического слоя и соответственно сужению области действия сил электростатического отталкивания. В результате максимум на кривой зависимости $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h)$ снижается вплоть до исчезновения и сдвигается в область меньших значений h . Снижение и сдвиг максимума отражают возрастание роли межмолекулярного притяжения, что ведет к понижению устойчивости пленки. Максимум на кривой зависимости $\Delta\mathcal{F}_{\text{пл}}(h)$ характеризует тот потенциальный барьер, который необходимо преодолеть, чтобы пленка начала самопроизвольно утоньшаться вплоть до ее прорыва. Применительно к дисперсной системе это отвечает коагуляции частиц в первичном минимуме.

При рассмотрении устойчивости высокодисперсных систем, стабилизированных диффузными ионными слоями, следует переходить от энергии на единицу площади пленки к общей энергии взаимодействия частиц $u_{\text{сф}}$ и сопоставлять высоту барьера u_{max} с энергией теплового движения kT . Чтобы воспользоваться решением для плоскопараллельных поверхностей, введем некоторую эффективную площадь

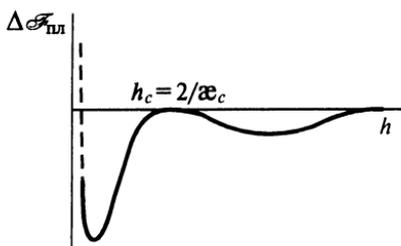


Рис. VII-11. Условие полной потери устойчивости при концентрации электролита $n = n_c$.

контакта частиц $S_{эф}$. Тогда высота барьера для частиц u_{max} может быть выражена как $\Delta\mathcal{F}_{(пл)max}S_{эф}$. При сильно развитой диффузной части двойного электрического слоя максимум может быть достаточно велик по сравнению с kT и энергетический барьер u_{max} оказывается практически непреодолимым. Увеличение концентрации электролита приводит к постепенному снижению и затем исчезновению энергетического барьера.

Условием потери системой агрегативной устойчивости можно считать $\Delta\mathcal{F}_{(пл)max}S_{эф} \leq kT$. Критическое условие полной потери устойчивости отождествляется с исчезновением барьера: $\Delta\mathcal{F}_{(пл)max}S_{эф} = 0$. Это означает, что $\Delta\mathcal{F}_{пл} = 0$ и $d(\Delta\mathcal{F}_{пл})/dh = 0$, т. е. точка максимума лежит на оси h (рис. VII-11). Отсюда следует:

$$64n_c\gamma^2kTe^{-\varepsilon_c h_c} = \frac{A^*}{6\pi h_c^3}, \quad (\text{VII.25})$$

$$\frac{64n_c\gamma^2kTe^{-\varepsilon_c h_c}}{\varepsilon_c} = \frac{A^*}{12\pi h_c^2}, \quad (\text{VII.26})$$

где индекс c относится к критическим условиям исчезновения энергетического барьера.

Деля выражение (VII.25) на (VII.26), находим

$$\varepsilon_c = 2/h_c \text{ или } h_c = 2\varepsilon_c.$$

Подставляя найденное значение h_c в выражение (VII.25) или (VII.26), получаем

$$64n_c\gamma^2kTe^{-2} = A^*\varepsilon_c^3/48\pi.$$

Возводя это равенство в квадрат и учитывая, что $\varepsilon_c^2 = \frac{2z^2 e^2 n_c}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}$, полу-

чаем выражение для критической концентрации электролита, которая отвечает исчезновению энергетического барьера:

$$n_c = k_1 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^3 (kT)^5 \gamma^4}{(A^*)^2 z^6 e^6},$$

где $k_1 \approx 2 \cdot 10^5$ *. Таково основное количественное соотношение теории ДЛФО, которое дает связь между свойствами системы, зарядом противоионов и величиной n_c , отвечающей полной потере устойчивости системы.

Для сильно заряженных частиц дисперсной фазы $\gamma \approx 1$, и критическая концентрация электролита n_c обратно пропорциональна заряду противоиона в шестой степени (правило z^{-6}). В этом случае коагуляция связана с поджатием диффузных частей двойного слоя за счет введения высокой концентрации электролита (концентрационная коагуляция). Величины, обратные n_c (коагулирующие способности), для электролитов с одно-, двух- и трехзарядными противоионами образуют в этом случае ряд 1 : 64 : 729, который хорошо согласуется с правилом Шульце — Гарди (см. VIII.5).

В другом крайнем случае для слабозаряженных коллоидных частиц $\gamma \approx z\epsilon\phi_0/4kT$ (см. III.3). При этом критическое значение концентрации электролита слабее зависит от величины заряда противоионов, а именно в соответствии с полученным Дерягинским соотношением

$$n_c = k_2 \frac{(\epsilon\epsilon_0)^3 kT\phi_0^4}{(A^*)^2 z^2 e^2}, \text{ где } k_2 = \frac{k_1}{4^4} \approx 800. \quad (\text{VII.27})$$

Такая ситуация возникает, когда вводимый электролит способен уменьшать ϕ_0 - (или) ϕ_d -потенциал вплоть до нейтрализации заряда коллоидной частицы (нейтрализационная коагуляция), а затем и перезарядить частицу. Это соответствует более ранним представлениям Фрейндлиха об определяющей роли адсорбции ионов в снижении электрокинетического потенциала и наступлении коагуляции.

Замена в (VII.27) $\epsilon\epsilon_0 kT/2z^2 e^2 n_c$ на $1/\alpha_c^2$ и извлечение корня квадратного приводит к виду

$$\epsilon\epsilon_0 \phi_0^2 / (A^* \alpha_c) \approx k_3, \quad (\text{VII.28})$$

где $k_3 = (k_1/2)^{-1/2} \approx 0,024$.

При малых значениях ϕ_0 -потенциала и характерных для нейтрализационной коагуляции невысоких концентрациях электролита ве-

* $k_1 = \left(\frac{48 \cdot \pi \cdot 64}{2^3 e^2} \right)^2$.

личины φ_0 -, φ_d - и ζ -потенциалов близки (см. III.3), поэтому соотношение (VII.27) может быть также записано как

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta^2}{A^*\varepsilon_c} \approx k_3,$$

где $\zeta^2/\varepsilon_c = \text{const}$.

Последнее выражение отвечает критерию коагуляции, эмпирически установленному Х. Эйлерсом и Дж. Корфом. Входящая в этот критерий величина $\varepsilon\varepsilon_0\zeta^2/\varepsilon_c$ описывает электростатическую энергию отталкивания диффузных слоев ионов, а постоянная Гамакера A^* — энергию притяжения. Таким образом, отношение этих двух характерных энергий взаимодействия определяет устойчивость системы в рассматриваемой ситуации. При этом коагуляции, очевидно, отвечает преобладание энергии межмолекулярного взаимодействия над энергией электростатического отталкивания. Интересно, что для многих систем соблюдается и правило z^{-6} , и критерий Эйлера — Корфа.

Теория ДЛФО объяснила все главные закономерности коагуляции гидрозолей электролитами и объединила на общей количественной основе имевшиеся ранее представления (преимущественно качественные), относившиеся к различным частным случаям и нередко казавшиеся противоречивыми. В последние годы наметились пути дальнейшего развития этой теории, связанные с представлениями о возможности протекания обратимого агрегирования частиц. Действительно, при очень малых расстояниях между частицами, помимо сил межмолекулярного притяжения, электростатического отталкивания и т. д., отражающих «дальнодействие» частиц, необходимо также учитывать и иные факторы, проявляющиеся при непосредственном соприкосновении частиц. Сюда относятся, например, своеобразное структурирование вблизи твердой поверхности гидратных оболочек и особенно силы упругости, обуславливающие борновское отталкивание поверхностных атомов в точке соприкосновения частиц или отталкивание адсорбированных на поверхности частиц молекул ПАВ в области контакта. Это означает, что ближний потенциальный минимум, будучи более или менее глубоким, остается конечным.

Строгий расчет формы этого ближнего потенциального минимума связан со значительными трудностями. В частности, сильно усложняется интегрирование уравнений Пуассона — Больцмана на таких малых расстояниях, где свойства дисперсионной среды (см. III.3) существенно отличаются от объемных. Однако очевидно, что на глубину этого минимума должны влиять размер частиц и их заряд: чем

больше размер частиц и чем ниже их заряд, тем больше глубина ближней потенциальной ямы.

В соответствии с (VII.3), если глубина ближней потенциальной ямы меньше нескольких kT , то даже при низком потенциальном барьере коагуляция (объединение двух частиц) оказывается термодинамически невыгодной, и устойчивость исходной системы относительно процесса коагуляции будет иметь термодинамический характер. На такую возможность указывают процессы пептизации скоагулированных осадков при отмывании избытка электролита, действием которого была осуществлена коагуляция, или при введении стабилизирующих золь специфически адсорбирующихся ионов.

VII.6. Структурно-механический барьер

Структурно-механический барьер, рассмотренный впервые П.А. Ребиндером, — это сильный фактор стабилизации, связанный с образованием на границах раздела фаз адсорбционных слоев низко- и высокомолекулярных ПАВ, лиофилизирующих поверхность. Структура и механические свойства таких слоев способны обеспечить весьма высокую устойчивость прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы.

По Ребиндеру, структурно-механический барьер возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе, хотя, возможно, и не обладают высокой поверхностной активностью по отношению к данной границе раздела фаз — ПАВ третьей и четвертой групп (см. II.3). Этот слой подобен трехмерной структуре, т. е. гелю, который может возникать в растворах некоторых веществ при достаточной их концентрации. К таким веществам относятся глюкозиды, белки, производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза) и другие так называемые *защитные коллоиды* — высокомолекулярные вещества со сложным строением молекул, которые имеют области меньшей и большей гидрофильности в пределах одной молекулы. По отношению к дисперсиям гидрофильных порошков в неполярных жидкостях высокой стабилизирующей способностью обладают многие маслорастворимые ПАВ, способные прочно (химически) адсорбироваться на поверхности гидрофильных частиц. Стабилизированные таким путем лиофобные системы приобретают свойства дисперсий данного стабилизатора, т. е. становятся лиофилизованными. По Ребиндеру, высокую эффективность структурно-механического барьера определяют следующие условия.

1. Наличие повышенной вязкости и механической прочности адсорбционных и межфазных слоев стабилизатора — их способность сопротивляться деформации и разрушению — в сочетании с достаточной подвижностью, обеспечивающей залечивание случайно возникающих дефектов слоя. Для систем с твердыми частицами условием эффективной стабилизации может быть также достаточно высокая прочность закрепления молекул стабилизатора на поверхности частиц, т. е. большая энергия взаимодействия этих молекул с твердой поверхностью (в этих условиях менее существенным становится требование к собственной прочности слоя, обусловливаемой взаимодействием его молекул между собой).

2. Лиофильность наружной части межфазного или адсорбционного слоя, т. е. его родственность дисперсионной среде, обеспечивающая «плавность» перехода от дисперсной фазы к дисперсионной среде.

Таким образом, важной чертой структурно-механического барьера являются реологические свойства (см. IX.1.3) межфазных слоев, обуславливающие термодинамические (возникновение упругости) и гидродинамические (повышенная вязкость) эффекты при стабилизации. Упругость межфазных слоев может определяться силами различной природы. Для плотных адсорбционных слоев это может быть «истинная» упругость, свойственная твердой фазе и обусловленная высокой сопротивляемостью молекул ПАВ к деформации, связанной с изменением межатомных расстояний и валентных углов в углеводородных радикалах. В ненасыщенных (диффузных) слоях эти силы могут иметь энтропийную природу, т. е. вызываются уменьшением числа возможных конформаций макромолекул в зоне контакта или увеличением осмотического давления при перекрытии адсорбционных слоев (уменьшением концентрации дисперсионной среды в этой зоне). Это особенно характерно для макромолекул, которые включают в себя резко различающиеся по химической природе части (например, для некоторых блоксополимеров): более лиофобные участки макромолекул, а также группы, способные к хемосорбции, будут закрепляться на поверхности частиц, а лиофильные участки цепей — располагаясь в дисперсионной среде, сохраняют способность к тепловому движению. При сближении частиц происходит перекрытие лиофильных частей адсорбционных слоев макромолекул, что и вызывает появление сил отталкивания энтропийной природы. Эти эффекты получили название *стерического фактора стабилизации*. Он, по существу, является составной частью структурно-механического барьера по Ребиндеру. Чтобы межфазный слой мог защитить частицы дисперсной фазы и предотвратить их сце-

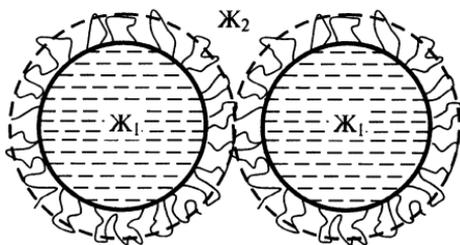


Рис. VII-12. Схема стабилизации капель эмульсии структурно-механическим барьером

пление, он должен быть способен не разрушаться и не вытесняться из зоны контакта частиц под действием тех напряжений, которые возникают при соударении частиц. Это и означает, что для надежной стабилизации такой слой либо должен быть достаточно прочно связан с поверхностью частиц, либо образовывать структуру, обладающую повышенной вязкостью и прочностью и вместе с тем способную достаточно быстро восстанавливаться. Таким образом, для данного фактора стабилизации важны и релаксационные процессы (см. IX.1.3), приводящие к снятию напряжений.

Наличие на поверхности частиц прочно закрепленного адсорбционного или более толстого межфазного слоя, обладающего лишь необходимой механической прочностью, достаточно для предотвращения коалесценции, но может и не обеспечивать устойчивость системы относительно коагуляции. При отсутствии близкой родственности слоя стабилизатора и дисперсионной среды под действием сил межмолекулярного взаимодействия произойдет сцепление между самими оболочками частиц — межфазными слоями.

Такой близкой родственности слоя стабилизатора и дисперсионной среды отвечают малые значения A^* . Действительно, образование на поверхности частиц сильно сольватированного (пропитанного средой) слоя стабилизатора, состоящего преимущественно из молекул растворителя (например, слоя желатина на поверхности частиц эмульсии масло — вода), приводит к тому, что объемы, которые вносят основной вклад в энергию притяжения частиц, т. е. непосредственно примыкающие к зоне контакта, включают главным образом этот сольватированный слой (рис. VII-12). Если константа Гамакера сольватированного слоя стабилизатора A_3 близка к значению константы Гамакера среды A_2 , то величина сложной константы Гамакера $A_{23}^* \approx (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_3})^2$ может быть на 1 — 2 порядка и более ниже величины A_{12}^* , характерной для системы частица — среда в отсутствие стабилизатора. Для большинства обычных лиофобных систем значе-

ния A_{12}^* составляют $(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2 \approx 10^{-19} + 10^{-20}$ Дж (A_1 — константа Гамакера дисперсной фазы). В соответствии с соотношениями (VII.16), (VII.17) и численными оценками на их основе для обеспечения высокой степени лиофилизации системы и превращения агрегативно неустойчивой лиофобной системы в термодинамически устойчивую относительно коагуляции (псевдолиофильную) систему достаточно снижения сложной константы Гамакера на два порядка. С этих же позиций следует рассматривать и стабилизирующее действие адсорбционных слоев ПАВ, в том числе обычных низкомолекулярных ПАВ, на поверхности твердых (главным образом гидрофильных) частиц в жидких средах (углеводородах). Прочное закрепление молекул на твердой поверхности, особенно в случае хемосорбции, определяет высокую прочность адсорбционных слоев — способность сопротивляться деформации и разрушению при соприкосновении частиц, а высокая лиофильность адсорбционного слоя обеспечивает снижение энергии взаимодействия таких лиофилизированных частиц до уровня значений, соответствующих неограниченной устойчивости к коагуляции.

Таким образом, структурно-механический барьер является сложным фактором стабилизации, т. е. совокупностью ряда термодинамических, кинетических и структурных (связанных со структурными особенностями межфазных слоев) факторов.

VII.7. Кинетика коагуляции

Задача о частоте столкновения частиц в тепловом движении и скорости коагуляции нестабилизированных коллоидных систем, когда каждая встреча частиц приводит к их объединению (процесс *быстрой коагуляции*), была решена М. Смолуховским применительно к монодисперсной в исходном состоянии системе. В разбавленной системе вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому можно учитывать только соударения двух частиц, и описание коагуляции сведется к рассмотрению серии последовательных бимолекулярных реакций между двумя одиночными частицами, одиночной и двойной и т. д. Тогда частота столкновения m -мерной частицы (агрегата, содержащего m первичных частиц) с n -мерной частицей определяется их концентрациями n_m и n_n :

$$J = k_{mn}n_m n_n. \quad (\text{VII.29})$$

Константа скорости этого процесса слабо зависит от размеров частиц и при их близких размерах равна (см. петит далее):

$$k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta}, \quad (\text{VII.30})$$

где η — вязкость дисперсионной среды.

При каждом столкновении два агрегата объединяются в один. Изменение суммарного числа агрегатов n_{Σ} всех размеров (от $m = 1$ до $m \approx 30$) во времени описывается поэтому дифференциальным уравнением

$$\frac{dn_{\Sigma}}{dt} = -kn_{\Sigma}^2,$$

решение которого дает уравнение Смолуховского:

$$n_{\Sigma} = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/t_k}.$$

Здесь время *коагуляции* $t_k = 1/kn_0$, представляющее собой время уменьшения числа агрегатов вдвое, определяется исходной концентрацией системы n_0 , вязкостью дисперсионной среды и температурой:

$$t_k = \frac{3\eta}{8n_0 kT}. \quad (\text{VII.31})$$

При *медленной коагуляции* число столкновений частиц, приводящих к их сцеплению, уменьшается вследствие существования энергетического барьера, препятствующего сближению частиц. Это можно учесть, вводя некоторый *фактор замедления коагуляции* W , равный отношению истинного значения константы коагуляции к величине, определяемой, по Смолуховскому, выражением (VII.29). Фактор замедления коагуляции зависит от высоты энергетического барьера u_{\max} , а также от толщины ионной атмосферы $1/\alpha$ (см. петит далее). Уменьшение значения u_{\max} при введении электролитов вызывает снижение фактора замедления коагуляции, т. е. возрастание наблюдаемой скорости коагуляции вплоть до значений, предсказываемых теорией Смолуховского (или несколько больших из-за влияния сравнительно дальнедействующих сил притяжения между частицами).

Большое внимание исследователей в последние годы уделено компьютерному моделированию процессов агрегирования и анализу структуры возникающих агрегатов с позиции теории фракталов (фрактальной геометрии). Такие исследования показывают, что, если

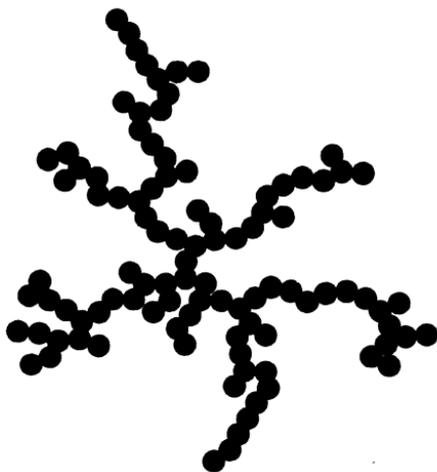


Рис. VII-13. Изображение двумерного фрактального агрегата из 100 частиц: получено численным моделированием

после прилипания частицы к другой, уже входящей в структуру агрегата, происходит жесткая фиксация частицы, то по мере увеличения размеров агрегатов плотность частиц в них падает. Это связано с тем, что в действительности взаимодействие частиц осуществляется не со всей поверхностью агрегата, как это заложено в рассмотренном выше выводе уравнения Смолуховского, а с уже включенными в его состав частицами. При этом вероятность прилипания к частицам, находящимся на поверхности агрегата, больше, чем к более глубоко расположенным центрам коагуляции. Это приводит к образованию цепочек частиц, которые «перекрывают» доступ новых броунирующих частиц к внутренним областям агрегата, так что там возникают лишь редкие разветвления. В результате этого среднее координационное число частиц в таких рыхлых агрегатах оказывается между 2 и 3, что уже отмечалось в VII.1. Структуру агрегата из 100 частиц иллюстрирует рис. VII-13, полученный методом компьютерного моделирования двумерной коагуляции¹.

¹ Компьютерное моделирование осуществлялось следующим образом. Фиксировалась центральная частица и затем случайным образом поочередно вбрасывались последующие частицы на окружность радиусом, в несколько раз превышающим радиус конечного агрегата. После этого задавались случайные смещения частицы и на каждом цикле проверялось ее расстояние до всех частиц, уже вошедших в агрегат; если расстояние до какой-либо частицы оказывалось меньшим или равным удвоенному радиусу частицы, она считалась вошедшей в агрегат и вбрасывалась следующая частица. Для предотвращения ухода частиц из поля экрана снаружи была введена «отражающая стенка».

Как показывает проведенное рассмотрение¹, общее число частиц в агрегате N связано с его радиусом инерции R_g скейлинговым соотношением вида

$$N = R_g^D,$$

где D — показатель степени (является дробным числом и равен 1,72 при моделировании коагуляции в двухмерной системе и 2,5 при трехмерном моделировании). Заметим, что математические основы теории фракталов и теории перколяции (см. IV.1) близки.

Если энергия контакта невелика, то связь между частицами в агрегате оказывается слабой, и наряду с коагуляцией происходит перестройка структуры агрегата с постепенным возрастанием координационного числа вплоть до значения 12, характерного для плотной упаковки одинаковых по размеру сферических частиц. Такая плотная упаковка характерна, например, при агрегировании обратных эмульсий, а в некоторых случаях и монодисперсных латексов. В результате подобных процессов агрегирования возникают упорядоченные структуры, которые в последние годы получили название «коллоидные кристаллы».

Наряду с рассмотренной выше *перикинетической коагуляцией*, когда слипание частиц происходит при их соударении в процессе броуновского движения, важное значение имеет и так называемая *ортокинетическая коагуляция*. При ортокинетической коагуляции соударение частиц является следствием их движения друг относительно друга при послойном течении жидкости или оседании частиц с различными скоростями. В последнем случае (при седиментации) крупные частицы, движущиеся с более высокой скоростью, могут догонять медленно оседающие частицы и захватывать их. Вероятность такого сцепления крупных и мелких частиц зависит от соотношения скоростей их оседания, а также от условий прилипания малых частиц к поверхности более крупных.

Ортокинетическая коагуляция имеет существенное значение для таких важных в практическом отношении процессов, как флотация, водоочистка, пенная очистка, улавливание пыли, а также при естественном и искусственном образовании осадков из туч.

Рассмотрим более подробно теорию коагуляции Смолуховского.

В соответствии с теорией случайных процессов при броуновском движении двух частиц можно одну частицу рассматривать как неподвижную, т. е. связать начало координат с данной, скажем, n -мерной частицей, считая при этом, что вторая частица имеет

¹ См., например, P. Meakin, in On Growth and Form. Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics. Martinus Nijhoff publ., 1986, p. 111 — 135.

коэффициент диффузии, равный сумме коэффициентов диффузии частиц: $D_{mn} = D_m + D_n$. При сближении частиц на расстояние R_{mn} , равное сумме радиусов m -мерной и n -мерной частиц, происходит их коагуляция, т. е. они переходят в новое $(m + n)$ -мерное состояние. Поэтому следует считать, что концентрация m -мерных частиц на расстоянии R_{mn} от центра n -мерной частицы равна нулю. При таких краевых условиях и в предположении сферической формы частиц выражение (IV.20) может быть записано в виде:

$$J_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn} n_m,$$

где J_{mn} — поток диффузии m -мерных частиц к рассматриваемой n -мерной.

Умножая полученное выражение на концентрацию «центральных» n -мерных частиц в сопоставлении с (VII.29), имеем

$$k_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn}.$$

По уравнению Эйнштейна (V.11) коэффициент диффузии D связан с радиусом диффундирующей частицы r соотношением

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

где η — вязкость дисперсионной среды. Следовательно,

$$k_{mn} = \frac{2kT}{3\eta} R_{mn} \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_n} \right) = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}. \quad (\text{VII.32})$$

Из рис. VII-14, на котором приведен график зависимости величины $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ от соотношения радиусов r_m/r_n диффундирующих частиц, видно, что вблизи минимума (в области значений $r_m/r_n \lesssim 3$) кривая имеет участок, на котором величина $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n} \approx 4$ и приблизительно постоянна. Число исходных частиц радиусом r_1 в агрегате размером r_m пропорционально $(r_m/r_1)^3$. Следовательно, значениям $r_m/r_n = 3$ соответствует примерно тридцатикратное увеличение объемов агрегатов по сравнению с исходными частицами, т. е. достаточно глубокая стадия коагуляции. В соответствии с выражением (VII.32) в области постоянства отношения $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ константа k_{mn} слабо зависит от размера сталкивающихся частиц:

$$k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta}.$$

Изменение во времени концентрации m -мерных частиц зависит от суммы скоростей появления таких частиц из всех возможных парных комбинаций частиц меньшего размера за вычетом скорости исчезновения таких частиц при столкновении с различными другими частицами:

$$\frac{dn_m}{dt} = k \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} n_i n_{m-i} - n_m n_\Sigma \right),$$

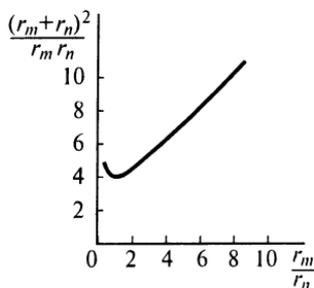


Рис. VII-14. Графический вид зависимости $(r_m + r_n)^2 / r_m r_n$ от отношения r_m / r_n

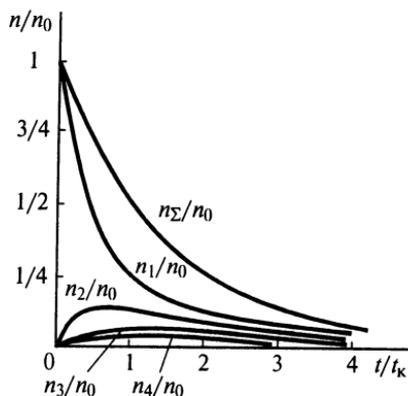


Рис. VII-15. Зависимости от времени приведенной концентрации единичных частиц n_1 , небольших агрегатов ($m = 2 + 4$) и суммарного числа агрегатов $n_Σ$

где коэффициент $1/2$ учитывает, что каждое столкновение рассматривается дважды. Последовательное решение этих уравнений для единичных, двойных, тройных и т. д. частиц дает совокупность уравнений вида:

$$n_m = \frac{n_0 (t/t_k)^{m-1}}{(1 + t/t_k)^{m+1}}$$

На рис. VII-15 приведены зависимости от времени величин $\frac{n_1}{n_0}$, $\frac{n_Σ}{n_0}$ и приведенных концентраций некоторых небольших агрегатов ($m = 2 + 4$).

Миллером был рассмотрен случай коагуляции системы, в которой находятся частицы двух сильно различающихся размеров. Этому случаю на рис. VII-14 отвечает восходящая ветвь кривой зависимости $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ от r_m / r_n , где величина $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ не постоянна и быстро возрастает при изменении отношения r_m / r_n . В соответствии с выражениями (VII.31) и (VII.32) здесь обнаруживается резкое увеличение скорости коагуляции.

Если частицы взаимодействуют друг с другом на расстояниях, превышающих их удвоенный радиус, то это влияет на скорость коагуляции. Н.А. Фукс (1934) показал, что в этом случае надо рассматривать диффузию частиц радиусом r в поле их взаимодействия, описываемого функцией $u(R)$.

Уравнение Фика принимает при этом следующий вид:

$$j = 4\pi R^2 \left[D \frac{\partial n}{\partial R} + \frac{n}{6\pi\eta r} \frac{\partial u(R)}{\partial R} \right],$$

а фактор замедления коагуляции определяется выражением

$$W = 2r \int_{2r}^{\infty} \exp\left[\frac{u(R)}{kT} \right] \frac{dR}{R^2}. \quad (\text{VII.33})$$

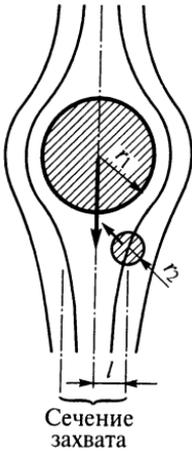


Рис. VII-16. Схема, иллюстрирующая сближение частиц под действием инерционных сил

Истинные значения константы скорости коагуляции оказываются в W раз ниже значения, даваемого выражением (VII.30):

$$k \approx \frac{8\pi kT}{3\eta W}.$$

Соответственно, время коагуляции оказывается в W раз больше, чем при быстрой коагуляции. Из-за сложного вида функции $u(R)$ решение уравнения (VII.33) требует численного интегрирования. Для качественного рассмотрения часто полагают, что фактор замедления коагуляции приблизительно равен:

$$W \approx \frac{1}{2\alpha e r} \exp\left(\frac{u_{\max}}{kT}\right),$$

т. е. определяется высотой потенциального барьера u_{\max} и отношением толщины диффузной части двойного электрического слоя $1/\alpha e$ к радиусу частиц r .

При ортокинетической коагуляции оседающая крупная частица способна захватить более мелкие, центры которых находятся в некотором вертикальном цилиндре с осью, проходящей через центр более крупной частицы; основание этого цилиндра называется сечением захвата. Поскольку дисперсионная среда вместе с находящимися в ней малыми частицами обтекает оседающую крупную частицу, радиус сечения захвата меньше суммы радиусов большей и малой частиц и зависит от условий приближения малой частицы к поверхности крупной. Самые малые частицы d и ϕ у н д и р у т к поверхности более крупной частицы в ходе обтекания ее жидкостью, причем диффузия ускоряется под действием молекулярных сил притяжения.

На частицы размером, приближающимся к размерам крупной частицы, основное воздействие оказывают и н е р ц и о н н ы е с и л ы, возникающие в начале обтекания, когда движение жидкости направлено в сторону от оси оседания крупной частицы (рис. VII-16). Сближение частиц обусловлено действием этих инерционных сил, и лишь при малых расстояниях становятся существенными молекулярные силы, которые и вызывают их слипание. Проведенное С.С. Духиным теоретическое рассмотрение, так же как и результаты экспериментальных исследований, показывает, что при оседании очень крупных частиц наиболее эффективно захватываются частицы, близкие по размеру, для которых велики инерционные силы, а также очень мелкие (быстро диффундирующие); частицы же промежуточных размеров захватываются хуже, так как для них сравнительно малы и инерционные силы, и скорость диффузии.

VII.8. Влияние изотермической перегонки на уменьшение дисперсности

Для дисперсных систем, в которых процессы коагуляции и коалесценции идут с очень малыми скоростями, и при значительной растворимости вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, падение дисперсности может быть обусловлено диффузионным переносом вещества дисперсной фазы от малых частиц к более крупным. Эти широко распространенные в природе процессы могут протекать

в самых различных дисперсных системах: лиозолях, суспензиях, эмульсиях, пенах, аэрозолях, системах с твердой дисперсионной средой, в том числе сплавах и горных породах. Закономерности процессов изотермической перегонки в различных системах близки. Это обусловлено одинаковым характером движущих сил процессов и механизмов их протекания — диффузионного переноса вещества дисперсной фазы под действием градиентов химических потенциалов, связанных с различием кривизны поверхности частиц разного размера.

В соответствии с законом Томсона (Гиббса — Фрейндлиха — Оствальда для растворов, см. I.5) увеличение химического потенциала вещества малых частиц по сравнению с объемной фазой $\Delta\mu = 2\sigma V_m/r$ приводит к зависимостям равновесного давления пара p и растворимости c от размера частиц, описываемым соотношениями:

$$\begin{aligned} p(r) &= p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \\ c(r) &= c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \end{aligned} \quad (\text{VII.34})$$

где p_0 и c_0 — соответственно давление насыщенного пара и концентрация раствора, равновесные с плоской поверхностью макрофазы; V_m — молярный объем вещества дисперсной фазы. В дальнейшем для определенности будем рассматривать только уравнение (VII.34). Для частиц, много больших молекулярных размеров b , т. е. при $r \gg b$, экспонента может быть разложена в ряд, и выражение (VII.34) принимает вид:

$$c(r) = c_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right). \quad (\text{VII.35})$$

Так как растворимость малых частиц оказывается выше растворимости больших, в реальной полидисперсной системе должен происходить перенос вещества от мелких частиц (вплоть до их полного исчезновения) к более крупным. В свою очередь, крупные частицы будут впоследствии поглощены еще более крупными и так до превращения дисперсной системы в достаточно грубодисперсную, в которой, в соответствии с (VII.35), различия растворимостей частиц разного размера уже очень незначительны и скорость процесса становится пренебрежимо малой.

Проведенное И.М. Лифшицем и В.П. Слезовым рассмотрение показало¹ (подробнее см. петит ниже), что на стационарной стадии процесса куб среднего радиуса линейно зависит от времени:

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = \frac{8\sigma V_m^2 Dc_0}{9RT}, \quad (\text{VII.36})$$

где D — коэффициент диффузии вещества дисперсной фазы в среде.

Скорость роста (увеличения радиуса) крупных частиц в диффузионном режиме (см. гл. IV.4) описывается соотношением

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Delta c D V_m}{\delta},$$

где δ — эффективный диффузионный путь; Δc — пересыщение раствора; D — коэффициент диффузии. В разбавленных системах величина δ определяется размером частиц, как правило, $\delta \approx r$. Величина пересыщения, которая обуславливает рост крупных частиц, определяется разностью растворимостей мелких и крупных частиц. По Лифшицу и Слезову, величина Δc определяется отличием радиуса частиц r от среднего \bar{r} :

$$\Delta c = \frac{2\sigma V_m}{RT} c_0 \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right).$$

Соответственно, частицы радиусом, большим среднего, растут, а радиусом, меньшим среднего, растворяются, что приводит к увеличению во времени среднего радиуса частиц. Существует стационарная стадия процесса переконденсации, на которой форма функции распределения частиц по размерам не изменяется, и все изменение состояния системы во времени описывается только изменением среднего радиуса. При этом частицы максимального размера имеет радиус, в полтора раза больший среднего, $r_{\max} = 1,5\bar{r}$ и, соответственно, объемы максимальной v_{\max} и средней $\frac{4}{3}\pi\bar{r}^3$ частиц относятся, как $\left(\frac{3}{2}\right)^3 = \frac{27}{8}$. Учитывая это, можно написать:

$$\frac{dv_{\max}}{dt} = 4\pi r_{\max}^2 \frac{dr_{\max}}{dt} = 4\pi \frac{2\sigma V_m^2 Dc_0}{RT} \left(\frac{r_{\max}}{\bar{r}} - 1 \right) = \frac{4\pi\sigma V_m^2 Dc_0}{RT}.$$

Следовательно,

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = \frac{3}{4\pi} \frac{8}{27} \frac{dv_{\max}}{dt} = \frac{8\sigma V_m^2 Dc_0}{9RT}.$$

При введении в дисперсную фазу труднорастворимой в дисперсионной среде примеси может происходить резкое уменьшение скорости переконденсации и изменение ее закономерностей.

В концентрированных системах с жидкой дисперсионной средой может существовать равновесная прослойка толщиной δ , через которую осуществляется процесс пере-

¹ См.: Лифшиц И.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика/Серия «Теоретическая физика». Т. 10. М., 1979. С. 506 — 516.

конденсации. В таких условиях имеет место линейная зависимость величины поверхности S растущих частиц от времени:

$$\frac{dS}{dt} \sim \bar{r} \frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{2\sigma c_0 DV_m^2}{\delta RT} = \text{const} . \quad (\text{VII.37})$$

Этот случай, наиболее характерный для пен и эмульсий, рассмотрен А. де Фризом.

Таким образом, скорость изменения дисперсности системы определяется растворимостью вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, коэффициентом диффузии его через дисперсионную среду и поверхностным натяжением границы раздела фаз. Коэффициент диффузии D , в свою очередь, существенно зависит от фазового состояния дисперсионной среды (очень малые значения характерны для твердых сред), в меньшей степени — от размеров молекул дисперсной фазы и, как правило, не может быть значительно изменен в объеме дисперсионной среды введением каких-либо добавок в систему. Вместе с тем наличие адсорбционных слоев на поверхности частиц (особенно в концентрированных системах, где эти слои составляют основную часть прослоек между частицами) может заметно тормозить процесс изотермической перегонки. Это обусловлено пониженной проницаемостью таких слоев для молекул дисперсной фазы из-за низкого коэффициента диффузии в слое и малой растворимости в нем вещества. Снижение скорости роста частиц при изотермической перегонке может достигаться также вследствие снижения поверхностного натяжения, а при переходе к лиофильным коллоидным системам процесс перегонки вообще прекращается. Растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде слабо зависит от введения добавок, но сильно меняется в зависимости от природы этих фаз. Дисперсные фазы большинства устойчивых к изотермической перегонке лиофобных систем состоят из веществ, практически нерастворимых в дисперсионной среде.

Так как с ростом температуры растворимость, как правило, увеличивается и растет скорость диффузии, изменение температуры является одним из наиболее эффективных путей управления скоростью изотермической перегонки вещества. На этом основаны такие процессы термообработки, как *отжиг* металлов после механической обработки, приводящий к собирательной рекристаллизации зерен до размера, при котором материал, еще сохраняя достаточно высокую твердость, приобретает заметную пластичность, предотвращающую хрупкое разрушение. В горных породах собирательная рекристаллизация является одним из основных механизмов *метаморфизма* — процесса изменения структуры и минералогического состава породы.

В химической технологии широко используется оствальдово созревание осадков, облегчающее их отделение фильтрацией и осаждением. Большую роль процессы изотермической перегонки играют в высококонцентрированных пенах и эмульсиях, а при их высокой дисперсности изотермическая перегонка может служить основным механизмом их разрушения.

Изотермическая перегонка наглядно проявляется в переносе вещества от выпуклых поверхностей к вогнутым. Этим явлением обусловлено срастание частиц твердой дисперсной фазы, между которыми возникли непосредственные контакты, в том числе спекание. Механизмы переноса бывают различными: это может быть объемная диффузия вещества дисперсной фазы либо через дисперсионную среду (при заметной растворимости в ней вещества дисперсной фазы), либо через саму дисперсную фазу, а также поверхностная диффузия по границе раздела. Кинетика процессов спекания во всех этих случаях подробно рассмотрена Я.Е. Гегузиным¹.

¹ См.: Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Данная глава посвящена изложению конкретных сведений о получении, строении, свойствах и использовании дисперсных систем различной природы. Особое внимание уделено связи характерных свойств дисперсных систем (и возможных путей управления их устойчивостью) с фазовым состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Особое положение среди других дисперсных систем занимают аэрозоли, в которых дисперсионной средой является газ. Ввиду принципиальной лиофобности аэрозолей их стабилизация, например при введении ПАВ, малоэффективна. Специфичны также электрические свойства аэрозолей.

Более разнообразные возможности в отношении стабилизации имеют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой — пены, эмульсии, золи и суспензии. Природа устойчивости всех систем в значительной степени зависит от фазового состояния дисперсной фазы. Так, пены, подобно аэрозолям, принципиально лиофобны, но в отличие от аэрозолей могут быть эффективно стабилизированы введением ПАВ. Эмульсии и, до некоторой степени золи, по свойствам могут быть близки к термодинамически устойчивым лиофильным коллоидным системам, и их стабилизация с помощью ПАВ может обеспечить высокую устойчивость системы. В системах с твердой дисперсионной средой все процессы изменения дисперсности затруднены высокой вязкостью дисперсионной среды и малыми значениями коэффициентов диффузии компонентов.

VIII.1. Аэрозоли

Дисперсные системы с газовой дисперсионной средой независимо от агрегатного состояния дисперсной фазы называют *аэрозолями*. Системы с жидкой дисперсной фазой — это *туманы*, с твердой — *дымы* (при высокой дисперсности), *пыли* и *порошки* (при более грубой дисперсности). Аэрозоли, в которых наряду с твердой дисперсной

фазой присутствует и жидкая, образующаяся в результате конденсации паров на поверхности твердых частиц, обычно называют «смогом»; именно такие аэрозоли чаще всего присутствуют в атмосфере крупных промышленных городов.

Аэрозоли играют важную роль в самых разнообразных областях. В природе они обуславливают практически все метеорологические, в том числе грозовые, явления. В сельском хозяйстве с использованием аэрозолей связаны проблемы искусственного дождевания, нанесение ядохимикатов для борьбы с вредителями и болезнями растений. В технике — это очистка воздуха и различных газовых смесей перед их поступлением в реакторы, а также улавливание ценных веществ, уносимых отходящими газами. В медицине и быту — это использование аэрозольной формы лекарственных препаратов и препаратов бытовой химии и т. п. С проблемой защиты от аэрозолей, образующихся, например, при добыче полезных ископаемых, сжигании топлива, связаны многие ключевые вопросы охраны здоровья людей и защиты природы. В связи с этим изучению аэрозолей, условий их возникновения и разрушения уделяется большое внимание. Наука об аэрозолях составляет важный и хорошо развитый раздел современной коллоидной химии.

Газовая дисперсионная среда вносит ряд своеобразных черт в свойства аэрозолей. Прежде всего — это их принципиальная лиофобность и отсутствие эффективных путей стабилизации. Время разрушения аэрозольной системы определяется только скоростью седиментации или коагуляции, т. е. устойчивость аэрозолей (с заметной концентрацией дисперсной фазы) имеет кинетический характер.

Другая особенность аэрозолей связана с тем, что размер частиц дисперсной фазы соизмерим с длиной свободного пробега молекул в газе $\Lambda_m = (\pi r_m^2 N_A c)^{-1}$, где r_m — радиус молекул, c — концентрация газа. Закономерности движения аэрозольных частиц определяются так называемым числом Кнудсена $Kn = \Lambda_m / 2r$. При $Kn < 10^{-2}$ после соударения молекулы с поверхностью частицы она многократно сталкивается вблизи поверхности частицы с другими молекулами, передавая им часть полученного от частицы импульса, т. е. справедливы законы движения частицы в сплошной среде, в частности закон Стокса (IV.4):

$$v = -\frac{F}{6\pi\eta r}.$$

Для частиц малого размера, когда $Kn > 10^2$, применимы законы молекулярно-кинетической теории, в соответствии с которой сопро-

тивление движению частиц пропорционально их сечению и скорость их движения v под действием силы F равна:

$$v = \frac{F}{2m_m} \frac{\Lambda_r}{\bar{v}_m} = \frac{F}{2\pi r^2 m_m \bar{v}_m N_A c},$$

где m_m — масса молекул газа; $\bar{v}_m = (8kT/\pi m_m)^{1/2}$ — средняя скорость их движения; $\Lambda_r = (\pi r^2 N_A c)^{-1}$ — длина свободного пробега частиц.

Сопротивление движению частиц в этих условиях возникает вследствие того, что для движущейся частицы средняя скорость при ударе молекул о ее переднюю поверхность оказывается выше скорости удара о заднюю поверхность.

Для большинства наиболее важных аэрозольных систем число Кнудсена имеет промежуточное значение: $10^{-2} < \text{Kn} < 10^2$. Для описания поведения таких систем существуют лишь эмпирические зависимости, как, например, формула, предложенная Кеннингемом:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r} (1 + 1,26\text{Kn}) = \frac{F}{6\pi\eta r} \left(1 + 0,63 \frac{\Lambda_m}{r} \right).$$

При $r \gg \Lambda_m$ это выражение переходит в закон Стокса, а при $r \ll \Lambda_m$ оно дает квадратичную зависимость силы трения и, соответственно, скорости от радиуса частиц: $v \sim F/r^2$.

Многие специфические свойства аэрозолей связаны с особенностями дисперсионной среды — воздуха, его низкой вязкостью и малой электрической проводимостью. Лифобность аэрозолей и высокие коэффициенты диффузии в газовой фазе обуславливают большую скорость процессов изотермической перегонки и коагуляции, следствием которых является нарушение агрегативной устойчивости системы. Малая вязкость дисперсионной среды приводит к тому, что частицы быстро оседают, и аэрозольная система разрушается при значительно меньших размерах частиц или их агрегатов, чем лиозоли. В результате концентрация и дисперсность исходно высокодисперсных аэрозолей достаточно быстро падают. В реальных аэрозолях концентрация дисперсной фазы, как правило, составляет не более $10^8 - 10^6$ частиц/см³, что значительно ниже концентрации лиозолей, достигающей 10^{15} частиц/см³. Размер частиц в большинстве аэрозолей оказывается в интервале $10^{-5} - 10^{-3}$ см: более крупные частицы быстро оседают, а мелкие исчезают вследствие коагуляции.

В отличие от золь, в растворах электролитов заряд на частицах аэрозолей есть величина случайная, определяемая случайными столкновениями частиц с ионами в газах. При зарядении частицы, которую можно рассматривать как сферический конденсатор с емко-

стью C , пропорциональной радиусу частицы r , работа заряджения равна:

$$W_{\text{эл}} = \frac{q^2}{2C} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная в единицах СИ). В силу того, что диэлектрическая проницаемость воздуха ($\epsilon \approx 1$) много ниже, чем воды ($\epsilon \approx 80$), для заряджения частиц до одинакового заряда в аэрозолях требуется совершение большей работы, чем для гидрозолей. Вследствие этого средний заряд частиц аэрозолей оказывается ниже, чем в гидрозолях, и сильнее флуктуирует от частицы к частице. В соответствии с теорией флуктуаций величина среднего заряда определяется соотношением

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{d^2 W_{\text{эл}} / dq^2} = 4\pi\epsilon_0 r kT.$$

Для частиц радиусом $r \approx 10^{-6}$ м при $T \approx 300$ К и $kT \approx 4,2 \cdot 10^{-21}$ Дж имеем

$$\overline{q^2} \approx 4,7 \cdot 10^{-37} (\text{Кл})^2; (\overline{q^2})^{1/2} \approx 7 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}.$$

Напомним, что заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, т. е. в среднем заряд частицы соответствует всего лишь нескольким (около четырех) элементарным зарядам. Наблюдая за частицами масла в опытах по электрофорезу капель масляного тумана (на фоне их броуновского движения), Милликен показал, что заряд частиц всегда оказывается кратным одной и той же величине $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Это позволило доказать дискретный характер электрического заряда и определить величину элементарного заряда.

Наличие зарядов на поверхности аэрозольных частиц обуславливает возникновение значительных потенциалов при оседании аэрозолей с одноименно заряженными частицами, которое приводит к появлению грозových разрядов в атмосфере и помех в работе радиоприборов.

Оседание аэрозольных частиц, например капель тумана или дождя, радиусом r , средним зарядом q и концентрацией n создает электрический ток и вызывает появление электрического поля напряженностью E (потенциала седиментации). В соответствии с рассмотренным ранее уравнением (V.29) напряженность поля, возникающего при седиментации в среде с удельной электрической проводимостью λ_0 , определяется как

$$E = \frac{2\varepsilon_0 \varphi_0 n m g}{3\lambda_0 \eta + 8\pi\varepsilon_0^2 r \varphi_0^2 n} = \frac{n m g (q/r)}{6\pi\lambda_0 \eta + n r (q/r)^2}, \quad (\text{VIII.1})$$

где потенциал поверхности φ_0 , равный в случае аэрозоля электрокинетическому потенциалу ζ , связан с зарядом частицы соотношением

$$\varphi_0 = \zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

А.Н. Фрумкин показал, что благодаря большому дипольному моменту молекул воды электрический потенциал на поверхности капелек водяного тумана может достигать 250 мВ. Согласно выражению (VIII.1), при оседании частиц с $r \approx 10^{-5}$ м и $m \approx 5 \cdot 10^{-9}$ г при $n \approx 10^{10}$ частиц/м³ (что характерно для кучевых облаков), $\eta \approx 1,7 \cdot 10^{-5}$ Па · с, $\lambda_0 \approx 4 \cdot 10^{-14}$ См/м могут возникать электрические поля, напряженность E которых близка к 10^5 В/м. В нестационарных условиях (при конвекции) значения E могут быть еще выше и достигать значений, при которых происходит пробой воздуха электрическим разрядом, т. е. возникает молния.

Подобно всем дисперсным системам, аэрозоли могут образовываться как при диспергировании макрофаз, так и при конденсации (см. гл. VI). Аэрозоли, образующиеся в процессах диспергирования, как правило, имеют невысокую дисперсность и обладают большей полидисперсностью, чем аэрозоли, образующиеся в процессах конденсации. Диспергационные методы образования аэрозолей лежат в основе получения и использования многих важных материалов и препаратов. Это, например, получение порошков при помоле твердых материалов, разбрызгивание форсунками жидкого топлива (для интенсификации процесса горения), ядохимикатов (для защиты растений от вредителей), лаков и красок (при нанесении защитных покрытий) и т. п. В природе процессы диспергирования ведут к образованию пыли.

Конденсационное образование аэрозолей является основным природным и техническим процессом образования высокодисперсных аэрозолей. Так, возникновение кучевых облаков, содержащих капли воды, или перистых, состоящих из кристалликов льда, происходит в, основном, в результате их гетерогенного зарождения на пылинках и микрокристалликах соли. Такие микрокристаллики появляются при высыхании мельчайших морских брызг и поднимаются на большую высоту конвекционными потоками воздуха.

На процесс конденсационного образования аэрозолей существенное влияние оказывает электрический заряд. Возникновение за-

ряда на частицах аэрозоля, связанное с затратой работы заряжения, может привести к значительному снижению поверхностного натяжения на границе частица — среда, что особенно существенно для зародышевых частиц (см. гл. VI). Снижение поверхностного натяжения частицы радиусом r , несущей заряд q , можно определить, проинтегрировав уравнение Липпмана (III.16):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi_0} = \rho_s,$$

где $\rho_s = \frac{q}{4\pi r^2}$ — поверхностная плотность заряда; φ_0 — потенциал капли.

В результате интегрирования получаем

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{q^2}{32\pi^2 r^3 \epsilon_0},$$

т. е. понижение значения σ на границе капли с паром при ее заряде пропорционально квадрату заряда.

Зависимость равновесного давления пара от размера аэрозольной частицы описывается уравнением Томсона (Кельвина), которое для частиц, несущих заряд q , принимает вид:

$$p(r) = p_0 \exp \left[\left(\frac{2\sigma_0}{r} - \frac{q^2}{16\epsilon_0 \pi^2 r^4} \right) \frac{V_m}{RT} \right].$$

Этому выражению соответствует кривая с максимумом (рис. VIII-1); так, при $\sigma \approx 70$ мДж/м² и заряде q , равном заряду электрона, положение максимума отвечает частицам радиусом 1 — 2 нм.

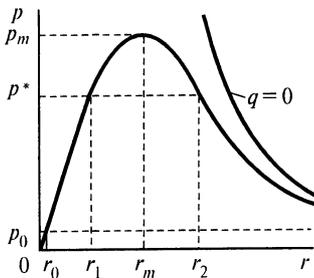


Рис. VIII-1. Зависимость равновесного давления пара p от радиуса заряженных аэрозольных частиц

При гомогенном образовании новой фазы (см. гл. VI) для возникновения устойчивого зародыша необходима флуктуация, работа которой определяется величиной пересыщения маточной среды. При наличии зарядов, например, свободных ионов в атмосфере пара, давление которого больше давления p_m , отвечающего максимуму кривой $p(r)$, образование зародышей радиусом r_m не требует флуктуации: капли жидкой фазы возникают в результате конденсации на

ионах, как ядрах конденсации, и растут самопроизвольно во всей области размеров до $r \rightarrow \infty$. При $p = p^* < p_m$ возникают зародыши капель радиусом r_1 , для дальнейшего их роста нужна флуктуация, в результате которой они вырастают до размеров r_2 и далее увеличиваются самопроизвольно. Работа флуктуации в этом случае значительно меньше, чем при гомогенном образовании незаряженных зародышей. Даже при $p = p_0$, т. е. в отсутствие пересыщения в паре, возникают капельки радиусом r_0 . Способность электрических зарядов облегчать возникновение зародышей новой фазы (снижать работу их образования) лежит в основе работы таких приборов, как камера Вильсона и пузырьковая камера. В камере Вильсона интенсивная конденсация пара вызывается ионами, которые создают пролетающие частицы на своем пути. Траектории полета частиц делаются видимыми вследствие рассеяния света, что позволяет обнаружить присутствие элементарных частиц и установить их характер. В пузырьковой камере в качестве среды используется «растянутая» жидкость, т. е. жидкость, находящаяся под отрицательным давлением.

В различных практических областях остро стоит задача управления устойчивостью аэрозолей. В одних случаях, например при использовании аэрозолей в качестве дымовых завес, приходится поддерживать стабильность аэрозольной системы, в других — необходимо предотвратить их возникновение или обеспечить их эффективное разрушение. Например, необходимо разрушать (осаждать) тонкие, зависающие в воздухе пыли, образование которых почти всегда сопутствует процессу дробления и помола твердых материалов. Нередко такие аэрозоли представляют значительную опасность для здоровья людей, так как, проникая в легкие, вызывают легочные заболевания (силикоз, антракоз). Многие органические вещества, находясь в состоянии высокодисперсных аэрозолей, оказываются взрывоопасными, поскольку горение мгновенно охватывает огромную поверхность и сопровождается резким увеличением объема. Это относится, в частности, к таким обычным веществам, как мука, сахар, угольная пыль, пылевидные отходы обработки полимерных материалов и т. п.

Значительное увеличение количества техногенных аэрозолей, возникающих при горении, может заметно изменить условия образования облаков и за счет этого климат планеты. В основных «кухнях погоды» — тропических областях Атлантического, Тихого и Индийского океанов и в приполярных областях — из-за слабого промышленного развития этих районов техногенные выбросы пока сравнительно невелики. Другое опасное экологическое последствие увеличения количества антропогенных аэрозолей (они составляют

~ 20 % общего количества аэрозолей в природе) — уменьшение прозрачности атмосферы.

Есть данные о том, что концентрация аэрозолей в атмосфере после больших извержений вулканов увеличивается, что может влиять на климатические условия. Так, при катастрофическом извержении (взрыве) вулкана Кракатау в Индонезии (1883) в атмосферу было выброшено ~ 18 км³ твердых частиц всех размеров, наиболее мелкие из которых оставались во взвешенном состоянии более года.

Большинство методов разрушения аэрозолей связано с интенсификацией процессов коагуляции, коалесценции и прилипания частиц аэрозолей к поверхностям (твердым стенкам фильтров, к каплям жидкости при искусственном дождевании), а также процессов седиментации (путем изменения скорости и направления потока аэрозоля при инерционном осаждении).

В замкнутом объеме, например в поре диаметром d , разрушение аэрозоля может происходить вследствие седиментации (более крупных) и диффузии (мелких) частиц к стенкам поры и последующего налипания на них. Время разрушения аэрозолей в результате седиментации составляет $t_{\text{сед}} \sim d/v$ ($v = \frac{mg}{6\pi\eta r}$ — скорость движения части-

цы радиусом r в среде вязкостью η), а в результате диффузии $t_{\text{диф}} \sim d^2/D$ ($D \approx \frac{kT}{6\pi\eta r}$ — коэффициент диффузии частиц). Конкурен-

ция этих двух факторов приводит к тому, что в фильтрах с порами радиусом $10^{-3} - 10^{-2}$ см наиболее устойчивыми оказываются частицы средних размеров $10^{-5} - 10^{-4}$ см, для которых $t_{\text{сед}} \approx t_{\text{диф}}$, т. е. $mgd \approx (10 \div 15) kT$. Улавливание таких частиц представляет достаточно сложную задачу. Эффективность улавливания существенно повышается за счет использования фильтров с очень извилистыми порами (фильтры Петрянова).

Эффективным способом управления устойчивостью атмосферных аэрозолей является распыление в них концентрированных растворов гигроскопических веществ (например, хлорида кальция) или твердых частиц (иодида серебра, твердого диоксида углерода). Вызванная этим конденсация водяного пара и рост капелек воды (или кристалликов льда) в переохлажденных облаках приводят к выпадению осадков. Аналогичным образом можно рассеивать туман.

В промышленности для разрушения аэрозолей с целью очистки газовых смесей широко используют действие электрического поля (метод Коттреля). В электрофильтре Коттреля при пропускании дыма или тумана через электрическое поле высокого напряжения

частицам аэрозоля сообщается заряд. Заряжение частиц, вызванное адсорбцией ионов, возникающих в результате ионизации воздуха при коронном разряде (преимущественно отрицательных ионов), обеспечивает электрофорез и осаждение частиц на аноде.

VIII.2. Пены и пенные пленки

Пена — дисперсия газа (чаще всего воздуха) в жидкой дисперсионной среде — представляет собой типичную лиофобную систему. Различают разбавленные дисперсии газа в жидкости, которые за их сходство с разбавленными эмульсиями обычно называют газовыми эмульсиями, и собственно пены с содержанием газовой фазы более 70 % по объему. В качестве характеристики концентрации пены часто используют отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости, эту величину называют *кратностью пены* K . Вследствие седиментационной неустойчивости большинства газовых эмульсий, при всплывании (обратной седиментации) пузырьков сверху образуется слой концентрированной пены, и именно в ней происходят затем процессы разрушения системы.

В пенах заполненные газом ячейки разделены пленками дисперсионной среды. Характерной «идеализированной» фигурой ячеек пен (рис. VIII-2) является пентагональный додекаэдр (двенадцатигранник с пятиугольными гранями, имеющий 30 ребер и 20 вершин). Однако эти фигуры не могут непрерывно заполнять пространство, и в реальной пене среднее число пленок, окружающих ячейку, близко к 14^1 .

Ребрами пенной ячейки служат заполненные дисперсионной средой каналы Гиббса — Плато (см. VII.2). Ж. Плато показал, что в одном канале могут сходиться только три пленки, расположенные под углами 120° . Поверхность канала имеет сложную вогнутую форму, описываемую условием постоянства сумм двух главных кривизн; капиллярное давление под вогнутой поверхностью обуславливает пониженное давление в канале Гиббса — Плато.

В высокочрезмерных пенах поверхность канала Гиббса — Плато близка к цилиндрической, т. е. имеет постоянное сечение в виде треугольника с вогнутыми сторонами, и давление в нем понижено по сравнению с давлением в ячейках пены на величину σ/r_k , где r_k — радиус кривизны поверхности канала (стороны треугольника).

¹ См. П.М. Кругляков, Д.Р. Ексерова. Пены и пенные пленки. М.: Химия, 1990.

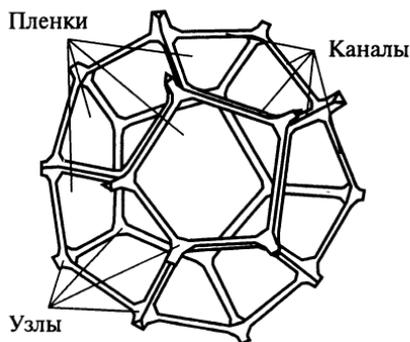


Рис. VIII-2. Строение пенной ячейки

Вершины соседних пентагональных додекаэдров образуют узлы, в которых сходятся, как показано Плато, четыре канала. При этом четыре вершины, ближайшие к данной, образуют тетраэдр (подобно расположению атомов ближайшей координационной сферы в решетке алмаза). Каналы и узлы образуют единую разветвленную систему, по которой может осуществляться перенос дисперсионной среды, в частности, ее стекание под действием силы тяжести.

В пенах с кратностью до 100 — 1000 (в зависимости от дисперсности и толщины пленок) основная часть дисперсионной среды содержится в каналах и лишь ее малая доля — в пленках. Содержание жидкости в узлах наиболее велико в очень низкократных пенах (при кратности, приближающейся к трем).

Реальные пены, как правило, полидисперсны¹. Это влечет изменение формы ячеек пен. Однако правила Плато (три пленки образуют канал, четыре канала образуют вершину) соблюдаются во всех случаях. Дисперсность пены можно характеризовать ее удельной поверхностью. Чаще измеряют некоторые средние значения геометрических параметров ячейки, например, среднее число ячеек в единице объема \bar{n} или средний эквивалентный радиус \bar{r} , связанный с \bar{n} соотношением $4/3\pi\bar{r}^3\bar{n} = 1$. Толщина пленок h , средний эквивалентный радиус ячеек \bar{r} (или их число в единице объема), средняя кратность пены K , а также высота столба (слоя) пены H_m и есть те основные геометрические параметры, которые в первом приближении характеризуют

¹ Пропусканием газа через одиночный капилляр может быть получена и монодисперсная пена, которая в последующем при разрыве пленок становится полидисперсной.

строение пены. При более полном рассмотрении следует учитывать изменение первых трех параметров по высоте пенного столба.

Пены и изолированные пенные пленки являются удобным объектом изучения природы относительной устойчивости лиофобных дисперсных систем, механизмов и кинетики их разрушения. Вместе с тем пены широко используют в различных областях современной техники: при тушении пожаров, во флотации, в производстве хлебопекарных и кондитерских изделий (хлеб — пример отвержденной пены), теплоизоляционных материалов (пенобетоны, пенопласты, микропористые резины) и т. д. Получение пен, как правило, осуществляется диспергированием воздуха (реже другого газа) в жидкости, содержащей какое-либо ПАВ — пенообразователь. Иногда вводят добавки стабилизаторов пены, также являющихся поверхностно-активными веществами, которые усиливают действие пенообразователя.

Диспергирование газа может осуществляться пропусканием воздуха через слой жидкости (барботажные пены) или с помощью мешалок в объеме жидкости. Применяют и пеногенераторы разных конструкций, во многих из которых образование пены происходит на сетке (рис. VIII-3). При этом, задавая расход воздуха и раствора пенообразователя, можно получать пену необходимой кратности. Для обеспечения требуемой дисперсности пены на пути пенного потока устанавливается ряд сеток, на которых происходит диспергирование ячеек пены. Такие пеногенераторы могут обеспечить быстрое получение больших количеств пены, необходимых при тушении пожаров, особенно горящих топлив и других органических жидкостей.

Пены, в которых происходит отверждение дисперсионной среды (хлеб, пеноматериалы), обычно образуются конденсационным путем, основанным на выделении какого-либо газа, чаще всего CO_2 в результате химической реакции или биохимического процесса.

Разрушение пены сопровождается изменением во времени параметров, характеризующих строение пены, и связано с протеканием рассмотренных в предыдущей главе процессов утоньшения и прорыва пленок, изотермической перегонки газа от мелких ячеек к более крупным, а также синерезиса — вытекания дисперсионной среды из каналов Гиббса — Плато под действием силы тяжести.

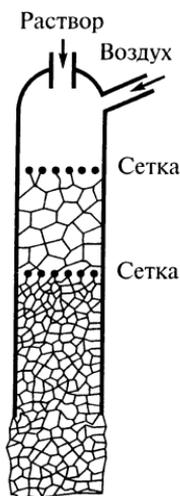


Рис. VIII-3. Схема сетчатого пеногенератора

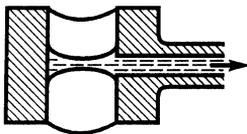


Рис. VIII-4. Ячейка для изучения индивидуальных пленок

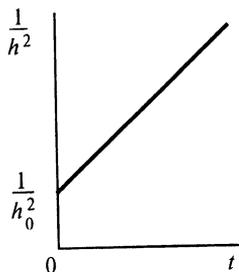


Рис. VIII-5. Кинетика изменения толщины h пленок (при вытекании жидкости) в координатах $1/h^2 - t$

Толщина пенных пленок и ее изменение во времени изучены в работах Ж. Перрена, К. Майзелса, А.Д. Шелудко, Б.В. Дерягина, Х. Зоннтага и др. Эти исследования обычно проводят на индивидуальных пенных пленках, например микропленках, с помощью изображенной на рис. VIII-4 ячейки, разработанной Шелудко. После заполнения ячейки раствором пенообразователя (до появления капли на нижней стороне ячейки) начинают отсасывать раствор с помощью микронасоса, соединенного с боковым отводом, при этом сверху и снизу в ячейке образуются мениски (рис. VIII-4), которые по мере отсасывания жидкости постепенно сближаются. При соприкосновении менисков в их центре возникает микроскопическая пленка, окруженная широким каналом Гиббса — Плато, давление в котором (см. VII.2) понижено по сравнению с атмосферным на величину $2\sigma/r_0$, где r_0 — радиус канала ячейки. Дальнейший отсос дисперсионной среды ведет к расширению пленки, сужению канала и увеличению кривизны его поверхности, а следовательно, дальнейшему уменьшению давления в нем.

Детальные исследования в этом направлении показали (рис. VIII-5), что вытекание жидкости из пленок в основном подчиняется уравнению Рейнольдса (VII.18). Это означает, что наличие адсорбционных слоев ПАВ на поверхности пленки обеспечивает отверждение поверхностей вследствие эффекта Марангони — Гиббса. Вместе с тем могут встречаться и отклонения от рейнольдсовского режима утоньшения пленок. В некоторых случаях эти отклонения связаны с поверхностной и объемной диффузией молекул ПАВ. В других случаях (особенно для пленок большого размера) может наблюдаться более быстрое утоньшение периферийных частей пленок с сохранением в их центральной части участка более толстой пленки (так называемого «димпла»). Эта центральная часть в последующем может сливаться с каналом Гиббса — Плато.

Утоньшение пленок может заканчиваться их разрывом или же образованием метастабильно-равновесного состояния, когда расклинивающее давление в пленке равно по абсолютной величине капиллярному давлению, определяемому кривизной поверхности окружающего пленку мениска. Эту величину можно изменять, отсасывая жидкость из канала Гиббса — Плато. Возникновение положительного по знаку расклинивающего давления в пенных пленках может быть обусловлено его электростатической составляющей. В области сравнительно толстых пленок (см. VII) расклинивающее давление в пленке определяется молекулярной и электростатической составляющими, следовательно,

$$p_{\sigma} + p_{el} + p_{mol} = 0. \quad (\text{VIII.2})$$

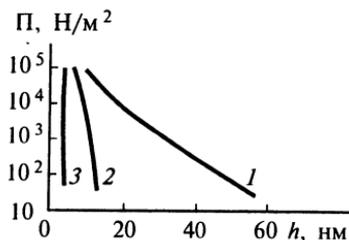


Рис. VIII-6. Изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ для пленок, полученных из растворов додецилсульфата натрия (10^{-3} моль/л) с добавками NaCl:

1 — 10^{-3} ; 2 — 0,1; 3 — 0,4 моль/л

Этому отвечает наблюдаемое в ряде случаев уменьшение равновесных толщин пленок, если наряду с ПАВ в состав дисперсионной среды вводить электролит, вызывающий уменьшение электростатической составляющей расклинивающего давления. Зависимость толщины пенных пленок от концентрации электролита в дисперсионной среде, как показали результаты проведенных исследований, описывается теорией ДЛФО. Более того, варьируя капиллярное давление в канале Гиббса — Плато и измеряя толщины пленок, в соответствии с (VIII.2) можно получить зависимость расклинивающего давления от толщины пленки при постоянной концентрации электролита. На рис. VIII-6 приведены полученные с помощью этого метода Х. Христовым, Д. Эксеровой и П.М. Кругляковым участки изотерм расклинивающего давления для «серых» (кривая 1), первичных черных (кривая 2) и ньютоновских черных (кривая 3) пленок; показана сильная сжимаемость (уменьшение толщины с увеличением расклинивающего давления) «серых» пленок, слабая сжимаемость первичных черных пленок и практически полная несжимаемость ньютоновских черных пленок.

В опытах Шелудко с сотр. было установлено, что для первичных черных пленок характерны меньшие значения избыточного натяжения (см. VII.2) $\Delta\sigma_{пл}$ (сотые доли мН/м), чем для вторичных (десятые мН/м); толщина первичной пленки более 7 нм (рис. VIII-7). Между этими двумя типами пленок удается наблюдать обратимые переходы при изменении капиллярного давления. Была обнаружена связь между типом

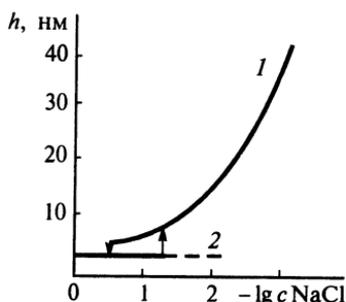


Рис. VIII-7. Зависимость толщины первичной (кривая 1) и вторичной (кривая 2) черных пленок от концентрации электролита

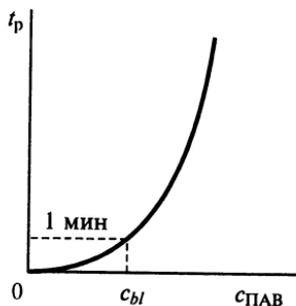


Рис. VIII-8. Зависимость времени жизни t_p пленки от концентрации ПАВ

возникающей пленки и устойчивостью пены, образованной из раствора того же состава, т. е. ее временем жизни t_p ; устойчивые пены (рис. VIII-8) образуются при концентрациях ПАВ выше концентрации c_{bb} , отвечающей возникновению черных пленок.

Изменение дисперсности пены во времени может быть связано как с протеканием изотермического переноса газа через пленки, так и с разрывом самих пленок. Измерение дисперсности пены и ее изменений во времени обычно проводится подсчетом числа ячеек, контактирующих со стенкой сосуда, в котором находится пена (по микрофотографиям). Изотермический перенос газа от малых ячеек с более высоким давлением воздуха к крупным, в которых давление воздуха ниже, особенно существен для высокодисперсных полидисперсных пен, т. е. на начальных стадиях их разрушения. Поскольку толщина пленок в пенах в состоянии, близком к метастабильно-равновесному, не изменяется во времени, кинетика роста ячеек пен при изотермическом переносе газа, как было показано де Фризом, описывается соотношением (VII.37).

Разрыв пленок в пенах носит случайный характер, при этом вероятность прорыва пленок и объединения соседних ячеек пропорциональна числу пленок kn в данный момент времени:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{kn}{t_1},$$

где n — число ячеек в единице объема пены; t_1 — среднее время жизни единичной пленки; коэффициент $k = 6 - 7$, определяется средним числом пленок на одну ячейку. Если величина t_1 не зависит от размеров пленок, интегрирование этого уравнения дает

$$n = n_0 e^{-t/t_p},$$

где n_0 — начальное число ячеек в единице объема пены; $t_p = t_1/k$ — время, за которое число ячеек уменьшается в e раз.

Изменение кратности пены K во времени связано с вытеканием дисперсионной среды по системе каналов Гиббса — Плато под действием силы тяжести (синерезис). Этому противостоит капиллярное давление в каналах Гиббса — Плато, так что может возникнуть гидростатически равновесное состояние, отвечающее условию $pg + p_\sigma = \text{const}$, т. е.

$$-pg = \frac{dp_\sigma}{dz} = \frac{d}{dz} \left(-\frac{\sigma}{r_k} \right) = \frac{\sigma}{r_k^2} \frac{dr_k}{dz}, \quad (\text{VIII.3})$$

где r_k — радиус кривизны каналов Гиббса — Плато; z — вертикальная координата. В гидростатически равновесном состоянии, характерном для высокократных пен, радиус кривизны каналов Гиббса — Плато в соответствии с (VIII.3) уменьшается с высотой z , поэтому с высотой кратность пены растет. В столбе пены заданной высоты H_m с определенным размером ячеек в условиях равновесия может содержаться лишь определенное количество жидкой фазы, которому отвечает некоторое равновесное значение средней кратности.

В высокократных высокодисперсных пенах начальное значение кратности может превышать эту величину. Из таких пен в начальные моменты времени t не только не происходит истечения жидкой фазы (рис. VIII-9, кривая L), но, наоборот, такие очень «сухие» пены способны всасывать в себя жидкость (как промокательная бумага). Дальнейшее падение дисперсности пены приведет к уменьшению количества жидкости, которое может содержаться в пене, из нее начнет вытекать дисперсионная среда и, соответственно, возрастет кратность. При этом увеличение во времени кратности пены целиком определяется падением ее дисперсности: разрыв пленок приводит к уменьшению числа каналов в единице объема пены, сечение же каналов (при заданной высоте)

остается неизменным. В низкократных пенах, наоборот, именно в первые моменты времени происходит быстрое истечение дисперсионной среды и рост кратности (рис. VIII-9, кривая 2) вплоть до достижения состояния, близкого к гидростатически равновесному. В дальнейшем ход изменения кратности оказывается таким же, как и для высокократных пен. Удобным методом определения кратности пены является измерение ее электрической проводимости (кратность обратно пропорциональна электропроводности пены).

Изменение во времени высоты пенного слоя (или высоты столба пены в сосуде) обусловлено повышенной скоростью разрушения верхних, контактирующих с внешней средой пленок пены. Это может быть связано с испарением дисперсионной среды из пленок, так что скорость разрушения столба пены существенно зависит от влажности контактирующего с ней воздуха. При контакте слоя пены с находящимся под ней жидким углеводородом также может происходить ускоренное разрушение пены в области контакта. При этом высота слоя пены остается некоторое время неизменной, но вблизи углеводорода в пене образуются полости. Особенно быстрое разрушение пены происходит при ее контакте с органическими полярными жидкостями, что служит серьезным препятствием к использованию пен для тушения горящих полярных растворителей.

Пены, используемые в различных областях, должны иметь различную устойчивость. Так, во флотации, когда производится барботирование большого количества воздуха через водные растворы ПАВ, содержащие частицы руды, образование обильной высокоустойчивой пены нежелательно, поскольку это затруднит дальнейшее выделение из пены ценного минерала. В этом случае используют ПАВ первой группы (по классификации Ребиндера), т. е. слабые пенообразователи, для которых время жизни индивидуальных пузырьков не превышает нескольких десятков секунд. В качестве таких слабых пенообразователей обычно применяют низшие спирты или продукты переработки древесины (сосновое масло). Пена, содержащая флотированные частицы (так называемая трехфазная пена), обладает более высокой устойчивостью, чем пена без твердых частиц, так что на поверхности флотационного аппарата образуется сравнительно тонкий слой «сливок», содержащих довольно высокую концентрацию флотированного минерала. Периодически удаляя с поверхности эти «сливки», затем разрушая пену, получают концентрат данного минерала.

Высокоустойчивые пены, стабилизированные ПАВ третьей и четвертой групп, используются в пожаротушении, особенно при горении нефти и жидких топлив. В этом случае важными характеристиками пен являются скорость растекания по поверхности горящего неф-

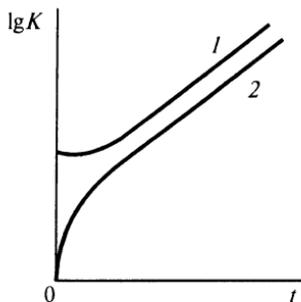


Рис. VIII-9. Изменение кратности K во времени для высокократных (кривая 1) и низкократных (кривая 2) пен

тепродукта и их изолирующая способность — время предотвращения выхода паров горючей жидкости. Для получения подобных высокоустойчивых пен используют сложные составы, включающие, помимо основного пенообразователя, добавки других ПАВ, дополнительно стабилизирующих пену. Значительные перспективы открывает применение фторзамещенных соединений.

Важной задачей во многих производствах является также разрушение (гашение) пены или предотвращение пенообразования. Так, в микробиологическом производстве иногда начинает образовываться обильная пена, затрудняющая проведение процесса. Обильная пена может образовываться в химических процессах, связанных с выделением газов или их взаимодействием с жидкостями. Чрезмерное пенообразование мешает и работе стиральных машин, поэтому стиральные порошки для машин содержат большее количество неионогенных ПАВ, которые являются более слабыми пенообразователями по сравнению с алкилсульфатами, особенно при повышенных температурах.

Образовавшуюся пену можно разрушить с помощью перегретого пара, ультразвука либо введением так называемых пеногасителей. По Ребиндеру, пеногасителями являются ПАВ, имеющие более высокую поверхностную активность, чем пенообразователи, и поэтому вытесняющие пенообразователь с поверхности пузырьков пены, но не способные сами к ее стабилизации. Пеногасителями могут служить низшие спирты, а также кремнийорганические соединения. Последние особенно эффективно предотвращают пенообразование.

VIII.3. Эмульсии и эмульсионные пленки

Дисперсии жидкостей в жидких дисперсионных средах, называемые *эмульсиями*, во многом сходны с рассмотренными пенами, но обладают и рядом важных особенностей. Наиболее существенное отличие эмульсий от пен состоит в следующем. Стабилизация пен с помощью ПАВ, обеспечивающая их устойчивость, не меняет их природы как лиофобных дисперсных систем. Напротив, эмульсии могут быть сколько угодно близки к лиофильным, термодинамически равновесным коллоидным системам (см. гл. VI), и не всегда удается провести четкую грань между лиофильными и лиофобными эмульсиями. Леофильные критические эмульсии и близкие к ним системы были рассмотрены в VI.3; данный параграф посвящен рассмотрению лиофобных эмульсий.

Другой специфической чертой эмульсий является возможность образования эмульсий двух типов: *прямой*, в которой дисперсионной

средой является более полярная жидкость (обычно вода), и *обратной*, в которой более полярная жидкость образует дисперсную фазу¹. При определенных условиях наблюдается *обращение фаз эмульсий*, когда эмульсия данного типа при введении каких-либо реагентов или при изменении условий превращается в эмульсию противоположного вида. Определить тип эмульсий можно, например, по ее электрической проводимости (электрическая проводимость для водной дисперсионной среды на много десятичных порядков выше, чем у обратных эмульсий), по способности смешиваться с полярными и неполярными растворителями или растворять полярные и неполярные красители. Различают также *разбавленные* эмульсии (до нескольких процентов дисперсной фазы по объему) и эмульсии *концентрированные*, в том числе высококонцентрированные (свыше 70 % дисперсной фазы). Последние близки по структуре и свойствам к пенам, поэтому их иногда называют спумоидными (пенообразными) эмульсиями.

Изучение устойчивости эмульсий раскрывает закономерности влияния строения молекул ПАВ на их способность к стабилизации прямых и обратных систем. Исследования изолированных пленок обратных эмульсионных систем (углеводородных пленок в водной среде, стабилизированных адсорбционными слоями ПАВ) позволили получить на этих модельных системах сведения о строении и механизмах функционирования мембран различных клеточных структур. Важнейшим представителем природных обратных эмульсий является сырая нефть — эмульсия, содержащая до 50 — 60 % сильно засоленной воды и очень сильно стабилизированная природными ПАВ и смолами; разрушение этой эмульсии является первой и достаточно трудной стадией переработки нефти.

Широкое применение имеют эмульсии в технике и химической технологии: это процессы обработки с применением эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей, эмульсионной полимеризации, переработки и получения пищевых продуктов (молоко, сливочное масло, маргарин) и фармацевтических препаратов.

Получение лиофобных эмульсий, как правило, осуществляется методом диспергирования (эмульгирования) одной жидкости в другой в присутствии ПАВ, называемых в этом случае эмульгаторами (ПАВ третьей и четвертой группы). Конденсационным путем образуются лишь некоторые, в основном, разбавленные эмульсии, например эмульсии масел в водах паровых котлов. Для эмульгирования

¹ Возможны и так называемые «множественные эмульсии», в которых дисперсионная среда частично диспергирована в каплях дисперсной фазы.

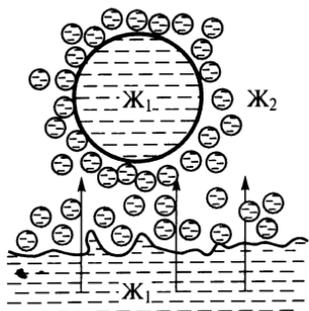


Рис. VIII-10. Возникновение и стабилизирующее действие микроэмульсий

жидкостей применяют различные устройства, основанные на воздействии вибрации, ультразвука, действии больших градиентов скоростей сдвига (в так называемых коллоидных мельницах), на соударении струи двух жидкостей, вытекающих из узких отверстий, и т. п.

В некоторых случаях, приближающихся к условиям образования лиофильных коллоидных систем, может происходить и самопроизвольное образование эмульсий (самоэмульгирование жидкостей). Это возможно, например, если на границе двух жидких фаз при взаимодей-

ствии двух веществ, каждое из которых растворимо в одной из соприкасающихся фаз, образуется сильно поверхностно-активное соединение. Протекающая в таких существенно неравновесных условиях адсорбция образующегося вещества способна приводить, как было показано А.А. Жуховицким, к резкому снижению поверхностного натяжения и самопроизвольному диспергированию (см. VI.1). После завершения химической реакции образования на межфазной поверхности заметных количеств ПАВ его адсорбция по мере приближения к равновесным условиям падает, и поверхностное натяжение может снова возрасти выше критического значения σ_c . Близкое по природе самопроизвольное эмульгирование, лежащее в основе эффективного способа получения устойчивых эмульсий, может осуществляться при использовании ПАВ, растворимого в обеих контактирующих жидкостях: в дисперсной фазе и дисперсионной среде. Если раствор такого ПАВ в веществе дисперсной фазы интенсивно перемешивать с чистой дисперсионной средой, то происходит перенос ПАВ через межфазную поверхность, имеющую малое поверхностное натяжение (рис. VIII-10). Это вызывает «турбулизацию» поверхности и приводит к возникновению наряду с более крупными каплями эмульсии большого числа очень малых капелек микроэмульсии, оказывающих стабилизирующее действие на систему.

Тип эмульсии, возникающей при механическом эмульгировании, в значительной степени зависит от соотношения объемов жидкостей: жидкость, присутствующая в существенно большем количестве, обычно становится дисперсионной средой. Если объемное содержание двух жидкостей примерно равно, то, как отмечалось Ребиндером, при диспергировании обычно возникают обе эмульсии — прямая и обратная; из них выживает та, которая имеет более высокую устойчи-

вость к коалесценции капель и последующему расслаиванию. Соотношение стабильности прямой и обратной эмульсий, а следовательно, и тип эмульсии, образующейся при эмульгировании, определяются в таком случае природой введенного стабилизатора.

Способность эмульгатора обеспечивать высокую устойчивость эмульсии того или иного типа определяется строением молекул ПАВ и энергией их взаимодействия с полярной и неполярной средами. Одной из первых качественных попыток объяснения такой избирательности явилась «теория клина», согласно которой прямые эмульсии масла в воде образуются при введении в систему молекул ПАВ с сильно гидратированной (крупной) полярной группой и умеренно развитой гидрофобной частью (например, в присутствии олеата натрия). Обратные эмульсии, согласно этим представлениям, стабилизируются молекулами ПАВ со слабогидратированной (небольшой) полярной группой и сильно развитой углеводородной частью, предпочтительно содержащей две-три углеводородные цепи, как в случае мыл многовалентных металлов (например, олеата кальция). Подобная роль соотношений геометрических размеров полярной группы и углеводородной части молекул ПАВ в способности к стабилизации эмульсий того или иного типа бесспорна, вместе с тем ясно, что такая «геометрическая» схема весьма упрощена.

Роль энергетики взаимодействия молекул ПАВ с жидкостями находит свое отражение в так называемом правиле Банкрофта. В соответствии с этим правилом при эмульгировании дисперсионной средой становится та жидкость, в которой молекулы ПАВ лучше растворимы, т. е. водорастворимые ПАВ являются стабилизаторами прямых эмульсий, а маслорастворимые — обратных. Среди различных схем количественного описания способности ПАВ к стабилизации эмульсий прямого и обратного типов наиболее распространена полуэмпирическая характеристика *гидрофильно-липофильного баланса* (ГЛБ) молекул ПАВ (см. III.1).

Большие значения ГЛБ соответствуют гидрофильным ПАВ — стабилизаторам прямых эмульсий, самые высокие значения отвечают мицеллообразующим ПАВ. Наоборот, малые значения ГЛБ характерны для олеофильных ПАВ — стабилизаторов обратных эмульсий¹.

В соответствии с данными табл. III.1 и III.2, широкое варьирование значений ГЛБ может быть достигнуто, в частности, для плуроников — неионогенных ПАВ, представляющих собой блок-сополимер окиси этилена (групповое число 0,33) и окиси пропилена (групповое число — 0,15). Следует отметить, что число ГЛБ отражает прежде все-

¹ См.: Эмульсии. М.: Химия, 1972.

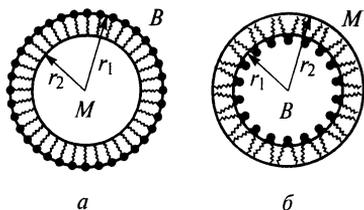


Рис. VIII-11. Стабилизация прямых (а) и обратных (б) эмульсий с помощью ПАВ

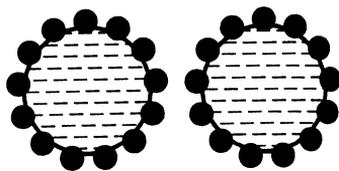


Рис. VIII-12. Стабилизация эмульсий с помощью порошков

го соотношение (разность) гидрофобности углеводородной цепи и гидрофильности полярной группы молекул ПАВ; для проявления ими стабилизирующих свойств требуется, как правило, чтобы обе эти части были достаточно ярко выражены.

Следующие рассуждения могут иллюстрировать причины влияния ГЛБ молекул ПАВ на их способность к стабилизации прямых или обратных эмульсий. Разделим условно поверхность разрыва между фазами и соответственно межфазное натяжение σ капле эмульсии на две части: $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$, где σ_1 связана с областью контакта полярных групп и воды; σ_2 соответствует области контакта углеводородных цепей молекул ПАВ с масляной фазой. Эти две величины условно могут быть отождествлены с двумя разделяющими поверхностями, которые в капле эмульсии имеют соответственно радиусы кривизны r_1 и r_2 , причем внешняя поверхность имеет большую площадь. В случае эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ с высокими значениями ГЛБ, $\sigma_1 < \sigma_2$ и большее развитие получает поверхность контакта полярных групп с водой ($r_1 > r_2$), т. е. эта поверхность оказывается внешней — образуется прямая эмульсия (рис. VIII-11, а). Соответственно для молекул ПАВ с низким ГЛБ, $\sigma_2 < \sigma_1$, $r_2 > r_1$, и наибольшее развитие получает низкоэнергетическая поверхность контакта углеводородных цепей с масляной фазой — образуется обратная эмульсия (рис. VIII-11, б).

Тенденция более родственной к стабилизирующему веществу фазы превращаться в дисперсионную среду наглядно проявляется в эмульсиях, стабилизированных тонкодисперсными порошками. Такая стабилизация возможна при ограниченном избирательном смачивании порошка, т. е. при конечном краевом угле $0 < \theta < 180^\circ$. При этом порошки обладают способностью к стабилизации той фазы, которая хуже избирательно смачивает частицы, тогда как более родственная фаза оказывается дисперсионной средой. Причины этого становятся ясны из рассмотрения рис. VIII-12. В случае капель воды, покрытых

гидрофобным порошком (например, уголь), в масляной фазе вода отесняется из прослоек между частицами вследствие гидрофобности угля, и капли воды при столкновении не могут прийти в непосредственный контакт. Наоборот, гидрофильный порошок (например, мел) защищает своеобразной «броней» масляную фазу и не позволяет соприкоснуться каплям масла в водной дисперсионной среде, поскольку мерой «фильности» (родственности) порошка по отношению к внешней фазе является краевой угол в условиях избирательного смачивания или отношение теплот смачивания данной твердой фазы двумя жидкостями (см. I.4). Эти величины представляют собой аналог ГЛБ молекул ПАВ.

Стабилизацию эмульсий порошками можно рассматривать как простейший пример структурно-механического барьера — сильного фактора стабилизации дисперсий (см. VII.5). Близкую природу имеет стабилизация поверхности сравнительно крупных капель микроэмульсиями, которые могут образовываться при переносе молекул ПАВ через поверхность с низким поверхностным натяжением σ (см. рис. VIII-10). Способностью создавать прочный структурно-механический барьер на границе фаз в эмульсиях обладают и адсорбционные слои ПАВ, преимущественно высокомолекулярных. Для прямых эмульсий эффективными эмульгаторами являются многие природные высокомолекулярные вещества, например желатины, белки, сахараиды и их производные. По данным В.Н. Измайловой с сотр., формируемый этими веществами на поверхности капель гелеобразный структурированный слой способен практически полностью предотвратить коалесценцию капель эмульсии. Наглядной иллюстрацией может служить известный демонстрационный опыт, предложенный П.А. Ребиндером и Е.К. Венстрем. Если на поверхность слоя ртути налить слой в 0,5 — 1 мм раствора стабилизатора, способного к образованию прочного адсорбционного слоя (например, сапонина), ртуть удастся разрезать стеклянной палочкой. Этот разрез, несмотря на существующие в нем гидростатические сжимающие напряжения, способен существовать относительно длительное время.

Использование веществ, способных за счет образования структурно-механического барьера к предельно сильной стабилизации даже концентрированных эмульсий, позволяет получать многие технические эмульсии, употребляемые, например, в процессах эмульсионной полимеризации и в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей. Подобные ПАВ (особенно естественного происхождения) широко используют в пищевой и фармацевтической промышленности. Такие ПАВ образуются, например, при взаимодействии с маслами

декстринов и их производных, возникающих при термическом разложении и частичном окислении крахмала.

Процессы разрыва эмульсий по природе и механизмам протекания близки к процессам разрушения пен. В разбавленных эмульсиях происходит седиментация капель: вверх — при меньшей плотности дисперсной фазы (образование сливок, характерное для большей части прямых эмульсий) или вниз — при более плотной дисперсной фазе.

Для уменьшения скорости седиментации необходимо возможно большее диспергирование капель, что осуществляется в гомогенизаторах различной конструкции. Этот процесс используется, например, для замедления выделения жира из молока. Из-за сравнительно низких значений межфазной энергии σ и малой разности плотностей фаз эмульсии, как правило, значительно более седиментационно устойчивы, чем пены.

На процесс седиментации может накладываться агрегирование капель эмульсии (коагуляция). Это ведет к увеличению эффективного размера оседающих агрегатов и вследствие этого к увеличению скорости их оседания. В водных системах, в которых значительную роль играет электростатический фактор стабилизации, закономерности агрегирования эмульсий близки к закономерностям коагуляции гидрозолей и описываются теорией ДЛФО (см. VII.4). В разбавленных высокодисперсных эмульсиях коагуляция может носить обратимый характер.

Агрегирование капель особенно характерно для обратных эмульсий, в которых силы дальнего электростатического отталкивания обычно невелики из-за малых значений заряда капель. Однако и для заряженных капель в обратной эмульсии электростатическое отталкивание при достаточной их концентрации может и не обеспечить устойчивости к коагуляции. Это связано с тем, что из-за небольшого содержания электролитов в дисперсионной среде и ее низкой диэлектрической проницаемости толщина ионной атмосферы может быть соизмерима с расстоянием между каплями. Напомним, что положение энергетического барьера взаимодействия частиц, определяемого равновесием сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания (см. VII.4), отвечает толщине зазора, близкой к удвоенной толщине ионной атмосферы. Поэтому капли в достаточно концентрированных обратных эмульсиях как бы уже с самого начала расположены на расстояниях, соответствующих преодолению энергетического барьера. Устойчивость обратных эмульсий к коагуля-

ции возможна при наличии структурно-механического барьера, обеспечивающего достаточно малую величину энергии взаимодействия капель. При этом электростатическое отталкивание содействует уменьшению сил притяжения частиц. Проблема стабилизации обратных эмульсий против агрегирования капель приобрела большое значение в связи с попытками использования подобных систем в виде водно-топливных эмульсий, содержащих до 30 % воды. Введение эмульгированной воды в бензин и другие топлива обеспечивает более полное сгорание горючего, повышение его октанового числа и улучшает состав выхлопных газов при работе двигателя внутреннего сгорания.

Процессы коалесценции наиболее характерны для концентрированных эмульсий, где они в основном определяют время существования эмульсий до расслоения фаз. В высокодисперсных (разбавленных и концентрированных) эмульсиях с заметной скоростью может идти увеличение среднего размера капель вследствие протекания процессов изотермической перегонки. При одинаковой дисперсности изотермическая перегонка капель эмульсии идет значительно медленнее, чем пузырьков пены. Это связано с небольшими значениями межфазной энергии, а следовательно, с малой разностью химических потенциалов вещества в каплях разного размера, а также с меньшей взаимной растворимостью жидкостей по сравнению с растворимостью газов.

Большое внимание уделяется разработке методов разрушения эмульсий (деэмульгирования). Особенно важной крупномасштабной задачей является эффективное и экономичное разрушение нефтяных эмульсий, в которых содержание сильно засоленной воды достигает 50 — 60 %. Присутствие в нефти маслорастворимых высокомолекулярных ПАВ (асфальтенов, порфиринов и др.) вызывает образование на поверхности капель воды сильно развитого адсорбционного слоя — структурно-механического барьера, обеспечивающего высокую устойчивость нефтяной эмульсии. Вместе с тем, попадание эмульгированной воды в аппаратуру нефтетранспорта и нефтепереработки недопустимо, поскольку содержащиеся в ней соли и сероводород вызывают быструю коррозию аппаратуры. Для разрушения этих и других эмульсий используют самые разнообразные методы: введение поверхностно-активных деэмульгаторов, способных вытеснить стабилизатор с поверхности капель, химическое связывание стабилизатора, изменение рН и электролитного состава среды для

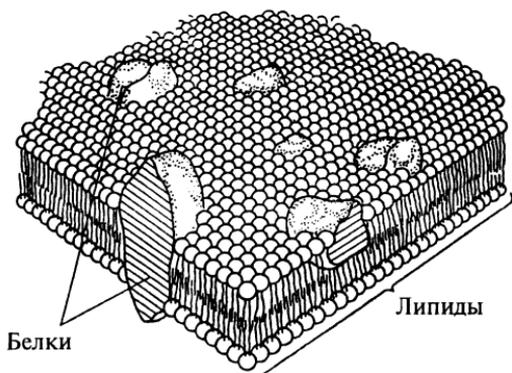


Рис. VIII-13. Схема строения биологической мембраны

прямых эмульсий, воздействие на эмульсии электрическими полями, теплотой, ультразвуком.

Важным объектом разносторонних исследований стали изолированные эмульсионные пленки, особенно пленки обратных эмульсий¹. Пленки углеводов в водной среде, стабилизированные поверхностно-активными веществами, являются простейшей и вместе с тем наиболее близкой по природе моделью биологических мембран, образованных смесью природных водо- и маслорастворимых ПАВ, а именно белков и липидов. На рис. VIII-13 представлена одна из наиболее распространенных схем строения биомембран².

При изучении элементарных пленок обратных эмульсий, стабилизированных природными и синтетическими ПАВ различной природы, выяснилось, в частности, что их электрическая проводимость резко возрастает при добавлении некоторых биологически активных ПАВ. Например, введение во внешнюю водную среду липидной мембраны ничтожных количеств антибиотика валиномицина приводит к увеличению электрической проводимости мембраны на пять порядков; вместе с тем мембрана становится проницаемой для ионов калия и водорода, но не пропускает ионы натрия. Резкое понижение электрического сопротивления искусственных мембран наблюдается и при введении в их состав молекул белков или ферментов с соответствующим субстратом. Изучение свойств таких мембран позволяет моделировать важные биологические процессы, например прохождение нервного импульса.

¹ Кругляков П.М., Ровин Ю.П. Физико-химия черных углеводородных пленок. М.: Наука, 1978.

² Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987.

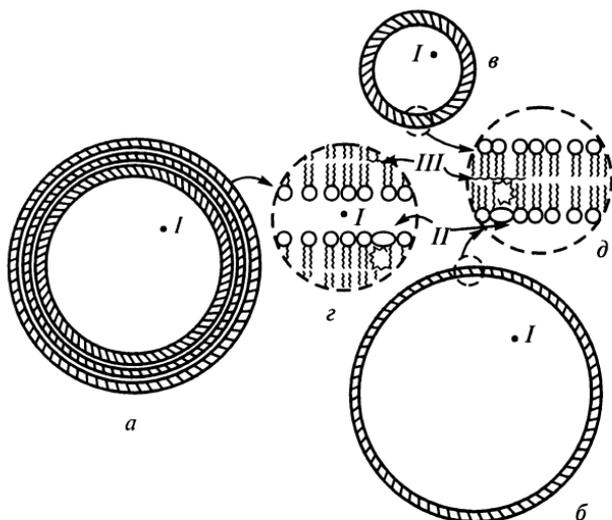


Рис. VIII-14. Схема строения липосом и включения в них молекул:

I — полярных (ионов), *II* — амфифильных, *III* — неполярных; *a* — мультиламеллярная липосома; *б* — макровезикула; *в* — микровезикула; *з* — фрагмент оболочки мультиламеллярной липосомы; *д* — фрагмент мембраны везикул

Новый шаг в моделировании клеточных мембран и клеток был сделан после обнаружения и разработки методов получения *липосом* и *везикул* — своеобразных коллоидных частиц, представляющих собой замкнутые бислоенные или полислоенные мембраны, которые отделяют внутренний и внешний объемы жидкой фазы. Липосомы и везикулы, являющиеся объектом исследования в биохимии, медицине и фармакологии, позволяют воспроизводить обменные процессы клеток с внешней средой. Перспективная область использования липосом — повышение избирательности действия лекарственных препаратов. Для этого лекарственные вещества включают в липосомы, которые переносят их к пораженному болезнью органу.

Липосомы и везикулы можно получать ультразвуковой обработкой взвеси липида, заменой растворителя, удалением ПАВ из солюбилизовавшихся липид смешанных мицелл диализом или даже взбалтыванием водной фазы в колбе, стенки которой покрыты липидом.

Липосомы имеют различные размеры и строение в зависимости от условий получения. Обычно липосомы подразделяют на *мультиламеллярные* (рис. VIII-14, *a*), мембраны которых состоят из нескольких бислоев липида, и *моноламеллярные* (рис. VIII-14, *б, в*) — с мембраной из одного бислоя липида. Мультиламеллярные липосомы обычно имеют диаметр в несколько микрометров. Моноламеллярные липо-

сомы подразделяют на *микровезикулы* (диаметр 25 — 100 нм) и *макро-везикулы* (диаметр 0,2 — 2 мкм).

Образование липосом из сложного по составу водного раствора может сопровождаться включением в них компонентов раствора. Водорастворимые поверхностно-инактивные вещества (неорганические электролиты) пассивно включаются во внутренний объем липосом и в межслоевое пространство мультиламеллярных липосом (рис. VIII-14, *a* — *z*; положение *I*). Степень их захвата определяется объемом иммобилизованной липосомами дисперсионной среды (водного раствора). Дифильные молекулы ПАВ (в том числе и белков), помимо включения во внутренний объем, способны встраиваться в бислои (рис. VIII-14, *z*, *d*; положение *II*), благодаря чему может происходить их концентрирование в липосомах. Неполлярные молекулы могут концентрироваться внутри бислоев (рис. VIII-14, *z*, *d*; положение *III*).

Способность липосом удерживать включенное вещество при транспорте в организме зависит от проницаемости и устойчивости их мембран. Мембраны липосом сравнительно хорошо проницаемы для воды, поэтому при уменьшении концентрации электролитов во внешней среде возможно протекание осмотических явлений вплоть до *осмотического шока* — разрыва мембраны при поглощении липосомой избытка воды.

Проницаемость мембран зависит от фазового состояния липида в бислое. Так, мембраны, образованные легкоплавкими липидами, содержащими в углеводородных цепях двойные связи, имеют более высокую проницаемость. Это используется микроорганизмами для поддержания необходимой для их жизнедеятельности проницаемости мембран: на понижение температуры микроорганизм реагирует увеличением содержания в мембране непредельных липидов, а при повышении — предельных липидов.

Одной из самых важных проблем в исследовании липосом, тесно связанной с рядом кардинальных вопросов теоретической биологии, является изучение взаимодействия липосом с клетками — их адгезии к поверхности клеток, взаимодействия клеточных и липосомальных мембран, механизмов переноса вещества от липосом к клеткам и клеточным структурам. Такие исследования направлены на изучение и регулирование взаимодействия липосом с различными типами клеток и межклеточных взаимодействий.

VIII.4. Суспензии и золи

Дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называют *золями* при коллоидной дисперсности вещества дисперсной фазы и *суспензиями* в случае более грубой дис-

перности и седиментационной неустойчивости. Высококонцентрированные суспензии называют *пастами*. Золи являются основным объектом изучения в классической коллоидной химии, суспензии — объектом производственных процессов химической технологии (производство удобрений, катализаторов, красителей и др.) и других областей промышленности (производство строительных материалов, алмазного и твердосплавного инструмента, керамическое производство и т. д.). Получение материалов с необходимыми свойствами во многих случаях включает в качестве технологических процессов образование (диспергационное или конденсационное) частиц дисперсной фазы и их коагуляцию в жидкой дисперсионной среде. С другой стороны, коагуляция и осаждение взвесей являются одним из этапов процессов водоочистки. Это относится не только к вредным бытовым взвесям и отходам различных технологических процессов, но и к специально получаемым золям гидроксидов металлов, которые вводят в воду для улавливания примесей ПАВ и ионов тяжелых металлов. Методы управления этими процессами основаны на применении общих закономерностей образования и разрушения дисперсных систем в сочетании с изучением их специфических свойств, в особенности способности к формированию пространственных дисперсных структур с характерными механическими свойствами (см. гл. IX). Эти коллоидно-химические явления лежат в основе многих геологических процессов, например, ведущих к формированию почвенного слоя, явившегося основой развития жизни на поверхности Земли.

Природа агрегативной устойчивости дисперсных систем с частицами твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой определяется составом этих фаз, дисперсностью и концентрацией частиц. Устойчивость гидрозолей при малой концентрации электролитов в системе обычно связана с проявлением электростатической составляющей расклинивающего давления (см. гл. VII), обусловленной перекрытием диффузных частей двойных электрических слоев.

Вместе с тем (см. VII.1), агрегативная устойчивость золей может иметь и термодинамическую природу. Дисперсная система — золь — обнаруживает термодинамическую устойчивость, если глубина потенциального минимума, характерная для частиц данной дисперсной системы, оказывается меньше выигрыша свободной энергии системы за счет включения частиц в тепловое движение.

Наиболее эффективная защита системы (особенно концентрированной) от протекания процессов коагуляции, в том числе и при введении электролитов, обеспечивается применением поверхностно-активных веществ: низкомолекулярных мицеллообразующих ПАВ и высокомолекулярных, так называемых «защитных коллоид-

дов». Адсорбция таких высокоэффективных стабилизаторов приводит к возникновению на поверхности частиц структурно-механического барьера, полностью предотвращающего коагуляцию частиц и возникновение между ними непосредственного контакта, развитие которого может вызвать необратимое изменение свойств систем. Роль структурно-механического барьера особенно велика при стабилизации обратных систем — суспензий и зольей полярных веществ в неполярных средах, в которых электростатическое отталкивание, как правило, не существенно. Полное предотвращение сцепления частиц благодаря образованию защитного слоя ПАВ может происходить не только в разбавленных золях, но и в концентрированных пастах; в последнем случае ПАВ служит *пластификатором*, обеспечивающим легкоподвижность системы (см. гл. IX). Подбор ПАВ для стабилизации суспензий и зольей различного типа сходен с выбором ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий: это должны быть ПАВ, относящиеся к третьей и четвертой группам с высокими значениями ГЛБ при стабилизации суспензий и зольей в полярных средах и низкими (маслорастворимые ПАВ) — в неполярных.

Коагуляция разбавленных зольей при недостаточно эффективной их стабилизации (или при введении электролитов в систему, стабилизированную только за счет электростатического фактора устойчивости) для изометричных частиц обычно приводит к возникновению отдельных агрегатов. В результате система теряет седиментационную устойчивость, и образуется более или менее рыхлый осадок. Наоборот, в системах с резко анизометричными частицами и в концентрированных системах коагуляция может приводить к образованию пространственной сетки частиц дисперсной фазы без потери седиментационной устойчивости: система из свободнодисперсного состояния (золь) переходит в связнодисперсное (гель).

Близким по внешним проявлениям к процессу коагуляции является *флокуляция*, наблюдаемая при добавлении к суспензиям и золям некоторых высокомолекулярных ПВ — *флокулянтов* — в очень малых количествах (обычно не выше 0,01 %). Согласно Ла-Меру, при флокуляции образуются более рыхлые, чем при коагуляции, агрегаты, в которых частицы находятся на значительных расстояниях и связаны между собой молекулами полимеров, причем между частицами сохраняются свободные участки цепей макромолекул — флокуляция происходит по механизму образования мостиков. Это связано с тем, что при малых концентрациях молекула поверхностно-активного полимера, содержащая в своей цепи множество активных групп, оказывается достаточно «развернутой» и может закрепляться сразу на не-

скольких частицах дисперсной фазы, связывая их (особенно прочно при хемосорбции) в единый рыхлый агрегат.

При высоких концентрациях полимерного ПАВ, когда адсорбция на поверхности частиц велика и сопровождается образованием плотного лиофилизующего адсорбционного слоя, тот же полимер будет выступать в роли стабилизатора дисперсии, действующего по механизму структурно-механического барьера.

Полимеры, не способные к адсорбции на поверхности частиц, также могут в зависимости от концентрации вызывать флокуляцию или стабилизацию частиц дисперсной фазы, однако в этом случае механизм их действия будет иным. Так, флокуляция при низких концентрациях полимерных молекул обусловлена их вытеснением из зазора в объем раствора и возникновением вследствие этого осмотической составляющей расклинивающего давления. Возникающая при высоких концентрациях полимера стабилизация связана с энтропийными эффектами, вызванными изменением конформационного состояния макромолекул в зазоре между частицами¹.

Флокуляция с помощью полимеров нашла широкое применение во многих прикладных областях: в водоочистке для ускорения осаждения частиц (и особенно доосаждения их мелких фракций), в агротехнике для управления фильтрационными и структурно-механическими свойствами почв, в том числе для предотвращения ветровой эрозии (что особенно актуально после чернобыльской катастрофы), в инженерной геологии для закрепления грунтов, в бумажной промышленности для регулирования связности целлюлозных волокон на разных этапах переработки бумажной пульпы и т. д.

В качестве флокулянтов водных дисперсий используются различные полиэлектролиты — полиакриламиды, полиэтиленимины и другие.

В суспензиях процессы коагуляции могут проявляться как в ходе оседания дисперсной фазы, так и в сформированном осадке. Коагуляция в процессе осаждения приводит к отклонению формы кривой накопления осадка от обычно наблюдающейся для агрегативно устойчивых систем: если коагуляция сопровождается увеличением размера и скорости оседания агрегатов, то на кривых накопления осадка

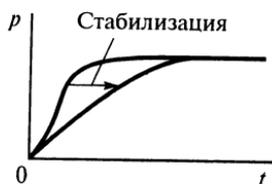


Рис. VIII-15. Влияние коагуляции на форму седиментационных кривых

¹ Д. Неппер. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами/Пер. с англ. Под ред. Ю.С. Липатова. М.: Мир, 1986.

может появиться точка перегиба (рис. VIII-15). Изменение формы кривой накопления осадка в агрегативно неустойчивой системе после ее стабилизации введением ПАВ позволяет изучать закономерности коагуляции в такой системе.

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

VIII.5. Коагуляция гидрофобных золь электролитами

Склонность гидрозоль к разрушению (коагуляции) под действием небольших добавок электролитов была замечена давно и послужила объектом большого числа детальных экспериментальных и теоретических исследований¹. Было обнаружено, что коагулирующее действие электролитов прежде всего определяется величиной заряда тех ионов, знак которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц, т. е. совпадает со знаком противоиона. При этом коагулирующее действие резко возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона. По мере увеличения концентрации электролита коагуляция заметно проявляется только выше некоторой критической концентрации c_k , названной *порогом коагуляции*. Приблизительно отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных противоионов равно 1 : 0,016 : 0,0015. Соответственно обратные величины, названные *коагулирующей способностью*, дают соотношение 1 : 60 : 700.

Эта эмпирически установленная закономерность, известная как *правило Шульце — Гарди*, получила теоретическое обоснование в рамках теории ДЛФО (см. VII.4), в соответствии с которой в случае сильно заряженных частиц золя концентрация электролита, отвечающая полной потере устойчивости, обратно пропорциональна заряду коагулирующего иона в шестой степени. Соответственно для одно-, двух- и трехзарядных ионов согласно теории ДЛФО их коагулирующие способности относятся как 1 : 64 : 729. Было замечено, что вблизи порога коагуляции абсолютная величина ζ -потенциала, независимо от знака заряда коллоидных частиц, оказывается сниженной до $\zeta_{кр} \approx 30$ мВ (в пределах от 25 до 50 мВ). Тщательные исследования коа-

¹ См.: Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. Т. 1. М.: ИЛ, 1955.

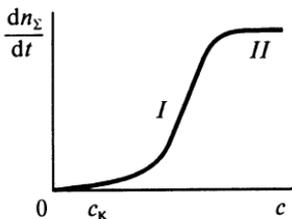


Рис. VIII-16. Зависимость скорости коагуляции dn_z/dt от концентрации электролита

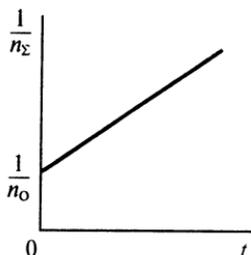


Рис. VIII-17. Кинетика быстрой коагуляции по Смолуховскому

гулирующего действия различных электролитов с одинаковым зарядом коагулирующего иона показали, что они образуют ряды, близкие к лиотропным, определяемым по участию в ионном обмене и влиянию электролитов на электрокинетический потенциал (см. III.5 и IV.6).

При дальнейшем увеличении концентрации электролита выше порога коагуляции скорость коагуляции сначала нарастает (рис. VIII-16, участок I) — область *медленной коагуляции* (см. VII.6), а затем перестает зависеть от концентрации электролита (рис. VIII-16, участок II) — область *быстрой коагуляции*. В соответствии с теорией Смолуховского такая зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита должна быть связана с повышением доли эффективных столкновений частиц по мере их дестабилизации.

Экспериментальное изучение кинетики коагуляции показывает, что при малых значениях ζ -потенциала часто наблюдается отвечающая теории Смолуховского линейная зависимость обратной концентрации агрегатов частиц $1/n_z$ от времени (рис. VIII-17). Вместе с тем вдали от области быстрой коагуляции (при небольших концентрациях электролита) наблюдаются отклонения от теоретически предсказываемой кинетики процесса коагуляции. По представлениям Г.А. Мартынова, наблюдающееся замедление коагуляции может быть объяснено установлением равновесия между процессами коагуляции и пептизации.

Для электролитов, способных вызвать перезарядку поверхности частиц дисперсной фазы, коагуляция наблюдается только при концентрациях электролита, которым отвечают достаточно низкие значения ζ -потенциала. По мере увеличения концентрации электролита происходит уменьшение ζ -потенциала; когда его значение становится ниже критического, начинается коагуляция золя. Этому отвечает *первый порог коагуляции* — точка c_1 на кривых рис. VIII-18. Дальнейшее увеличение концентрации электролита ведет к падению электро-

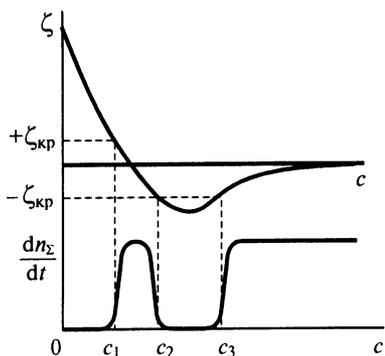


Рис. VIII-18. Зависимость ζ -потенциала и скорости коагуляции dn_2/dt частиц от концентрации электролита при перезарядке золя

появление *второй зоны устойчивости* золя. Еще большее увеличение содержания электролита в дисперсионной среде приводит к сжатию диффузных частей двойных электрических слоев, что снова уменьшает абсолютное значение электрокинетического потенциала и вместе с тем приводит к снижению устойчивости золя. Этому отвечают *второй порог коагуляции* (рис. VIII-18, точка c_3) и вторая зона коагуляции золя с четко выраженной областью быстрой коагуляции. Вторым порогом коагуляции существенно превышает значение, предсказываемое правилом Шульце — Гарди; при первых исследованиях этого явления первоначальная область коагуляции замечена не была, поэтому данное явление названо *неправильными рядами*.

При коагуляции зольных смесью электролитов в некоторых случаях они действуют как бы независимо друг от друга, т. е. наблюдается *аддитивность* их действия. Например, если коагуляция данного золя происходит при концентрациях электролитов c_{k1} и c_{k2} , то коагуляция смесью этих электролитов происходит при концентрации $c_k = (1 - \varphi_2)c_1 + \varphi_2c_2$, где φ_2 — объемная доля второго электролита в смеси. Это обычно наблюдается, когда оба электролита имеют одинаковые заряды коагулирующих ионов.

В других случаях при коагуляции электролиты могут противодействовать (*антагонизм*) или способствовать коагулирующему действию (*синергизм*). Соответственно при антагонистическом действии электролитов для коагуляции золя их нужно добавить больше, а при синергетическом меньше, чем требуется по правилу аддитивности. По представлениям Ю.М. Глазмана, антагонизм и синергизм в случае слабо заряженных зольных смесей могут быть обусловлены конкурентной адсорбцией ионов, а для сильно заряженных зольных смесей являются следствием электростатических взаимодействий в диффузных атмосферах. Нельзя также исключить возможность химического взаимодействия между

кинетического потенциала до нуля, а затем — к перезарядке поверхности, вызванной изменением знака φ_0 - или φ_d -потенциалов, в зависимости от природы электролита (см. IV.5).

Абсолютная величина ζ -потенциала снова начинает возрастать, и, когда она превысит критическое значение, может начаться пептизация золя (рис. VIII-18, точка c_2). При быстром введении в исходный золь электролита в количестве, достаточном для перезарядки поверхности, коагуляция вообще не происходит. Это вызывает появление

коагулирующими электролитами с образованием нерастворимых соединений или комплексов, не обладающих коагулирующим действием.

В ряде случаев при коагуляции имеет место эффект *привыкания* золя к электроли-ту, который заключается в том, что при медленном введении электролита в золь коагу-ляция происходит при большей концентрации электролита, чем при его быстром до-бавлении. Иногда наблюдается и обратная картина — *отрицательное привыкание*, ко-гда коагуляция вызывается меньшим количеством электролита при его медленном вве-дении.

С точки зрения теории ДЛФО более обоснованным является отрицательное при-выкание. Действительно, при медленном добавлении электролита происходит посте-пенное снижение энергетического барьера и увеличивается доля эффективных столк-новений частиц. В этих условиях каждая последующая порция электролита действует уже на качественно иной золь, менее стабильный, чем исходный, и для коагуляции тре-буется меньше электролита. Реже наблюдаемые случаи положительного привыкания могут быть результатами частичной пептизации системы, когда она возможна даже при малых добавках электролита.

Коагуляция, как и обратное ей явление пептизации, чувствительна к тепловым, механическим, ультразвуковым воздействиям. Существен также и временной фактор. Так, при длительном выдерживании золя часто наблюдается спонтанная коагуляция (без введения коагулянтов). Пептизация, как правило, реализуется для достаточно све-жих коагулятов, так как с течением времени происходит их старение, сопровождаю-щаяся необратимым изменением осадка, связанным со срастанием частиц в результате изотермической перегонки вещества (см. VII.7).

Как уже неоднократно подчеркивалось, энергия взаимодействия частиц дисперсной фазы зависит от их размера. Вследствие этого для больших частиц (особенно для ориентированных относительно друг друга анизометричных частиц) некоторое значение приобретает дальний энергетический минимум, глубина которого может оказаться достаточно большой по сравнению с kT . Для таких систем в ряде случаев обнаруживается своеобразный «коллоидно-фазовый» пере-ход от свободнодисперсной системы (при низких концентрациях дисперсной фазы) к состоящим из коллоидных частиц кристаллопо-добным структурам, равновесным по отношению к «коллоидному раствору» обособленных частиц. Подобные структуры (периодиче-ские структуры, тактоиды) наблюдаются в некоторых биологических системах (вирус табачной мозаики), в золях V_2O_5 , в латексах.

Весьма своеобразны закономерности процессов агрегирования в системах, содержащих одновременно взвеси разных веществ. В этом случае наряду с рассмотренными выше процессами коагуляции одно-родных частиц может наблюдаться *гетерокоагуляция* — сцепление частиц разной природы. При этом иногда происходит «обмен роля-ми» между молекулярной и электростатической составляющими рас-клинивающего давления. Действительно (см. VII.2), для несиммет-ричных пленок (в данном случае — прослойка жидкости, разделяю-щих разнородные частицы) молекулярная составляющая расклини-

вающего давления может иметь положительный знак ($A^* < 0$): прослойка среды втягивается молекулярными силами в зазор между частицами. Это явление имеет ту же природу, что и возникновение нулевого двугранного угла при контакте жидкой фазы с границей зерен, когда поверхностные энергии фаз связаны условием Гибса — Смита (см. I.4).

Наоборот, если заряды поверхностей разнородных частиц имеют противоположные знаки, то электростатическая составляющая расклинивающего давления отрицательна: разноименно заряженные частицы притягиваются друг к другу, причем это притяжение выражено тем сильнее, чем больше эффективный заряд частицы, т. е. чем более развиты диффузные слои противоионов. Проведенный Дерягиным теоретический анализ показал, что гетерокоагуляция должна преимущественно проявляться при низких концентрациях электролита в дисперсионной среде, тогда как при высоком содержании электролита в системе разнородные частицы могут оказаться устойчивыми к слипанию, при этом, однако, возникает коагуляция однородных частиц. Эти представления были подтверждены Ю.М. Чернобержским в опытах на смеси золей золота и гидроксида железа. Гетерокоагуляция (взаимная коагуляция) разнородных золей лежит в основе почвообразовательного процесса, с ее протеканием связаны также процессы водоочистки.

VIII.6. Моющее действие. Микрокапсулирование

Приведем примеры использования ПАВ для стабилизации сложных дисперсных систем различной природы: в качестве моющих средств и для микрокапсулирования различных веществ, т. е. покрытия частиц тонким слоем непроницаемой (или ограниченно проницаемой) защитной оболочки.

Отмывание твердых и жидких, низко- и высокомолекулярных загрязнений — процесс, широко распространенный не только в быту, но и в современной технике (для очистки различных поверхностей перед последующей обработкой и нанесением защитных покрытий, отмывания от масла и грязи двигателей и кузовов машин и пр.). Ближе к этим процессам применение ПАВ для увеличения степени извлечения нефти из пласта (см. гл. III). Синтетические ПАВ (см. II.3), в основном, используют в составе различных многокомпонентных композиций, называемых *синтетическими моющими средствами* (СМС). Сложность процесса отмывки связана, в частности, с тем, что загрязнения, как правило, представляют собой многокомпонентную смесь твердых и жидких веществ, часто образующую сильно структу-

рированную систему, а при отмывании тканей на это накладывается возможность чисто механического удержания загрязнений между волокнами. Теория моющего действия, развитие которой еще далеко не завершено, может помочь в составлении оптимальных рецептур СМС и технологических приемов отмывания поверхностей различной природы и вместе с тем в обеспечении достаточной степени экологической чистоты этих процессов.

Применение ПАВ в моющих средствах основано практически на всех рассмотренных выше механизмах их действия. Это прежде всего улучшение смачивания водой отмываемой поверхности, особенно важное при отмывании тканей, когда капиллярные силы могут существенно затруднить впитывание растворов моющих средств. При наличии жидких масляных загрязнений важную роль приобретает улучшение избирательного смачивания, содействующее оттеснению загрязнений водой с отмываемой поверхности. Отрыв твердых и жидких загрязнений от поверхности связан с проявлением диспергирующего действия ПАВ и является основной стадией процесса отмывания. Этому процессу помогают механические воздействия различной интенсивности, всегда используемые в процессах стирки. Важным условием эффективного удаления загрязнений с отмываемых поверхностей является предотвращение их ресорбции, что достигается предельно сильной стабильностью отмытых примесей, а также лиофилизацией отмываемой поверхности, т. е. ее гидрофилизацией при использовании водных растворов СМС. Используемые ПАВ должны быть высокоповерхностно-активными, поскольку молекулярная растворимость таких ПАВ ограничена, их запас (депо) в растворе может быть обеспечен только при способности ПАВ к мицеллообразованию. Эффективная стабилизация жидких масляных загрязнений может быть связана с их солюбилизацией в мицеллах ПАВ.

Перечисленные механизмы, на которых основано моющее действие, обеспечиваются синтетическими мицеллообразующими ПАВ и особенно смесями анионных и неионогенных ПАВ (предпочтительно алкилсульфаты и оксиэтилированные спирты, составляющие в сумме от 10 до 40 % состава СМС). Включаемые в СМС (до 5 %) катионные ПАВ (алкиламины) служат бактерицидными средствами, а также регулируют мицеллообразование за счет формирования смешанных мицелл.

В состав СМС вводится (иногда до 30 %) полифосфат натрия, который содействует стабилизации частиц загрязнений из-за повышения потенциала поверхности при адсорбции многозарядного аниона и, вместе с тем, уменьшает жесткость воды, связывая двухзарядные

катионы. Однако применение полифосфата ограничивается, поскольку имеются сведения о том, что его попадание в водоемы приводит к резкому размножению синезеленых водорослей, вызывающих зарастание водоемов. В СМС вводятся также силикат, сульфат и карбонат натрия, а также бентонитовые глины, ранее употреблявшиеся как самостоятельные моющие средства (возможно, одни из древнейших на Земле). Силикат и карбонат натрия служат для регулирования рН раствора СМС, влияющего на моющее действие анионного ПАВ, а также на свойства поверхности волокон тканей, в частности, на их способность к набуханию. Оптимальное значение рН при стирке шерстяных тканей составляет 7 — 8, хлопчатобумажных 9 — 10, а при использовании СМС для технических целей ≈ 11 и выше.

Для лиофилизации поверхностей отмываемых материалов и частиц загрязнений используются различные высокомолекулярные вещества, например карбоксиметилцеллюлоза, вводимая в СМС в количестве нескольких процентов. В состав СМС часто вводят ферменты, способные расщеплять белки, присутствующие в загрязнениях. Введение ферментов в состав СМС стало возможным только после разработки методов их микрокапсулирования, что предотвращает вредное воздействие на ферменты других компонентов СМС.

В составе СМС, применяемых в автоматических стиральных машинах, содержится повышенное количество неионных ПАВ, предотвращающих излишнее пенообразование, которое может нарушить работу машин. Действие неионных ПАВ основано на их пониженной склонности к пенообразованию, особенно при высоких температурах, когда они утрачивают способность к мицеллообразованию из-за дегидратации полярных групп (см. гл. VI.2.1).

На этом же принципе основано использование неионных ПАВ в так называемых терморегулируемых моющих средствах, применяемых для очистки двигателей от загрязнений, масла и нагара. По данным А.Ф. Корецкого, обработка сильно загрязненных деталей органическими растворителями, содержащими $\sim 10\%$ смеси неионогенных ПАВ с разной длиной оксиэтиленовой цепи, при последующей отмывке слабым водным раствором тех же ПАВ обеспечивает быстрое самопроизвольное удаление загрязнений (даже без внешних механических воздействий) и полную очистку поверхностей. Повышение температуры выше температуры помутнения дисперсии неионного ПАВ приводит к расслоению образовавшейся при отмывании сложной дисперсной системы и выделению из нее воды, достаточно чистой для повторного использования, а также ПАВ. Это позволяет вести замкнутый цикл без выброса во внешнюю среду экологически опасных веществ — неионогенных ПАВ, масел, остатков топлива.

Промышленность выпускает СМС в виде порошков или паст, последние дешевле и экономичнее, поскольку их производство не включает энергоемких операций сушки и гранулирования. При производстве паст трудно достигнуть достаточной устойчиво-

сти их структуры при длительном хранении и при сильном охлаждении во время перевозок.

Перспективной и быстро развивающейся областью использования стабилизации дисперсных систем различной природы являются процессы микрокапсулирования¹ порошков и капель жидкости. Микрокапсулирование — это создание на поверхности малых капель или частиц защитных пленок, предотвращающих контакт защищаемого вещества с внешней средой. Такие пленки, образованные высокомолекулярными веществами, в некотором смысле близки по структуре и назначению к мембранам клеток. Основными путями микрокапсулирования является адсорбция пленкообразующих высокомолекулярных веществ либо выделение на поверхности частиц пленки новой жидкой фазы (коацервация). Пленки подвергаются обработке (введение дубителей, изменение рН, температуры) с целью придания им твердых свойств. Для получения пленок используют различные природные и синтетические вещества: белки (желатин, альбумин), полисахариды, производные целлюлозы, поливиниловый спирт, поливинилацетат и др.

Микрокапсулирование существенно улучшает технологические свойства самых различных продуктов и значительно расширяет область их применения. Микрокапсулированное жидкое топливо характеризуется более высокими температурами воспламенения и малой взрывоопасностью. Брикеты такого «отвержденного» топлива можно перевозить и хранить без специальной упаковки с незначительными потерями. При загорании такое топливо можно погасить водой. Получение композиций твердых ракетных топлив основано на микрокапсулировании окислителя и восстановителя, смешение которых до момента использования невозможно из-за высокой активности.

В фармацевтической промышленности с помощью микрокапсулирования достигается стабилизация неустойчивых лекарственных препаратов, регулируется скорость их высвобождения в нужном участке желудочно-кишечного тракта, увеличивается продолжительность терапевтического действия при одновременном снижении максимального уровня концентрации препарата в организме.

В сельском хозяйстве использование микрокапсулированных удобрений обеспечивает замедленное поступление их в почву и более равномерную подкормку растений. Микрокапсулирование позволяет наносить на семена защитные оболочки, содержащие ростовые вещества, удобрения и ядохимикаты. Применение кормовых добавок и концентратов, в состав которых входят аминокислоты, белки, жиры, соли, витамины, антибиотики и т. п., требует строгой дозировки, обеспечения совместимости и достаточной стабильности, что достигается использованием микрокапсулированных компонентов.

VIII.7. Системы с твердой дисперсионной средой

Дадим краткую характеристику дисперсных систем, в которых газовые, жидкостные или твердые включения распределены в объеме твердой фазы либо образуют непрерывную систему взаимосвязанных прослоек или каналов в непрерывной твердой фазе, в последнем случае деление на дисперсионную среду и дисперсную фазу может быть проведено только условно. Такие системы широко распространены в природе и имеют важнейшее значение в технике. К ним относятся грунты (сухие и оводненные), пемзы, туфы и все полиминеральные горные породы, содержащие, как правило, несколько твердых фаз (часто весьма высокодисперсных и даже аморфных), а также газовые и жидкостные включения. К этому же классу дисперсных систем относятся много-

¹ См.: Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980.

численные материалы современной техники: сплавы, строительные материалы, керамика, сорбенты, катализаторы, пенопласты и другие пеноматериалы, раскристаллизованные стекла (ситаллы) и т. д. К системам с твердой дисперсионной средой в известной мере можно отнести ткани растений и животных и особенно кости. Костная ткань образована сверхтонкими кристаллами гидрофосфата кальция (апатита), обладающими прочностью, близкой к теоретической; эти кристаллы армируют своеобразные структуры фибрилл коллагена, представляющие собой спирали, «навитые» с разным шагом и в различных направлениях.

Многие из этих систем подробно изучаются в физическом материаловедении, физике металлов и других дисциплинах. Это связано как с чрезвычайным разнообразием подобных систем, так и с тем, что их свойства (особенно механические) существенно отличаются от свойств систем с жидкой дисперсионной средой. Между тем изучение процессов образования подобных систем и закономерностей их взаимодействия со средой отвечает общим задачам коллоидной химии.

Образование систем с твердым каркасом часто является результатом нарушения агрегативной устойчивости суспензий и золь, приводящего к развитию пространственных структур и превращению дисперсной системы в материал с ценными механическими свойствами (см IX.2). В некоторых случаях (например, при твердении металлов и сплавов) эти процессы структурообразования происходят одновременно с выделением новых высокодисперсных фаз. Системы с твердой дисперсионной средой образуются и при отвердевании среды в пенах, эмульсиях, суспензиях и золях.

Высокая вязкость дисперсионной среды приводит к тому, что процесс собирательной рекристаллизации, связанный с диффузионным переносом вещества включений через твердую среду, является основным и обычно единственным механизмом изменения дисперсности фаз в подобных системах, причем из-за низких значений коэффициентов диффузии компонентов изменение дисперсности протекает с крайне малыми скоростями; заметная скорость этих процессов достигается лишь при достаточно высоких температурах.

Успешное распространение общих коллоидно-химических представлений на такие системы связано в большой мере с выделением новой крупной области науки — физико-химической механики (см. гл. IX).

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Процессы нарушения агрегативной устойчивости дисперсных систем (см. гл. VII, VIII) приводят к их разделению на макрофазы или к развитию в объеме системы пространственной сетки-структуры, т. е. к переходу свободнодисперсной системы в связнодисперсную, в которой силы сцепления в контактах между частицами достаточно велики, чтобы противостоять тепловому движению и внешним воздействиям. При этом наблюдается радикальное изменение дисперсной системы, которая приобретает комплекс новых структурно-механических (реологических) свойств, характеризующих ее способность сопротивляться деформации и разделению на части. Система приобретает механическую прочность — главное свойство всех твердых тел и материалов, определяющее их роль в природе и технике. Закономерности структурообразования в дисперсных системах, механические свойства структурированных систем и получаемых на их основе разнообразных материалов с особым вниманием к роли физико-химических явлений на границе раздела фаз изучает обширный самостоятельный раздел коллоидной химии, названный *физико-химической механикой*.

Физико-химическая механика возникла в 30 — 40-х годах XX века и оформилась как самостоятельная научная дисциплина в 50-е годы в основном в трудах советских ученых и прежде всего академика П.А. Ребиндера с коллективом его учеников и последователей. Объекты исследования и приложения физико-химической механики широки. Сюда входят такие природные объекты, как горные породы и почвы, ткани живых организмов, а также всевозможные дисперсные системы в химико-технологических процессах (пасты, порошки, суспензии), различные материалы современной техники. Разнообразие объектов обусловлено универсальностью дисперсного состояния вещества и универсальной ролью механических свойств, когда важна высокая прочность (материала, конструкции, грунта и т. д.) и, напротив, когда требуется преодолеть сопротивление деформации и разру-

шению (процессы перемешивания, формования, измельчения, механической обработки).

Среди дисперсных систем и материалов особенно важны высокодисперсные, прежде всего наносистемы с размером частиц $1 - 100$ нм. Обеспечение высокой дисперсности (и предельно возможной однородности микрогетерогенной структуры) лежит в основе всех главных путей повышения прочности и долговечности материалов. Вместе с тем именно в тонкодисперсных системах с их высокоразвитой межфазной поверхностью обеспечивается наиболее интенсивное протекание многочисленных гетерогенных химико-технологических процессов, массо- и теплообмена. Однако именно высокодисперсные системы труднее всего поддаются формованию вследствие большого числа контактов между частицами, сцепление которых представляет собой проявление поверхностных физико-химических взаимодействий. Наиболее эффективное управление свойствами системы достигается оптимальным сочетанием механических воздействий (в частности, вибрационных) и физико-химических методов регулирования молекулярных взаимодействий на межфазных границах с помощью среды и поверхностно-активных веществ.

Изучая связь механических свойств дисперсных систем и материалов с их структурой и явлениями, происходящими на границах раздела фаз, физико-химическая механика разрабатывает на этой основе новые пути управления структурой и механическими свойствами твердых тел и материалов. П.А. Ребиндер так определял главные задачи физико-химической механики: «Они сводятся к изучению физико-химических закономерностей и механизма деформационных процессов и разрушения твердого тела (в зависимости от его состава и структуры, влияния температуры и внешней среды) и процессов структурообразования (развитие пространственных структур, образующих твердое тело с заданными механическими свойствами)» (см. [11], с. 31).

В данной главе описание механических свойств различных жидко- и твердообразных тел и материалов ведется с позиций реологии. Рассматриваются закономерности возникновения, природа и основные характеристики контактов между частицами в структурированных системах. На основе этих двух подходов анализируются характерные механические свойства реальных дисперсных систем и пути управления ими. Значительное внимание уделено эффекту Ребиндера — адсорбционному влиянию среды на механические свойства твердых тел [11].

IX.1. Способы описания механических свойств. Основы реологии

Исследование механических свойств твердых тел и жидкостей показывает, что существует общность законов, описывающих механическое поведение тел различной природы. Обычно выделяют несколько простейших видов механического поведения, комбинируя которые, можно приближенно описать более сложные механические свойства реальных тел. Науку, формулирующую правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо- и жидкообразных тел, называют *реологией* (от греч. $\rho\epsilon\omega\sigma$ — течение, $\lambda\omicron\upsilon\omicron\sigma$ — учение). Основным методом реологии является рассмотрение механических свойств на определенных идеализированных моделях, поведение которых описывается небольшим числом параметров. Обычно ограничиваются простым напряженным состоянием чистого однородного сдвига и малыми скоростями деформации (квазистационарными режимами)¹.

Выделим в рассматриваемом физическом теле кубик с единичным ребром. Пусть к противоположным сторонам этого кубика приложена касательная сила F , которая создает численно равное ей напряжение сдвига τ (рис. IX-1). Под действием напряжения сдвига происходит деформация кубика, т. е. смещение его верхней грани по отношению к нижней на величину γ . Это смещение численно равно тангенсу угла отклонения боковой грани, т. е. *относительной деформации сдвига* γ ; при малых деформациях $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma$. Связь между величинами напряжения τ , деформации γ и их изменениями во времени есть выражение механического поведения, составляющего предмет реологии. Обычно рассмотрение начинают с трех простейших моделей механического поведения: упругого, вязкого и пластического.

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

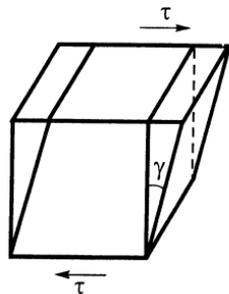


Рис. IX-1. Возникновение деформации γ под действием напряжения сдвига τ

¹ См.: Рейнер М. Реология. М.: Наука, 1965.

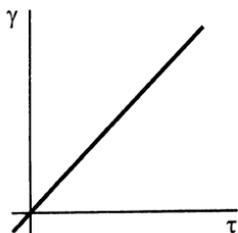


Рис. IX-2. Упругая деформация

$$\tau = G\gamma.$$

Здесь модуль упругости G представляет собой модуль сдвига¹, Н/м^2 ; τ — напряжение сдвига, Н/м^2 . Графически закону Гука отвечает прямая линия на рис. IX-2, проходящая через начало координат, котангенс угла наклона которой относительно оси абсцисс равен модулю G . Характерной особенностью идеализированного упругого поведения является его полная механическая и термодинамическая обратимость: при снятии нагрузки немедленно

восстанавливается первоначальная форма тела, и не происходит никакой диссипации (рассеяния) энергии в процессах нагружения и разгружения тела. Энергия, запасаемая единицей объема упруго деформируемого тела, определяется выражением

$$W_{\text{упр}} = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma) d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G}. \quad (\text{IX.1})$$

Моделью упругого поведения служит пружина, жесткость которой, т. е. отношение силы к вызванному этой силой удлинению пружины $F/\Delta l$, эквивалентна модулю упругости данного тела (рис. IX-3).

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

Вместе с тем упругость может иметь и совершенно иную, энтропийную природу. Так, под действием приложенного напряжения происходит ориентация сегментов макромолекул или частиц-пластинок в суспензии глины, со-

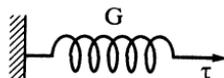


Рис. IX-3. Модель упругого поведения

¹ В реологии конденсированных систем модуль сдвига G используют часто в качестве единственной характеристики упругости. В механике сплошных (изотропных) сред показано, что модуль сдвига G твердopodobных тел составляет $\sim 2/5$ модуля Юнга E .

проводящееся уменьшением энтропии. В этом случае стремление тела к восстановлению первоначальной формы связано с тепловым движением, нарушающим такую ориентацию. При этом модуль упругости (энтропийной эластичности) мал и существенно зависит от температуры.

Модуль упругости выражают в Н/м^2 , что эквивалентно Дж/м^3 . Это означает, что формально модуль упругости может рассматриваться согласно (IX.1) как удвоенная упругая энергия, запасаемая единицей объема при единичной деформации (если бы была возможна такая стопроцентная деформация). Важно подчеркнуть, что при данном напряжении τ в соответствии с (IX.1) тело накапливает тем большую плотность упругой энергии, чем ниже его модуль G .

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

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

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma},$$

где η — вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$ или $(\text{Н/м}^2) \cdot \text{с}$ ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ пуаз}$).

Графически (рис. IX-4) в координатах $\dot{\gamma} - \tau$ закону Ньютона отвечает прямая линия, проходящая через начало координат; котангенс угла наклона к оси абсцисс равен вязкости η . Такое идеализированное вязкое поведение механически и термодинамически полностью необратимо, т. е. после прекращения воздействия напряжения сдвига исходная форма тела не восстанавливается. Вязкое течение сопровождается диссипацией энергии — превращением всей совершенной работы в теплоту. Скорость диссипации энергии, т. е. мощность, рассеиваемая в единице объема тела, равна:

$$\dot{W}_d = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2.$$

Такая квадратичная зависимость рассеиваемой мощности от скорости характерна для вязкого трения. Моделью вязкого поведения тела может служить цилиндр, заполненный некото-

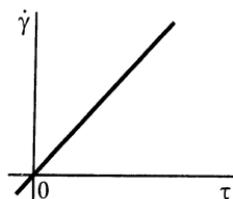


Рис. IX-4. Вязкое течение

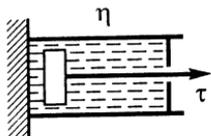


Рис. IX-5. Модель вязкого поведения

рой вязкой средой, с неплотно прилегающим к стенкам цилиндра поршнем (рис. IX-5). При этом предполагается, что отношение действующей силы к скорости перемещения поршня $F/\frac{dl}{dt}$ эквивалентно вязкости η рассматриваемой жидкости.

Природа вязкого течения связана с самодиффузией — переносом массы вследствие последовательных актов обмена местами между атомами (молекулами) в их тепловом движении. Приложенное напряжение снижает потенциальный барьер такого перемещения в одном направлении и повышает в противоположном, в итоге постепенно обнаруживается макроскопическая деформация. Таким образом, вязкое течение — это термически активируемый процесс, и вязкость η обнаруживает характерную экспоненциальную зависимость от температуры. Диапазон значений η для реальных систем широк. Так, для обычных маловязких жидкостей (вода, металлические расплавы) $\eta \sim 10^{-3}$ Па · с, а высоковязкие ньютоновские жидкости могут иметь в тысячи и миллионы раз более высокие значения η (структурированные системы — в миллиарды раз). Вероятность термически активируемых актов (диффузии) даже при значительной высоте потенциального барьера с течением времени растет. Поэтому твердые тела также могут обнаруживать жидкоподобное поведение, например, в геологических процессах, причем вязкость может составлять $10^{15} - 10^{20}$ Па · с и более.

III. П л а с т и ч н о с т ь (пластическое течение) в отличие от двух предыдущих случаев представляет собой нелинейное поведение, т. е. для него отсутствует пропорциональность между воздействиями и деформациями. Для пластичных тел при напряжениях, меньших предельного напряжения сдвига (предела текучести) τ^* скорость деформации равна нулю ($\dot{\gamma} = 0$). При достижении напряжения $\tau = \tau^*$ начинается пластическое течение, которое не требует дальнейшего повышения напряжения (рис. IX-6). Пластическое течение, как и вязкое, механически и термодинамически необратимо. Однако скорость диссипации энергии при пластическом течении определяется скоростью деформации в первой степени:

$$\dot{W}_d = \tau^* \dot{\gamma}.$$

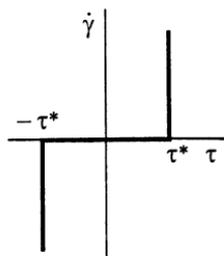


Рис. IX-6. Пластическое течение

Такая зависимость характерна для *сухого трения*, т. е. отвечает закону трения Кулона $F_{\text{тр}} = f_{\text{тр}} F_N$. Соответственно моделью пластического поведения материала (дисперсной системы) могут служить две поверхности, например дощечки с коэффициентом трения $f_{\text{тр}}$, прижатые друг к другу с такой (нормальной) силой F_N , что касательная сила $F_{\text{тр}}$ отвечает предельному напряжению сдвига рассматриваемого материала (рис. IX-7).

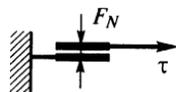


Рис. IX-7. Модель пластичности

Природа пластичности — это совокупность процессов разрыва и перестройки межатомных связей, которые в кристаллических телах обычно протекают с участием своеобразных подвижных линейных дефектов (дислокаций). Температурная зависимость пластичности может существенно отличаться от таковой для ньютоновской жидкости. При определенных условиях (в том числе температурных) близкое к пластическому поведение обнаруживают различные молекулярные и ионные кристаллы (нафталин, AgCl , NaCl и т. д.); пластичность характерна для многих моно- и поликристаллических металлов. При этом значения τ^* составляют $(10^5 \div 10^9)$ $\text{H}/\text{м}^2$. Вместе с тем пластичность типична для разнообразных дисперсных структур — порошков (включая снег, песок) и паст. В этом случае механизм пластического течения заключается в совокупности актов разрушения и восстановления контактов между частицами дисперсной фазы. Пластичное тело, в отличие от жидкости, после снятия напряжения сохраняет приданную ему форму. Заметим, что именно пластичность (от греч. *πλαστος* — лепимость) сырой глины послужила основой первого ремесленного производства — гончарного дела.

Таковы три простейших случая механического поведения и отвечающие им реологические модели. Комбинируя их, можно получить различные более сложные модели, описывающие реологические свойства самых разнообразных систем. При этом каждая конкретная комбинация рассматривается обычно в определенном, характерном для нее режиме деформирования, в котором проявляются качественно новые свойства данной модели по сравнению со свойствами ее элементов.

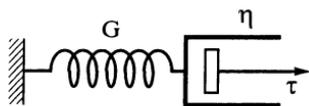


Рис. IX-8. Модель Максвелла

Рассмотрим некоторые типичные комбинации простейших реологических моделей.

1. Модель Максвелла — последовательное соединение упругости и вязкости (рис. IX-8). Последовательное

соединение таких элементов согласно третьему закону Ньютона означает, что на обе составные части модели действуют одинаковые силы (напряжения сдвига τ), а деформации упругого γ_G и вязкого γ_η элементов складываются:

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta = \frac{\tau}{G} + \int_0^t \frac{\tau}{\eta} dt,$$

где γ — общая деформация.

Соответственно суммируются и скорости деформации:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}_\eta. \quad (\text{IX.2})$$

Характерным режимом, в котором проявляется специфика механического поведения такой модели, служит быстрое (мгновенное) деформирование до γ_0 , а затем сохранение деформации на этом уровне, т. е. $\gamma = \gamma_0 = \text{const}$. В начальный момент $t = 0$ деформация вязкого элемента равна нулю, так что вся деформация (и вся совершенная работа) оказывается сосредоточенной в упругом элементе. Следовательно, начальное напряжение равно $\tau_0 = G\gamma_0$. Под действием этого напряжения происходит деформирование вязкого элемента. Так как общая деформация постоянна, происходит уменьшение деформации упругого элемента, а следовательно, спад напряжения. При условии $\gamma = \text{const}$ выражение (IX.2) можно записать в виде

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0.$$

Интегрирование этого уравнения с начальным условием $\tau(t=0) = \tau_0 = G\gamma_0$ дает

$$\tau = \tau_0 e^{-t/t_p}.$$

Величина $t_p = \eta/G$, имеющая размерность времени и называемая *периодом релаксации*, графически соответствует точке пересечения касательной, проведенной к кривой $\tau(t)$ при $t = 0$, с осью абсцисс (рис. IX-9). Такой постепенный спад во времени напряжений (*релаксация напряжений*) характерен для рассматриваемой упруговязкой системы. При этом происходит диссипация в вязком элементе той энергии, которая первоначально была запасена в упругом элементе; в итоге поведение системы в данном режиме оказывается механически и термодинамически необратимым.

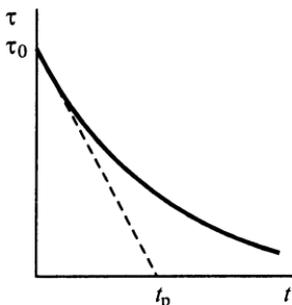


Рис. IX-9. Релаксация напряжений

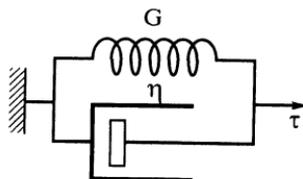


Рис. IX-10. Модель Кельвина

При времени воздействия, большем t_p , такая система близка по свойствам к жидкости, тогда как при времени воздействия приложенного напряжения сдвига, значительно меньшем t_p , система ведет себя как упругое твердое тело. В качестве примера можно назвать течение ледников и другие процессы деформации горных пород.

2. М о д е л ь К е л ь в и н а — параллельное соединение линейных элементов, т. е. упругости и вязкости (рис. IX-10). В этом случае деформации обоих элементов одинаковы, а напряжения сдвига суммируются: $\tau = \tau_G + \tau_\eta$. Наиболее интересным режимом деформирования здесь является приложение постоянного напряжения сдвига $\tau = \tau_0 = \text{const}$. В отличие от модели Максвелла, вязкий элемент не позволяет немедленно реализоваться деформации упругого элемента. В результате общая деформация лишь постепенно развивается во времени, и скорость ее описывается как

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau_0 - \tau_G}{\eta} = \frac{\tau_0 - G\gamma}{\eta}.$$

Интегрирование этого уравнения дает зависимость деформации от времени в виде

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} (1 - e^{-t/t_p}).$$

Этому соответствует постепенно замедляющееся нарастание деформации (рис. IX-11) вплоть до предела $\gamma_{\text{max}} = \tau_0/G$, определяемого модулем упругости гукковского элемента. Такой процесс называется *уп-*

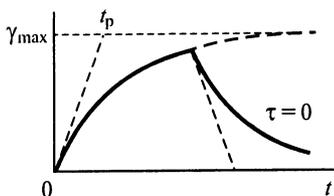


Рис. IX-11. Упругое последствие

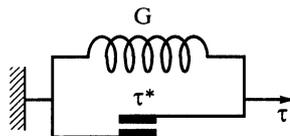


Рис. IX-12. Модель возникновения внутренних напряжений

ругим последствием; он обнаруживается в твердообразных системах с эластическим поведением. Эластическое поведение механически обратимо — снятие напряжения приводит за счет энергии, накопленной упругим элементом, к постепенному уменьшению деформации до нуля, т. е. к восстановлению исходной формы тела. Вместе с тем, в отличие от истинно упругого тела, процесс деформации эластического тела термодинамически необратим — в этом случае происходит диссипация энергии на вязком элементе. Такой модели отвечает, например, затухание механических колебаний в резине.

3. Введем теперь в рассмотрение нелинейный элемент. Моделью, описывающей возникновение *внутренних напряжений*, является параллельное сочетание упругого элемента и сухого трения (рис. IX-12). Если приложенное напряжение τ превышает предел текучести ($\tau > \tau^*$), в теле возникает деформация $\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{G}$, обуславливающая

накопление энергии упругим элементом. Если же при этом $\tau < 2\tau^*$, то после снятия напряжений вследствие действия элемента сухого трения в теле остается «замороженное» напряжение, равное $\tau - \tau^*$ и противоположное по знаку исходному (очевидно, оно не может превышать по абсолютной величине τ^*).

4. Модель Бингама — параллельное соединение вязкого ньютоновского элемента и кулоновского элемента сухого трения (рис. IX-13) — широко применяют при описании коллоидных структур, например водных дисперсий глинистых минералов. Поскольку элементы параллельны, их деформации одинаковы, а напряжения на них складываются. При этом на кулоновском элементе напряжение не может превышать предельного напряжения сдвига τ^* . Следовательно, скорость деформации, описываемая вязким элементом,

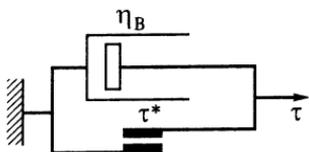


Рис. IX-13. Модель Бингама

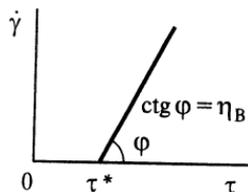


Рис. IX-14. Вязкопластическое поведение

должна быть пропорциональна разности действующего напряжения и предельного напряжения сдвига:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B}.$$

При $\tau < \tau^*$ течение не происходит (рис. IX-14). Поскольку параметр модели Бингама η_B определяет производную $d\tau/d\dot{\gamma} = \eta_B$, эту постоянную величину называют *дифференциальной вязкостью*, в отличие от переменной *эффективной вязкости* системы $\tau/\dot{\gamma} = \eta_{эф}(\dot{\gamma})$.

Для описания реологического поведения реальных систем, особенно при широком варьировании условий (времени, напряжения), часто используют более сложные комбинации, включающие рассмотренные простейшие реологические модели. Так, система может характеризоваться не одним, а несколькими временами релаксации (или целым их спектром). При этом реологические модели усложняются, соответственно становится сложным и математическое описание таких моделей.

Одним из методов, облегчающих решение подобных задач, служит привлечение так называемых электромеханических аналогий, т. е. моделирование реологических свойств с помощью электрических цепей, основанное на формальной тождественности математического выражения законов прохождения электрического тока и законов деформирования твердых и жидких тел. Так, можно отождествить энергию $G\dot{\gamma}^2/2$, накапливаемую пружиной, с энергией заряженного конденсатора $q^2/2C$, а диссипацию энергии вязким элементом $\eta\dot{\gamma}^2$ с тепловыделением RI^2 на омическом сопротивлении. Это позволяет, например, описать и моделировать релаксацию механических напряжений в модели Максвелла спадом электрического напряжения при разряде конденсатора на сопротивление в цепочке с постоянной времени $t = RC = \eta/G$.

Вместе с тем поведение реальных систем не всегда удается описать с помощью даже сложных моделей, элементы которых имеют постоянные, не меняющиеся в процессе деформации параметры G , η , τ^* . В этих случаях необходимо использовать модели с переменными параметрами, включающие, например, элементы нелинейной упругости $G = G(\dot{\gamma})$, нелинейной вязкости $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, переменного предела текучести, т. е. упругости $\tau^* = \tau^*(\dot{\gamma})$.

IX.2. Структурообразование в дисперсных системах

Структурообразование в дисперсных системах является результатом самопроизвольно протекающих (термодинамически выгодных) процессов сцепления частиц, приводящих к уменьшению свободной энергии системы, например процессов коагуляции дисперсной фазы или конденсации вещества в местах контакта частиц. Развитие пространственных сеток (дисперсных структур) различных типов лежит в основе способности дисперсной системы становиться материалом с определенными механическими свойствами, т. е. выступать в новом по сравнению с исходным (несвязным) состоянием качестве.

Важнейшей механической характеристикой материала является его прочность P_c (Н/м²), которая определяет способность материала сопротивляться разрушению под действием внешних напряжений. Обратимся к дисперсным структурам глобулярного типа, для широкого круга которых величина P_c обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта, т. е. прочностью p_1 (в единицах силы, Н) индивидуальных контактов между частицами и их числом на единицу поверхности разрушения χ (м⁻²). В таком аддитивном приближении

$$P_c \approx \chi p_1.$$

Обе величины p_1 и χ поддаются прямой и независимой экспериментальной и теоретической оценке.

Величина χ определяется геометрией системы, прежде всего размером частиц r и плотностью их упаковки. Эта последняя характеризуется пористостью структуры Π — отношением объема пор V_n к общему объему пористой структуры V : $\Pi = V_n/V$. Зависимость $\chi = \chi(r, \Pi)$ может быть рассчитана на основании данных о дисперсности частиц и пористости образцов с использованием определенных моделей дисперсных структур. В простейшем случае рыхлых монодисперсных структур со сферическими частицами, которые образуют пересекающиеся цепочки, имеющие в среднем n частиц от узла до узла (рис. IX-15), можно описать эту зависимость для пористостей $\Pi \geq 48\%$ соотношениями¹:

$$\chi = \frac{1}{(2r)^2(\bar{n})^2}; \quad \Pi = 1 - \frac{\pi}{6(\bar{n})^3}(3\bar{n} - 2).$$

¹ См.: Шукин Е.Д. Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4.

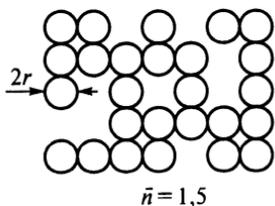


Рис. IX-15. Модель глобулярной дисперсной структуры

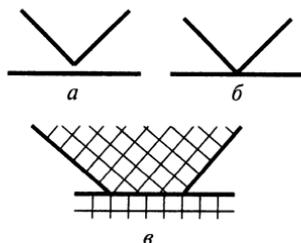


Рис. IX-16. Контакты между частицами: *a* и *б* — коагуляционные; *в* — фазовый

В первом приближении для не очень рыхлых структур можно положить:

$$\chi \approx \frac{1}{(2r)^2}.$$

Это позволяет оценить возможные значения χ в реальных системах. Для частиц диаметром $2r \approx 100$ мкм $\chi \approx 10^3 - 10^4$ контактов на 1 см^2 , при $2r \approx 1$ мкм $\chi = 10^7 - 10^8$, а при $2r \approx 10$ нм $\chi \approx 10^{11} - 10^{12}$ контактов на 1 см^2 (учет полидисперсности и анизотричности частиц внесет соответствующие изменения в приведенные значения).

Эта геометрия системы предопределена совокупностью химических и физико-химических процессов формирования частиц дисперсной фазы определенных размеров при диспергировании или конденсации. Однако физико-химические и химические аспекты выступают в еще большей мере и большем разнообразии в прочности индивидуальных контактов p_1 , т. е. силы сцепления между отдельными частицами.

Приведенное описание относится к дисперсным структурам глобулярного типа, в которых непрерывный «каркас» — носитель прочности — образуется в результате сцепления отдельных частиц дисперсной фазы при превращении свободнодисперсной системы в связную. Существуют и другие типы структур, например ячеистые — в отверженных пенах и эмульсиях. Такие структуры, характерные для некоторых высокомолекулярных систем, могут возникать при конденсационном выделении новой фазы в смесях полимеров. Отдельного подхода к описанию механических свойств требуют и структуры с резко выраженной анизотрией частиц (волокнутого типа). Вместе с тем наряду с пористыми структурами существуют и разнообразные компактные микрогетерогенные структуры, в том числе современ-

ные композиционные материалы, а также «строительный материал» живой природы (древесина, кости животных и т. д.).

В зависимости от характера сил, обуславливающих сцепление частиц, контакты можно условно разделить на коагуляционные и фазовые. В коагуляционных контактах взаимодействие частиц ограничивается их «соприкосновением» — через сохраняющиеся равновесные прослойки дисперсионной среды (рис. IX-16, а) или непосредственным (рис. IX-16, б), см. [17] и [21]. Такие контакты возникают, например, если преодолевается потенциальный барьер ДЛФО (или в его отсутствие), и соответствуют в таком случае расположению частиц в первичном (ближнем) потенциальном минимуме (см. VII.6).

Глубина этого минимума, т. е. энергия сцепления частиц в коагуляционном контакте, согласно (VII.15), равна:

$$u_k \approx \frac{A^* r}{12h_0},$$

где A^* — сложная константа Гамакера, h_0 — равновесный зазор между частицами, r — радиус кривизны поверхности частиц в месте их соприкосновения.

Для типичных лиофобных коллоидных систем, при значениях сложной константы Гамакера около 10^{-19} Дж и толщине равновесного зазора 0,2 — 1 нм, как было показано в VII.3, энергия сцепления в контакте значительно больше kT , что отвечает термодинамической выгоды образования коагуляционных контактов; еще больше глубина ближнего минимума в более грубодисперсных системах. С другой стороны, при малых значениях сложной константы Гамакера 10^{-21} — 10^{-22} Дж, как уже отмечалось в гл. VII, сцепление не слишком грубодисперсных частиц (до радиуса 1 мкм) преодолевается броуновским движением и возникновение структуры оказывается невозможным.

Для структур с коагуляционными контактами характерны невысокая прочность и механическая обратимость — способность к самопроизвольному восстановлению после механического разрушения (*миксотропия*).

Прочность коагуляционного контакта (сила сцепления частиц) определяется поверхностными силами межмолекулярного взаимодействия и в случае сферических частиц, согласно (VII.13), равна:

$$p_1 = |F(h_0)| \approx \frac{A^* r}{12h_0^2}.$$

Оценки силы сцепления частиц p_1 при значении $A^* \approx 10^{-19}$ Дж и $h_0 \approx 0,2 - 1$ нм (т. е. при $A^*/12h_0^2 \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ Дж/м²) дает для частиц с радиусами 10 нм, 1 мкм и 1 мм значения, равные примерно $10^{-9} - 10^{-10}$, $10^{-7} - 10^{-8}$ и $10^{-4} - 10^{-5}$ Н соответственно; последние величины вполне поддаются непосредственным измерениям.

В случае полного вытеснения среды из зазора (при прорыве адсорбционно-сольватной оболочки или в вакууме) достигается непосредственное точечное (по одной или нескольким атомным ячейкам) соприкосновение частиц (см. рис. IX-16, б). При этом наряду с ван-дер-ваальсовыми силами в сцеплении частиц могут участвовать также близкодействующие (валентные) силы, реализуемые на площади непосредственного контакта. Их вклад в прочность контакта можно оценить как $p_1 \approx \mathcal{N}e^2/(b^2 4\pi\epsilon_0)$, где \mathcal{N} — число валентных связей, возникающих в контакте; e — заряд электрона; ϵ_0 — электрическая постоянная; b — характерное межатомное расстояние (см. I.2). В таком случае при нескольких (1 ÷ 10) валентных связях \mathcal{N} находим $p_1 \approx 10^{-8}$ Н, т. е. для частиц с $r \approx 1$ мкм в лиофобных системах вклад близкодействующих сил в прочность контакта может быть того же порядка (или меньше), что и вклад ван-дер-ваальсовых сил.

Если вернуться к оценке прочности коагуляционной структуры, образованной более или менее плотно упакованными частицами с $r \approx 1$ мкм, то для лиофобной системы при $A^* \approx 10^{-19}$ Дж получаем $P_c \approx \chi p_1 \approx (1/2r)^2 A^*/2h_0^2 \approx 10^4$ Н/м². Найденное значение P_c для суспензии или порошка имеет смысл предельного напряжения сдвига τ^* (см. IX.1). Для более грубодисперсной системы с частицами $r \approx 100$ мкм прочность P_c составит примерно 10^2 Н/м², что характерно для легкоподвижных систем, например песка в песочных часах. Напротив, для высокодисперсной структуры с частицами $r \approx 10$ нм эта величина составляет 10^6 Н/м² и более, что отвечает уже существенному сопротивлению деформированию.

С другой стороны, родственная жидкая среда и адсорбция ПАВ могут снижать межфазную энергию σ и сложную постоянную Гаммакера A^* на 2 — 3 порядка и более. В такой лиофилизованной системе энергия и сила сцепления частиц оказываются на несколько порядков ниже. Если в малоконцентрированной системе этому отвечает сохранение агрегативной устойчивости (см. VII.6), то в высококонцентрированной системе, где частицы механически приведены в соприкосновение, лиофилизация проявляется в существенном уменьшении сопротивления деформированию τ^* , т. е. в пластифицировании системы (см. VIII.4).

В фазовых контактах [17] сцепление частиц обусловлено близкодествующими силами когезии, реализуемыми на площади, значительно превышающей по своим линейным размерам элементарную ячейку, т. е. сцепление осуществляется по крайней мере $10^2 - 10^3$ межатомными связями. В этом случае контактная поверхность может быть подобна участку границы зерна в поликристаллическом материале, и переход из объема одной частицы в объем другой осуществляется непрерывно внутри одной фазы (см. рис. IX-16, в), что и дает основание для используемого термина. Минимальное значение прочности таких контактов можно оценить как

$$p_1 \approx 10^2 e^2 / (b^2 4\pi\epsilon_0) \sim 10^{-7} \text{ Н.}$$

Учет специфики химических связей позволяет внести уточнения для конкретных материалов. Поскольку фазовый контакт площадью $s_k \approx (10^2 \div 10^3) b^2 \approx 10^{-16} \text{ м}^2$ можно считать бездефектным, он обладает теоретической прочностью идеального твердого тела (см. I.2). При таком подходе получаем, что минимальные значения $p_1 \approx P_{\text{ид}} s_k$ составляют $\approx 10^{-8} \text{ Н}$ для легкоплавких малопрочных тел, $\approx 10^{-7} \text{ Н}$ для ионных кристаллов и металлов средней прочности и $\approx 10^{-6} \text{ Н}$ и выше для высокопрочных тугоплавких материалов. С развитием площади s_k прочность фазового контакта растет, достигая еще более высоких значений ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ Н}$). В предельном случае сплошного поликристаллического материала (например, металла) приходим к прочности сцепления на границе зерен.

Переходя к оценке прочности структуры с фазовыми контактами, обнаруживаем, что в зависимости от дисперсности (следовательно, от числа контактов на единицу площади) и от средней прочности отдельного контакта, т. е. в зависимости от химической природы частиц и всей совокупности физико-химических условий формирования данной структуры, значения $P_c \approx \chi p_1$ охватывают интервал от 10^4 до 10^8 Н/м^2 и шире. В отличие от коагуляционных фазовые контакты разрушаются необратимо.

В известном смысле образование фазовых контактов можно рассматривать как результат частичной коалесценции твердых частиц из-за увеличения площади непосредственного контакта между ними с переходом от точечного соприкосновения к когезионному взаимодействию на значительной (по сравнению с атомными размерами) площади. Такой переход в некоторых случаях может осуществляться постепенно, например вследствие диффузионного переноса вещества в контактную зону при спекании. Однако, как показывают непо-

средственные экспериментальные наблюдения, этот переход чаще происходит скачкообразно.

Именно такая ситуация неизменно обнаруживается, если возникновение фазового контакта связано с необходимостью преодоления энергетического барьера, определяемого работой образования устойчивого в данных условиях зародыша-контакта, т. е. первичного мостика между частицами. Возникновение и последующее его развитие могут быть результатом совместной пластической деформации частиц в местах их соприкосновения под действием механических напряжений, превышающих предел текучести материала частиц. В соответствии с представлениями А.Ф. Полака¹ появление зародыша-контакта может происходить и при выделении вещества новой фазы из метастабильных растворов в контактной зоне между кристаллами-новообразованиями; срастание кристаллов ведет при этом к формированию высокодисперсных поликристаллических агрегатов.

По данным Е.А. Амелиной с сотр., переход от коагуляционных к фазовым контактам с определением энергетических и геометрических параметров такого процесса (работы образования и размера критического зародыша-контакта) удастся наблюдать экспериментально на основе непосредственного измерения сил сцепления в контактах между индивидуальными частицами [17].

Принцип таких опытов заключается в следующем. Два кристалла приводятся в соприкосновение в пересыщенном по отношению к ним растворе и выдерживаются в заданном режиме формирования контакта между ними (при варьировании в широких пределах пересыщения среды, времени контакта, усилия, с которым один кристалл прижимается к другому, добавок различных ПАВ и т. д.). После этого к частицам прикладывается усилие, разводящее их в стороны, и измеряется прочность контакта p_1 .

Такие опыты обнаруживают обычно сильный разброс результатов, отвечающий реальным условиям формирования микроконтактов между разными участками геометрически и энергетически неоднородной поверхности реальных частиц. На рис. IX-17 в качестве примера приведены в форме гистограмм результаты опытов по измерению сил сцепления между двумя кристаллами двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пересыщенных растворах сульфата кальция. По оси абсцисс отложены значения логарифмов прочности контактов; по оси ординат — доля ρ контактов, имеющих прочность в данном интервале значений p_1 ; $\alpha = c/c_0$ — пересыщение раствора, где c и c_0 — концентрация раствора и растворимость двуводного гипса соответственно; t — время контактирования кристаллов. Из рис. IX-17 видно, что между кристалликами возникают контакты либо с прочностью $p_1 \leq 10^{-7}$ Н (коагуляционные), либо с прочностью $p_1 \geq 10^{-6}$ Н (фазовые).

При этом увеличение пересыщения (рис. IX-17, а) и времени контактирования (рис. IX-17, б) не приводит к плавному нарастанию прочности коагуляционных кон-

¹ См.: Полак А.Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ. М.: Промстройиздат, 1966.

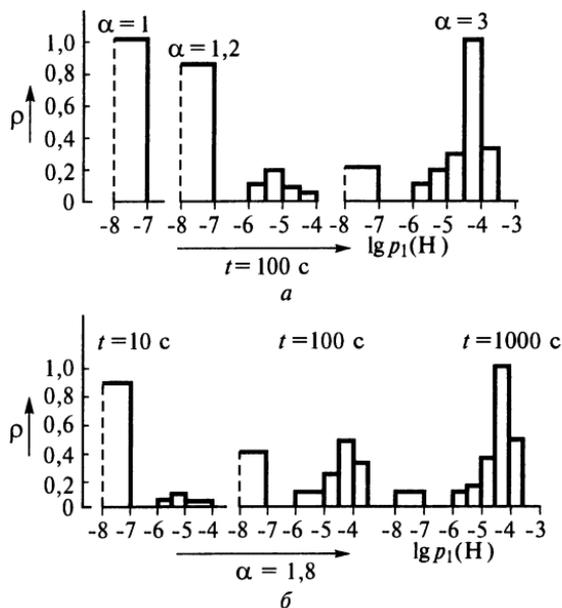


Рис. IX-17. Гистограммы распределения прочности контактов между кристалликами двухводного гипса в пересыщенных растворах сульфата кальция при варьировании:

a — пересыщения раствора α ; *б* — времени контактирования t

тактов и постепенному переходу их в фазовые (этому соответствовало бы плавное смещение максимума на гистограмме). Увеличение прочности происходит скачкообразно: появляется второй максимум, отстоящий от первого на несколько порядков p_1 и отвечающий появлению качественно новых, фазовых контактов, доля которых и средняя прочность увеличиваются по мере роста пересыщения и времени контактирования частиц. Постепенное перемещение вправо от этого второго максимума обусловлено разрастанием первичного кристаллизационного мостика, возникающего (флуктуационно) в зазоре между частицами. Аналогичным образом удастся проследить возникновение фазовых контактов при выделении частиц новой аморфной (неорганической и органической) фазы из метастабильного раствора, при взаимной пластической деформации частиц, при их спекании и т. д.

Поскольку контакты между частицами являются основными носителями прочности дисперсных структур, исследование закономерностей и механизма их формирования в различных физико-химических условиях служит научной основой для разработки эффективных методов управления механическими свойствами дисперсных структур и материалов.

В зависимости от преобладающего типа контактов между частицами дисперсные структуры условно можно разделить на две основ-

ные группы: коагуляционные структуры и структуры с фазовыми контактами.

Коагуляционные структуры образуются при потере дисперсной системой агрегативной устойчивости; при достаточном содержании дисперсной фазы обеспечивается армирование всего объема дисперсной системы. Соответствующее содержание коллоидно-дисперсной фазы, способное «отверждать» жидкую дисперсионную среду, может быть очень малым (особенно для резко анизометричных частиц), например, всего лишь 6 % по массе для чешуек бентонитовых глин, и менее 0,01 % для нитевидных частиц V_2O_5 .

Характерным свойством коагуляционных структур наряду с относительно невысокой прочностью является их обратимость по отношению к механическим воздействиям, т. е. способность к самопроизвольному восстановлению после механических разрушений (в подвижной дисперсионной среде). Это свойство называют *тиксотропией*.

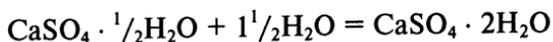
Коагуляционные дисперсные структуры образуются пигментами и наполнителями лаков, красок, полимеров. Характерным примером тиксотропных структур являются пространственные сетки, возникающие в дисперсиях глин при их коагуляции под действием электролитов. Благодаря способности к структурообразованию в водных средах высокодисперсные (бентонитовые, монтмориллонитовые) глины широко используют в качестве основного компонента промышленных буровых растворов (см. IX.3).

Дисперсные структуры с фазовыми контактами образуются в самых разнообразных физико-химических условиях, в том числе при спекании и при прессовании порошков. Дисперсные структуры с фазовыми контактами, возникающие в процессе выделения (конденсации) новой фазы из метастабильных растворов или расплавов, принято называть *конденсационными*. Если при этом частицы, образующие структуру, имеют ярко выраженный кристаллический характер, то такие структуры называют *конденсационно-кристаллизационными* или просто *кристаллизационными*, противопоставляя их конденсационным структурам из аморфных новообразований. Возникновение кристаллизационных структур лежит в основе получения поликристаллических металлов при литье и образовании многих горных пород. В работах Е.Е. Сегаловой, В.Б. Ратинова, А.Ф. Полака с сотр. раскрыта роль конденсационно-кристаллизационного структурообразования в процессе возникновения искусственного камня при твердении цементов и бетонов [11]. Структуры такого типа образуются и при слеживании сыпучих, особенно гигроскопичных

материалов, т. е. при перекристаллизации, сопровождающейся возникновением и разрастанием фазовых контактов между частицами, в условиях переменной влажности. Это осложняет многие важные технологические процессы, например засыпку емкостей из бункеров, дозировку лекарственных препаратов, транспортировку и внесение минеральных удобрений, транспорт нефти при пониженных температурах из-за кристаллизации парафинов и т. д.

Таким образом, если в одних случаях (при получении материалов) требуется обеспечить оптимальное развитие кристаллизационной структуры, то в других, наоборот, необходимо создать физико-химические условия, предельно затрудняющие ее развитие.

Относительно простым и вместе с тем «классическим» примером образования кристаллизационной дисперсной структуры является твердение полуводного гипса при его взаимодействии с водой в соответствии с реакцией



В широком интервале температур двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является термодинамически более стабильным соединением, чем полуводный. При температуре 20°C растворимость дигидрата в воде составляет ~ 2 г/л, а полуводного — 8 г/л (в зависимости от модификации). Поэтому жидкая фаза достаточно концентрированной водной суспензии полуводного гипса, будучи насыщенным раствором по отношению к полуводному, является сильно пересыщенным раствором по отношению к дигидрату. В этих условиях происходит выделение новой коллоидно-дисперсной фазы, состоящей из кристаллов двухводного гипса, которые вместе с частицами исходного вяжущего вещества (полуводного гипса) первоначально образуют коагуляционную структуру.

Снижение пересыщения вследствие выделения новой фазы компенсируется растворением новых порций полуводного гипса, так что кристаллы двухводного гипса образуются и растут в условиях поддерживающегося пересыщения раствора. Пересыщение и продолжительность его существования зависят от соотношения скорости поступления вещества в раствор за счет растворения полуводного гипса и скорости ухода вещества из раствора вследствие кристаллизации двухводного гипса. Наличие в растворе достаточно высокого пересыщения обуславливает возникновение зародышей кристаллизационных контактов между кристалликами двухводного гипса в местах их соприкосновения.

Быстрое увеличение числа и последующий рост первичных кристаллизационных мостиков, соединивших частицы, приводит к каче-

ственному изменению структуры. Так, первоначально пластичная, тиксотропно-обратимая коагуляционная структура превращается в прочную, упругохрупкую и необратимо разрушающуюся кристаллизационную структуру. Образование новых фазовых контактов и рост их площади приводят к дальнейшему ее упрочнению. По мере протекания процесса гидратации полуводного гипса пересыщение в системе падает, соответственно снижается вероятность образования фазовых контактов. Поэтому на более поздних стадиях гидратация не сопровождается возникновением новых контактов, а приводит только к росту кристаллов и увеличению прочности ранее образовавшихся контактов.

Если на этих поздних стадиях разрушать формирующуюся структуру, то кристаллы не будут срастаться, при этом образуется обратимая коагуляционная структура с малой прочностью. Описанная выше методика наблюдения элементарных актов срастания кристалликов позволила раскрыть физико-химическую природу этих процессов.

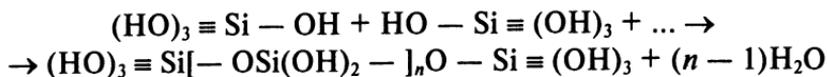
Характерная особенность кристаллизационных дисперсных структур — развитие в процессе их формирования в н у т р е н н и х н а п р я ж е н и я х, которые являются результатом давления, возникающего при направленном росте кристаллов, связанных друг с другом в жесткую пространственную сетку. По данным С.И. Конторович, Л.М. Рыбаковой с сотр., значения напряжений, рассчитанные по уширению рентгеновских линий, могут составлять 10^7 Н/м² и более. Если напряжения, развивающиеся в ходе формирования структуры, достигают ее прочности, то кристаллизация в процессе гидратации исходного вяжущего вещества приводит к разрушению структуры по отдельным наиболее слабым участкам. Такое разрушающее действие внутренних напряжений может обнаруживаться в снижении прочности структуры по мере протекания гидратации. Если внутренние напряжения ниже прочности структуры, то явного разрушения, сопровождающегося их релаксацией, не происходит, они сохраняются в материале в виде упругой деформации кристаллов и связанной с ней избыточной энергией [17].

При последующей эксплуатации такого материала, особенно в присутствии адсорбционно-активных сред (см. IX.4), действие этих остаточных напряжений приводит к снижению его прочности и долговечности. Поэтому снижение внутренних напряжений, развивающихся в структурах в процессе их формирования, является одним из важных путей повышения эксплуатационных характеристик дисперсных материалов. Как было показано П.А. Ребиндером, Н.В. Михайловым, Н.Б. Урьевым, это достигается предотвращением срастания частиц на ранних стадиях гидратации при использовании опти-

мального сочетания вибрационных воздействий и добавок ПАВ. Внутренние остаточные напряжения возможны также при прессовании порошков и в ряде других процессов формирования структуры.

Аналогичным образом происходит возникновение кристаллизационных дисперсных структур в водных суспензиях других мономеральных вяжущих веществ. Например, при гидратационном твердении MgO возникает высокодисперсная структура Mg(OH)₂. Этот процесс используют для получения прочных гранул катализаторов. Те же физико-химические явления лежат в основе одного из важнейших химико-технологических процессов — гидратационного твердения кальцийалюмосиликатных, а также других цементов в производстве строительных материалов.

Примером некристаллических конденсационных дисперсных структур являются силикаты и алюмосиликаты (силикагели и алюмосиликагели, водные и обезвоженные). Силикагели образуются при выделении новой аморфной фазы при взаимодействии силиката натрия с кислотой:



В реакцию поликондексации могут быть включены также соли алюминия.

Возникающий первоначально золь кремнекислоты (или алюмосиликазоль) коагулирует и образует гель (исходную коагуляционную структуру). В присутствии пересыщенной дисперсионной среды происходит срастание частиц геля — образование между ними фазовых контактов, т. е. развитие конденсационной структуры. Именно на таких процессах основано получение многих катализаторов, носителей и сорбентов, например катализаторов крекинга нефти.

Большое развитие в последние десятилетия получила *золь-гель технология*, основанная на гидролизе алкоксидов различных металлов (кремния, алюминия, титана, циркония и др.), например этилсиликата. В отличие от рассмотренной выше обменной реакции, при гидролизе алкоксидов образуются свободные от электролитов золи с практически монодисперсными частицами размером в несколько нм. Коагуляция и высушивание таких золь приводит к их переходу в *гидро-*, а затем и *ксерогели*. При термообработке последних получают катализаторы, сорбенты и массивные керамические изделия.

Возникновение конденсационных структур составляет сущность процессов застудневания растворов различных природных и синте-

тических высокомолекулярных соединений. Оно может сопровождаться изменением конформационного состояния макромолекул (застудневание желатины и других биополимеров) или химическими взаимодействиями. Например, при частичном ацеталировании поливинилового спирта формальдегидом (в кислой среде) в условиях пересыщений выделяются и срастаются волокна поливинилформалей; развивающаяся при этом сетчатая структура по свойствам близка к коже и составляет основу синтетического материала — искусственной кожи.

Приведенные примеры дисперсных структур и материалов на их основе дают возможность представить ту универсальную роль, которую играют структурированные дисперсные системы в самых различных областях народного хозяйства. Соответственно одна из центральных задач современной коллоидной химии, имеющая практическое значение, заключается в научном обосновании и разработке методов управления свойствами, и в первую очередь механическими свойствами дисперсных структур. При этом в зависимости от конкретных практических требований задача может состоять как в повышении, так и в понижении прочности таких структур. Рассмотренная в начале параграфа зависимость прочности структуры $P_c \approx \chi r_1$ от числа χ и прочности r_1 контактов указывает следующие принципиально возможные пути управления механическими свойствами: 1) изменение числа контактов варьированием размера частиц (дисперсности) и плотности их упаковки, 2) изменение прочности индивидуальных контактов варьированием физико-химических условий их возникновения и развития. Это позволяет реализовать значения прочности в широком интервале значений: от P_c примерно 10^4 Н/м² для грубодисперсных структур с коагуляционными контактами до P_c порядка 10^7 — 10^8 Н/м² для высокодисперсных структур с фазовыми контактами.

Следовательно, высокая прочность материала достигается прежде всего высокой дисперсностью. Это относится и к пористым, и к сплошным материалам, в последнем случае высокодисперсность означает отсутствие крупных неоднородностей (дефектов). Дисперсионные методы не позволяют обычно иметь частицы с размером $r < 1$ мкм, измельчение существенно облегчается в поверхностно-активных средах. Наиболее высокодисперсные (нано-)системы с размером частиц до 10^{-8} м образуются конденсационными методами при выделении частиц новой фазы.

Для обеспечения высокой прочности материала необходимо также, чтобы эти частицы были предельно плотно уложены и между ними развилось максимальное число прочных фазовых контактов.

Однако именно в высокодисперсных системах процесс формирования осложняется: даже относительно слабые коагуляционные контакты создают в сумме значительное сопротивление. Это часто обнаруживается, например, при формировании порошков и концентрированных паст. Повышение же используемых давлений, например при прессовании порошков твердых материалов, вносит новые осложнения — в структуре возникают значительные внутренние напряжения, препятствующие оптимальному формированию фазовых контактов и ослабляющие материал при его последующей эксплуатации. Следовательно, на стадиях приготовления и формирования высокое вязкопластическое сопротивление дисперсной системы должно преодолеваться разжижением системы, т. е. понижением параметров $\eta_{эф}$, τ^* (см. IX.3). Однако самый простой путь — использование избытка дисперсионной среды — в большинстве случаев невыгоден или принципиально непригоден. Так, избыток воды в цементном тесте делает бетон неморозостойким, поскольку вода, не связанная в кристаллогидрат и сохраняющаяся в порах, при замерзании разрывает материал.

Разжижение (пластифицирование) системы должно осуществляться оптимальным сочетанием механических и физико-химических факторов.

Для достижения наиболее плотной упаковки частиц, т. е. реализации максимального числа контактов в структуре, и вместе с тем для предотвращения возникновения высоких внутренних напряжений широко применяются вибрационные воздействия. Вместе с тем для ослабления сцепления частиц (например, при формировании сухих и влажных катализаторных и керамических масс) используют добавки различных ПАВ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, снижают прочность контактов в коагуляционных структурах и препятствуют на определенных этапах развитию фазовых контактов. Для регулирования процессов структурообразования при твердении минеральных вяжущих веществ в систему вместе с ПАВ вводят добавки соответствующих электролитов, что позволяет направленно изменять пересыщение, условия кристаллизации и срастания гидратных новообразований, и тем самым осуществлять процесс твердения в оптимальных условиях. В любом текстильном производстве волокна защищаются адсорбционными слоями, препятствующими их сильному сцеплению и повреждению при изготовлении пряжи и ткани. Сходные задачи возникают в производстве бумаги, в пищевой промышленности и т. д.

Изучение физико-химических путей управления структурой и реологическими (механическими) свойствами дисперсных систем и материалов на различных этапах их получения, формования, обработки и эксплуатации при использовании оптимального сочетания механических воздействий и физико-химических явлений на межфазных границах и составляет предмет физико-химической механики [11] и [17].

IX.3. Реологические свойства дисперсных систем

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

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

Для сплошных систем с твердыми фазами (горные породы, конструкционные и строительные материалы) параметр G представляет собой модуль упругости твердого тела, т. е. составляет $10^9 - 10^{11}$ Н/м². Почти тот же порядок имеет модуль упругости при всестороннем сжатии и у обычных жидкостей. Однако из-за низкой вязкости их сдвиговая упругость может быть обнаружена только при быстрых испытаниях, когда время воздействия приближается к периоду релаксации. Поэтому при обычных временах механических воздействий жидкости с низким значением η ведут себя как вязкие среды.

Модуль упругости дисперсных систем с твердой и жидкой фазами определяется условиями взаимодействия частиц дисперсной фазы. Для пористых дисперсных структур глобулярного типа с фазовыми контактами между частицами модуль упругости системы (практически независимо от того, является ли вторая фаза жидкой или газообразной) определяется модулем упругости вещества твердой фазы, числом и площадью контактов между частицами. Значения модуля упругости пористых кристаллизационных структур могут составить, например, $10^8 - 10^{10}$ Н/м². Часто такие структуры обнаруживают хрупкость — склонность к необратимому разрушению без заметной предшествующей остаточной деформации. Разрушение происходит при таком напряжении (пределе прочности), при котором пластическое течение еще не может наступить.

Иную природу может иметь модуль упругости коагуляционных коллоидных структур с твердой и жидкой фазами, преимущественно в тех случаях, когда такая структура развивается в системе при относительно малом объемном содержании твердой фазы, при ее высокой дисперсности и, что особенно существенно, при резко выраженной анизотричности частиц. Таковы, например, гидрогели оксида ванадия (V), структурированные коллоидные суспензии бентонитовых глин в воде. Было показано¹, что для таких систем упругость (эластичность) при сдвиге может быть обусловлена возникающей в ходе деформирования системы большей или меньшей степенью соориентации частиц, т. е. уменьшением вероятности состояния системы и тем самым ее энтропии. При устранении нагрузки броуновское (вращательное) движение частиц восстанавливает их хаотическую ориентацию и вместе с тем форму тела. Подобно тому как проявление упругости в случае давления газа или осмотического давления имеет энтропийную природу, сдвиговая эластичность также обусловлена изменением энтропии, в данном случае конфигурационной энтропии. При этом модуль эластичности $G_{эл}$ по порядку величины составляет $G_{эл} \sim nkT$, где n — число частиц в единице объема, участвующих в броуновском движении (кинетически независимых единиц). Так, в малоконцентрированной суспензии высокодисперсной глины при $n \approx (3 - 5) \cdot 10^{23}$ частиц/м³ имеем $G_{эл} \sim 10^3$ Н/м².

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

Вязкость малоконцентрированных с в о б о д н о д и с п е р с н ы х с и с т е м определяется в основном вязкостью дисперсионной среды, которая может в зависимости от природы среды меняться в пределах многих порядков. Например, для газов вязкость составляет 10^{-5} Па · с, для широкого спектра жидкоподобных тел — от 10^{-2} до 10^{10} Па · с, для стекол и твердых тел — $10^{15} \cdot 10^{20}$ Па · с и более.

А. Эйнштейном было показано, что введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы (малой концентрации, т. е. в отсутствие их взаимодействия между собой) приводит, вследствие диссипации энергии при вращении частиц в поле сдвиговых напряжений

¹ Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Коллоидный журнал, 1971. Т. 33. № 3.

дисперсионной среды, к увеличению вязкости η , пропорциональному объемной доле дисперсной фазы ϕ :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\phi,$$

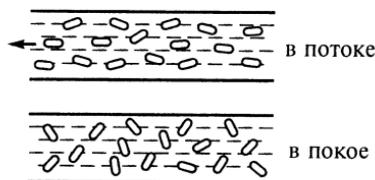


Рис. IX-18. Ориентация анизометричных частиц в потоке

где η_0 — вязкость чистой дисперсионной среды; для сферических частиц $k = 2,5$. Следовательно, в отсутствие взаимодействия частиц дисперсная система с изометричными частицами ведет себя как ньютоновская жидкость, но с несколько повышенной по сравнению с дисперсионной средой вязкостью.

Если частицы дисперсной фазы анизометричны (эллипсоиды, палочки, пластинки) или способны деформироваться (капельки, макромолекулы), то при течении дисперсионной среды могут проявляться в зависимости от природы и размеров частиц дисперсной фазы различные тенденции. Сдвиговые напряжения наряду с приданием частицам вращения стремятся деформировать частицы и определенным образом ориентировать их в потоке. Ориентирующему действию противостоит вращательная диффузия частиц дисперсной фазы. В результате степень ориентации частиц существенно зависит от скорости деформации (рис. IX-18), т. е. при малых скоростях течения частицы могут быть полностью разориентированы, при высоких — в большой мере ориентированы, что фиксируется оптическими методами (см. гл. V). Это приводит к изменению вязкости системы в зависимости от скорости течения (или напряжения сдвига). В таком случае уже недостаточно одной характеристики — постоянной ньютоновской вязкости $\eta = \tau/\dot{\gamma} = d\tau/d\dot{\gamma}$, и используют представление об эффективной вязкости $\eta_{эф} = \tau/\dot{\gamma} = \eta_{эф}(\dot{\gamma})$. При малых скоростях деформации (малых напряжениях сдвига) эффективная вязкость максимальна, затем она постепенно падает до некоторого минимального значения, не изменяющегося при дальнейшем увеличении напряжения и соответствующего течению системы с полностью ориентированными в потоке частицами (рис. IX-19)¹.

В других случаях, в частности при значительных деформациях макромолекул (конформационных изменениях) в потоке, возможно

¹ Введение в воду некоторых полимеров может приводить к значительному увеличению скорости течения (из-за подавления турбулентности) и соответственно увеличению дальности полета мощных струй воды («скользящая вода»); это явление находит применение при тушении сильных пожаров.

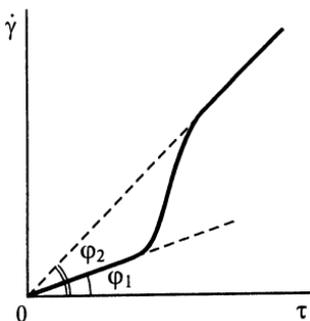


Рис. IX-19. Реологическая кривая свободной дисперсии с анизометричными частицами:

$$\operatorname{ctg} \varphi_1 = \eta_{\max}, \operatorname{ctg} \varphi_{11} = \eta_{\min}$$

с коагуляционной структурой. В этом случае можно рассматривать целый спектр состояний между двумя крайними состояниями системы: с неразрушенной и с полностью разрушенной структурой. В зависимости от приложенного напряжения сдвига (скорости течения) реологические свойства структурированных дисперсных систем могут меняться от свойств, присущих твердообразным телам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей. Это разнообразие в реологическом поведении реальной дисперсной системы с коагуляционной структурой описывается, по Ребиндеру, полной реологической кривой. На рис. IX-20 приведен пример такой зависимости $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$ для водной суспензии тонкодисперсного бентонита. Полная реологическая кривая может быть представлена также в виде зависимости эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}} = \tau/\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ (рис. IX-21). Кривая позволяет выделить четыре характерных участка.

При самых малых напряжениях сдвига система может вести себя как твердообразная с высокой вязкостью (модель Кельвина), что соответствует участку I. Изучение релаксационных свойств коагуляционных структур, возникающих в таких умеренно концентрированных водных дисперсиях бентонитовых глин, показало, что при малых на-

и обратное явление роста эффективной вязкости с увеличением скорости течения¹. Подобные явления не могут быть описаны простейшими реологическими моделями с постоянными параметрами. Системы, в которых наблюдается зависимость вязкости от скорости течения, называют аномальными или неньютоновскими жидкостями. Изменения вязкости, связанные с ориентацией и деформацией частиц дисперсной фазы в малоconцентрированных системах (при отсутствии взаимодействия частиц), обычно сравнительно невелики.

Более резко изменяется вязкость связнодисперсных систем с коагуляционной структурой. В этом случае можно рассматривать целый спектр состояний между двумя крайними состояниями системы: с неразрушенной и с полностью разрушенной структурой. В зависимости от приложенного напряжения сдвига (скорости течения) реологические свойства структурированных дисперсных систем могут меняться от свойств, присущих твердообразным телам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей. Это разнообразие в реологическом поведении реальной дисперсной системы с коагуляционной структурой описывается, по Ребиндеру, полной реологической кривой. На рис. IX-20 приведен пример такой зависимости $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$ для водной суспензии тонкодисперсного бентонита. Полная реологическая кривая может быть представлена также в виде зависимости эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}} = \tau/\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ (рис. IX-21). Кривая позволяет выделить четыре характерных участка.

¹ В концентрированных суспензиях значительное повышение вязкости (явление реопексии) при увеличении скорости деформации может быть связано с дилатансией — уменьшением плотности структуры при ее деформировании под действием приложенных напряжений сдвига; это хорошо заметно, например, на начальных стадиях размешивания крахмала в воде.

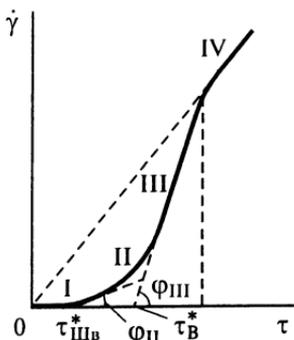


Рис. IX-20. Полная реологическая кривая структурированной дисперсной системы: $\operatorname{ctg}\varphi_{II} = \eta_{Шв}$, $\operatorname{ctg}\varphi_{III} = \varphi_B$

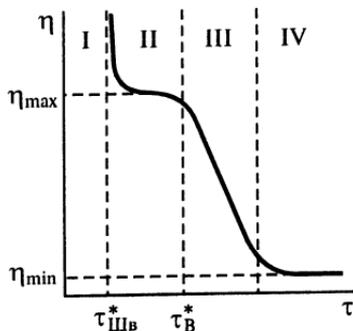


Рис. IX-21. Полная реологическая кривая в координатах $\eta - \tau$

пряжениях сдвига наблюдается упругое последствие, связанное с взаимной ориентацией анизометричных частиц, способных участвовать в тепловом движении, т. е. имеющее энтропийную природу. Высокие значения вязкости обусловлены перетеканием дисперсионной среды из уменьшающихся в размере ячеек в соседние через узкие зазоры и со скольжением частиц относительно друг друга.

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

В результате броуновского движения частицы, объединенные в единую коагуляционную структуру, испытывают колебания относительно их положения в контактах. Вследствие тепловых флуктуаций некоторые контакты разрушаются, но при этом возникают контакты между частицами в других местах. В среднем число контактов в сформированной структуре остается постоянным во времени и близким к максимальному. В отсутствие действия напряжения сдвига разрушение и восстановление контактов в любом сечении оказываются равновероятными по всем направлениям. При приложении же внешнего поля напряжений разрушение и восстановление контактов приобретают направленность, и наблюдается медленный макроскопиче-

ский сдвиг, т. е. ползучесть. Ползучесть имеет место в некотором интервале значений τ , при которых практически сохраняется одинаковое и относительно небольшое число разрушаемых и восстанавливаемых контактов. Этот участок *II* может быть описан, как и последующий участок *III*, моделью вязкопластического течения с малым предельным напряжением сдвига τ_{III}^* и очень высокой дифференциальной вязкостью η_{III} :

$$\tau - \tau_{III}^* = \eta_{III} \dot{\gamma},$$

где η_{III} — котангенс угла наклона φ_{II} кривой на участке *II* к оси абсцисс. Соответственно и переменная (эффективная) вязкость

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

имеет на этом участке высокие значения.

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

При достижении некоторого напряжения сдвига τ_B^* равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения тем сильнее, чем выше значение τ . Этой области течения энергично разрушаемой структуры отвечает участок *III* вязкопластического течения (см. рис. IX-20), который может быть описан моделью Бингама с существенно иными значениями параметров, т. е. относительно большим предельным напряжением сдвига τ_B^* и невысокой дифференциальной бингамовской вязкостью η_B :

$$\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}.$$

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

Смещение равновесия в сторону разрушения контактов приводит к падению (иногда на много порядков) эффективной вязкости:

$$\eta_{эф} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_B \frac{1}{1 - (\tau_B^* / \tau)}.$$

Для рассматриваемых суспензий бентонитовых глин значения эффективной вязкости меняются в пределах нескольких порядков, например от 10^6 до $\sim 10^{-2}$ Па · с.

После полного разрушения структуры дисперсная система в условиях ламинарного течения проявляет свойства ньютоновской жидкости (см. рис. IX-20, участок VI) с постоянной наименьшей вязкостью η_{\min} (см. рис. IX-21). Вязкость η_{\min} такой системы повышена по сравнению с вязкостью дисперсионной среды в большей степени, чем это соответствует уравнению Эйнштейна, поскольку концентрация не очень мала и частицы взаимодействуют. При последующем увеличении напряжения сдвига наблюдается отклонение от уравнения Ньютона, связанное с возникновением турбулентности. Раннее появление турбулентного течения в некоторых случаях не позволяет реализоваться участку IV.

Реологические характеристики структурированных дисперсных систем могут существенно меняться в условиях вибрационных воздействий. Вибрация, способствуя разрушению контактов между частицами, приводит к разжижению системы при более низких напряжениях сдвига. В результате кривая зависимости $\dot{\gamma}(\tau)$ смещается влево (рис. IX-22). В современной технике вибрационные воздействия широко используют для управления реологическими свойствами разнообразных дисперсных систем: концентрированных суспензий, паст, порошков.

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

В покое система со временем восстанавливает свою прочность, т. е. твердообразные свойства (рис. IX-23). При этом прочность

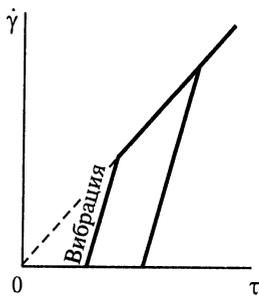


Рис. IX-22. Влияние вибрационных воздействий на реологические свойства структурированной дисперсной системы

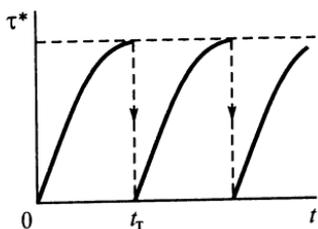


Рис. IX-23. Зависимость предельного напряжения сдвига τ^* от времени t восстановления тиксотропной структуры

(предельное напряжение сдвига τ^*) полностью восстановленной структуры не зависит от числа циклов ее разрушения. Время, необходимое для полного тиксотропного восстановления предварительно полностью разрушенной структуры, называют *периодом тиксотропии* t_τ . Испытания системы можно проводить и в условиях, когда не успевает установиться динамическое равновесие между процессами разрушения и восстановления контактов. При этом механические свойства системы будут зависеть от того,

на каком этапе ее существования проводятся измерения: при полном или частичном разрушении структуры, сразу же или по прошествии некоторого времени после разрушения.

В практике работы с тиксотропными системами иногда используют не равновесные (истинные) значения реологических характеристик, а некоторые условные (кажущиеся) значения, например при заданном времени после полного разрушения тиксотропнообратимой структуры. В отдельных случаях для достижения равновесия между процессами разрушения и восстановления контактов необходимо очень длительное деформирование системы с постоянной скоростью, что не всегда удается реализовать в лабораторном эксперименте и тем более в практических условиях.

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

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие роль тиксотропии дисперсных систем в технике и в природе. Тиксотропные свойства бентонитовых глин обуславливают применение глинистых суспензий как основного компонента буровых промывочных растворов

в нефтесодержащей промышленности. При работе бура такие растворы ведут себя как типичные жидкости. Поток бурового раствора, нагнетаемого в скважину, выносит на поверхность грубодисперсные частицы выбуренной породы. При остановке бура (например, в случае необходимости удлинения труб) возникает опасность быстрого оседания (седиментации) выбуренной породы и в результате заклинивания бура, т. е. серьезной аварии. Тиксотропные свойства высокодисперсной глинистой суспензии обеспечивают возникновение коагуляционной структуры, удерживающей в своей сетке частицы породы и тем самым препятствующей их оседанию. При возобновлении работы бура коагуляционная структура глинистых частиц легко разрушается, и система снова приобретает жидкообразные свойства. Вместе с тем учет тиксотропных свойств грунтов, особенно оводненных глинистых грунтов, чрезвычайно важен при разработке технических условий и строительстве зданий, мостов, при прокладке дорог.

Тиксотропные свойства структуры пигментов в масляных красках обуславливают технические свойства этого широко используемого материала. Так, перемешивание обеспечивает разрушение коагуляционной структуры пигмента и легкоподвижность материала и тем самым создает возможность нанесения его требуемым тонким слоем. Быстрое восстановление структуры препятствует стеканию краски с вертикальной поверхности.

Учет закономерностей структурообразования необходим и при введении наполнителей в каучуки и другие полимерные материалы. Если задача состоит в достижении высокой прочности и твердости материала (в ущерб его эластичности), то выгодно использовать возможно большее наполнение, т. е. наиболее плотную упаковку частиц. Для этого надо воспрепятствовать возникновению рыхлой пространственной сетки частиц, т. е. ослабить их взаимное сцепление, располагая вместе с тем хорошим сцеплением между частицами и матрицей. Поскольку наполнитель обычно представлен частицами с полярным строением, а матрица является неполярным или малополярным веществом, это достигается введением таких ПАВ, адсорбция (хемосорбция) которых на поверхности частиц обеспечивает их предельное «намазывание» (гидрофобизацию), т. е. наиболее полную лиофилизацию системы (см. III.2); для частиц алюмосиликатов и других кислых минералов это могут быть катионные ПАВ (в достаточной концентрации).

Если же ставится задача сохранения значительной эластичности, то наполнение должно быть умеренным, с образованием более или

менее рыхлой сетки частиц наполнителя. При этом требуется очень тонкое регулирование сил сцепления между частицами наполнителя. Действительно, при высокой степени лиофилизации системы (чрезмерном ослаблении сцепления частиц) наполнитель седиментирует, что ведет к резкой неоднородности материала. Однако и при сохранении чрезмерной лиофобности (сильном сцеплении частиц) материал окажется резко неоднородным из-за агрегирования — комкования наполнителя. А.Б. Таубманом показано, что оптимальные условия для структурирования достигаются, если в среднем адсорбция составляет примерно половину монослоя. Этот пример наглядно иллюстрирует универсальную роль ПАВ в решении задач тонкого регулирования сцепления частиц дисперсных фаз и в итоге — структурных и реологических (механических) свойств дисперсных систем и материалов.

IX.4. Физико-химические явления в процессах деформации и разрушения твердых тел. Эффект Ребиндера

Перейдем к изучению роли физико-химического взаимодействия сплошных твердых тел со средой в процессах деформации и разрушения. Сюда относятся открытые Ребиндером разнообразные эффекты облегчения пластического течения и понижения прочности твердых тел вследствие обратимого физико-химического влияния среды, связанного с понижением удельной свободной поверхностной энергии твердых тел и, как следствие этого, с уменьшением работы образования новых поверхностей в процессах деформации и разрушения. Отличительные особенности этих явлений, названных в мировой научной литературе *эффектом Ребиндера*, заключаются в том, что они, как правило, наблюдаются при совместном действии и среды и определенных механических напряжений, когда понижение поверхностной энергии не влечет само по себе развития новой поверхности, но лишь помогает действию внешних сил¹

Когда говорят об обратимости эффекта Ребиндера, то имеется в виду наличие термодинамически устойчивой границы между (взаим-

¹ Только при очень сильном снижении поверхностного натяжения до величин, приближающихся к критическому значению, определяемому условием: $\sigma \leq \sigma_c = \beta' kT/d^2$, где d — размер частицы, возможно самопроизвольное диспергирование системы в отсутствие внешних механических воздействий (см. гл. VI).

но насыщенными) твердой фазой и средой, а также исчезновение рассматриваемых эффектов при удалении среды, например испарением. Эти особенности определяют существенное отличие эффекта Ребиндера от коррозионного воздействия среды. Вместе с тем следует отметить, что резких границ здесь провести нельзя: может наблюдаться широкий спектр процессов от идеализированных случаев чисто механического разрушения до чисто коррозионных процессов (или растворения). При этом эффект Ребиндера, т. е. адсорбционное (и хемосорбционное) понижение прочности, коррозия под напряжением, коррозионная усталость занимают некоторые промежуточные положения. В подобных явлениях сочетаются в определенных долях механическая работа внешних сил и химическое (физико-химическое) взаимодействие со средой.

В зависимости от природы твердого тела и среды, а также от условий ее воздействия рассматриваемые эффекты обратимого физико-химического (адсорбционного) влияния среды могут проявляться в различной степени и разных формах, а именно в понижении прочности (вплоть до условий, приближающихся к самопроизвольному диспергированию) или же в облегчении пластического деформирования твердого тела (адсорбционное пластифицирование). Возможность, форма и интенсивность протекания процессов адсорбционного воздействия среды на механические свойства твердых тел определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы.

I. Химическая природа среды и твердого тела, т. е. характер сил, действующих между молекулами (атомами) обеих фаз и особенно в поверхности раздела этих фаз.

II. Реальная (дефектная) структура твердого тела, определяемая количеством и характером дефектов, включая размер зерен, наличие и размеры зародышевых микротрещин и т. п.

III. Условия проведения деформирования и разрушения твердого тела, в том числе температура, вид и интенсивность напряженного состояния (т. е. способ приложения и величина внешних механических воздействий), количество и фазовое состояние среды, продолжительность ее контакта с твердым телом.

Рассмотрим преимущественно роль факторов первой группы в связи с самой яркой формой проявления эффекта Ребиндера (резким адсорбционным понижением прочности) и лишь кратко остановимся на роли структуры твердых тел и условий их деформирования, а также на возможных путях использования этих эффектов и способах предотвращения их вредного влияния [11].

IX.4.1. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА И СРЕДЫ НА ПРОЯВЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ

Будем считать величину межфазной поверхностной энергии основным параметром, характеризующим взаимодействие тела и среды и определяемым их химическим составом. Следующее упрощенное рассмотрение позволяет получить связь прочности и поверхностной энергии для тела, имеющего дефект в виде микротрещины.

Рассмотрим твердое тело, а именно пластину единичной толщины, к которой приложено растягивающее напряжение p (в Н/м^2)¹ (рис. IX-24). В соответствии с законом Гука упругая деформация тела приводит к накоплению в нем упругой энергии с плотностью, равной

$$W_{\text{упр}} = \frac{p^2}{2E},$$

где E — модуль Юнга.

Пусть в теле возникает сквозная трещина (надрез) длиной l , при этом в части объема тела происходит спад упругой деформации и соответственно уменьшение плотности упругой энергии $W_{\text{упр}}$. Можно приближенно считать, что подобная релаксация напряжений происходит в области с размером порядка l (рис. IX-24), т. е. уменьшение запасенной в теле упругой энергии пропорционально квадрату размера трещины:

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{упр}} \sim - \frac{p^2 l^2}{2E}.$$

Вместе с тем раскрытие трещины сопровождается увеличением поверхностной энергии вследствие образования новой поверхности раздела фаз с площадью, пропорциональной удвоенной длине трещины. Таким образом, зависимость изменения свободной энергии системы от размера трещины имеет вид:

$$\Delta \mathcal{F} \sim 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E},$$

¹ Ранее (см. IX.1.3) при рассмотрении механических свойств дисперсных систем, способных проявлять вязкопластическое течение, имелось в виду напряженное состояние сдвига, к которому и относились параметры G , η , τ^* (прочность таких систем отождествляется при этом с предельным напряжением сдвига). Переходя к механическому поведению компактных и преимущественно упруго-хрупких твердых тел, целесообразнее обратиться к напряженному состоянию одноосного растяжения, используя вместо напряжения сдвига τ растягивающее напряжение p , вместо модуля сдвига G модуль Юнга E , а в качестве характеристики прочности вместо τ^* сопротивление отрыву P_c .

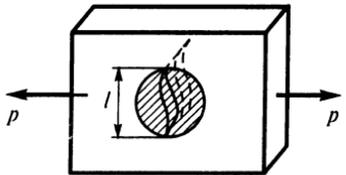


Рис. IX-24. К расчету критического размера трещин

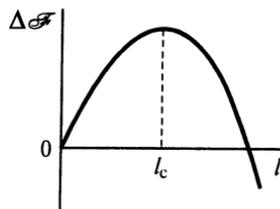


Рис. IX-25. Зависимость избыточной свободной энергии системы от длины трещины

т. е. при образовании трещины — «зародыша разрушения» тела, как и вообще при образовании зародышей новой фазы, величина свободной энергии ΔF проходит через максимум (рис. IX-25). Этому максимуму свободной энергии отвечает критический размер трещины, равный

$$l_c \sim \frac{\sigma E}{p^2}. \quad (\text{IX.3})$$

Трещины с размером, большим l_c , неустойчивы и самопроизвольно увеличивают свои размеры, что приводит к образованию макроскопической трещины и разрушению тела. Трещины с размером, меньшим критического, должны стремиться уменьшаться (залечиваться). Однако в реальных твердых телах из-за малой скорости диффузионных процессов, адсорбции примесей (например, кислорода в случае металлов), необратимых изменений формы стенок трещины вследствие пластических деформаций и т. д. такое залечивание микротрещин может наблюдаться лишь в исключительных условиях (например, при расщеплении слюды в высоком вакууме).

Выражение (IX.3) можно также представить в виде

$$P_0 \sim \left(\frac{\sigma E}{l} \right)^{1/2}. \quad (\text{XI.4})$$

Согласно соотношению (XI.4), полученному впервые А. Гриффитсом и названному его именем, реальная прочность P_0 твердого (упруго-хрупкого) тела, имеющего трещину с размером l , пропорциональна корню квадратному из величины поверхностной энергии и обратно пропорциональна корню квадратному из длины трещины. С учетом выражения для теоретической прочности идеального твердого тела (см. гл. I) имеем:

$$P_{\text{ид}} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{b}},$$

и уравнение Гриффитса может быть также представлено в виде

$$\frac{P_0}{P_{\text{ид}}} \sim \left(\frac{b}{l}\right)^{1/2}.$$

Таким образом, отношение реальной и идеальной прочностей твердого тела определяется соотношением между размером молекул (или межатомным расстоянием) b и размером дефекта.

Рассмотренная схема потери трещиной устойчивости под действием внешних растягивающих напряжений справедлива только в случае идеально хрупкого разрушения твердого тела. Приложение уравнения Гриффитса к разрушению пластичных тел, в которых зародышевые микротрещины образуются в ходе пластического деформирования, будет рассмотрено в IX.4.2.

Уравнение Гриффитса можно использовать для сопоставления понижения поверхностной энергии $\Delta\sigma$ и прочности ΔP твердых тел различной природы под действием адсорбционно-активных сред. Как было отмечено Ребиндером, наибольшее понижение прочности твердого тела должно иметь место при его контакте с родственной жидкой средой, близкой деформируемому телу по характеру межатомных взаимодействий. Рассмотрим некоторые типичные примеры, иллюстрирующие связь между понижением поверхностной энергии и понижением прочности в присутствии адсорбционно-активных сред для твердых тел различной природы.

Ионные кристаллы. Удобную возможность изучения связи понижения поверхностной энергии с понижением прочности предоставляют высокодисперсные пористые тела с развитой поверхностью раздела фаз, например высокодисперсная структура гидроксида магния, получаемая при гидратационном твердении оксида магния (см. IX.2). Высокая удельная поверхность такой структуры ($\sim 10^2$ м²/г) позволяет непосредственно (весовым методом) измерять адсорбцию паров. Так, при адсорбции паров воды один монослой отвечает увеличению массы образца примерно на 1 %. Определив таким способом зависимость адсорбции от давления паров воды $\Gamma(p_{\text{H}_2\text{O}})$, можно оценить понижение поверхностной энергии $\Delta\sigma$ с помощью уравнения Гиббса (см. гл. II) в форме

$$-\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^p \Gamma d \ln p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Поскольку такие тела разрушаются хрупко, использование уравнения Гриффитса (IX.4) дает следующую связь между прочностью сухих P_0 и адсорбировавших влагу P_A образцов:

$$\frac{P_0^2 - P_A^2}{P_0^2} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$$

Действительно (рис. IX-26), в соответствующих координатах экспериментальные точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат; при этом для σ_0 получается вполне приемлемое значение ~ 300 мДж/м². Специальные опыты с применением ядерного магнитного резонанса подтвердили, что в этом случае жидкая фаза воды, которая могла бы вызвать растворение контактов между частицами, отсутствовала, т. е. понижение прочности было связано именно с действием адсорбционного слоя воды. Таким образом, эти исследования служат количественным подтверждением представлений об адсорбционной природе рассматриваемых эффектов понижения прочности.

Вместе с тем понижение поверхностной энергии твердого тела происходит не только при адсорбции паров; в такой же или еще в большей мере оно наблюдается и при капиллярной конденсации с непрерывным переходом к контакту твердого тела с объемной жидкой фазой. Соответственно эффекты снижения прочности твердых тел в результате понижения их поверхностной энергии при контакте с жидкой фазой также обычно включаются в обобщенное понятие адсорбционного понижения прочности.

По отношению к ионным кристаллам такими родственными средами, способными вызывать сильное понижение прочности, являются различные полярные жидкости — прежде всего вода, водные растворы и расплавы солей. Значение «родственности» среды и понижения прочности ионных кристаллов иллюстрируется рис. IX-27, где приведены результаты исследования влияния сред различной природы на прочность поликристаллических образцов хлорида калия. Использование среды промежуточной полярности (диоксан) позволило в этих экспериментах непрерывно изменять характер среды от полностью неполярной (гептан) до воды и получить изотермы прочности — зависимости прочности от концентрации P (с). В этих опытах осуществлялось хрупкое разрушение образцов, и уравнение Гриффитса было применимо, т. е.:

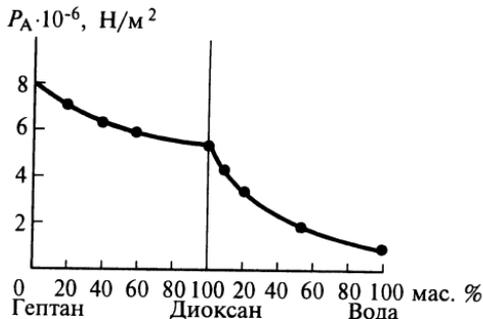


Рис. IX-27. Влияние среды на прочность поликристаллов хлорида калия

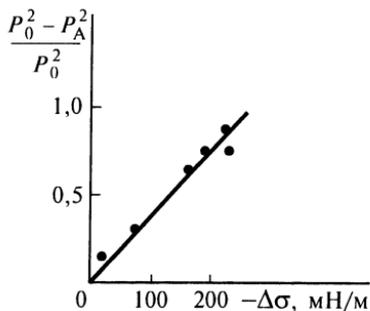


Рис. IX-26. Сопоставление понижения прочности и поверхностной энергии пористой дисперсной структуры гидроксида магния при адсорбции паров воды

$$P_A \sim \sigma^{1/2} \text{ и } \frac{d\sigma}{dc} = \left(\frac{2P_A \sigma_0}{P_0^2} \right) \frac{dP_A}{dc}.$$

С помощью уравнения Гиббса (II.5) можно перейти от изотермы прочности $P_A(c)$ к изотерме адсорбции $\Gamma(c)$:

$$\Gamma = - \frac{2P_A \sigma_0}{RTP_0^2} \frac{dP_A}{dc}.$$

Полученное соотношение позволяет оценить предельную адсорбцию (см. II.2) и площадь на молекулу s_m в адсорбционном слое на вновь образующейся поверхности. Такие оценки дают правильный порядок величины s_m , что, в свою очередь, подтверждает применимость адсорбционных представлений для описания понижения прочности твердых тел в жидких средах.

По данным Н.В. Перцова с сотр., расплавы различных оксидов и силикатов вызывают сильное понижение прочности горных пород, являющихся в основном ионными соединениями. Эти результаты позволяют понять природу некоторых геологических явлений.

Молекулярные кристаллы. Такие объекты представляют обширные возможности для изучения влияния состава жидкой среды на понижение прочности твердого тела. Так, для неполярных веществ, например твердых углеводородов, наибольшие эффекты понижения прочности проявляются под действием жидких неполярных сред, тогда как по мере увеличения полярности среды происходит повышение межфазной энергии и ослабление эффектов уменьшения прочности. Опыты с водными растворами типичных поверхностно-активных веществ (спирты и кислоты жирного ряда) показали, что в этих условиях соблюдается правило Дюкло — Траубе (см. II.2): одинаковое понижение прочности образцов нафталина наблюдается для каждого последующего гомолога при концентрации в 3 — 3,5 раза меньшей, чем для предыдущего (рис. IX-28).

Для высокомолекулярных веществ также наблюдается понижение прочности в средах соответствующей полярности; при этом для неполярных полимерных материалов (например, полиэтилена) рост полярности среды вызывает уменьшение степени понижения прочности, тогда как для полярных (полиметилметакрилат), наоборот, падение прочности усиливается с ростом полярности среды. Эти работы активно развиваются акад. Н.Ф. Бакеевым и чл.-корр. РАН А.В. Волынским с сотр.; среди наиболее интересных исследований в этом направлении можно выделить изучение условий об-

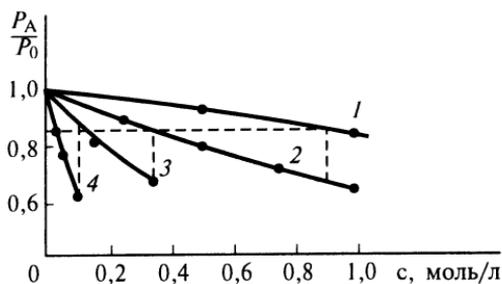


Рис. IX-28. Изотермы адсорбционного понижения прочности монокристаллов нафталина в водных растворах ПАВ:

1 — C₁₀H₈COOH; 2 — C₉H₈COOH; 3 — C₈H₈COOH; 4 — C₇H₈COOH

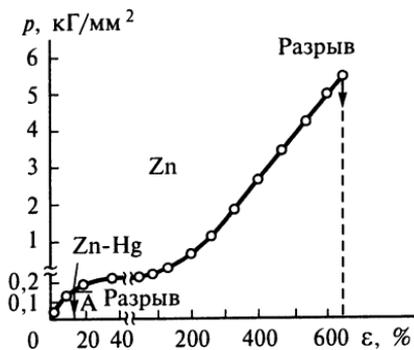


Рис. IX-29. Влияние жидкой ртути на зависимость растягивающих напряжений P от степени деформации ϵ (%) для монокристаллов цинка

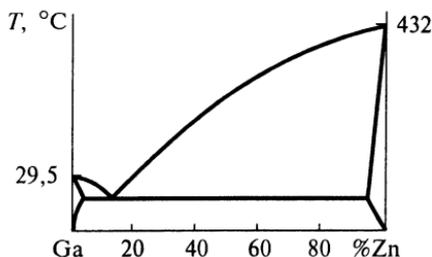


Рис. IX-30. Диаграмма состояния системы Zn — Ga

разования и строение специфических нановолокнистых структур так называемых «крейзов» при деформации полимеров в активных средах.

Металлы и некоторые ковалентные кристаллы. По отношению к ним весьма активными средами являются жидкие металлы. Характерным примером служит влияние тонкой пленки ртути на механические свойства монокристаллов цинка (рис. IX-29). Чистые монокристаллы способны растягиваться на сотни процентов, превращаясь при этом в тонкую ленту. По мере деформации растет усилие, которое необходимо прикладывать к образцу для обеспечения дальнейшего деформирования [этот рост напряжения пластического течения по мере увеличения деформации, связанный с увеличением плотности дефектов в кристалле, называется механическим упрочнением или наклепом (см. IX.2)]. Лишь при значительных напряжениях порядка нескольких килограммов на квадратный миллиметр (10^7 Н/м²) и удлинении кристаллов в несколько раз они разрываются. Нанесение ртути резко изменяет поведение монокристаллов; уже после деформации ~ 10 % происходит разрыв образцов с хорошо выраженным хрупким сколом по плоскости спайности [плоскость базиса (0001)], и напряжение разрушения составляет лишь сотни граммов на квадратный миллиметр (10^6 Н/м²).

Степень снижения поверхностной энергии твердого металла в контакте с расплавом другого, более легкоплавкого металла в значительной мере определяется энергией смещения u_0 компонентов системы (см. I.3). Сильное снижение поверхностной энергии можно ожидать при небольших (порядка kT) положительных значениях энергии смещения u_0 . Этому, в свою очередь, отвечают простые эвтектические диаграммы бинарных систем (рис. IX-30). Согласно наблюдениям Н.В. Перцова и П.А. Ребиндера, именно для систем с диаграммами состояния простого эвтектического типа наиболее часто встречаются сильные эффекты адсорбционного понижения прочности. Эта закономерность служит основой для предсказания возможности адсорбционных эффектов и подбора адсорбционно-активных сред для различных твердых тел. В полном соответствии с названным правилом эффекты понижения прочности обнаруживаются в системах: Zn — Hg, Zn — Ga, Cd — Ga, Al — Ga, Cu — Bi, Fe — Zn, Ti — Cd, Ge — Au и т. д.

IX.4.2. РОЛЬ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ В ПРОЯВЛЕНИИ ЭФФЕКТОВ АДСОРБЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При рассмотрении условий разрушения реального твердого тела уже был упомянут важный структурный параметр, определяющий его прочность, — размер зародышевой трещины разрушения l_c , входящий в уравнение Гриффитса. В ряде случаев, особенно при разрушении хрупких тел, например стекла, такие зародышевые микротрещины могут находиться в твердом теле до приложения нагрузки; их появление чаще всего связано с поверхностными дефектами, например царапинами. В пористых телах очевидные дефекты — это поры, причем определяющую роль при разрушении играют, в соответствии с формулой Гриффитса, самые крупные из них. Но и в отсутствие явных полостей в реальном гетерогенном материале имеются, как правило, ослабленные границы между частицами разных фаз (особенно при наличии хрупких наполнителей), а также другие микро- и макро-неоднородности. Размеры таких неоднородностей определяют в таком случае эффективное значение параметра в знаменателе формулы Гриффитса.

В телах, способных к пластическому течению (металлах), подобные опасные дефекты могут зарождаться на стадии начального пластического деформирования тела (в монокристаллах цинка они возникают в ходе удлинения на 10 %, которое предшествует хрупкому разрушению покрытых ртутью образцов).

Пластическое деформирование кристаллических твердых тел связано с появлением и передвижением в их объеме особых линейных дефектов структуры, называемых *дислокациями* (см. VI.5.4). Дислокация отделяет в плоскости скольжения ту часть кристалла, в которой произошло смещение атомов на одно межатомное расстояние, от той части кристалла, где такого смещения еще не происходило (рис. IX-31). Перемещение дислокации через весь кристалл приводит к сдвигу в плоскости скольжения на одно межатомное расстояние. Движение дислокаций может тормозиться различными дефектами кристаллической решетки: инородными атомами, включениями, другими дислокациями, границами блоков монокристаллов, двойниковыми границами, границами зерен в поликристалле. Такое торможение движения дислокаций может приводить к образованию их скоплений, т. е. значительных неоднородностей деформации,

сопровождаемых локальной концентрацией напряжений, что, в свою очередь, вызывает возникновение зародышевых микротрещин. Величина микротрещин, а следовательно, прочность тела определяется особенностями его структуры, в частности размерами зерен. Поэтому прочность поликристаллических материалов во многих случаях обратно пропорцио-

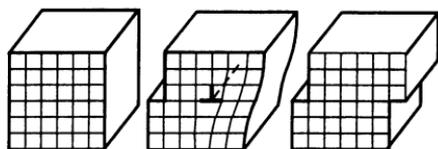


Рис. IX-31. Сдвиг кристалла при перемещении краевой дислокации

нальна корню квадратному из размера зерна d , т. е. в этом случае в формуле Гриффитса $l_c \sim d$.

Итак, приходим к общей закономерности, имеющей всестороннее подтверждение в экспериментах и в практике: прочность реального гетерогенного материала, как правило, тем выше, чем более тонкодисперсной является его структура, чем меньше вероятность присутствия крупных неоднородностей. Принципы создания высокодисперсных структур, включая современные нанотехнологии, и лежат в основе всех практических путей повышения прочности самых разнообразных материалов: керамики, строительных материалов, инструментальных материалов, конструкционных металлов и сплавов; известные методы легирования, дисперсионного твердения, закалки, наклепа неизменно преследуют цель измельчения структуры. Прекрасный пример высокопрочного тонкодисперсного композиционного материала — костная ткань животных (см. VIII.7).

Следует подчеркнуть, что адсорбционно-активная среда сама по себе не создает дефектов в теле, она лишь облегчает их развитие. Поэтому идеальные нитевидные монокристаллы, лишенные дефектов, могут оказаться нечувствительными к влиянию среды.

Другая особенность влияния реальной структуры твердого тела на интенсивность адсорбционного действия среды связана с тем, что дефекты структуры обладают избыточной свободной энергией, проявляющейся, например, в виде энергии границ зерен поликристалла (см. I.2). Наличие такого связанного с дефектами структуры запаса энергии в деформируемом твердом теле приводит к тому, что в присутствии адсорбционно-активной среды трещинам разрушения оказывается термодинамически более выгодным развиваться вдоль подобных дефектов. Если в обычных условиях поликристаллический материал может разрушаться по телу зерен, то в присутствии активных расплавов происходит преимущественное распространение трещин по границам зерен. В качестве предельного случая такого облегченного распространения трещин по границам зерен может рассматриваться выполнение условия Гиббса — Смита (см. I.4) — условия термодинамической выгодности образования жидкой прослойки вдоль границы зерна.

Если условие Гиббса — Смита соблюдается для значительной части границ зерен, то жидкая фаза самопроизвольно, в отсутствие внешних механических воздействий распространяется (внедряется в виде фазовых прослоек) по системе границ зерен. Подобные явления наблюдались, например, на системах поликристаллический цинк — жидкий галлий, хлорид натрия (и другие щелочные галогениды) — растворы солей. Это внедрение жидких прослоек, происходящее иногда со значительными скоростями (~ 1 см в сутки), приводит к формированию своеобразной дисперсной системы, в которой зерна отделены тонкими (обычно десятки нанометров) прослойками дисперсионной среды.

Наконец, еще одной особенностью дефектов структуры, определяющей их роль в проявлении адсорбционного понижения прочности, является то, что в большинстве случаев распространение жидкой фазы именно вдоль дефектов способствует поступлению активной среды в зону предразрушения, обеспечивая тем самым возможность воздействия среды на процесс развития трещин. В этом отношении роль дефектов структуры (факторы II группы) тесно смыкается с ролью условий деформирования и разрушения (факторы III группы), в данном случае условий поступления среды в зону зарождения и развития трещин.

Очень часто рост макроскопических трещин разрушения определяется кинетикой поступления жидкой фазы в их вершину, в частности закономерностями ее вязкого течения в трещине. Очевидно, что затвердевание жидкой фазы должно практически полностью предотвращать проявление эффекта адсорбционного понижения прочности. Вместе с тем и повышение температуры может приводить к существенному уменьшению интенсивности его проявления. Это обусловлено облегчением пластического течения с повышением температуры. Так, под действием термических флуктуаций идет рассасывание деформационных микронеоднородностей. Вследствие этого при повышенных температурах локальные концентрации напряжений оказываются слишком малы, чтобы инициировать развитие зародышевых микротрещин. В результате при повышении температуры происходит переход от хрупкого разрушения твердого тела в присутствии адсорбционно-активной среды к его пластическому деформированию. Аналогичным образом может влиять и уменьшение скорости деформирования твердого тела: при медленном деформировании также увеличивается вероятность рассасывания локальных концентраций деформаций и напряжений.

В условиях перехода к пластическому течению развитие трещины в твердом теле сопровождается его значительным пластическим деформированием. Связь прочности тела с размером зародышевой трещины l_c может быть и в этом случае описана выражением, сходным с уравнением Гриффитса:

$$P_c \sim \sqrt{\frac{\sigma^* E}{l_c}}.$$

Однако здесь величина σ^* — эффективная поверхностная энергия, представляющая собой удельную (на единицу вновь образующейся поверхности) работу разрушения, включает, помимо истинной поверхностной энергии σ , работу пластических деформаций на единицу

поверхности трещины, т. е. энергию искажений решетки, возникающих при развитии трещины. Величина σ^* может на несколько порядков превосходить истинное значение поверхностной энергии твердого тела. Вместе с тем многочисленные эксперименты показали, что сама величина σ^* очень чувствительна к поверхностной энергии твердого тела и резко уменьшается при снижении σ в условиях контакта с адсорбционно-активной средой.

Среди других внешних условий, определяющих возможность проявления адсорбционного влияния среды на прочность твердых тел, необходимо упомянуть характер приложенных напряжений. Так, понижение прочности, как правило, наблюдается только под действием жестких напряженных состояний, в которых преобладают растягивающие напряжения. Важную роль играют также количество и способ введения адсорбционно-активной среды и др.

Деформирование твердого тела в присутствии адсорбционно-активной среды в условиях, когда развития трещин и разрушения не происходит, позволяет выявить другую форму проявления эффекта, а именно *адсорбционное пластифицирование твердого тела*. Сущность этой формы эффекта Ребиндера состоит в том, что адсорбционно-активные среды, понижая поверхностную энергию, облегчают развитие новых поверхностей, которое всегда происходит при деформировании твердого тела. При этом, если к телу прикладывается некоторое постоянное усилие, то присутствие среды увеличивает скорость его пластического деформирования $d\varepsilon/dt$ (рис. IX-32, а). При постоянной скорости деформации уменьшается сопротивление деформированию (рис. IX-32, б): снижается предел текучести P^* .

Механизм адсорбционного пластифицирования (по Шукину) заключается в облегчении движения дислокаций. Экспериментально

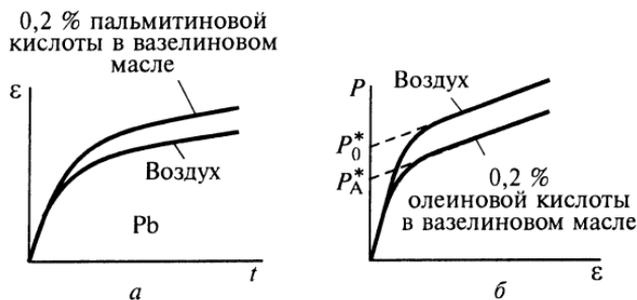


Рис. IX-32. Влияние адсорбционно-активных сред на механические свойства твердых тел:

а — увеличение скорости деформации ε при постоянном напряжении P ; б — снижение предела текучести P^* при постоянной скорости деформации ε

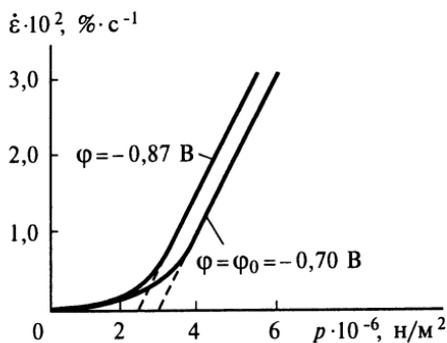


Рис. IX-33. Влияние электрической поляризации поверхности на скорость деформации монокристаллов свинца

было показано, что при деформировании кристаллов, например нафталина и хлорида натрия, в активных по отношению к ним средах увеличивается расстояние, на которое перемещаются дислокации в процессе деформации.

Поверхностная энергия может быть также понижена поляризацией поверхности (электрокапиллярный эффект); при этом уменьшение поверхностного натяжения с увеличением потенциала поверхности φ описывается уравнением Липпмана (см. III.5):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \rho_s,$$

где ρ_s — поверхностная плотность заряда. Эксперименты показали, что при растяжении металлических монокристаллов в условиях электрической поляризации поверхности в растворе электролита, т. е. при отклонении от потенциала нулевого заряда φ_0 , действительно наблюдается увеличение скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ (рис. IX-33, монокристаллы Pb).

Отметим, что в условиях растворяющего действия среды на деформируемое твердое тело может обнаруживаться внешне сходное, но имеющее иную природу явление — эффект Иоффе, который проявляется в том, что, например, хрупкие кристаллы поваренной соли могут пластически деформироваться в воде, не насыщенной солью, т. е. при растворении их поверхности. В этом случае проявление пластичности связано не с понижением сопротивления пластическому течению, как и в случае адсорбционного пластифицирования, а с увеличением прочности кристаллов (сопротивления отрыву) вследствие растворения содержащего дефекты поверхностного слоя.

IX.4.3. ПРИЛОЖЕНИЯ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА

Способность адсорбционно-активных сред заметно облегчать разрушение твердых тел издавна используется при измельчении (см. VI.6): при помолу руды (перед флотационным обогащением), цемента и в других процессах диспергирования. Ребиндер указывал, что точное измельчение не может быть достигнуто чисто механическим путем: развитие огромной поверхности требует вмешательства физико-химических факторов для управления явлениями на возникающих поверхностях. Роль адсорбционного понижения прочности состоит при этом не только в облегчении разрушения твердого тела, но и в предотвращении агрегации, в разрушении коагуляционных контактов, возникающих между частицами.

Вместе с тем, адсорбционно-активные компоненты повсеместно применяются в составе смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) для облегчения разнообразных процессов механической обработки резанием (сверление, точение, фрезерование), шлифования и полирования, поскольку все эти процессы связаны с диспергированием обрабатываемого материала. Иллюстрацией возможностей использования сильных эффектов адсорбционного понижения прочности в этих процессах является применение малых количеств легкоплавких поверхностно-активных металлов при обработке закаленных сталей и твердых сплавов¹. Так, в полимерную связку шлифовальных кругов вместе с алмазным порошком вводят порошок легкоплавкого металла. При работе круга за счет повышения температуры при трении происходит выплавление микроколичеств активного металла, который снижает прочность обрабатываемых инструментальных материалов, в том числе твердых сплавов (спеченных порошковых композиций карбидов вольфрама и титана с кобальтом). Резкое понижение прочности обрабатываемого материала позволяет в несколько раз увеличить скорость обработки с одновременным увеличением долговечности самих шлифовальных кругов.

Поверхностные эффекты в процессах диспергирования не исчерпываются понижением поверхностной энергии и прочности в результате чисто физической адсорбции молекул. Так, при использовании СОЖ важную роль играют различные хемосорбционные и механохимические явления, связанные с деструкцией молекул органических веществ при совместном действии механических напряже-

¹ По данным разработок коллектива сотрудников кафедры коллоидной химии МГУ, ВНИИ Алмаз и Института физической химии РАН.

ний, высоких температур в зоне резания и взаимодействия молекул со свежееобразованной (ювенильной) поверхностью твердого тела, имеющей повышенную химическую активность.

Обширной областью использования пластифицирующего действия среды является применение поверхностно-активных веществ при обработке металлов давлением (волочение, штамповка, прокатка). Пластифицирование поверхностных слоев обрабатываемого металла при введении в смазки поверхностно-активных компонентов существенно уменьшает величину усилий, которые необходимо прилагать для осуществления этих процессов, приводит к улучшению качества поверхности и уменьшению степени наклепа (уровня внутренних напряжений) в приповерхностных слоях металла. Здесь, как и в процессах резания, одновременно проявляется и универсальное экранирующее действие адсорбционных слоев, которые препятствуют сцеплению (возникновению фазовых контактов) между поверхностью инструмента и обрабатываемого материала за счет своей невытесняемости из зоны контакта, особенно в условиях хемосорбции.

Велика роль смазок и в работе узлов трения разнообразных машин и механизмов. В этом случае активные вещества могут играть двойную роль: на начальных этапах работы узла трения они ускоряют износ и тем самым приработку поверхностей трения; в дальнейшем, защищая поверхности, они обеспечивают их минимальный износ. Изучение роли поверхностно-активных сред в процессах трения и износа выделяется в качестве самостоятельной крупной задачи физико-химической механики.

Характерным примером проявления адсорбционного понижения прочности может служить эксплуатация разнообразных адсорбентов и катализаторов: адсорбция (хемосорбция) на поверхности твердой фазы, а следовательно, понижение поверхностной энергии и прочности являются неотъемлемым условием их функционирования. Здесь проявляется взаимное влияние поверхности твердого тела и молекул среды: контакт с твердой фазой облегчает разрыв и перестройку межатомных связей в адсорбируемых молекулах. Эти процессы адсорбции и перестройки молекул адсорбата, в свою очередь, приводят к ослаблению связей в поверхностных слоях катализатора. При этом для усиленного износа катализатора может быть достаточно внутренних напряжений, возникших на той или иной стадии приготовления гранул (см. IX.2). Процесс разрушения ускоряется давлением вышележащего слоя гранул и особенно сильно в интенсивном режиме кипя-

щего слоя. Эффективным путем предотвращения ускоренного разрушения адсорбентов и катализаторов является формирование оптимальной конденсационной (кристаллизационной) структуры с прочными фазовыми контактами между составляющими гранулу частицами.

Закономерности связи эффектов понижения прочности твердых металлов в присутствии металлических расплавов с характером межатомных взаимодействий и типом диаграммы состояния позволяют прогнозировать возможность катастрофического понижения прочности конструкции при расплавлении антифрикционных сплавов и антикоррозионных покрытий, при пайке и сварке, а также изыскивать пути защиты от этих опасных явлений. В то же время в некоторых случаях защита металлических конструкций, находящихся в контакте с жидкими металлами, от избирательного воздействия расплава на границы зерен возможна посредством легирования твердого металла таким компонентом, который, не вызывая сам по себе адсорбционного понижения прочности, способен концентрироваться на границах зерен, снижать их энергию и препятствовать проникновению активного жидкого металла.

Ряд новых результатов получен при использовании основных представлений физико-химической механики для анализа процессов, протекающих в земной коре [17]. Это направление, названное физико-химической геомеханикой, рассматривает процессы образования и разрушения горных пород, в которых совместно проявляется роль механических напряжений и адсорбционно-активных жидких фаз — магматических расплавов и гидротермальных растворов. Так, непосредственные экспериментальные исследования показывают, что оксидные и силикатные расплавы могут в несколько раз понижать прочность горных пород. Это позволяет сопоставить действие сходных по составу магматических расплавов в таких явлениях, как образование разломов земной коры.

Подводя итоги, можно сказать, что в зависимости от характера взаимодействия между составляющими твердое тело и среду компонентами, структурных особенностей твердого тела, а также от совокупности внешних условий могут наблюдаться весьма разнообразные по форме и интенсивности проявления эффекты. Это — облегчение пластического течения твердого тела или, наоборот, хрупкое разрушение под действием пониженных напряжений; механохимические процессы в зоне контакта; механическая активация коррозии; процессы, приближающиеся по характеру к самопроизвольному диспер-

гированию (квазисамопроизвольное диспергирование); истинное самопроизвольное диспергирование, приводящее к возникновению термодинамически равновесной лиофильной коллоидной системы. Сложный и разнообразный характер процессов взаимодействия между механически напряженным твердым телом и контактирующей с ним средой требует тщательного всестороннего анализа закономерностей и условий протекания этих процессов, а также их взаимосвязи для сознательного использования (или предотвращения) эффекта Ребиндера.

Заключение

Подытожим кратко основные задачи и подходы коллоидной химии, а также рассмотрим историю и перспективы ее развития.

Универсальность дисперсного состояния вещества обуславливает широту объектов изучения и разнообразие явлений природы, находящихся в сфере внимания коллоидной химии, специфику ее подхода к их рассмотрению. Ставя во главу угла анализ роли поверхностных явлений и поверхностных сил в формировании свойств дисперсных систем, коллоидная химия разрабатывает пути управления свойствами дисперсных систем, изучает термодинамику, механизмы и кинетические закономерности протекающих в них процессов и явлений, анализирует зависимость свойств дисперсных систем от дисперсности вещества дисперсной фазы.

По мере роста дисперсности все ярче проявляется роль поверхностных явлений в свойствах частиц дисперсной фазы: растет их химическая активность и как следствие — растворимость в среде и равновесное давление пара, увеличивается скорость процессов массо- и теплообмена со средой, возрастает вклад поверхностных сил в характер межчастичных взаимодействий, в явления переноса в дисперсных системах. Наряду с этим приближение к коллоидной дисперсности ведет к увеличению диффузионной подвижности частиц дисперсной фазы и росту вклада дисперсных частиц в энтропию системы, приближая, тем самым, свойства дисперсной системы к свойствам растворов.

Возможность радикально изменять свойства межфазных поверхностей введением в систему ПАВ и электролитов позволяет в нужном направлении регулировать процессы образования и разрушения дисперсных систем, получения структурированных систем и материалов с заданными структурно-механическими свойствами. Использование ПАВ и активных сред в огромном числе современных технологических процессов, основанное на понимании механизмов их действия, является существенным фактором совершенствования многих технологий, экономии энергии и ресурсов.

В создании различных разделов коллоидной химии или смежных областей, обеспечивших ее становление, приняли участие крупнейшие химики и физики. Рождение коллоидной химии как самостоятельной области принято датировать 60-ми годами

XIX столетия с появлением работ выдающегося английского химика Т. Грэма. Однако здесь, как и в других областях, была своя длительная предыстория. Так, специфические коллоидно-химические рецепты известны уже из египетских папирусов и пергаментов алхимиков. Но лишь Й. Берцелиус, Ф. Сельми и М. Фарадей заинтересовались природой коллоидно-дисперсных систем (преимущественно в водной среде). Из наших соотечественников следует назвать Т.Е. Ловица (Петербург, XVIII в.), предложившего адсорбцию углем из растворов, и профессора химии Московского университета Ф.Ф. Рейсса, в начале XIX в. открывшего электрокинетические явления — электроосмос и электрофорез.

В этот же период П. Лаплас и Т. Юнг дали количественное описание капиллярных явлений. Р. Броун (1827) открыл незатухающее тепловое движение коллоидных частиц (цветочной пыльцы), которому лишь через много лет было дано правильное объяснение и строгое математическое описание.

Т. Грэм (1861), обобщая предшествующие и свои исследования, сформулировал ведущие представления в этой области, надолго определившие пути ее развития. Ему принадлежит сам термин «коллоид» — клееподобное, образующее студень-гель — вещество, растворимое в воде, но не проходящее через перепонку из бычьего пузыря, т. е. недиффундирующее и не обнаруживающее в заметной мере диффузии. Этим коллоид отличался, например, от растворов неорганических солей — «кристаллоидов». Будущее покажет, что такое деление неверно, но подтвердит представление о специфических коллоидных свойствах.

Приблизительно в это же время И.Г. Борщов предвосхитил будущее коллоидной химии как науки о дисперсных системах и поверхностных явлениях. С большим вниманием отнесся к рождению новой области химии Д.И. Менделеев, подчеркивавший ее универсальный характер, а также особое значение для биологии.

В 70-е годы XIX в. Дж. Гиббс в своих основополагающих трудах по термодинамике гетерогенных систем подготовил количественный аппарат изучения поверхностных явлений. Этот решающий вклад определил теоретический фундамент новой области, обогащению которого способствовали также работы У. Томсона (Кельвина), Л. Больцмана, В. Нернста, Я. Вант-Гоффа.

Вслед за классическими исследованиями (Ж. Пуазейль и Дж. Стокс, а намного раньше И. Ньютон) вязкого течения жидкостей Дж. Максвелл и Ф.Н. Шведов дали описание реологических свойств линейных и нелинейных — структурированных систем; позднее существенный вклад в эту область был сделан и А. Эйнштейном. Закономерности вязко-пластического течения, характерные для дисперсных систем, были изучены в дальнейшем Э. Бингамом, Г. Фрейндлихом (ему принадлежит и понятие тиксотропии), М. Рейнером, Ф. Эйрихом, П.А. Ребиндером.

Интенсивное развитие коллоидной химии относится к концу XIX — началу XX в. в связи с разработкой специфических коллоидно-химических экспериментальных методов.

Дж. Рэлей и позднее Л.И. Мандельштам и П. Дебай создали основы теории светорассеяния на неоднородностях среды. В дальнейшем в работах Г. Ми, Р. Ганса, Г. Фрейндлиха, О. Винера, К. Кришнана нашли объяснение различные отклонения от закона Рэлея, позволяющие оценивать размеры, форму, свойства рассеивающих коллоидных частиц. Р. Жигмонди (1903) предложил оптический ультрамикроскоп. М.С. Цвет стал создателем адсорбционной хроматографии. А.В. Думанский предложил использовать в седиментационном анализе центрифугу. Т. Сведберг создал ряд конструкций ультрацентрифуг. Вошли в практику неизвестные ранее способы получения и очистки коллоидных систем.

А. Эйнштейн и М. Смолуховский развили теорию броуновского движения коллоидных частиц и теорию флуктуаций. Ж. Перрен и Т. Сведберг провели всестороннюю

экспериментальную проверку этой теории, определив несколькими независимыми путями число Авогадро, что явилось торжеством молекулярного учения. Вместе с тем получили обоснование новые независимые способы оценки размеров частиц и молекулярных масс.

Применение новых количественных методов исследования и энергичное расширение круга объектов позволили окончательно установить, что нет веществ «коллоидов» и «неколлоидов», а есть универсальное дисперсное состояние, в котором, в зависимости от условий, могут находиться любые вещества (металлические, неметаллические, органические, биоорганические). Трудно переоценить значение этого шага в развитии науки. На этом этапе, характеризующем данное состояние, В. Оствальд и П.П. Веймар подчеркивали преимущественно дисперсность, т. е. размер коллоидных частиц, как величину, промежуточную между размерами молекул и макротел. Специфическая роль высоко развитых межфазных поверхностей оставалась при этом в тени. Предстояло сделать новые шаги, которые были уже подготовлены на предшествующих этапах трудами Дж. Гиббса и экспериментальными исследованиями адсорбции.

Поглощение углем впервые описали уже в конце XVIII в.: К. Шееле и Ф. Фонтана — из газовой фазы, Т.Е. Ловиц — из раствора. Закономерности понижения поверхностного натяжения растворов ПАВ, наблюдавшиеся И. Траубе, П. Дюкло и др., были обобщены в изотерме Б. Шишковского. Л.Г. Гурвич сформулировал представления о природе адсорбции как о проявлении вторичных валентностей в связи с «нескомпенсированностью» молекулярных сил в поверхностном слое.

В теориях адсорбции газов и паров, разработанных с разных позиций И. Ленгмюром, М. Поляни, С. Брунауэром и др., описаны различные типы адсорбционных изотерм. В годы первой мировой войны Н.Д. Зелинский создал первый противогаз. В дальнейшем учение об адсорбции развивалось в работах Н.А. Шилова, М.М. Дубинина, Дж. Мак-Бена, А.В. Киселева.

И. Ленгмюр с помощью разработанного им (вслед за А. Покельс и Дж. Рэлеем) метода установил строение мономолекулярных слоев, образованных дифильными молекулами ПАВ на поверхности воды (двухмерное состояние вещества). Эти исследования, продолженные У. Харкинсом, Н. Адамом, Э. Ридилом, А.Н. Фрумкиным, на много лет определили развитие науки о ПАВ и их практических приложений. П. Эквалл, Г. Хартли, П.А. Ребиндер, Дж. Мак-Бэн, Б. Тамамуши, их ученики и последователи установили особенности поведения мицеллообразующих ПАВ в растворах, обуславливающие солубилизирующее и моющее действие.

Г. Квинке, Г. Гельмгольц, М. Смолуховский открыли природу электрокинетических явлений: формирование двойного электрического слоя (д.э.с) на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды и его взаимодействие с внешним электрическим полем или с потоком. Представления о строении и многообразных проявлениях д.э.с., вошедшие и в теорию сильных электролитов, наряду с новыми методами экспериментального изучения были развиты Ф. Гуи и Д. Чепменом, О. Штерном, А.Н. Фрумкиным, А. Тизелиусом, Г. Кройтом, И.И. Жуковым и их научными школами. Ф. Доннан ввел представление об осмотическом равновесии в системах с коллоидными электролитами и обусловленном им мембранном потенциале. К.К. Гедройц, Б.П. Никольский установили закономерности ионного обмена в д.э.с. в природных и технологических системах.

М. Фольмером развито (вслед за Дж. Гиббсом) учение о зарождении новой дисперсной фазы в метастабильных условиях и роли поверхностной энергии в процессах зародышеобразования. Эти работы продолжены Р. Каишевым, Я.Б. Зельдовичем.

Представления А. Дюпре об адгезии на границах фаз получили количественное выражение: на основе равной Ф. Лондоном теории Я. Де-Бур и Г. Гамакер дали расчет дисперсионной составляющей притяжения, которая играет особую роль в дисперс-

ных системах как единственная дальнедействующая сила. Были предложены (А. Бузак, позднее — Э. Вольфрам, Г. Парфитт и др.) различные методы для экспериментальной оценки сил сцепления. Развивая учение о поверхностных силах, Б.В. Дерягин провел прецизионные измерения, а Е.М. Лифшиц разработал в дальнейшем общую теорию дисперсионного притяжения.

Накопление знаний о дисперсном состоянии вещества и о роли поверхностных, в том числе электроповерхностных явлений на границах раздела фаз открывало путь к решению центральной проблемы коллоидной химии, а именно выяснению факторов устойчивости (механизмов стабилизации) и причин разрушения разнообразных коллоидных систем (гидро- и аэрозолей, эмульсий, пен и др.).

Г. Фрейндлих ввел представления о лиофильных (термодинамически устойчивых) и лиофобных (априори неустойчивых и требующих стабилизации) дисперсиях, развивавшиеся в разные годы и в разных аспектах П.А. Ребиндером, Н.П. Песковым и их преемниками. Леофильные системы были представлены дисперсиями биополимеров в работах А.В. Думанского, Л. Михаэлиса (изоэлектрическое состояние), Г. Кройта.

В экспериментальном изучении и длительной оживленной дискуссии о причинах стабилизации гидрофобных зелей участвовали Г. Шульце и У. Гарди, Г. Мюллер, Г. Фрейндлих, Г. Кройт, А.И. Рабинович и др. В работах Б.В. Дерягина и сотр. были сформулированы представления об основном термодинамическом факторе устойчивости коллоидных систем — расклинивающем давлении в тонких слоях жидкости и о главных его составляющих. Б.В. Дерягиным совместно с Л.Д. Ландау была создана современная теория устойчивости и коагуляции лиофобных зелей электролитами; независимо и несколько позднее эта теория была развита Е. Фервеем и Дж. Овербеком.

П.А. Ребиндери и его школе принадлежит важная роль в формировании комплекса ведущих идей современной коллоидной химии: о механизмах действия ПАВ, об образующем ими структурно-механическом барьере как факторе стабилизации дисперсных систем, о возникновении пространственных структур в дисперсных системах в результате сцепления частиц, о влиянии среды на механические свойства твердых тел (эффект Ребиндера). Одним из итогов развития этих идей было выделение новой области: физико-химической механики.

Уже 20-е и 30-е годы отмечены широким применением идей и методов коллоидной химии в многочисленных отраслях производства. Это в свою очередь стимулировало быстрое развитие теоретических и экспериментальных исследований в коллоидно-химических школах Англии и Голландии, Германии, Швеции, СССР и др.

В СССР первая лаборатория коллоидной химии была создана в 1904 г. в Киеве А.В. Думанским, им же основан Коллоидный журнал (1935). В 1934 г. В.А. Кистяковский возглавил в Москве Коллоидно-электрохимический институт Академии наук СССР (впоследствии преобразованный в Институт физической химии), где складываются научные школы в различных областях поверхностных явлений А.Н. Фрумкина, П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина, М.М. Дубинина, С.З. Рогинского, К.В. Чмутова. Самостоятельные кафедры коллоидной химии и научные школы возникли в Московском университете (В.А. Наумов, А.И. Рабинович, П.А. Ребиндер), Ленинградском университете (И.И. Жуков), Московском химико-технологическом институте (Н.П. Песков).

После второй мировой войны на фоне общего интенсивного развития естественных наук быстрый прогресс охватывает и все основные направления коллоидной химии. При этом особенно выделяется прогрессирующий интерес к лиофильным системам (мицеллярным и микроэмульсионным) в связи с перспективами использования мицеллярного катализа и других микрогетерогенных процессов, с изучением специфических мезоморфных фаз, пространственных и двумерных жидко-кристаллических структур, поисками средств для повышения нефтеотдачи пластов и т. д. Разрабатываются новые прецизионные методы измерения сил взаимодействия между поверхно-

стями и частицами дисперсных фаз в разных средах, а также методы изучения тонких пленок и мембран. Это послужило количественной основой прогресса в понимании факторов устойчивости, процессов переноса, в раскрытии механизма структурообразования. К новым мощным методам исследования строения дисперсных систем следует отнести малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и медленных нейтронов, динамическое светорассеяние. Исключительное внимание уделяется всевозможным биологическим объектам в связи с изучением коллоидно-химических процессов в различных органах и тканях живых организмов (например, процессы смачивания в альвеолах легких и в глазе, отложение холестерина в кровеносных сосудах, образование камней в почках и желчном пузыре и т. п.), с профилактикой и терапией многих заболеваний, а также с разнообразными задачами охраны среды.

Продолжается активное развитие ряда других направлений коллоидно-химической науки и смежных областей знания: учения об аэрозолях (играющего важную роль в создании методов защиты окружающей среды от загрязнения); физико-химии электроповерхностных явлений, включая коллоидно-химические аспекты борьбы с коррозией; термодинамики поверхностных явлений и фазовых равновесий в дисперсных системах, теории электрокинетических и оптических свойств коллоидных дисперсий; изучения коллоидных свойств дисперсий ВМС (включая методы получения полимерных покрытий, особенности латексной полимеризации); исследований специфических коллоидно-поверхностных эффектов в кристаллах; особенностей смачивания и других поверхностных явлений в высокотемпературных системах. Энергично развивается физико-химическая механика природных дисперсных систем (глинистые минералы, уголь, торф и др.); конструкционных и строительных материалов (стали, сплавы, керамика, материалы на основе минеральных вяжущих веществ); контакта твердых поверхностей, трения, смазывающего действия.

Крупные коллоидно-химические центры складываются, преимущественно при университетах, почти во всех европейских странах, в США и Канаде, Японии, Австралии.

В 60-х годах вырастают новые самостоятельные институты: Институт химии поверхностей (Стокгольм), Институт коллоидов и поверхностей при Университете Кларксон (Потсдам, США), Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского (Киев). В 1979 г. организуется Международная Ассоциация ученых в области коллоидов и поверхностей. Регулярно проводятся международные конференции по химии коллоидов и поверхностей, международные конгрессы и конференции по ПАВ, региональные (европейские) и национальные конференции по различным направлениям изучения поверхностных сил, ПАВ, биокolloидов, микроэмульсий, пен, физико-химической механики, механохимии и др. Быстро растет число публикаций — в трудах этих совещаний и в периодических изданиях: Коллоидном журнале, *J. Colloid and Interface Science*, *Colloids and Surfaces*, *J. Dispersion Science and Technology*, *Langmuir*, *Colloid and Polymer Science*. Важную роль в публикации обзоров по актуальным направлениям играют специальные серии монографических сборников: *Surface and Colloid Science* (начиная с 1963 г.); *Advances in Colloid and Interface Science: Progress in Surface Science*; *Recent Progress in Surface and Membrane Science*; *Studies in Interface Science* и др. Эти издания наряду с рекомендованными в данной книге учебниками, учебными пособиями и монографиями могут служить дополнительной литературой по главным разделам курса.

В последние годы интерес к коллоидной химии, или, более широко, науке о коллоидах и поверхностях резко возрос, что проявляется и в многочисленных научных международных конференциях, посвя-

щенных различным коллоидно-химическим проблемам и в возникновении многих новых журналов и периодических изданий по коллоидно-химической тематике. Вместе с тем происходит процесс дифференциации, выделения из коллоидной химии и возникновения на стыке с ней новых научных дисциплин. К числу таких можно отнести упомянутые выше нанохимию и супрамолекулярную химию, науку о мембранах, коллоидную химию высокомолекулярных соединений, теорию нуклеации (зародышеобразования) и многое другое. Широкое применение в разных областях знания нашли разработанные в недрах коллоидной химии такие методы исследования, как атомно-силовой микроскоп, фотон-корреляционная спектроскопия, получение и применение пленок Ленгмюра — Блоджетт и др. Среди различных наиболее перспективных направлений исследования можно выделить изучение взаимодействия полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами, исследование поверхностных сил, возникающих при адсорбции природных и синтетических высокомолекулярных веществ, проблемы физико-химической геомеханики и механохимии, физико-химическую (капиллярную) гидродинамику процессов смачивания и растекания, пен и эмульсий, применение численных методов для анализа кинетики и механизмов различных коллоидно-химических процессов и многое-многое другое. Среди прикладных коллоидно-химических проблем на первое место, пожалуй, можно поставить исследования и разработки, связанные с применением коллоидно-химических методов для предотвращения вредного воздействия результатов человеческой деятельности на природу. Большинство методов очистки воды, воздуха, почвы от загрязнений связаны с использованием коллоидно-химических процессов. Вместе с тем, коллоидно-химические методы лежат в основе многих технологических процессов и применение современных представлений коллоидной химии для оптимизации их проведения может помочь значительному уменьшению масштабов вредных выбросов в природу, вплоть до перехода к безотходному производству, резкому уменьшению затрат энергии, экономии ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

Учебники

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.— Л.: Химия, 1995.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.— М.: Химия, 1989.
3. Шелудко А. Коллоидная химия.— М.: Мир, 1989.

Монографии

4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.— М.: Мир, 1979.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика.— М.: Наука, 1982.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы.— М.: Наука, 1985.
7. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок.— М.: Наука, 1986.
8. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах.— М.: Химия, 1988.
9. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии.— М.: Мир, 1980.
10. Ребиндер П.А. Избранные труды. Коллоидная химия.— М.: Наука 1978.
11. Ребиндер П.А. Избранные труды. Физико-химическая механика.— М.: Наука, 1979.
12. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности.— М.: Мир, 1986.
13. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ.— СПб.: Химия, 1992.
14. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия.— СПб.: Химия, 1994.
15. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.— М.: Химия, 1967.
16. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.
17. Физико-химическая механика дисперсных систем/Под ред. Е.Д. Шукина и др.— М.: МГУ, 1985.
18. Фриберг С.Е., Боторель П. Микроэмульсии. Структура и динамика.— М.: Мир, 1990.
19. Шварц А., Перри Д., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства.— М.: ИЛ, 1966.
20. Шинода Л. и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества.— М.: ИЛ, 1966.
21. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. и др. Коагуляционные контакты в дисперсных системах.— М.: Химия, 1982.
22. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур/Под ред. Агеева Е.П.— М.: Мир, 2002.
23. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.— М.: Эдиториал УРСС, 2001.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбенты неполярные 126
— полярные 126
- Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) 410 сл.
— в природе и технике 290, 423 сл.
— роль структуры 411, 418 сл.
— роль химического состава фаз 411, 412 сл.
— условия проявления 411, 421 сл.
— формы проявления 411, 421
- Адсорбционные слои высокомолекулярных ПАВ 109
— двухмерное состояние вещества 95
— насыщенный 76 сл.
— ориентация молекул 89, 96 сл.
— разреженные 91, 95
— скачок потенциала 103
— — строение 89, 96 сл.
— уравнение двухмерного состояния 95, 104 сл.
- Адсорбция 72 сл.
— максимальная (предельная) 76, 88
— на границе двух жидких фаз 122 сл.
— — зерен в твердых телах 131
— — конденсированных фаз 121 сл.
— — раствор — воздух 80 сл.
— — раствор — твердое тело 126 сл.
— — твердое тело — газ 83, 89
— отрицательная 81
— положительная 80
— работа (энергия) 92 сл., 123, 130, 143 сл.
— смесей ПАВ 106
— специфическая 142, 143 сл., 1155
— физическая 127
— химическая (хемосорбция) 127, 133, 136, 424
- Активность адсорбционная 88
- поверхностная 80, 87
Антагонизм ионов 370
Антонов, правило 42 сл.
Аэрозоли 339 сл.
— взрывоопасность 345
— в метеорологии 343
— образование 343
— разрушение (улавливание) 346
— устойчивость 345
— электрические свойства 342 сл.
- Бингам*, реологическая модель 386, 406
Броуновское движение 201 сл.
Бугер — Ламберт — Беер, закон 213
- Ван-дер-Ваальс*, уравнение 104
Ван—Лаара, уравнение 94
Везикулы 363
- Взаимодействие частиц дисперсной фазы в жидких средах 307
— влияние адсорбции ПАВ 327
— молекулярное притяжение 31, 303 сл.
— дисперсионная составляющая 31, 303 сл.
— экспериментальное изучение 310
- Винзор*, классификация микроэмульсий 260
- Вытеснение 135
Вязкость 381, 402 сл.
— бингамовская 406 сл.
— дифференциальная 387, 406 сл.
— ньютоновская 381, 403
— поверхностная 108
— шведовская 406
— эйнштейновская 403
— эффективная 387, 404
- Гамакер*, константа 33, 303

- сложная 41, 305, 372
- Гамакер—де-Бур*, теория притяжения 32 сл., 303
- Гельмогольц*, модель строения д. э. с. 140
- Гельмогольц — Смолуховский*, уравнение 172, 175, 179 сл.
- Гель 10, 253, 297, 398
- Генри*, закон 91, 122
- область 92
- Гетерокоагуляция 371
- Гиббс*, уравнение адсорбции 77 сл., 83 сл., 87, 91, 124
- фактор устойчивости (эффект) 312
- Гиббс — Плато*, каналы 300, 347, 350, 352
- Гибс — Смит*, условие 53, 372, 419
- Гиббс — Фольмер*, теория зарождения новой фазы 267 сл.
- Гидратация ионов 81, 123, 251
- минеральных вяжущих 396
- Гидрофилизация 132 сл.
- Гидрофильно-липофильный баланс 125 сл., 357
- Гидрофобизация 132 сл., 409
- Гидрофобные взаимодействия (эффект) 94, 123, 248
- Глина, суспензия 156, 383, 395, 409
- Горные породы как д. с. 425
- Гриффитс*, соотношение 412 сл.
- Гуи — Чепмен*, теория строения д. э. с. 145 сл.
- Гук*, закон 379
- Давление в каналах Гиббса — Плато 300, 347, 352
- внутреннее 27 сл., 56, 62
- двухмерное (см. поверхностное давление)
- капиллярное (лапласово) 56 сл.
- осмотическое 207, 318
- расклинивающее (см. Расклинивающее давление)
- тангенциальное 21, 29
- Двойной электрической слой (д. э. с.)
- влияние индифферентных электролитов 190
- влияние концентрации электролита 150 сл.
- влияние неиндифферентных электролитов 192
- влияние рН среды 193
- диффузная часть 142, 145 сл.
- перезарядка поверхности 191
- плотная часть 142 сл.
- сильнозаряженной поверхности 150 сл.
- слабозаряженной поверхности 149 сл.
- Дерягин*, формула 308
- Дерягин — Ландау — Фервей — Овербек* (ДЛФО), теория 316 сл., 368, 371
- Деформация
- адсорбционное облегчение 421
- сдвига 379 сл.
- Дезэмульгирование — см. эмульсии разрушение
- Диализ 186
- Диафрагмы 164, 188
- ион-селективные 188
- Дисперсность 8
- Дисперсные системы (д. с.) биконтинуальные 10, 260
- классификация 9 сл.
- методы получения 233 сл.
- — диспергационные 233, 289
- — конденсационные 233, 284 сл.
- лиофильные 11, 233, 234 сл.
- лиофобные 11, 233, 238, 291 сл.
- нано- 9, 288, 399
- псевдолиофильные 296
- свободнодисперсные 293
- связнодисперсные 297
- Диффузия 196 сл.
- вращательная 204
- коллоидных частиц 197, 199, 226
- поверхностная 163
- Диффузиофорез 178
- Диэлектрическая проницаемость д. с. 182
- Доннан*, равновесие 186

Дорн, эффект 169, 177
Дюкло — *Траубе*, правило 86 сл.

Жирные кислоты 100 сл.
— синтетические 114
Жюрен, формула 59, 64

Зарождение новой фазы 267 сл.
— адсорбционное модифицирование 287
— гетерогенное 273 сл.
— гомогенное 267 сл.
— гомогенное 267 сл.
— кинетика 277 сл.
— критический зародыш 268 сл.
— двухмерный 282
— при различных фазовых переходах
— — при вскипании 271
— — при конденсации пара 270
— — при кристаллизации 270, 272, 282, 393
— термодинамика 267 сл.
— частота образования зародышей 277 сл.

Защитные коллоиды 325

Золи 364 сл.
— золота 285
— неводные 290
— окраска 216
— переход в гель 297
— получение 284 сл.
— твердые 216
— устойчивость 365 сл., 368 сл.
— золь-гель технология 398

Измельчение 289 сл.

Изоионная точка 193

Изотермическая перегонка 12, 292, 334 сл.

Изотермы адсорбции 85, 88 сл., 128
— двухмерного давления 95 сл.
— поверхностного натяжения растворов
— — поверхностно-активных веществ 80, 86 сл.
— — поверхностно-инактивных веществ 81 сл.

Изозлектрические точки 191

— белков 193
— золя иодистого серебра 193

Иониты 155

Ионообменные смолы 158

Ионный обмен, в почве 156 сл.
— на угле 158

Ионы потенциалопределяющие 140, 191
— противоионы 140, 157, 191

Иоффе, эффект 422

Кавитация 271

Капиллярные волны 117, 238, 321
— давление 56 сл., 67, 300, 314, 320, 347 сл.
— конденсация 63
— подняtie 59, 64
— постоянная 57
— сверхпроводимость 189
— силы 59
— эффекты второго рода 300
— явления 55 сл.

Капля, давление насыщенного пара 61 сл., 335

Катализаторы как пористые д. с. 398
— прочность 424

Кельвин, реологическая модель 385

Кеннингем, формула 341

Кнудсен, число 341

Коагуляция 12, 292, 368 сл.
— быстрая 328 сл., 369
— в природе и технике 365
— гетеро- 371
— гидрофобных зелей электролитами (теория ДЛФО) 316 сл., 368 сл.
— — случай сильного заряда поверхности 323
— — случай слабого заряда поверхности 323
— зоны 370
— кинетика 328 сл., 369
— концентрационная 323
— медленная 329, 333, 369
— нейтрализационная 323
— ортокинетическая 331

- перикинетическая 331
- порог 368
- потенциальный барьер 322
- — вторичный (дальний) 320
- — первичный (ближний) 308, 320
- термодинамика 292, 309
- Коалесценция дисперсных фаз 12, 292
- жидких 361
- твердых 292
- Коацервация 265, 375
- Коионы 140
- Контакты между частицами в д. с. 388 сл.
- коагуляционные 390
- прочность (сила сцепления) 388 сл.
- фазовые 392
- число на единицу площади 388 сл.
- экспериментальное изучение 393
- Конформация молекул 99, 399
- Коултер*, счетчики 221
- Краевой угол смачивания 43 сл., 132 сл.
- Крафт*, точка 249
- Критические
 - зародыш новой фазы 268
 - — двухмерный 282
 - концентрация мицеллообразования КKM 245 сл.
 - поверхностное (межфазное) натяжение 237 сл.
 - — смачивания 49
 - температура 25, 38, 238, 262
 - эмульсии 238, 262 сл.
- Кулон*, закон сухого трения 383
- Кюри* — *Вульф*, соотношение 62

- Лаплас*, барометрическая формула 199
- закон 55 сл., 61, 64
- Латексы 258
- Ленгмюр*, весы 84, 96 сл.
- изотерма 88 сл., 107, 144
- Ленгмюр* — *Блэджетт*, пленки 109, 310
- Леннард* — *Джонс*, потенциал взаимодействия 31
- Линейное натяжение 45, 275, 282
- Лиотропный ряд 155, 191

- Лиофильные коллоидные системы (л. к. с.) 233
- в дисперсиях ВМС 265
- критические эмульсии как л. к. с. 262 сл.
- псевдо- л. к. с. 296
- распределение частиц по размерам 239, 241
- термодинамика 234 сл.
- Липосомы 363
- Липпман*, уравнение 159, 422
- Лифшиц*, теория притяжения 306 сл.
- Лондон*, закон притяжения 31

- Мак-Бен*, метод 85
- мицеллы 252
- Марангони* — *Гиббс*, фактор устойчивости (эффект) 312, 315
- Мельницы 289
- Мембраны 164, 186, 362
- клеточные 266, 362
- Мениск 58, 64
- стягивание частиц 59
- Метастабильное состояние 267 сл., 320
- Меш 220
- Микрокапсулирование 375
- Микроэмульсии 258 сл.
- Мицеллообразование 112, 233, 242 сл.
- в неводных средах 254
- движущая сила 248
- диаграмма фазовых состояний 249
- критическая концентрация (КKM) 245 сл.
- методы изучения 245
- термодинамика 247
- Мицеллы лиофобных зольей 175
- ПАВ 242
- — обратные 254
- Мицеллярные растворы 136, 261
- Моющее действие, физикохимия 372 сл.
- средства, синтетические (СМС) 372 сл.
- Мутность д. с. 213, 214, 228
- Мыла 114

Напряжения внутренние 386, 397, 400
— сдвига 379 сл.
Нейман, соотношение 52
Нернст, уравнение 141
Нефелометрия 228 сл.
Никольский, уравнение 154 сл.
Ньютон, закон вязкого течения 170, 381

Облака как д. с. 343
Обработка материалов 423 сл.
Онзагер, соотношение 165, 177, 184
Опалесценция — см. Рассеяние света 208
Осмоз 163, 164
— обратный 186
Осмогический шок 364

Пенообразователи 111, 353
Пены 347 сл.
— кратность 347, 352
— отвержденные 349, 376, 389
— получение 349
— применение 353
— равновесие гидростатическое 352
— разрушение 349 сл., 354 сл.
— стабилизация 353
— строение 347
— устойчивость 349 сл.
Пептизация 294
Переход от коагуляции к устойчивости
295, 309
— от хрупкости к пластичности 420
Перколяции, теория 166, 260
Перрен, определение числа Авогадро 200,
204
Пластичность 382
Пленки ПАВ 96 сл.
— газообразные 97, 100
— жидкообразные 101
— коллапс 97
— конденсирующиеся 102
— *Ленгмюра* — *Блуджетт* 109, 310
— растянутые 100
— твердообразные 102

Пленки тонкие в биологических систе-
мах (мембраны) 362, 365
— как элементы пен 347 сл.
— методы изучения 350 сл.
— натяжение 298 сл.
— — избыточное 298 сл.
— — полное 299
— разрыв 352
— свободные 303
— симметричные 297 сл., 305
— смачивающие 45, 51, 302
— углеводородные 362
— упругость эффективная 311 сл.
— устойчивость 311 сл.
— черные 302, 351
— — ньютоновские (вторичные) 351
— — «обычные» (первичные) 351
— энергия 298, 319
Поверхностная проводимость 183, 189
Поверхностная энергия границ зерен 35,
53, 372, 419
— полная 23 сл.
— свободная 16 сл., 25 сл.
— твердых тел 17, 44, 69
— — методы определения 49, 69
Поверхностная энтропия 23 сл., 37
Поверхностно-активные вещества
(ПАВ) 80, 111 сл.
— амфолитные 117
— анионные 114, 160, 373
— белки как ПАВ 120
— биоразлагаемость 115
— вода как ПАВ 81
— водорастворимые 123
— диспергаторы 111
— катионные 116, 161, 373
— классификация по механизму дейст-
вия 111, 373
— мицеллообразующие 112, 242 сл.
— моющие вещества 112, 373
— мыла 114
— неионогенные 117, 161, 373
— пенообразователи 111
— пластификаторы 111, 366

- растворимость 93
- смачиватели 111
- стабилизаторы 111, 326
- управление избирательным смачиванием 133
- Поверхностно-инактивные вещества 81
- Поверхностное натяжение 16 сл.
 - дисперсионная составляющая 34, 41, 48
 - критическое 237, 239
 - — смачивания 49
 - межфазное 39 сл.
 - методы измерения 63 сл.
 - — динамические 69
 - — полустатические 66 сл.
 - — статические 64 сл.
- Ползучесть 405
- Потенциал седиментации 164, 177, 343
 - электрокинетический 172 сл.
- Потенциальный барьер 322 сл.
 - кривые взаимодействия в теории ДЛФО 319 сл.
 - — поверхностей 319
 - — частиц 322
 - минимум вторичный (дальний) 320
 - — первичный (ближний) 308, 320
- Потоки в теории Онзагера 164
- Предельное напряжение сдвига 382, 386, 405 сл.
- Предел текучести 383
- Привыкание 371
 - отрицательное 371
- Пропитка 59
- Прочность идеального твердого тела 29, 414
 - контактов коагуляционных 390
 - — фазовых 392
 - — экспериментальное изучение 311, 393
 - пористых тел 388 сл., 414 сл.
 - реального твердого тела 412 сл.
- Пуассон — Больцман, уравнение 146, 153, 317
- Пыли 339
- Работа адгезии 39, 45
 - адсорбции 92, 123, 130, 143 сл.
 - зарядения 342
 - измельчения 290
 - когезии 26, 43, 45 сл.
 - образования зародыша 269
 - флуктуации 205
- Равновесие между агрегированием и пептизацией 295, 309
 - метастабильное 320, 350
 - неустойчивое 268
 - пленок 298
- Расклинивающее давление по Дерягину 298
 - составляющие 299
 - — ионно-электростатическая 313, 316 сл.
 - — молекулярная 303 сл.
- Рассеяние света (опалесценция) в д. с. 208 сл.
 - возникновение окраски 209, 216
 - двулучепреломление 217
 - деполяризация 217
 - индикатрисы 211, 214 сл.
 - на флуктуациях концентрации 229 сл.
 - неполяризованного 211
 - поляризованного 209 сл.
 - рэлеевское 208 сл.
- Растекание 45 сл.
 - движущая сила (работа) 45
 - кинетика 54
 - по шероховатой поверхности 50
- Рибиндер*, мицеллы 251
 - правило уравнивания полярностей 121
 - эффект — см. Адсорбционное понижение прочности
- Рибиндер — Щукин*, критерий самопроизвольного диспергирования 238
- Рейнольдс*, уравнение 314, 350
- Реологические кривые 404 сл.
 - модели 379 сл.
- Реологическое поведение 379

- Реология 379 сл.
- Рэлей*, уравнение 209 сл.
- Самопроизвольное диспергирование 237
- агрегата частиц 295
 - и лиофильные системы 237
 - и тепловое движение 237
 - квази- 426
 - сплошной фазы 237
- Сведберг — Оден*, уравнение 224
- Седиментационно-диффузионное равновесие 199 сл.
- время установления 200
- Седиментационный анализ 222 сл.
- применение центрифуги 225 сл.
- Силы взаимодействия частиц 308
- обобщенные в теории Онзагера 164
 - отталкивания борновские 30
 - — ионно-электростатические 316 сл.
 - поверхностные 15
 - притяжения дисперсионные 31
 - — молекул 29
 - — частиц 306
 - сцепления частиц при коагуляции 308
 - и энергия взаимодействия по Дерягину 308
 - экспериментальное изучение 311
- Синерезис 352
- Синтетические моющие средства (СМС) 372 сл.
- Скейлинг 168, 331
- Смазочно-охлаждающие жидкости 120, 359, 423
- Смачивание 43 сл.
- влияние шероховатости поверхности 50
 - гистерезис 51
 - избирательное 47, 133, 373
 - кинетика 54
 - краевой угол 43 сл.
 - теплота 48, 359
- Смолуховский*, уравнение быстрой коагуляции 328 сл., 369
- Собирательная рекристаллизация 292, 376
- Солюбилизация 255 сл.
- глобулярными белками 264, 266
- Спекание 292, 395
- Стокс*, закон 165, 180, 196
- Структурно-механические свойства д. с. 13, 377
- Структурно-механический барьер по Ребиндеру как фактор устойчивости 316, 325 сл.
- Структурообразование 388 сл.
- влияние среды и ПАВ 391
 - в природе и технике 394 сл.
 - как потеря устойчивости 377, 388
- Структуры в д. с. глобулярные 388
- коагуляционные 395
 - конденсационно-кристаллизационные 395
 - механические свойства 388
 - периодические 371
 - с фазовыми контактами 395
 - тиксотропные 390, 395, 407 сл.
 - ячеистые 389
- Студни 265, 398
- Суспензии 364 сл.
- Суспензионный эффект 177
- Твердение минеральных вяжущих 395 сл.
- Термокапиллярные явления 164
- Термоосмос 185
- Термофорез 178
- Тиксотропия 390, 395, 407 сл.
- Тиндаль*, эффект 208
- Томсон (Кельвин)*, закон 61 сл., 71, 335, 344
- Точка (потенциал) нулевого заряда 160, 422
- Турбидиметрия 228
- Удельная поверхность 8
- Ультрамикроскопия 228
- Ультрафильтрация 186
- Ультрацентрифуга 226
- Упругость 379
- модуль сдвига 379 сл., 401

- модуль Юнга 29, 380, 401, 412
- энтропийная эластичность 381, 402
- Устойчивость д. с. агрегативная 292
 - кинетические факторы 311
 - лиофильных 234
 - тонких пленок 297 сл., 320 сл.
 - лиофобных 292 сл.
 - переход к коагуляции 259, 309
 - седиментационная 292, 294
 - температура как фактор устойчивости д. с. 294 сл.
 - теория ДЛФО 316, 368, 371
 - термодинамические факторы 311 сл.
- Фик**, закон 197 сл.
- Фильтрация 164 сл., 182
- Фильтры 48, 346
- Флокуляция 366 сл.
- Флотация 136 сл.
 - пенная 136 сл.
 - физико-химические основы 136 сл.
 - флотореагенты 138
- Флуктуации 205 сл.
 - и рассеяние света 229 сл.
 - и самопроизвольное диспергирование 238
 - теория 205 сл.
 - экспериментальное наблюдение 206
 - электрического заряда в аэрозолях 342
- Фольмер**, уравнение 262
- Фотон-корреляционная спектрометрия 232
- Фракталы 329
- Фрейндлих**, изотерма 90
- Фрумкин**, изотерма 104
 - метод 103
- Фукс**, теория медленной коагуляции 333
- Хартли**, мицеллы 251
- Хемосорбция 127
 - роль в управлении смачиванием 133
 - флотореагентов 138
- Хилл**, термодинамика д. с. 240
- Химический потенциал вещества коллоидных частиц 241
- Хроматография 130
- Центрифуга 226, 428
- Частицы скорость роста 280 сл.
- Числа переноса в диафрагмах 188
- Число Авогадро, определение 200, 204
- Шведов**, реологическая модель 405
- Шишковский**, уравнение 86 сл., 244
- Штерн**, теория строения д. э. с. 143
- Шульце — Гарди**, правило 368
 - обоснование по теории ДЛФО 323
- Эйлерс — Корф**, критерий 324
- Эйнштейн**, закон (формула коэффициента диффузии) 197, 332
 - формула коэффициента вязкости 402
- Эйнштейн — Смолуховский**, теория броуновского движения 202 сл.
- Экстинкция 213
- Эквимолекулярная поверхность 21, 75
- Электродиализ 186
- Электрокапиллярные кривые 160
 - — влияние адсорбции ПАВ 160
- Электрокапиллярные явления 159 сл.
 - при деформации 422
- Электрокинетические явления 168 сл.
 - в природе и технике 177, 189
 - общая теория 170 сл.
- Электрокинетический потенциал — см. также Д. Э. С. 172 сл., 369 сл.
 - — экспериментальные измерения 177, 185
- Электроосмос 164, 184
- Электропроводность диафрагм 183
 - липидных мембран 362
 - роль поверхностной проводимости 183, 189
 - пен; определение кратности 353
 - пород и землетрясения 189
 - растворов ПАВ 244

- свобододисперсных систем 176, 181
- Электрофорез 164, 175 сл.
- Эмульгаторы 355 сл.
 - гидрофильно-липофильный баланс 125 сл., 357
 - ПАВ как эмульгаторы 355
 - твердые 358
- Эмульсии 354 сл.
 - концентрированные 355
 - критические 262 сл.
 - микро- 259 сл.
 - обратные 355
 - обращение фаз 355
 - получение 355
 - применение 355
 - прямые 354
 - разбавленные 355
 - разрушение (деэмульгирование) 361
 - самопроизвольное образование 356
 - стабилизация 357
 - устойчивость 357
- Энергия взаимодействия удельная по-
 верхностей, 304, 319
 - — частиц 293
 - дисперсионная составляющая 31
 - — молекул 31
 - — поверхностей, удельная 303 сл.
 - — частиц 33, 306 сл.
- недисперсионная составляющая 34 сл.
- отталкивания ионно-электростатиче-
 ская составляющая 319
 - — по Борну 30
- пленки избыточная 299
- — свободная 299
- системы, свободная 235 сл., 293, 295
- смещения 40, 417
- сублимации (испарения) 27
- сцепления в конденсированных фазах 306
 - — частиц при коагуляции 293 сл., 307 сл.
- Энтропия, увеличение при адсорбции ПАВ 94, 123
 - диспергировании агрегата 295
 - макрофазы 234
 - мицеллообразовании 248
- Юнг**, закон 44 сл., 274
- Явления переноса**, приложение теории Онзагера 165, 184

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	6
<i>Введение</i>	8
Глава I. Поверхность раздела фаз и капиллярные явления	15
I.1. Термодинамические характеристики поверхности в однокомпонентных системах	15
I.2. Поверхностная энергия и межмолекулярные взаимодействия в однокомпонентных системах	25
I.3. Поверхности раздела между конденсированными фазами в двухкомпонентных системах	37
I.4. Смачивание и растекание	43
I.5. Влияние кривизны поверхности на равновесие фаз	55
I.5.1. Закон Лапласа	55
I.5.2. Уравнение Томсона (Кельвина)	61
I.6. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и удельной свободной поверхностной энергии твердых тел	63
Глава II. Адсорбционные явления. Строение и свойства адсорбционных слоев на границе жидкость — газ	72
II.1. Основы термодинамики адсорбции. Уравнение Гиббса	73
II.2. Адсорбция растворимых ПАВ	86
II.3. Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ	96
II.4. Классификация поверхностно-активных веществ и современный ассортимент синтетических ПАВ	111
Глава III. Адсорбционные явления на поверхностях раздела конденсированных фаз. Электроповерхностные явления	121
III.1. Адсорбция ПАВ на поверхностях раздела конденсированных фаз	121
III.2. Применение ПАВ для управления процессами смачивания и избирательного смачивания	132
III.3. Адсорбция ионов; строение двойного электрического слоя	139
III.4. Ионный обмен	154
III.5. Электрокапиллярные явления	159
Глава IV. Процессы переноса в дисперсных системах. Электрокинетические явления	162
IV.1. Общее рассмотрение процессов переноса в дисперсных системах	162
IV.2. Общие представления о природе электрокинетических явлений	168
IV.3. Процессы переноса в свобододисперсных системах	174
IV.4. Особенности процессов переноса в связнодисперсных системах (пористых диафрагмах и мембранах)	182
IV.5. Влияние электролитов на электрокинетические явления	190
	443

Глава V. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Дисперсионный анализ	195
V.1. Седиментация и диффузия в дисперсных системах	195
V.2. Броуновское движение и флуктуации концентрации частиц дисперсной фазы	201
V.3. Рассеяние света малыми частицами (по Рэлею)	208
V.4. Оптические свойства дисперсных систем при увеличении размера частиц	213
V.5. Методы дисперсионного анализа	218
V.5.1. Седиментационный анализ	222
V.5.2. Использование центрифуг и ультрацентрифуг в дисперсионном анализе	225
V.5.3. Нефелометрия. Ультрамикроскопия	228
V.5.4. Рассеяние света на флуктуациях концентрации	229
Глава VI. Образование лиофильных и лиофобных дисперсных систем	233
VI.1. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы	234
VI.2. Мицеллообразование в растворах ПАВ	242
VI.2.1. Термодинамика мицеллообразования	245
VI.2.2. Концентрированные дисперсии мицеллообразующих ПАВ	251
VI.2.3. Мицеллообразование в неводных средах	253
VI.3. Солюбилизация в растворах мицеллообразующих ПАВ, образование микроэмульсий	255
VI.4. Критические эмульсии. Лиофильные коллоидные системы в дисперсиях высокомолекулярных соединений	262
VI.5. Конденсационное образование лиофобных дисперсных систем	267
VI.5.1. Термодинамические основы гомогенного зародышеобразования (по Гиббсу — Фольмеру)	267
VI.5.2. Гетерогенное образование новой фазы	273
VI.5.3. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе	277
VI.5.4. Скорость роста частиц новой фазы	280
VI.6. Получение лиофобных дисперсных систем	284
Глава VII. Общие причины разрушения и относительной стабильности лиофобных дисперсных систем	291
VII.1. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Роль теплового движения	292
VII.2. Тонкие пленки	297
VII.3. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах	303
VII.4. Факторы стабилизации дисперсных систем	311
VII.5. Электростатическая составляющая расклинивающего давления и ее роль в устойчивости дисперсных систем. Основы теории ДЛФО	316
VII.6. Структурно-механический барьер	325
VII.7. Кинетика коагуляции	328
VII.8. Влияние изотермической перегонки на уменьшение дисперсности	334
Глава VIII. Особенности строения, устойчивости и разрушения дисперсных систем различной природы	339
VIII.1. Аэрозоли	339
VIII.2. Пены и пенные пленки	347
VIII.3. Эмульсии и эмульсионные пленки	354
VIII.4. Суспензии и золи	364

VIII.5. Коагуляция гидрофобных зелей электролитами	368
VIII.6. Моющее действие. Микрокапсулирование	372
VIII.7. Системы с твердой дисперсионной средой	375
Глава IX. Основы физико-химической механики	377
IX.1. Способы описания механических свойств. Основы реологии. . .	379
IX.2. Структурообразование в дисперсных системах	388
IX.3. Реологические свойства дисперсных систем	401
IX.4. Физико-химические явления в процессах деформации и разрушения твердых тел. Эффект Ребиндера.	410
IX.4.1. Влияние химической природы твердого тела и среды на проявление адсорбционного понижения прочности.	412
IX.4.2. Роль реальной структуры твердого тела и внешних условий в проявлении эффектов адсорбционного влияния среды на механические свойства твердых тел	418
IX.4.3. Приложения эффекта Ребиндера	423
<i>Заключение</i>	<i>427</i>
<i>Литература.</i>	<i>433</i>
<i>Предметный указатель</i>	<i>434</i>

Учебное издание

Щукин Евгений Дмитриевич
Перцов Александр Валериевич
Амелина Елена Анатольевна

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Редактор *Т.С. Костян*
Художественный редактор *А.Ю. Войткевич*
Художник *А.А. Лукьяненко*
Технические редакторы *Н.В. Быкова, Л.А. Овчинникова*
Корректоры *Е.Н. Борисова, В.М. Ракитина*
Компьютерная верстка *С.Н. Луговая*
Оператор *М.Н. Паскарь*

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.

Изд. № ХЕ-256. Сдано в набор 28.04.03. Подп. в печать 04.02.04.
Формат 60 x 88¹/₁₆. Бум. офсетн. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.
Объем 27,44 усл. печ. л. 27,44 усл. кр.-отт.
Тираж 4000 экз. Зак. № Э-172

ФГУП «Издательство «Высшая школа»,
127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., 29/14.

Тел.: (095) 200-04-56
E-mail: info@v-shkola.ru <http://www.v-shkola.ru>

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс: (095) 200-03-01.
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «Книга-почтой»: (095) 200-33-36. E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Набрано на персональном компьютере издательства.

Отпечатано в типографии ГУП ПИК «Идел-Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2.

Издательство «Высшая школа»

Адрес издательства: 127994, г. Москва, ул. Неглинная, 29/14
тел.: (095) 200-04-56
E-mail: info@v-shkola.ru
<http://www.v-shkola.ru>

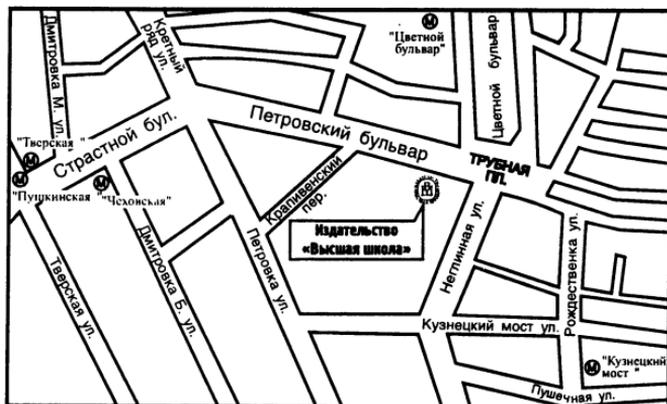
Отдел реализации: тел.: (095) 200-07-69, 200-59-39
факс: (095) 200-03-01
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «Книга-почтой» тел.: (095) 200-07-69
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел рекламы: тел.: (095) 200-07-69
E-mail: reklama@v-shkola.ru

Телефон магазина: тел.: (095) 200-30-14

Схема проезда



Проезд

до станции м. «Цветной бульвар», «Пушкинская»,
«Тверская», «Кузнецкий мост»
Вход в издательство со стороны Петровского бульвара.

Мы будем рады видеть Вас!