

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Часть 2. Коллоидная химия

УЧЕБНИК
2-е издание



УМО рекомендует

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ 2 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

Под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве
учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по естественнонаучным, инженерно-техническим направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2021



УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
Ф50

Ответственные редакторы:

Конюхов Валерий Юрьевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Попов Константин Иванович — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Научного центра «Малотоннажная химия».

Физическая и коллоидная химия. В 2 частях. Часть 2. Коллоидная химия : учебник для вузов / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 309 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-06720-0 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-06721-7

Учебник, написанный авторами с многолетним опытом преподавания химии, отвечает объему курса и программе по физической и коллоидной химии с учетом профессиональной специализации будущих инженеров-технологов пищевых производств. Этим определены особенности данного курса и акценты на разделах, представляющих наибольший интерес для пищевиков. Много внимания уделено конкретным примерам использования коллоидных основ химии в пищевых технологиях. Книга состоит из двух частей. Во второй части изложены основные разделы коллоидной химии: поверхностные явления, физико-химия дисперсных систем, растворы высокомолекулярных соединений.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов и аспирантов технологических вузов, преподавателей, а также широкого круга читателей.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Г. А.: <https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-06720-0 (ч. 2)
ISBN 978-5-534-06721-7

© Коллектив авторов, 2005
© Коллектив авторов, 2018,
с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Авторский коллектив	7
Введение	8

Раздел I ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Глава 1. Поверхностное натяжение.....	15
1.1. Основные понятия и определения	15
1.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	19
1.3. Методы измерения поверхностного натяжения	22
1.4. Поверхностная энтальпия (полная поверхностная энергия)	26
1.5. Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)	27
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>32</i>
Глава 2. Капиллярные явления.....	33
2.1. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью	33
2.2. Капиллярное поднятие жидкости	35
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>37</i>
Глава 3. Учение об адсорбции.....	38
3.1. Основные понятия и определения	38
3.2. Адсорбция газов и паров твердыми адсорбентами.....	44
3.2.1. Основные классификации и характеристики твердых адсорбентов	44
3.2.2. Изотермы адсорбции на однородной поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	46
3.2.3. Изотермы адсорбции на неоднородной поверхности. Уравнение Фрейндлиха	51
3.2.4. Кинетика адсорбции на неоднородной поверхности.....	56
3.2.5. Изотермы полимолекулярной адсорбции.....	57
3.2.6. Капиллярная конденсация	60
3.3. Адсорбция из жидких растворов на твердых адсорбентах	63
3.3.1. Модель идеального двумерного раствора адсорбата и растворителя.....	63
3.3.2. Основные закономерности адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах	65
3.3.3. Адсорбция в растворах-электролитах (ионная адсорбция)	68



3.4. Адсорбция на поверхности раздела фаз «жидкость — газ» и «жидкость — жидкость»	71
3.4.1. Поверхностно-инактивные вещества	73
3.4.2. Поверхностно-активные вещества	74
3.4.3. Изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции ПАВ на поверхности «жидкость — газ»	75
3.5. Хроматография	81
3.5.1. Классификация методов хроматографии	83
3.5.2. Тонкослойная хроматография	86
3.5.3. Хроматография на бумаге	89
3.5.4. Газовая хроматография	91
3.5.5. Ионообменная хроматография	101
3.5.6. Гель-хроматография	102
3.5.7. Примеры хроматографического анализа различных веществ ...	104
3.5.8. Применение обращенной газовой хроматографии для исследования физико-химических свойств систем	112
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	115
Глава 4. Смачивание и адгезия твердых поверхностей жидкостями	117
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	126

Раздел II ФИЗИКОХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Глава 5. Классификации дисперсных систем	129
5.1. Классификация систем по дисперсности	131
5.2. Классификация систем по агрегатному состоянию	133
5.3. Классификация систем по интенсивности межфазного взаимодействия	135
5.4. Классификации систем по их структуре и межфазной различимости	135
Глава 6. Методы получения и очистки дисперсных систем	137
6.1. Получение дисперсных систем	137
6.2. Методы очистки коллоидных систем	141
Глава 7. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	143
7.1. Броуновское движение	144
7.2. Осмос в коллоидных системах	146
7.3. Диффузия в коллоидных системах	148
7.4. Седиментация суспензий	151
7.5. Седиментационно-диффузионное равновесие	156
Глава 8. Электрические свойства коллоидных систем	159
8.1. Электрокинетические явления	159
8.2. Механизмы образования двойного электрического слоя	160
8.3. Строение двойного электрического слоя	161



8.4. Примеры образования двойного электрического слоя. Строение мицелл.....	162
8.5. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал)	165
8.5.1. Влияние концентрации индифферентных ионов на ζ -потенциал.....	166
8.5.2. Влияние неиндифферентных ионов на ζ -потенциал.....	168
8.5.3. Влияние температуры и pH среды на электрокинетический потенциал	169
8.5.4. Экспериментальное определение ζ -потенциала	169
Контрольные вопросы и задания.....	172
Глава 9. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем.....	173
9.1. Устойчивость дисперсных систем.....	173
9.2. Коагуляция лиофобных дисперсных систем	179
Контрольные вопросы и задания.....	185
Глава 10. Оптические свойства коллоидных систем.....	186
10.1. Светорассеяние в коллоидных системах	186
10.2. Экспериментальные методы исследования коллоидных систем, основанные на светорассеянии.....	187
Контрольные вопросы и задания.....	191
Глава 11. Реологические свойства дисперсных систем	192
11.1. Основные понятия и определения реологии	192
11.2. Классификация дисперсных систем по реологическим свойствам...	194
11.3. Реологические свойства структурированных систем	197
11.4. Измерение вязкости	202
Контрольные вопросы и задания.....	205
Глава 12. Дисперсные системы.....	206
12.1. Эмульсии.....	206
12.2. Суспензии	212
12.3. Порошки	214
12.4. Аэрозоли	216
12.5. Пены	218
12.6. Растворы коллоидных ПАВ (лиофильные дисперсные системы)	221
Контрольные вопросы и задания.....	229

Раздел III Высокомолекулярные соединения

Глава 13. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.....	233
13.1. Классификации высокомолекулярных веществ (полимеров)	233
13.2. Особенности строения и свойств полимеров.....	240
13.3. Методы синтеза полимеров	242
Контрольные вопросы и задания.....	243
Глава 14. Физикохимия высокомолекулярных соединений	244
14.1. Надмолекулярная структура полимеров	244
14.1.1. Структура аморфных полимеров.....	245



14.1.2. Структура кристаллических полимеров	246
14.1.3. Физические состояния аморфного полимера	248
14.2. Гибкость макромолекул	249
14.2.1. Внутреннее вращение в макромолекулах	250
14.2.2. Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул	253
14.2.3. Релаксационные явления и термомеханический метод исследования полимеров	258
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	271
Глава 15. Физикохимия растворов полимеров	272
15.1. Термодинамика взаимодействия полимеров с растворителями	272
15.2. Набухание полимеров	277
15.3. Вязкость растворов полимеров	282
15.4. Влияние pH среды на вязкость растворов полиэлектролитов	285
15.5. Осмотическое давление растворов ВМС	289
15.6. Гели, студни и студнеобразование	290
15.7. Применение ВМС для защиты золей и при флокуляции	296
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	296
Глава 16. Пищевые полимеры	298
16.1. Белки	298
16.2. Крахмал	305
Список рекомендованной литературы	307
Новые издания по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» и смежным дисциплинам	309



Авторский коллектив

Конюхов Валерий Юрьевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Попов Константин Иванович — доктор химических наук, профессор, ПАО Научный центр «Малотоннажная химия» (г. Москва).

Артемяева Алла Альбертовна — кандидат технических наук, доцент Московского государственного института международных отношений.

Афанасьева Гренада Аваковна — кандидат технических наук, доцент.

Виленский Александр Исаакович — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва).

Гачок Ирина Владимировна — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Глазкова Ирина Владимировна — кандидат химических наук ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии» (г. Москва).

Данильчук Татьяна Николаевна — доктор технических наук, профессор кафедры технологии и биотехнологии продуктов питания животного происхождения института биотехнологии и высокотехнологичных пищевых производств московского государственного университета пищевых производств.

Колесник Галина Борисовна — кандидат технических наук.



Введение

Предмет и значение коллоидной химии. В курсе физической химии, определяя состояния систем и рассматривая процессы, происходящие в них, мы не акцентировали внимания на поверхностях, отделяющих одни фазы системы от других, т. е. на поверхностях раздела фаз. При этом свойства систем (функции состояния) — U , H , S , G , F и т. д. относили только к объему фаз, ничего не говоря о свойствах их поверхностей. Однако, частицы (молекулы, атомы или ионы), находящиеся на поверхности раздела фаз, как мы узнаем далее, по своим энергетическим характеристикам существенно отличаются от «глубинных» частиц. Это означает, что простое изменение площади поверхности раздела фаз (даже при постоянных P , T и концентрациях веществ) должно приводить к изменению указанных функций состояния системы. Например, при увеличении площади поверхности фазы на величину Δs энергия Гиббса системы должна возрасти на величину ΔG , пропорциональную Δs . В представленном учебнике мы ознакомимся с теми приемами, которые позволяют учитывать свойства поверхности в общих свойствах системы. При этом мы дополним известные из курса физической химии уравнения для термодинамических функций новыми слагаемыми, относящимися к поверхности фаз.

Особые свойства поверхности раздела фаз становятся заметными, когда хотя бы одна из фаз гетерогенной системы является сильно раздробленной (находится в высокодисперсном состоянии). Отдельные ее частицы являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул, и им могут быть приписаны все термодинамические свойства фазы.

Коллоидная химия — это наука, изучающая свойства гетерогенных высокодисперсных систем и протекающие в них процессы.

Коллоидная химия, как и физическая, строится на основе двух наук — физики и химии. Поэтому коллоидную химию можно также называть физической химией гетерогенных высокодисперсных систем. Коллоидная химия является основой таких специальных дисциплин, как хлебопечение, виноделие, пивоварение, технологии производства сахара, кондитерских изделий, продуктов длительного хранения, микробиологических, масложировых и кондитерских производств.

Для удобства изучения данной дисциплины, материал разбит на три раздела. Первый — «Физическая химия поверхностных явлений», рассматривает специфические свойства поверхности раздела фаз без-



относительно размера частиц, их составляющих. Во втором разделе («Физическая химия дисперсных систем») изложены основные свойства высокодисперсных систем. Третий раздел «Высокомолекулярные соединения» посвящен физической химии высокомолекулярных соединений (ВМС).

Основные разделы коллоидной химии. Существование «особых» молекул на поверхности раздела фаз обуславливает физико-химические явления, получившие название «**поверхностные явления**». Поэтому, первый раздел данного учебника посвящен физической химии поверхностных явлений. Классифицируя здесь поверхностные явления, мы вынуждены использовать еще не знакомые понятия: поверхностное натяжение, ПАВ, электрофорез, электроосмос, капиллярная конденсация и т. п. В последующих главах мы подробно изучим явления, символизируемые этими терминами.

Огромную роль в поверхностных явлениях играют самопроизвольные процессы. **Самопроизвольные поверхностные явления** происходят вследствие уменьшения поверхностной энергии Гиббса системы. Они могут быть обусловлены либо уменьшением общей поверхности системы s , либо снижением поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз. Подобные поверхностные явления наиболее выражено протекают в гетерогенных системах с сильно развитой поверхностью раздела фаз, т. е. в **дисперсных системах**. Изучением закономерностей таких явлений занимается коллоидная химия.

К поверхностным явлениям, связанным с уменьшением общей поверхности, относят:

1) **капиллярные явления** — поднятие или опускание жидкости в капиллярах. Сюда относят и приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферической формы, при которой поверхность капли (пузырька) минимальна;

2) **коагуляция** — слипание мелких твердых частиц в золях, суспензиях в крупные агрегаты с последующим разрушением системы и образованием осадков различной структуры — коагулятов;

3) **коалесценция** — слияние капель эмульсий (или газовых пузырьков пены) при их непосредственном контакте (можно рассматривать как частный случай коагуляции);

4) **спекание** мелких твердых частиц в порошках при достаточно высоких температурах;

5) **собирательная рекристаллизация** — укрупнение зерен поликристаллических материалов при их нагревании;

6) **изотермическая перегонка** — увеличение размера крупных капель за счет уменьшения мелких, обусловленное тем, что давление пара над мелкими каплями жидкости больше, чем над крупными. В результате происходит испарение мелких и конденсация паров на более крупных каплях. Изотермическая перегонка имеет место и при растворении в жидкости мелких твердых частиц и росте за счет этого крупных частиц.



Самопроизвольные поверхностные явления, в которых изменяется поверхностное натяжение:

1) **образование огранки** (равновесной формы) **кристаллов**. Равновесной форме соответствует минимум поверхностной энергии (принцип Гиббса — Кюри — Вульфа). Поэтому грани с меньшей поверхностной энергией имеют большую площадь поверхности, чем грани с высокой энергией;

2) **адгезия** — прилипание жидкости к твердому телу вследствие понижения поверхностной энергии Гиббса. Адгезия определяет величину краевого угла смачивания, образуемого касательной к поверхности жидкости в контакте с твердым телом;

3) **гетерогенное образование зародышей новой фазы** — конденсация паров на твердой поверхности, образование на стенках пузырьков пара при кипении, рост кристаллов на затравках. В этих поверхностных явлениях существенную роль играют микронеоднородности твердой поверхности. Так, капиллярная конденсация происходит в ее микропорах;

4) **растекание жидкости** с меньшим поверхностным натяжением по поверхности другой жидкости (например, нефти по воде);

5) **адсорбция** — концентрирование на поверхности раздела фаз (или в приповерхностном слое) газов или растворенных веществ;

6) **электроповерхностные явления** обусловлены существованием двойного электрического слоя ионов и межфазных скачков потенциала на поверхности раздела фаз. К ним относятся электрокапиллярные явления, связанные с влиянием заряда поверхности на величину поверхностного натяжения; электрокинетические явления — электрофорез, электроосмос, возникновение потенциала течения при протекании жидкости через пористую диафрагму и потенциала оседания при перемещении частиц в жидкости.

Для пищевых технологий существенное значение имеют **несамопроизвольные поверхностные явления**, наблюдающиеся при деформировании и разрушении тел. Они требуют затрат энергии на образование и развитие новых поверхностей. Закономерности таких явлений изучает **физико-химическая механика**. Одно из основных поверхностных явлений при деформации и разрушении — **эффект Ребиндера** (адсорбционное понижение прочности). Оно заключается в изменении прочности и пластичности твердых тел в присутствии определенных ПАВ. Другое важное поверхностное явление — значительное повышение прочности кристаллов в результате растворения поверхностных слоев или в процессе их деформирования — **эффект Иоффе**; его связывают с устранением структурных дефектов, которых особенно много в поверхностных слоях кристаллического вещества.

Затрата работы на механическую обработку тел приводит также к **механохимическим эффектам**, обусловленным кратковременной активацией атомов (молекул) поверхностного слоя в момент разрушения. Механохимическая активация используется для инициирования и ускорения ряда химических реакций.



Исключительно действием поверхностных сил обусловлен **гетерогенный катализ**. Следует также отметить, что увеличение поверхности само по себе нередко ведет к ускорению гетерогенных реакций, например, тепловым взрывам в сильно запыленных помещениях.

Исторический очерк. Исследования поверхностных явлений начались в XVIII в. Первым экспериментально установленным фактом стал закон капиллярного подъема жидкости, смачивающей стенки капилляра, установленный в 1718 г. Дж. Жюреном. Сферическая форма капель жидкостей на твердой поверхности и цилиндрическая форма струй объяснена в 1752 г. Я. Сегнером с привлечением понятия «поверхностное натяжение жидкости». В 1785 г. Т. Е. Ловиц открыл явление адсорбции веществ, растворенных в воде, на угле.

В XIX в. установлены основные количественные закономерности поверхностных явлений: закон капиллярного давления (П. Лаплас, 1806), постоянство краевого угла смачивания (Т. Юнг, 1804), зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны поверхности (У. Томсон, 1870). Сформулированы первые термодинамические соотношения — уравнение изотермы адсорбции Гиббса (1878), зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала (Г. Липман, 1875), принцип минимума площади поверхности жидкости (Ж. Плато, 1843).

Были открыты и капиллярные волны на поверхности жидкости (У. Рэлей, 1890), двумерные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз (И. Ленгмюр, 1917), адсорбционное понижение прочности (П. А. Ребиндер, 1928), расклинивающее давление в тонких жидких пленках (Б. В. Дерягин, 1935).

Новые направления исследования поверхностных явлений и их использование связаны с созданием нанотехнологий, развитием микроэлектроники, космонавтики, биотехнологии, мицеллярного катализа, с разработкой биомембран, применением порошковой металлургии, производством тромборезистентных материалов, глазных линз, пищевых веществ и пр. В настоящее время проводят исследования поверхностных явлений в экстремальных условиях: при высоких температурах и давлениях, в глубоком вакууме, вблизи абсолютного нуля температур, при большой кривизне поверхности жидкости, в условиях интенсивного внешнего воздействия (вибрации, сильных электрических и магнитных полей, ионизирующих излучений и т. п.). Большое внимание уделяется изучению кинетических закономерностей поверхностных явлений, что необходимо для выяснения их молекулярных механизмов.

Поверхностные явления играют важную роль в природе. Наблюдая стремительный бег водяных пауков по поверхности водоемов, трудно представить себе, что только **поверхностное натяжение** воды не дает им утонуть. Другое поверхностное явление — **адсорбция** обуславливает сохранение до весны ионов минеральных удобрений, внесенных в почву осенью. Поднятие питательных жидкостей по капиллярам растений и почвы происходит вследствие **капиллярных явлений**.



Стремление систем уменьшить свою избыточную энергию определяет уникальную огранку кристаллов самоцветов и минералов: при их кристаллизации в первую очередь растут грани с меньшей поверхностной энергией. Поверхностные явления определяют свойства большинства пищевых продуктов: мясо, молоко, хлеб, мука, майонез являются дисперсными системами с высокоразвитой поверхностью. Гетерогенные процессы чрезвычайно важны при производстве сахара, пива, вина, хлеба, кондитерских изделий, во многих микробиологических производствах, при технoхимическом контроле качества сырья, промежуточных и конечных продуктов. Таких примеров можно привести множество. В основе всех поверхностных явлений лежит представление о силах поверхностного натяжения.

Свойства дисперсных систем в значительной мере определяются размерами частиц. В *физикохимии дисперсных систем* рассматриваются методы получения и стабилизации гетерогенных систем с заданной степенью дисперсности, а также методы их разрушения; молекулярно-кинетические, оптические и реологические свойства, электрокинетические явления. Центральное место в данном разделе занимает теория коагуляции, создающая основу для получения стабильных напитков, кремов, эмульсий. Высокомолекулярные вещества по ряду своих свойств весьма близки к дисперсным системам. Поэтому они также рассматриваются в курсе коллоидной химии. Для инженеров-технологов особенный интерес представляют пищевые полимеры: белки и крахмал.



Раздел I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ





Глава 1

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

1.1. Основные понятия и определения

Как уже было сказано выше, всякая поверхность раздела фаз гетерогенной системы, т. е. поверхность, отделяющая одну фазу системы от другой, отличается по своим физико-химическим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. Для иллюстрации этого положения выделим в жидкости две молекулы (рис. 1.1): одну из них — в глубине жидкости, а другую — на поверхности раздела фаз «воздух — жидкость». Молекула в фазе жидкости (ж) равномерно окружена такими же молекулами. Силы их взаимного притяжения полностью скомпенсированы¹, и равнодействующая сила (результат векторного сложения сил) F_r равна нулю.

Интенсивность действия молекулярных сил со стороны газа (г) мала: из-за его разреженности молекулы чрезвычайно удалены друг от друга. По этой причине на каждую поверхностную молекулу жидкости действует равнодействующая молекулярных сил — F_r , направленная вглубь жидкости. Силы F_r , сосредоточенные на поверхностных молекулах, называют **силами поверхностного натяжения**.

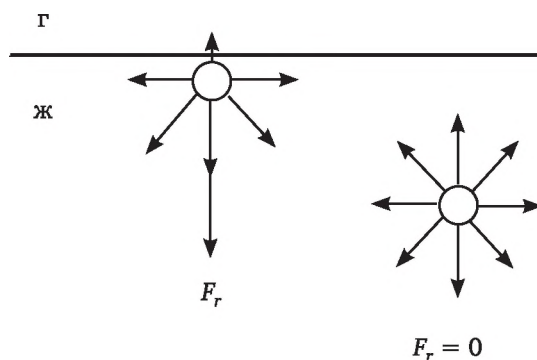


Рис. 1.1. Схема, иллюстрирующая возникновение сил поверхностного натяжения F_r ,

¹ Молекулы притягиваются друг к другу силами Ван-дер-Ваальса (см. параграф 1.5).

Под влиянием сил поверхностного натяжения каждая молекула поверхности стремится уйти вглубь жидкости, а жидкость таким образом — сократить свою поверхность до минимума. Так, в отсутствие силы тяжести капля жидкости принимает форму шара, поскольку из всех мыслимых фигур у шара наименьшая при заданном объеме поверхность. Если бы на Земле вдруг исчезла гравитация, то все водоемы — лужи, моря и океаны — превратились бы в сферы различных размеров.

Нескомпенсированность молекулярных сил приводит к тому, что на поверхностные молекулы действуют силы F_r , направленные вглубь жидкости. Следовательно, чтобы переместить молекулу из фазы жидкости на поверхность, необходимо совершить работу против равнодействующей силы F_r , т. е. образование новой поверхности раздела фаз требует совершения работы.

Образует *обратимо* (бесконечно медленно, непрерывно через состояния равновесия) и *изотермически* поверхность раздела фаз площадью ds . Работа $\delta W'$, которую необходимо совершить для этого

$$\delta W' = \sigma \cdot ds. \quad (1.1)$$

Здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения, или просто *поверхностное натяжение*. Оно является мерой нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое. Интегрируя выражение (1.1) для случая образования конечной поверхности Δs , получаем:

$$W' = \sigma \cdot \Delta s. \quad (1.2)$$

При $\Delta s = 1 \text{ м}^2$ $\sigma = W'$. Таким образом, поверхностное натяжение равно работе обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз. Единицей измерения поверхностного натяжения служит $[\text{Дж/м}^2]$.

В термодинамическом аспекте работа образования поверхности является полезной (в термодинамике всякая работа, кроме работы против сил внешнего давления, считается полезной), поэтому ее следует рассматривать как вклад в энергию Гиббса¹ системы — G . Следовательно, в случае систем с изменяющейся поверхностью известное из физической химии уравнение для dG необходимо дополнить членом, учитывающим это изменение:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=0}^n \mu_i dn_i + \sigma \cdot ds, \quad (1.3)$$

где S — энтропия; T — температура; V — объем; P — давление; μ_i — химический потенциал компонента i . Уравнение, аналогичное (1.3),

¹ В литературе можно встретить термины «свободная энергия» и «свободная энергия Гиббса», однако, согласно решению IUPAC, величину G следует называть «энергия Гиббса».



можно записать и для любой другой характеристической функции системы, например, для энергии Гельмгольца:

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \sigma \cdot ds. \quad (1.4)$$

При постоянных P и T и неизменном составе фаз (при $n_i = \text{const}$) имеем:

$$dG = \sigma \cdot ds, \quad (1.5)$$

т. е. можно достигнуть более низкого значения энергии Гиббса системы, уменьшив поверхность раздела фаз. Вообще, из уравнения (1.5) следует, что любые процессы, сопровождающиеся уменьшением либо s , либо σ , должны протекать самопроизвольно: для них $dG < 0$.

Согласно теореме о полном дифференциале, из формул (1.3) и (1.4) мы можем записать:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{P,T,n} = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{V,T,n} = \dots = {}^sG. \quad (1.6)$$

Для чистой жидкости при $s = 1 \text{ м}^2$ $\sigma = {}^sG$. Индекс « S » означает, что энергия Гиббса в данном случае характеризует свойства поверхности, sG — поверхностная энергия Гиббса. Иными словами, нескомпенсированность молекулярных сил приводит к тому, что поверхностные молекулы обладают большей энергией Гиббса (внутренней энергией, энергией Гельмгольца и т. п.), чем молекулы внутри жидкости. Величина sG показывает, насколько энергия Гиббса молекул поверхностного слоя (единичной площади) больше, чем энергия Гиббса молекул такого же слоя, но находящегося внутри фазы. Отметим, что мы не можем знать, сколько всего энергии Гиббса сосредоточено в поверхностном слое, но то, на сколько в нем сосредоточено энергии G больше, чем в аналогичных внутренних слоях мы знаем, — это и есть σ . Отсюда следует другое определение σ : *поверхностное натяжение равно поверхностной энергии Гиббса единицы площади поверхности раздела фаз.*

При подобном описании межфазной границы игнорируются электрические явления, возникающие при образовании поверхности раздела двух фаз. Между тем показано, что на поверхности раздела фаз имеются измеряемые скачки межфазного потенциала. Достаточно вспомнить генератор Кельвина, в котором с помощью разбивающейся на капли струи удается получить разность потенциалов $\sim 3000 \text{ В}$. Возникновение потенциала в таких случаях связано с электрической работой переноса заряда при переориентации полярных молекул на поверхности в момент образования раздела фаз. В литературе имеются уравнения¹, позволяющие учесть влияние межфазного потенциала на энергию Гиббса системы.

¹ Салем Р. Р. К теории поверхностного натяжения жидкости // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 12. С. 2232.



Определения поверхностного натяжения через W и sG — энергетические, об этом свидетельствует их размерность [Дж/м²], показывающая, сколько джоулей сосредоточено на квадратном метре поверхности. Однако первоначально величина σ была введена в научный обиход как *сила*, стягивающая воображаемую пленку на поверхности жидкости и противодействующая увеличению ее поверхности. Иллюстрацией силового определения поверхностного натяжения может служить опыт Дюпре. Поместим на рамку (рис. 1.2) с подвижной стороной (длиной l) мыльную пленку.

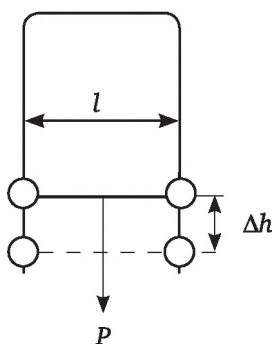


Рис. 1.2. Рамка Дюпре

Действуя силой P , переместим подвижную сторону рамки на расстояние Δh , при этом совершив механическую работу $W' = P\Delta h$. Эта работа направлена против сил поверхностного натяжения при образовании новой поверхности площадью $\Delta s = 2l\Delta h$ (умножение на два означает, что поверхность образуется сразу с двух сторон мыльной пленки). Работа образования поверхности Δs равна $W' = \sigma\Delta s = \sigma \cdot 2l\Delta h$. Сравнение этих двух выражений W дает

$$\sigma = \frac{P}{2l}.$$

Таким образом, *поверхностное натяжение численно равно силе, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, перпендикулярно к контуру вдоль поверхности*. Мы сформулировали силовое определение величины поверхностного натяжения. В этом случае единицей измерения σ является [Н/м].

Оба энергетических и силовое определения σ эквивалентны друг другу, это следует из анализа размерностей: $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$ — из одной размерности может быть получена другая.

Все изложенное выше относилось к поверхности раздела фаз «газ — жидкость». Аналогичные рассуждения справедливы и для любой другой поверхности: «газ — твердое тело», «жидкость — твердое тело», «жидкость — жидкость». Этим границам раздела фаз также свойственна



нескомпенсированность сил в поверхностных слоях, мерой чего является избыточная поверхностная энергия Гиббса $^S G$. Только в случаях контакта конденсированных фаз (двух жидкостей или жидкости и твердого тела) величину $^S G$ называют не поверхностным натяжением, а *межфазным натяжением*, и обозначают обычно как γ .

1.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

Как уже отмечалось, поверхностное натяжение является мерой нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. Она зависит от нескольких факторов.

Зависимость σ от природы веществ. Чем интенсивнее межмолекулярные взаимодействия в жидкости, тем сильнее отличаются друг от друга силы, действующие на поверхностные молекулы со стороны газа и со стороны жидкости (тем больше нескомпенсированность межмолекулярных сил в поверхностном слое) и тем больше поверхностное (межфазное) натяжение рассматриваемой жидкости. Это видно на рис. 1.3: силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости $ж_1$ больше, чем в жидкости $ж_2$, следовательно, равнодействующая сила ($F_{r1} > F_{r2}$) и поверхностное натяжение ($\sigma_1 > \sigma_2$) в первой жидкости выше.

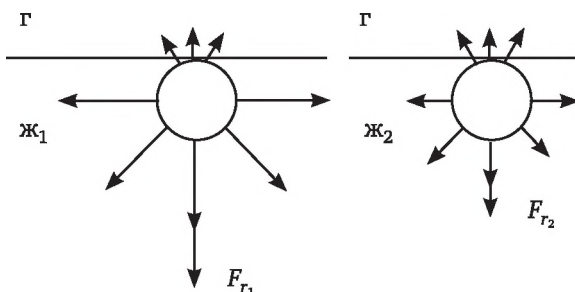


Рис. 1.3. Схема, иллюстрирующая соотношение сил поверхностного натяжения двух жидкостей ($ж_1$) и ($ж_2$) — F_{r1} и F_{r2}

В табл. 1.1 представлено поверхностное натяжение некоторых жидкостей при 20°C на границе их раздела с воздухом. Из таблицы следует, что поверхностное натяжение воды существенно выше, чем у других жидкостей (кроме ртути). Дело в том, что между молекулами воды действуют все составляющие сил Ван-дер-Ваальса: ориентационные, индукционные и дисперсионные (см. параграф 1.5), а также — сильные водородные связи. Отсюда — интенсивные межмолекулярные взаимодействия и высокое значение $\sigma = 72,8 \text{ мДж/м}^2$. Молекулы н-гексана связаны друг с другом только слабыми дисперсионными силами: молекулы насыщенных углеводородов способны лишь к незначительной поляризации. Следствием этого является наименьшее значение σ среди приведенных в табл. 1.1. В целом, чем полярнее жидкость, т. е.

чем больше ее диэлектрическая проницаемость или дипольный момент ее молекул, тем выше σ на поверхности контакта жидкости с неполярной фазой (воздух, сажа, н-гексан и т. п.).

Таблица 1.1

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при 20°C

Жидкость	Вода	Бензол	н-гексан	Этанол	Ртуть
σ , мДж/м ²	72,75	28,86	18,43	22,30	485

В отличие от других приведенных в таблице жидкостей, ртуть — жидкий металл (при комнатной температуре). Атомы металла связаны между собой химическими связями (металлическая связь — разновидность ковалентной связи). Химические связи значительно интенсивнее межмолекулярных (физических) сил, по этой причине при 20°C у ртути самое высокое поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение твердых тел σ_t существенно превышает σ жидкостей, поскольку интенсивность силового поля в твердых телах больше, чем в жидкостях (поэтому-то они и твердые). В настоящее время *не существует* прямых экспериментальных методов определения σ_t , теоретические же оценки и экстраполяционные методики дают порядок их величины $\sim 10^3$ мДж/м² при комнатной температуре.

Зависимость σ от природы контактирующей фазы. На границе раздела фаз двух жидкостей межфазное натяжение γ меньше, чем на поверхности «жидкость — газ». Так, поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при 20°C равно 72,75 мДж/м², а на границе с бензолом $\gamma = 34,40$ мДж/м². Молекулы соприкасающихся жидкостей взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами газа (из-за разреженности газовой фазы). Поэтому нескомпенсированность сил в поверхностном слое при их контакте друг с другом значительно меньше, чем при контакте с газом. Отсюда и более низкие значения межфазного натяжения (рис. 1.4).

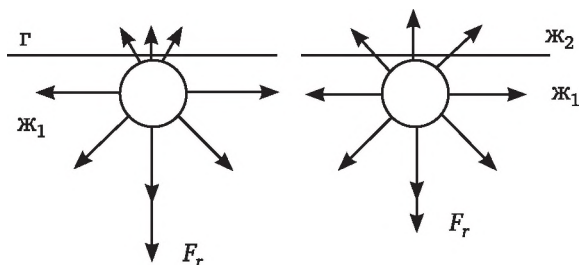


Рис. 1.4. Схема, иллюстрирующая соотношение сил поверхностного натяжения жидкости (ж₁) на границе с газом (г) и с другой несмешивающейся жидкостью (ж₂)

Чем меньше отличаются по полярности соприкасающиеся жидкости, тем ниже межфазное натяжение. В пределе, при полной растворимости жидкостей друг в друге исчезает поверхность раздела фаз и $\gamma = 0$.



Связь межфазного натяжения γ с поверхностным натяжением жидкостей на их границе с газом (собственным паром) σ_1 и σ_2 передается правилом Антонова:

$$\gamma = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (1.7)$$

Для точных расчетов γ необходимо учитывать взаимную растворимость жидкостей друг в друге и вместо поверхностного натяжения чистых жидкостей для вычислений по уравнению (1.7) следует использовать поверхностные натяжения их насыщенных растворов друг в друге. Например, для границы «вода — бензол» σ_1 относится к насыщенному раствору бензола в воде, σ_2 — к насыщенному раствору воды в бензоле.

Зависимость σ от температуры. С повышением температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей всегда уменьшается. Это происходит по двум причинам. Во-первых, с повышением температуры усиливается тепловое движение молекул, увеличивается среднее расстояние между молекулами (тела при нагревании расширяются). В результате силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают, нескомпенсированность сил в поверхностном слое уменьшается, что приводит к снижению σ .

Во-вторых, с повышением температуры увеличивается давление насыщенного пара жидкости, т. е. концентрация молекул в газовой фазе. Силовое поле со стороны газа становится более интенсивным, нескомпенсированность межмолекулярных сил в поверхностном слое уменьшается, в итоге уменьшается σ . В пределе, при достижении критической температуры $T_{кр}$, исчезает различие в физико-химических свойствах пара и жидкости и $\sigma = 0$ Дж/м² (рис. 1.5).

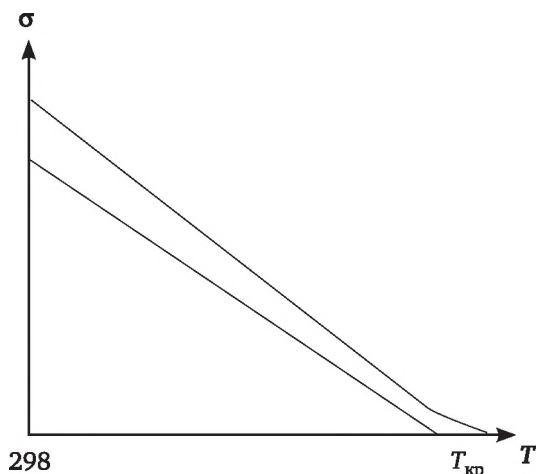


Рис. 1.5. Зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры:
1 — неполярная жидкость; 2 — полярная жидкость

Эксперименты показали, что поверхностное натяжение жидкостей при температурах, далеких от критической, линейно уменьшается с повышением температуры. При этом для неполярных (неассоциированных) жидкостей (линия 1 на рис. 1.5) линейность сохраняется вплоть до $T_{\text{кр}}$. Таким образом, температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкостей A практически не зависит от температуры:

$$A = \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) = \text{const.} \quad (1.8)$$

Если известно σ_0 при какой-то одной температуре T_0 (обычно при 298 K), можно рассчитать σ_T при любой другой T по уравнению

$$\sigma_T = \sigma_0 + A(T - T_0). \quad (1.9)$$

В литературе известны и другие эмпирические уравнения, связывающие σ и T , например, уравнение Этвеша:

$$\sigma \cdot V^{2/3} = k \cdot (T_{\text{кр}} - T). \quad (1.10)$$

Здесь V — молярный объем жидкости; k — константа, практически одинаковая для всех жидкостей и равная $2,1 \cdot 10^{-7}$ Дж/К.

Зависимость σ от присутствия посторонних веществ. Поверхностное натяжение жидкостей в сильной степени зависит от присутствия посторонних веществ. По своему действию они подразделяются на вещества, снижающие поверхностное натяжение, — поверхностно-активные вещества (ПАВ), и вещества, повышающие или не изменяющие поверхностное натяжение, — поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Подробнее о влиянии ПАВ или ПИВ на поверхностное натяжение воды см. в параграфе 2.4.

1.3. Методы измерения поверхностного натяжения

Все методы измерения поверхностного натяжения могут быть разделены на три основные группы: **статические** (методы капиллярного поднятия и лежащей или висющей капли), **полустатические** (методы максимального давления в пузырьке газа, отрыва кольца, пластинки Вильгельми, взвешивания или счета капель) и **динамические** (методы капиллярных волн, колеблющихся струй).

Наиболее точные результаты дают статические методы, которые основаны на изучении неподвижных менисков жидкости или профиля капель и пузырьков. В этих случаях поверхность жидкости находится в равновесии с ее объемом и не изменяется в ходе измерений. Динамические методы применяют, когда предполагается быстрое установление равновесия между поверхностным слоем и объемом жидкости.



Для измерения поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей пригодны любые методы. У растворов же результаты измерений σ разными методами могут сильно различаться из-за медленного установления равновесного распределения растворенных веществ между только что образованной поверхностью и объемом раствора.

Таким образом, для правильного выбора метода исследования необходимо учитывать кинетику установления равновесных значений поверхностного натяжения. Например, диффузия молекул ПАВ к поверхности раздела фаз происходит довольно медленно, за короткое время замера не успевает установиться их равновесная поверхностная концентрация, при этом молекулы не успевают должным образом ориентироваться в поверхностном слое. Поэтому для измерений σ в этом случае следует использовать статические или полустатическими методы, но не динамические.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные статические и полустатические методы определения поверхностного натяжения.

Метод капиллярного поднятия. Разность давлений, возникающая по обе стороны от поверхности жидкости при ее искривлении, называется *капиллярным давлением* (см. параграф 2.2). Если капилляр опустить в жидкость, то за счет смачивания или несмачивания стенок капилляра образуется мениск, т. е. искривление поверхности жидкости, и возникает капиллярное давление. Под его влиянием граница жидкости перемещается до тех пор, пока не установится равновесие между гидростатическим давлением и капиллярным. При этом смачивающая жидкость поднимается, а несмачивающая опускается.

Измерения σ проводят в приборе, схематически изображенном на рис. 1.6. Исследуемую жидкость заливают в широкую трубку (см. схему прибора), далее с помощью катетометра измеряют высоту капиллярного поднятия h . Она зависит от поверхностного натяжения жидкости:

$$h = \frac{2\sigma}{(\rho_1 - \rho_2)g \cdot r_k},$$

где g — ускорение свободного падения; r_k — радиус капилляра; ρ_1, ρ_2 — плотности жидкости и пара соответственно.

Метод отрыва кольца от жидкости. Усилие P , необходимое для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости, зависит от поверхностного натяжения жидкости, радиуса кольца R и т. д. Измерив это усилие, например, с помощью торсионных весов, можно определить поверхностное натяжение. Его вычисляют по уравнению

$$\sigma = \frac{Pf}{4\pi R},$$

где f — поправочный коэффициент, приводимый в специальных таблицах.



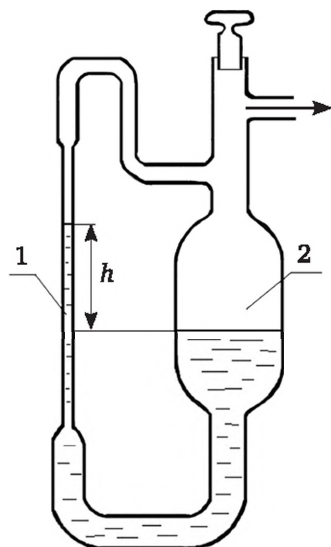


Рис. 1.6. Схема прибора для измерения поверхностного натяжения жидкостей методом капиллярного поднятия:

1 — капилляр; 2 — широкая трубка

Метод наибольшего давления в пузырьке. Основан на измерении давления, при котором происходит, отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр. Силы поверхностного натяжения препятствуют образованию пузырька (при этом создается новая поверхность раздела фаз «жидкость — газ»). При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление, которое определяется поверхностным натяжением жидкости и кривизной поверхности пузырька. В момент отрыва пузырька от кончика капилляра внутреннее давление максимально и пропорционально σ .

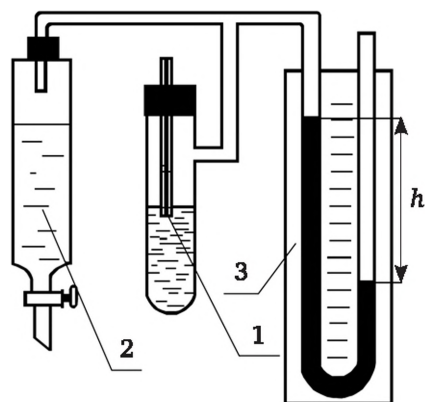


Рис. 1.7. Схема прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке газа:

1 — капилляр; 2 — аспиратор; 3 — манометр



Измерения проводят на приборе Ребиндера (рис. 1.7). Кончик капилляра погружают в жидкость так, чтобы он лишь касался жидкости и приподнимал мениск вверх на 1—2 мм. При таком условии поправкой на гидростатическое давление при образовании пузырьков можно пренебречь.

Ребиндер Петр Александрович — советский физико-химик, академик РАН. Родился в Петербурге в 1898 г. В 1924 г. окончил математическое отделение физико-математического факультета МГУ. При выполнении дипломной работы «К термодинамике и физикохимии поверхностных явлений» для измерения поверхностного натяжения жидкостей впервые применил построенный им простой прибор (прибор Ребиндера), нашедший далее широкое распространение. С 1935 г. работал заведующим отделом Института физической химии РАН, с 1942 г. — профессор, заведующий кафедрой коллоидной химии МГУ. В 1944—1948 гг. работал штатным профессором Московского технологического института пищевой промышленности (ныне МГУПП).

Работы посвящены физикохимии дисперсных систем и поверхностных явлений. В 1928 г. открыл явление понижения прочности твердых тел вследствие адсорбции ПАВ (эффект Ребиндера). Обнаружил электрокапиллярный эффект пластифицирования металлических монокристаллов в процессе ползучести при поляризации их поверхности в растворах-электролитах. Выявил основные закономерности образования и стабилизации пен и эмульсий. Изучал образование и строение мицелл коллоидных ПАВ. Создал новую область науки — физико-химическую механику и т. д. Умер в 1972 г.

Измеряют давление h_0 , необходимое для выдавливания пузырька газа в жидкость с известным поверхностным натяжением σ_0 (обычно воды), а затем — h в исследуемой жидкости, σ рассчитывают из соотношения

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0}.$$

Стагмометрический метод (метод взвешивания капель). Масса капли жидкости, вытекающей из капилляра, определяется интенсивностью сил поверхностного натяжения: чем больше σ , тем большую по размерам каплю они способны удерживать (рис. 1.8).

Сосчитав сначала число капель n_0 жидкости, поверхностное натяжение σ_0 и плотность ρ_0 которой хорошо известны (обычно воды), а затем — число капель n исследуемой жидкости, вытекающей из того же объема, определяют искомое поверхностное натяжение исследуемой жидкости σ по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}, \quad (1.11)$$

где ρ — плотность исследуемой жидкости. Начинают считать капли при прохождении жидкостью верхней отметки (2) и заканчивают — при достижении нижней (3).



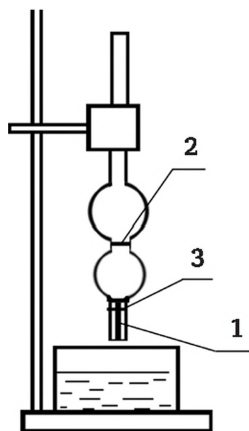


Рис. 1.8. Схема сталагмометра:

1 — капилляр; 2 — верхняя метка; 3 — нижняя метка

1.4. Поверхностная энтальпия (полная поверхностная энергия)

В теоретических моделях наряду с поверхностным натяжением часто используют величину *полной поверхностной энергии* $^S U$. Для конденсированных фаз $U \approx H$, поэтому в дальнейших рассуждениях будем применять более привычное по курсу физической химии понятие $^S H$ — *поверхностной энтальпии*. $^S H$ (как и любая другая поверхностная функция — $^S G$, $^S U$, $^S A$ и т. д.) показывает, насколько энтальпия молекул поверхностного слоя (единицы площади поверхности) больше энтальпии молекул такого же слоя, но взятого внутри фазы (рис. 1.9). Заметим, что сколько всего энтальпии «таится» в поверхностном слое, мы не знаем и знать никогда не будем (как не знаем абсолютного значения внутренней энергии U).

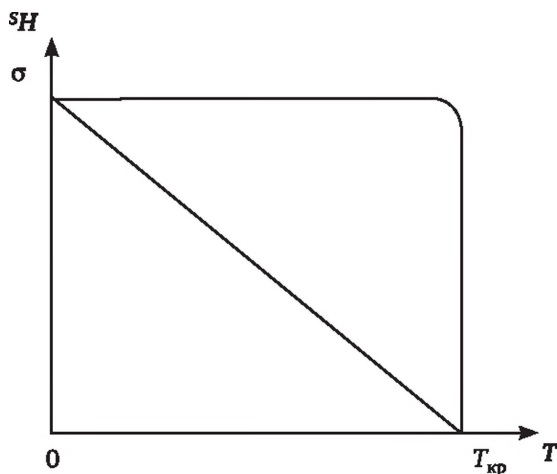


Рис. 1.9. Зависимость σ и $^S H$ чистой жидкости от температуры



Из курса физической химии известно, что энтальпия связана с энергией Гиббса уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Аналогичное уравнение можно записать и для поверхностной энтальпии. Заменяя в нем $^S G$ на σ , получаем уравнение, связывающее $^S H$ и σ (уравнение Гиббса — Гельмгольца для поверхностных явлений):

$$H^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (1.12)$$

или

$$^S H = s + ^S q,$$

где $^S q$ — теплота образования единицы поверхности. Поскольку $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p < 0$, то всегда $^S H > \sigma$.

Установим зависимость $^S H$ от температуры. Для этого продифференцируем выражение (1.12) по T :

$$\left(\frac{\partial ^S H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_p = 0.$$

Поскольку $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = \text{const}$, то $\left(\frac{\partial ^S H}{\partial T} \right)_p = 0$, т. е. поверхностная энтальпия не зависит от температуры, она — температурный инвариант. Это происходит потому, что одно ее слагаемое — σ с повышением температуры уменьшается, а другое — $^S q = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p < 0$ — в одинаковой степени увеличивается.

Согласно формуле (1.12), при $T = 0 \text{ К}$ $\sigma = ^S H$; при критической температуре исчезает поверхность раздела фаз и $^S H = 0$. Графически зависимости σ и $^S H$ от T имеют вид, представленный на рис. 1.6.

Постоянство $^S H$ делает ее удобной величиной для характеристики и сравнения свойств различных жидкостей.

1.5. Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)

Силы, действующие между молекулами, удерживают их вместе. Именно силы межмолекулярного взаимодействия обуславливают существование конденсированного состояния вещества (твердого или



жидкого). Не будь их, все вещества мгновенно превратились бы в газ. В газах средние значения межмолекулярных сил малы и их наличие лишь слабо сказывается на подвижности молекул. В кристаллах взаимодействие между молекулами или ионами выражено значительно сильнее, и это обуславливает жесткость структуры таких тел. Где-то между газами и кристаллами лежат жидкости: кинетическая энергия молекул жидкости сравнима с потенциальной энергией их взаимодействия.

Межмолекулярные силы называют **ван-дер-ваальсовыми**, или **физическими, силами**. В отличие от химического взаимодействия атомов в молекулах ван-дер-ваальсовы силы не связаны с перекрыванием электронных орбиталей, они имеют природу кулоновского притяжения диполей. Их можно подразделить на три типа: диполь-дипольное взаимодействие между полярными молекулами (ориентационные силы); взаимодействие «диполь — индуцированный диполь» (индукционные силы); и, наконец, взаимодействие «индуцированный диполь — индуцированный диполь» (дисперсионные силы).

Ориентационные силы, или силы Кеезома (взаимодействие «постоянный диполь — постоянный диполь») — это силы, действующие между полярными молекулами в результате взаимодействия их диполей. Напомним, что полярными называют молекулы, центры тяжести положительных и отрицательных зарядов которых не совпадают друг с другом. Примером могут служить молекулы HCl: более электроотрицательный атом хлора «перетягивает» на себя электронную плотность молекулярных орбиталей. В результате на атоме Cl возникает избыточный отрицательный заряд δ^- , а на атоме H — положительный заряд δ^+ . Векторное произведение заряда δ на расстояние между зарядами l называют **дипольным моментом** $\mu = \delta l$. Принято считать, что дипольный момент направлен от отрицательного конца диполя к положительному. Дипольные моменты обычно измеряют в Дебаях (D): $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Если δ имеет величину заряда электрона и расстояние между зарядами равно 10^{-10} м (1 \AA), то величина дипольного момента имеет порядок $\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} (\text{Кл}) \cdot 10^{-10} (\text{м}) = 1,602 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} \approx 5 \text{ D}$.

У реальных молекул дипольный момент меньше и он, таким образом, может служить мерой полярности молекул.

В результате диполь-дипольного взаимодействия молекулы приобретают определенную ориентацию друг относительно друга. Схематически это можно изобразить так, как показано на рис. 1.10.

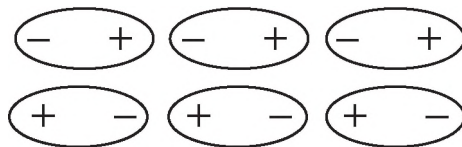


Рис. 1.10. Ориентация диполей в жидкости



Тепловое движение молекул стремится «размыть», разупорядочить эту ориентацию диполей. Степень преобладания ориентирующего эффекта диполей над разупорядоченным тепловым движением впервые удалось рассчитать В. Х. Кеезому в 1912 г. Он вывел уравнение для энергии взаимодействия молекул с дипольными моментами μ_1 и μ_2 :

$$E_{\mu} = - \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k \cdot T \cdot r^6}. \quad (1.13)$$

Здесь r — расстояние между молекулами; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Важно отметить, что энергия E_{μ} **обратно пропорциональна шестой степени r** , т. е. она крайне резко убывает с увеличением расстояния между молекулами. Как и следовало ожидать из наших рассуждений, величина E_{μ} обратно пропорциональна температуре.

Вычисление по уравнению (1.13) при $T = 298$ К дает для энергии ориентационного взаимодействия коллектива молекул с $\mu = 1$ D, находящихся на среднем расстоянии 0,3 нм друг от друга (как в жидкости), значение $-1,4$ кДж/моль.

Индукционные силы, или силы Дебая (взаимодействие постоянного диполя — индуцированный диполь). Присутствие полярной молекулы вблизи другой молекулы (которая сама может быть полярной или неполярной) оказывает на вторую молекулу поляризующее действие. Индуцированный диполь может затем взаимодействовать с дипольным моментом первой молекулы, и обе молекулы становятся связанными друг с другом. Величина эффекта зависит как от величины постоянного дипольного момента полярной молекулы μ_1 , так и от поляризуемости α второй молекулы. Поскольку индуцированный дипольный момент ($\mu_2 = \alpha E$, где E — напряженность электрического поля, создаваемого постоянным диполем) принимает то же направление, что и индуцирующий диполь, эффект теплового движения учитывать не следует (потому что он не может дезориентировать индуцированный момент от направления индуцирующего момента). Таким образом, эффект сохраняется даже в том случае, когда полярная молекула свободно вращается вблизи поляризуемой молекулы.

Выражение для средней энергии взаимодействия двух молекул получил в 1920 г. П. Дебай:

$$E_{\alpha} = - \frac{2\mu_1^2\alpha}{16\pi^2\epsilon_0 r^6}, \quad (1.14)$$

где μ_1 — постоянный дипольный момент полярной молекулы (1); α — поляризуемость молекулы (2). Для молекулы с $\mu \approx 1$ D (например, HCl), соседствующей с молекулой, поляризуемость которой $\alpha \approx 100 \cdot 10^{-24}$ см³ (например, бензола), энергия взаимодействия составляет около $-0,8$ кДж/моль при расстоянии между молекулами 0,3 нм.



Дисперсионные силы, или силы Лондона (взаимодействие индуцированный диполь — индуцированный диполь). Рассмотрим две неполярные молекулы, находящиеся друг от друга на расстоянии r . Хотя они не обладают постоянными моментами, их электронные облака флуктуируют, и их можно рассматривать как частицы, имеющие мгновенный дипольный момент, который постоянно меняет свою величину и направление. Предположим, что одна молекула быстро переходит в электронную конфигурацию, которая дает мгновенный диполь μ_1 . Этот диполь поляризует другую молекулу и индуцирует в ней мгновенный диполь μ_2 . Оба диполя связываются вместе, поэтому молекулы притягиваются друг к другу. Хотя направление диполя в первой молекуле будет продолжать изменяться, вторая молекула будет реагировать на это изменение и вследствие такой корреляции эффект притяжения не усреднится до нуля. Дисперсионные силы универсальны — они действуют между любыми молекулами — полярными и неполярными.

Величина энергии зависит от поляризуемости первой молекулы, поскольку величина мгновенного дипольного момента зависит от степени связи внешних электронных орбиталей с ядрами атомов (жесткости молекулы). Она также зависит от поляризуемости второй молекулы, так как величина ее индуцированного дипольного момента равна $\mu_2 = \alpha_2 E$. Полный расчет энергии взаимодействия между двумя индуцированными диполями, т. е. *энергии дисперсионных сил* E_d , довольно сложен, однако приемлемым приближением может служить уравнение Лондона

$$E_d = -\frac{1}{16\pi^2} \frac{3I_1 \cdot I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}. \quad (1.15)$$

В этом выражении I_1 и I_2 — потенциалы ионизации двух молекул. Формула Лондона применима также к взаимодействию между поляризуемыми полярными молекулами. Из последнего уравнения можно оценить величину дисперсионной энергии для двух молекул, например метана. Поскольку в этом случае $\alpha = 33 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $I \approx 7 \text{ эВ}$ (670 кДж/моль), то получаем $E_d = -4,7 \text{ кДж/моль}$ на расстоянии $0,3 \text{ нм}$.

Нетрудно понять, что между неполярными молекулами возможно только дисперсионное взаимодействие, между полярными и неполярными молекулами (азот растворен в воде) — дисперсионное и индукционное, а между полярными молекулами — все три составляющие ван-дер-ваальсовых сил: ориентационные, индукционные и дисперсионные взаимодействия. В последнем случае общая энергия притяжения между молекулами дается суммой всех рассмотренных энергий:

$$E_{\text{пр}} = E_{\mu} + E_d + E_{\alpha}.$$

Все три энергии отрицательны, что означает понижение энергии при сближении молекул, т. е. указывает на силы притяжения между



молекулами. Все три энергии изменяются обратно пропорционально r^6 . В этом состоит причина того, что энергию межмолекулярного притяжения обычно записывают в форме

$$E_{пр} = \frac{C_e}{r^6}, \quad (1.16)$$

где C_e — некоторый коэффициент, зависящий от природы молекул.

Когда молекулы сближаются друг с другом, наряду с силами притяжения начинают действовать и силы ядерного и электронного отталкивания. Энергия отталкивания очень резко возрастают с уменьшением расстояния, поэтому следует ожидать, что суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия будет описываться резко уходящей вверх кривой, например, как на рис. 1.11.

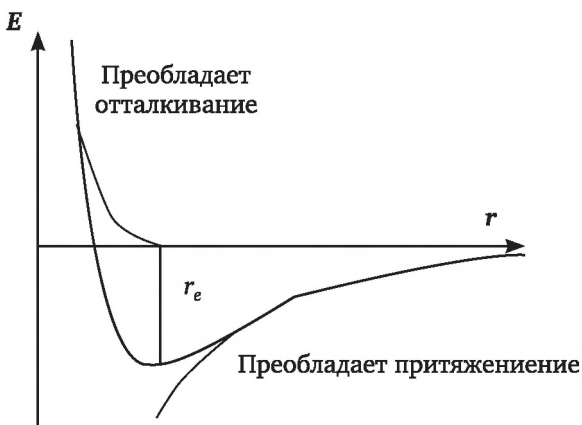


Рис. 1.11. Кривая потенциала Леннарда — Джонса (кривая Морзе):

r_e — равновесное расстояние между молекулами

Найдено, что очень хорошим приближением для описания зависимости суммарной энергии $E = E_{пр} + E_{отт}$ от расстояния между молекулами является уравнение

$$E = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_e}{r^6},$$

где n — большое целое число. Когда $n = 12$, говорят о потенциале Леннарда — Джонса. При малых r величина r^{12} намного меньше, чем r^6 , и положительное слагаемое C_{12}/r^{12} преобладает над отрицательным C_e/r^6 . При больших расстояниях справедливо обратное утверждение.

Очень часто потенциал записывают в более сжатой форме:

$$E = 4\omega \left[\left(\frac{\beta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\beta}{r} \right)^6 \right],$$

где ω и β — константы. В такой форме параметр ω является глубиной минимума на кривой Леннарда — Джонса. Чем меньше ω , тем слабее



межмолекулярные взаимодействия, тем ниже поверхностное натяжение и температура кипения веществ (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Типичные значения ω и β

Вещество	(ω/k)	β	Вещество	(ω/k)	β
H ₂	38,0	292	Br	520	427
O ₂	118	346	CO ₂	189	449
N ₂	95,1	370	CH ₄	148	382
Cl ₂	257	440	C ₂ H ₄	205	423

В табл. 1.2 $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана. Коэффициенты C_n и C_e могут быть измерены экспериментально, например, при изучении отклонений газов от идеального поведения и рассеяния молекул в молекулярном пучке.

В случае веществ, содержащих группы -ОН, -SH и т. п., между молекулами, помимо упомянутых ван-дер-ваальсовых взаимодействий действуют и **водородные связи**. По энергии водородные связи занимают среднее положение между химическими и физическими связями.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие объекты изучает коллоидная химия? Каковы их признаки?
2. Обоснуйте существование нескомпенсированности сил в поверхностном слое систем. К чему оно приводит?
3. Охарактеризуйте понятие «поверхностное натяжение». Каковы единицы его измерения?
4. Перечислите известные вам методы измерения поверхностного натяжения. Кратко охарактеризуйте каждый из них.
5. Поверхностное натяжение какой жидкости при комнатной температуре самое высокое? Объясните причину этого.
6. Что называют полной поверхностной энергией? Напишите уравнение, связывающее γ и σ .
7. Как рассчитать полную поверхностную энергию? Какие данные для этого необходимы?
8. Определите поверхностное натяжение бензола при температуре 313 и 343 К при условии, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола составляет 62 мДж/м². Температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0,13$ мДж/(м²·К).
9. Перечислите все составляющие ван-дер-ваальсовых сил, охарактеризуйте каждое из них.
10. Какие составляющие ван-дер-ваальсовых сил действуют между неполярными молекулами?
11. Какие составляющие вандерваальсовых сил действуют между полярными молекулами?
12. Напишите уравнение потенциала Леннарда — Джонса, нарисуйте кривую Морзе.



Глава 2

КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Известно, что если наполнить жидкостью емкость достаточно большого объема, то под действием силы тяжести жидкость примет форму сосуда. Свободная поверхность жидкости при этом будет плоской. Само определение агрегатного состояния вещества — *жидкости* основывается на наблюдении: жидкость сохраняет объем, но не способна сохранять форму (принимает форму сосуда). Совсем другая ситуация складывается, если сила тяжести отсутствует (в космосе или при свободном падении тела) или если для наблюдения взят малый объем жидкости — капля. В результате действия сил поверхностного натяжения капля жидкости стремятся сократить свою поверхность раздела и принять форму шара. Поскольку шар обладает минимальной поверхностью при данном объеме, такая форма отвечает минимуму поверхностной энергии жидкости, т. е. ее устойчивому равновесному состоянию. Искривленная поверхность жидкости порождает круг явлений, называемых *капиллярными явлениями*. Они имеют колоссальное значение для науки и практики, поэтому ознакомимся с ними подробнее.

2.1. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью

Попробуем сначала понять, что произойдет с давлением *насыщенного пара жидкости* при искривлении ее поверхности (насыщенным называют пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью). Рассмотрим картину межмолекулярных взаимодействий на поверхности жидкости в трех случаях: поверхность жидкости плоская, поверхность жидкости вогнутая и поверхность жидкости выпуклая (рис. 2.1).

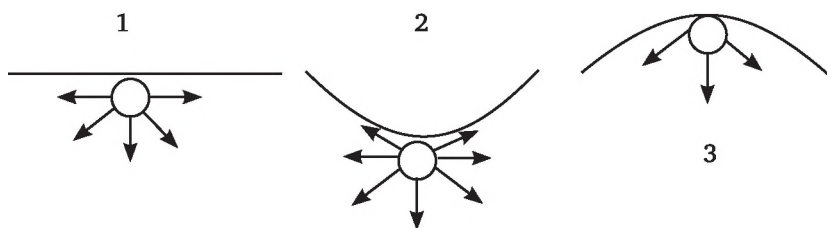


Рис. 2.1. Межмолекулярные взаимодействия на искривленной поверхности жидкости



Из рисунка очевидно, что наиболее интенсивные взаимодействия в поверхностном слое жидкости имеют место в случае вогнутой поверхности 2. Здесь любая поверхностная молекула окружена максимальным числом «соседей». Выход ее в газовую фазу в данном случае потребует наибольших затрат энергии. Поэтому следует ожидать, что над вогнутой поверхностью давление насыщенного пара будет минимальным.

В случае выпуклой поверхности жидкости 3 число молекул, окружающих выделенную поверхностную молекулу, минимально и, соответственно, давление насыщенного пара будет максимальным. Среднее положение занимает плоская поверхность. Таким образом, мы пришли к важному результату — давление насыщенного пара зависит от кривизны поверхности жидкости: над выпуклой поверхностью оно больше, а над вогнутой — меньше, чем над плоской. Чем больше кривизна поверхности, тем сильнее отличаются друг от друга давления над плоской и искривленной поверхностью.

Следует предположить, что эта разность давлений должна зависеть и от интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия: чем они больше, тем заметнее эффект. Поскольку мерой таких сил может служить поверхностное натяжение σ , то изменение давления при искривлении поверхности должно зависеть от величины σ . Уравнение, связывающее давление насыщенного пара над искривленной поверхностью P^S , над плоской поверхностью P^0 и σ , впервые вывел У. Томсон (лорд Кельвин), оно носит его имя (уравнение Кельвина):

$$RT \ln \frac{P^S}{P^0} = \frac{2\sigma V}{r} \quad \text{или} \quad \frac{P^S}{P^0} = \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right). \quad (2.1)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; V — молярный объем жидкости; r — радиус кривизны поверхности. Если поверхность вогнутая, то радиус кривизны отрицательный и $P^S < P^0$. Если же поверхность выпуклая, то $r > 0$ и $P^S > P^0$. Все, как мы и предсказывали в приведенных рассуждениях.

Если жидкость — вода ($\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $V = 1,8 \cdot 10^{-5}$ м³/моль), то для капель радиусом 10^{-7} м при 298 К отношение $P^S/P^0 \approx 1,01$. Давление пара при указанном искривлении поверхности увеличивается на $\sim 1\%$. При $r = 10^{-8}$ м соотношение давлений уже 1,11. Таким образом, эффект изменения давления насыщенного пара при искривлении поверхности жидкости проявляется в полной мере в случае сильно раздробленных (дисперсных) систем.

Понижением давления насыщенного пара над вогнутыми менисками жидкости можно объяснить явление **капиллярной конденсации** (см. подпараграф 3.2.5) в тонких порах адсорбентов. Конденсация влаги на вогнутых менисках в устьях пор почвы и листьев растений за счет капиллярной конденсации вызывает образование росы, что обеспечивает существование жизни в засушливых (аридных) районах нашей планеты.

Уравнение Кельвина может служить теоретической базой для трактовки явления **изотермической перегонки**. Суть ее заключается в сле-



дующем. Если на твердую поверхность нанести капли жидкости различного диаметра и накрыть все колпаком, то через некоторое время мелкие капли испарятся, а более крупные увеличатся в размерах (под колпаком поддерживается давление пара P^0). Происходит это потому, что над мелкими каплями давление насыщенного пара больше, чем P^0 , и они испаряются. При этом испаренная избыточная влага пара конденсируется на плоской поверхности и крупных каплях.

Изменением давления при искривлении поверхности жидкости можно объяснить и необходимость пересыщения и наличия зародышей при конденсации паров. При охлаждении пара его давление P понижается и при равенстве $P = P^0$ (равновесие пара и жидкости) должна начинаться конденсация. Однако образующиеся капельки жидкости, согласно формуле (2.1), имеют равновесное давление $P^s > P^0$ и мгновенно испаряются. Чтобы конденсация все же шла, необходимо создавать повышенное, по сравнению с P^0 , давление паров, т. е. **пересыщение**. Для облегчения конденсации пара (например, с целью искусственного дождевания) в него распыляют зародыши — твердые частички. Именно так создают в городах хорошую погоду в праздничные дни, распыляя в небе кристаллики AgI . Пар конденсируется на плоских гранях частиц, получающиеся пленки жидкости имеют малую кривизну поверхности, оказываются устойчивыми и не испаряются. Образующиеся таким образом капельки жидкости укрупняются вследствие изотермической перегонки, в итоге выпадает дождь. Частицы пыли, содержащиеся в воздухе промышленных городов, также способствуют конденсации атмосферной влаги. По этой причине уровень осадков в городах превышает средний для данной местности.

Явление конденсации пересыщенного пара на зародышах лежит в основе работы камеры Вильсона, используемой для изучения событий микромира. Исследуемая элементарная частица (электрон, протон и т. п.) влетает в камеру, в которой создано пересыщение (конденсация в ней не идет, так как воздух очень чистый и практически не содержит пыли — центров конденсации). Частица ионизирует газ по пути своего следования и тем самым способствует конденсации. Траектория микрочастицы становится видимой из-за образующихся мельчайших капелек жидкости, ее можно фотографировать. Таким путем можно зримо наблюдать такие события, как деление ядер, столкновения микрочастиц и т. д., невидимые в любой микроскоп.

Капиллярная конденсация «ответственна» за намокание при хранении многих пищевых продуктов с развитой поверхностью (мука, быстрорастворимый кофе, суши и т. д.).

2.2. Капиллярное поднятие жидкости

Разность давления по обе стороны искривленной поверхности жидкости обуславливает такое явление, как **изменение уровня жидкости в капиллярах**. Опустим в жидкость капилляр радиусом r (рис. 2.2).



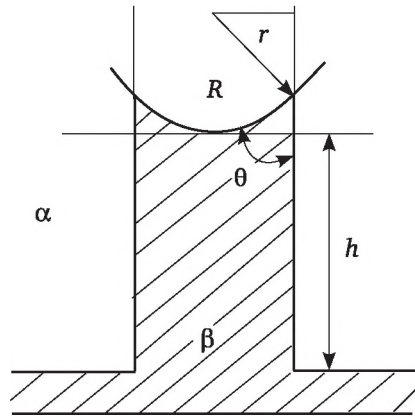


Рис. 2.2. Капиллярное поднятие жидкости

Смачивая стенки капилляра (о смачивании см. главу 4), жидкость (фаза β) искривит свою поверхность — она становится вогнутой. Давление в жидкости под вогнутой поверхностью меньше, чем под плоской. Разность этих давлений передает формула Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.2)$$

Под действием перепада давлений ΔP жидкость в капилляре поднимается вверх до тех пор, пока гидростатическое давление столба высотой h не уравнивает ΔP . Давление столба жидкости равно mg/s , где m — масса столба жидкости; s — площадь сечения капилляра; g — ускорение силы тяжести. В свою очередь, $m = Vd = hsp$. Здесь ρ — плотность жидкости. Окончательно давление столба жидкости

$$\Delta P = \frac{hspg}{s} = h\rho g. \quad (2.3)$$

Приравняв (2.2) и (2.3), получаем:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = h\rho g.$$

Следуя геометрическим построениям рис. 2.2, от R (искривление поверхности) перейдем к радиусу капилляра r :

$$R = \frac{r}{\cos \theta}.$$

Окончательно для капиллярного поднятия h имеем:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r\rho g}. \quad (2.4)$$



В случае несмачивания жидкостью стенок капилляра (так ведет себя, например, ртуть в стеклянных капиллярах) $\cos \theta < 0$, и, согласно (2.4), жидкость должна не подниматься, а опускаться на высоту $h < 0$.

В случае полного смачивания $\theta = 0$ (вода в кварцевом капилляре) получается простое уравнение, используемое для вычисления поверхностного натяжения при измерениях σ методом капиллярного поднятия (см. параграф 1.3):

$$h = \frac{2\sigma}{r\gamma\rho}. \quad (2.5)$$

Вычисления по уравнению (2.5) показывают, что по тонким капиллярам жидкость способна подниматься на огромную высоту. Так, в капиллярах радиусом 0,1 мкм вода способна достичь отметки 150 м.

Капиллярное поднятие грунтовых вод в почвах дает жизнь растительности на Земле. Многие агротехнические работы (боронование, пахота и т. п.) ставят одной из своих целей разрушение почвенных капилляров и тем самым — предотвращение потери почвой влаги.

Применяется явление капиллярного поднятия и при пропитке пористых тел жидкостями. Здесь происходит самопроизвольное всасывание жидкости лиофильными порами и капиллярами, например, при крашении тканей, поднятии керосина по фитилю керосиновой лампы и т. п.

Контрольные вопросы и задания

1. Как влияет кривизна поверхности и природа жидкости на ее внутреннее давление? Опишите капиллярные явления.
2. Зависит ли давление насыщенного пара жидкости от кривизны поверхности? Напишите соответствующее уравнение.
3. Чем обусловлено капиллярное поднятие жидкости?
4. От каких параметров зависит высота капиллярного поднятия жидкости?
5. Известно, что вода поднимается по стеклянным капиллярам, а будет ли ртуть подниматься в них? В капиллярах из какого материала наблюдалось бы капиллярное поднятие ртути?



Глава 3

УЧЕНИЕ ОБ АДсорбЦИИ

3.1. Основные понятия и определения

Процесс самопроизвольного концентрирования газов или растворенных веществ на поверхности раздела фаз называют **адсорбцией**.

В зависимости от природы контактирующих фаз различают адсорбцию на поверхностях «газ — твердое тело», «жидкость — твердое тело», «газ — жидкость» и «жидкость — жидкость».

Вещества, поверхность которых адсорбирует, называют **адсорбентами**, а вещества, которые адсорбируются, — **адсорбатами** (иногда — адсорбтивами)¹. Например, при адсорбционной очистке сахарного сиропа на активированном угле уголь служит адсорбентом, а молекулы удаляемых примесей — адсорбатом.

Часто концентрирование веществ не ограничивается поверхностью, и молекулы адсорбата проникают вглубь фазы адсорбента. В этом случае мы сталкиваемся с явлением **абсорбции**. Так, молекулы углекислого газа CO_2 , первоначально адсорбированные из газовой фазы на поверхности воды, распределяются далее во всем объеме жидкости — абсорбируются. Совокупность процессов адсорбции и абсорбции называют **сорбцией** (часто сорбцией называют и каждый из указанных процессов порознь).

Поглощение влаги хлебопродуктами является результатом адсорбции и набухания. С белковыми компонентами муки влага способна взаимодействовать, увеличивая их массу вдвое. Из этого количества менее 25% связывается адсорбционно, остальная часть впитывается осмотически, т. е. в результате набухания. Таким образом, одновременно наблюдаются и адсорбция, и абсорбция в форме набухания.

Процесс адсорбции (сорбции) идет до установления равновесия, когда скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса, — **десорбции** (когда число молекул адсорбата, появляющихся на поверхности в единицу времени, равно числу молекул, покидающих ее).

¹ На заре изучения адсорбционных явлений различали вещество, которое уже адсорбировалось на поверхности, — адсорбат, и которое находится в газовой или жидкой фазе, — адсорбтив. Но в настоящее время получил распространение лишь один термин — адсорбат.



Взаимодействия, приводящие к адсорбции, очень разнообразны, но можно выделить две группы, вызываемые преимущественно взаимодействиями физической или химической природы. **Физическая**, или ван-дер-ваальсова, адсорбция вызывается теми же силами, что и молекулярные взаимодействия, т. е. силами притяжения постоянных и индуцированных диполей. Энергии такого взаимодействия недостаточно для разрыва химических связей, и, таким образом, при физической адсорбции молекула сохраняет свою индивидуальность, хотя она может быть деформирована в энергетическом поле поверхности.

Химическая адсорбция, или хемосорбция, вызывается силами, возникающими в результате перераспределения электронных орбиталей молекул адсорбата и адсорбента, т. е. обусловлена образованием химических связей. В соответствии с этим хемосорбцию можно определить как химическое взаимодействие газов или растворенных веществ с поверхностью твердых тел, не приводящее к образованию новой объемной фазы. Процесс ржавления металлов с этой точки зрения нельзя считать хемосорбцией, ржавчина — новая объемная фаза оксидов и гидроксидов металла. В результате хемосорбции образуется лишь мономолекулярный (толщиной в одну молекулу) слой химически связанного с поверхностью металлов атомов кислорода.

Хемосорбированная молекула может разорваться на отдельные фрагменты и таким образом потерять свою индивидуальность. Существование молекулярных осколков на поверхности, образующихся при хемосорбции целых молекул, является одной из причин проявления поверхностью каталитической активности (явление гетерогенного катализа).

Установлен ряд приближенных критериев, совокупность которых позволяет на основании экспериментальных данных различить физическую и химическую адсорбции:

1) физическая адсорбция происходит под влиянием сил Ван-дер-Ваальса и по своей природе аналогична процессам конденсации паров адсорбата. Поэтому теплота ее близка к теплотам конденсации и составляет $-(5-40)$ кДж/моль. Теплота хемосорбции соизмерима с теплотами химических реакций и составляет обычно $-(80-400)$ кДж/моль. Однако хемосорбция из жидких растворов может сопровождаться выделением теплоты, близкой к теплоте физической адсорбции. Таким образом, если наблюдаемые теплоты адсорбции превышают -80 кДж/моль, то можно с достаточной уверенностью утверждать, что исследуемое явление — хемосорбция. Нельзя, однако, делать вывод о физической природе адсорбции в случае малой величины ее теплоты;

2) температурная область протекания физической адсорбции не может значительно превышать температуру кипения адсорбата при давлении опыта. Так, при атмосферном давлении физическая адсорбция воды ограничена $\sim 100^\circ\text{C}$. Хемосорбция же может происходить как при низких, так и при гораздо более высоких температурах;



3) физическая адсорбция на непористых адсорбентах протекает практически мгновенно, и скорость ее слабо зависит от температуры. Хемосорбция, как и любая химическая реакция, протекает через образование активированного комплекса с преодолением энергии активации, т. е. является **активированной адсорбцией**. Скорость такой адсорбции сильно зависит от температуры (эта зависимость передается уравнением Аррениуса). Однако бывают случаи, например, при хемосорбции кислорода и водорода на поверхности металлов, когда адсорбция протекает очень быстро и практически без зависимости ее скорости от температуры;

4) однозначным критерием установления природы адсорбции является отсутствие значительной **температурной зависимости скорости десорбции**. Энергия активации десорбции равна сумме энергии активации адсорбции и теплоты адсорбции. Слабая зависимость скорости десорбции от температуры возможна лишь при малых величинах как энергии активации, так и теплоты адсорбции, а это характерно лишь для физической адсорбции;

5) физическая адсорбция не специфична: она происходит на любых поверхностях (если температура опыта ниже температуры кипения адсорбата). Благодаря этой особенности физическая адсорбция и может быть использована для измерения общей поверхности твердых тел. В противоположность этому хемосорбция происходит только на тех адсорбентах, с поверхностями которых возможно химическое взаимодействие адсорбата (между ними имеется химическое сродство);

6) физическая адсорбция может приводить к образованию полимолекулярных пленок (полимолекулярной адсорбции), так как силы взаимодействия в последующих слоях практически не отличаются от сил взаимодействия в первом слое. При хемосорбции химическое взаимодействие требует непосредственного контакта адсорбата с поверхностью, и возможность полимолекулярной адсорбции исключается. Однако количество адсорбированного вещества при хемосорбции может в некоторых случаях превышать однослойное покрытие вследствие проникновения адсорбата на некоторую глубину приповерхностного слоя в междоузлия кристаллической решетки адсорбента. Так, при хемосорбции кислорода на серебре или платине адсорбированное количество может более чем в 3 раза превышать число атомов кислорода, отвечающее монослойному покрытию поверхности. При этом не образуется объемная фаза оксида. Это явление отличается также от растворения во всем объеме металла (абсорбции), так как ограничивается лишь приповерхностным слоем, а количество поглощенного в нем адсорбата значительно превышает равновесную растворимость. В рассмотренных случаях проникновение атомов адсорбата на определенную глубину, по-видимому, облегчается деформацией решетки металла вблизи поверхности;

7) химическая адсорбция локализована, т. е. на каждом центре адсорбции поверхности может адсорбироваться только одна молекула



адсорбата (поверхность можно представить шахматной доской, на каждой клетке которой может находиться только одна фигура). Физическая же адсорбция нелокализована, т. е. в этом случае нет жесткой связи молекул адсорбата и центров адсорбции. На поверхности существует как бы двумерная пленка жидкости. Однако при хемосорбции часто наблюдают явление *спилловера* — «переползания» хемосорбированных частиц с одних центров адсорбции на другие.

Приведенные критерии, рассматриваемые в отдельности, не всегда позволяют однозначно охарактеризовать тип адсорбции, но примененные совместно обычно помогают надежно отличать физическую адсорбцию от хемосорбции. Нужно, однако, иметь в виду, что при отсутствии резкой границы между явлениями физического и химического взаимодействия возможна адсорбция, характеризующаяся промежуточными свойствами между физической адсорбцией и хемосорбцией.

Часто в литературе можно встретить утверждение, что физическая адсорбция — обратимая, а хемосорбция — необратимая. Оно некорректно: хемосорбция, как и любая химическая реакция, идет до установления равновесия, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции. Термин «необратимая адсорбция» следует использовать лишь в тех случаях, когда химическая природа адсорбирующихся и десорбирующихся молекул различна (молекулы распадаются на фрагменты и при десорбции с поверхности выделяются совсем другие частицы). Так, при десорбции хемосорбированного на платине бензола с поверхности удаляется целый набор углеводородов — от метана до циклогексана.

Количественно адсорбцию обычно выражают двумя способами. **Абсолютная адсорбция** a — это общее количество адсорбата в поверхностном слое единицы площади или единицы массы адсорбента (иногда единицы объема). Единицами измерения a являются моль/м², моль/г или моль/см³. Экспериментально a определяют **весовым методом** (например, на весах Мак-Бена) при изучении адсорбции из газовой фазы на твердом адсорбенте. Понятно, что увеличение массы (пересчитанное в моль) адсорбента, подвешенного на весах, равно именно a .

Избыточная адсорбция (гиббсова адсорбция) Γ — это **избыток адсорбата** в поверхностном слое единицы площади поверхности или единицы массы адсорбента по сравнению с его равновесным количеством в равном объеме внутри фазы. Измеряют избыточную адсорбцию в моль/м², моль/г или моль/см³. Экспериментально Γ определяют по разности концентраций адсорбата в растворе до и после адсорбции (как это делается в лабораторном практикуме).

По своему физическому смыслу a всегда положительна ($a > 0$). Значение же Γ может быть, как положительным (вещество концентрируется на поверхности), так и отрицательным (вещество избегает поверхности, как в случае адсорбции ПИВ). По определению a всегда больше Γ , но при малых концентрациях адсорбата (можно пренебречь количеством вещества в слое фазы по сравнению с количеством его



у поверхности) и сильной его адсорбции $a \approx \Gamma$. Обычно это наблюдается в водных растворах ПАВ.

В общем случае адсорбция является функцией давления P (для газов) или концентрации C (для жидких растворов) и температуры, т. е. изображается на плоскости в координатах $a = f(P, T)$ или $\Gamma = f(C, T)$. Обычно один из параметров поддерживают постоянным и адсорбцию графически изображают в виде следующих кривых (рис. 3.1):

- **изотерма** — зависимость адсорбции от давления газа или от концентрации раствора при постоянной температуре;
- **изобара** — зависимость адсорбции от температуры при постоянном давлении газа (**изопикна** — при постоянной концентрации);
- **изостера** — зависимость давления (или концентрации) от температуры при постоянной адсорбции.

На практике для графического изображения адсорбции чаще всего используют изотермы.

Степень заполнения (покрытия) поверхности θ определяет, какая часть поверхности адсорбента покрыта молекулами адсорбата. Если на поверхности единицы площади или единицы массы адсорбента всего может поместиться a_∞ моль адсорбата (емкость монослойного покрытия), то для данной наблюдаемой адсорбции a : $\theta = a/a_\infty$ или $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$ (в случае избыточной адсорбции).

Следующей количественной характеристикой адсорбции является **интегральная теплота адсорбции** $Q_a = \Delta_a H = H_{a_2} - H_{a_1}$. Она равна изменению энтальпии системы «адсорбат — адсорбент» при увеличении адсорбции от a_1 до a_2 . Величину Q_a обычно относят к площади поверхности адсорбента (если она известна) или к массе адсорбента и измеряют в Дж/м² или Дж/г. Теплота при адсорбции всегда выделяется, за исключением крайне редких случаев эндотермической хемосорбции. Действительно, для адсорбции как самопроизвольного процесса:

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \cdot \Delta_a S < 0.$$

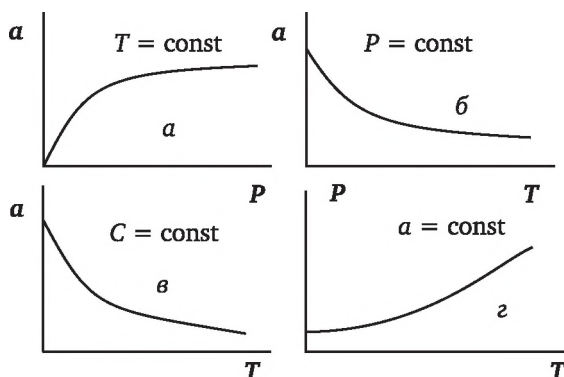


Рис. 3.1. Графическое изображение адсорбции:
 a — изотерма; б — изобара; в — изопикна; г — изостера



Поскольку адсорбат переходит в более упорядоченное состояние, адсорбция сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta_a S < 0$).

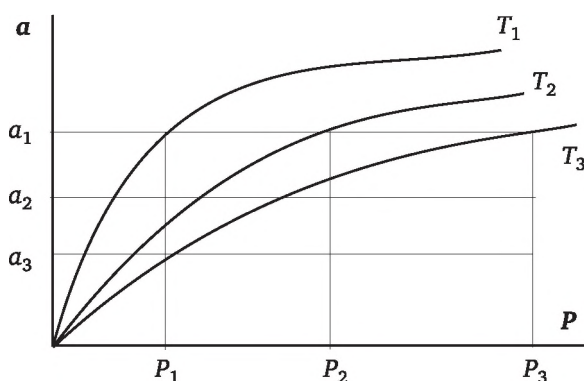


Рис. 3.2. Определение дифференциально-молярной изостерической теплоты адсорбции из изотерм адсорбции ($T_3 > T_2 > T_1$)

Поэтому для выполнения условия самопроизвольности процесса $\Delta_a G < 0$ всегда $\Delta_a H < 0$, при этом $|\Delta_a H| > |T \cdot \Delta_a S|$. Этот вывод очень важен для дальнейшего изложения материала. Он означает, что, как и для любого экзотермического процесса, с повышением температуры равновесие «адсорбция — десорбция» смещается в сторону десорбции (согласно правилу Ле Шателье), т. е. величина адсорбции (a или Γ) с повышением температуры уменьшается.

Обычно при обсуждении теоретических вопросов адсорбции используют понятие **дифференциально-молярной изостерической теплоты адсорбции** q_{st} . Она равна количеству энергии, выделяющейся в форме теплоты при адсорбции 1 моля адсорбата на бесконечно большой поверхности адсорбента (настолько большой, что адсорбция 1 моля не изменяет степени заполнения θ). Постоянство θ или a — условие изостеричности процесса.

Величину Q_{ad} обычно измеряют в результате прямых экспериментов в калориметрах, значение же q_{st} получают из изотерм адсорбции при различных температурах (в прямых экспериментах нельзя обеспечить условие $\theta = \text{const}$ при адсорбции 1 моля — реальная поверхность не может быть бесконечно большой). Для этого на графике зависимости $a = f(P)$ или $\Gamma = f(C)$ проводят ряд линий — изостер при $a = \text{const}$ (линии, параллельные оси абсцисс). Это видно на рис. 3.2.

Из точек пресечения изостер с изотермами для всех изотерм адсорбции определяют P_1, P_2, P_3 и т. д. (каждому значению T соответствует свое значение P). На рис. 3.2 даны построения для изостеры a_1 . Далее полученные данные располагают в координатах $\ln P$ против $1/T$ (рис. 3.3). Дифференциально-молярную изостерическую теплоту адсорбции q_{st} (на рисунке — для адсорбции a_1) определяют из тангенса угла наклона полученной прямой $q_{st} = R \cdot \text{tg } \alpha$. Аналогично вычисляют дифференциальные теплоты и для других значений a .



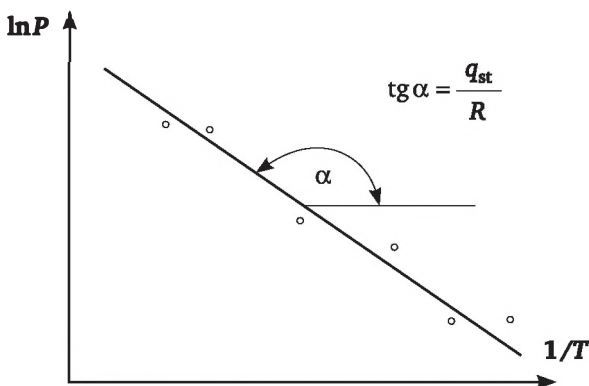


Рис. 3.3. Графическое определение q_{st}

3.2. Адсорбция газов и паров твердыми адсорбентами

3.2.1. Основные классификации и характеристики твердых адсорбентов

До недавнего времени строение пористых тел было мало исследовано и формально рассматривалось как система цилиндрических капилляров. С изобретением и усовершенствованием электронного микроскопа и разработкой методов препарирования образцов появилась возможность непосредственного рассмотрения деталей геометрического строения, показавшего, что действительная пористая структура твердых адсорбентов далека от предполагавшейся.

Все адсорбенты — пористые тела — по своему строению могут быть разделены на два класса — **корпускулярные** и **губчатые**. Первые из них состоят из частиц той или иной формы, большей частью беспорядочно упакованных. Жесткость системы обусловлена силами сцепления между частицами, которые могут иметь физическую или химическую природу. Наиболее прочные структуры образуются при срастании частиц в результате процессов поверхностной или объемной диффузии или отложения материала, поступающего из другой фазы, у точек контакта частиц. Поры в корпускулярных структурах образованы промежутками между частицами. Их размеры и форма зависят от размеров и формы частиц и плотности их упаковки. Чем крупнее частицы и чем рыхлее они упакованы, тем больше размер пор. Форма аморфных частиц обычно сферическая. Кристаллические частицы могут иметь различную форму в зависимости от их кристаллографического строения и дефектности структуры.

подавляющее большинство промышленных адсорбентов и носителей для катализаторов имеет корпускулярное строение. Примерами могут служить силикагель, алюмосиликатный катализатор, аморфный гидроксид алюминия и другие пористые тела, состоящие из аморфных частиц. Из глобул состоят такие известные адсорбенты и наполнители,



как сажа, аэросилы, аэрогели. Очень часто первичные частицы таких адсорбентов образуют более крупные вторичные агрегаты.

Губчатые адсорбенты представляют собой массивные тела, пронизанные каналами, полостями или пустотами. Большая часть этих структур имеет ячеистое строение, в котором пустоты-ячейки соединены друг с другом более узкими проходами — горлами (бутылкообразные поры). Каждая пора в такой структуре имеет одно или несколько горл, ведущих в соседние поры.

Губчатые структуры получают при химическом воздействии реагентов на непористое твердое тело. В результате избирательного удаления части вещества в нем образуются поры. Так, при активировании угля в окислительной атмосфере при температуре ~ 1300 К часть углерода выгорает, и образуется разветвленная система пор. Воздействием кислот на натриево-боросиликатное стекло удаляется натриево-боратный компонент и остается кремнеземный остов, пронизанный бутылкообразными порами. Аналогично получают никель Ренея выщелачиванием алюминия из никель-алюминиевого сплава.

В зависимости от полярности поверхности различают **полярные** и **неполярные** адсорбенты. Полярные адсорбенты содержат на своей поверхности полярные группы, такие как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{OH}$ и т. д. Примерами могут служить силикагель, оксид алюминия, аэрогель и т. п. Неполярные адсорбенты не содержат полярных групп. Это — сажа, активированный уголь, никель Ренея и т. п. Следует отметить, что путем модифицирования можно изменить свойства поверхности. Так, частичным окислением поверхности получают полярные сажи.

В зависимости от преобладания пор того или иного размера (среднего радиуса пор) адсорбенты классифицируют:

- 1) на **макропористые** — в них преобладают макропоры с диаметрами 100—200 нм. Примером может служить технический углерод;
- 2) **мезопористые** — в них преобладают мезопоры с диаметрами 5—100 нм. Это — шариковый оксид алюминия, алюмосиликаты и т. п.
- 3) **микропористые** — в них преобладают микропоры с диаметром < 5 нм — активированный уголь, бемитный гидроксид алюминия, силикагели и т. п.

В большинстве перечисленных систем имеется бипористая структура: первичные микропоры внутри частиц (глобул) и вторичные мезо- и макропоры, образуемые пространством между частицами.

Основные характеристики адсорбентов:

1) **удельная поверхность** $S_{\text{уд}}$ — общая поверхность (поверхность всех пор) единицы массы или единицы объема адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{см}^3$. Некоторые сорта активированного угля имеют удельную поверхность больше 1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Трудно поверить, но в одном грамме такого адсорбента заключен целый гектар поверхности.

2) **пористость** — отношение суммарного объема пор к общему объему адсорбента, %, — $\Pi = V_{\text{пор}}/V$;



3) **средний радиус пор (распределение пор по радиусам) \bar{r}** . В зависимости от среднего радиуса пор адсорбенты классифицируют на макро-, мезо- и микропористые. Распределение пор по радиусам характеризуют дифференциальной функцией распределения $\frac{dN}{dr} = f(r)$. Величина $\frac{dN}{dr}$ определяет долю пор адсорбента с радиусами в пределах от r до $(r + dr)$. На рис. 3.4 приведены функции распределения пор по радиусам для адсорбента с монодисперсными порами (кривая 1) и полидисперсными порами (кривая 2).

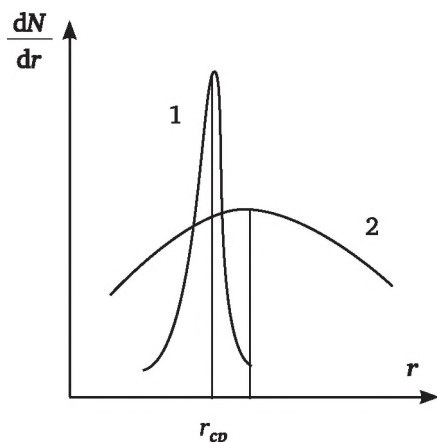


Рис. 3.4. Дифференциальные функции распределения пор адсорбента по радиусам: монодисперсное 1 полидисперсное 2 распределение пор

Форму пор (цилиндрическая, «бутылкообразная», щелевидная, сфероидальная и т. д.) того или иного адсорбента устанавливают, проведя исследование капиллярной конденсации (см. подпараграф 3.2.5). Для каждой формы пор имеется свой тип петли гистерезиса. Распределение пор по радиусам получают обычно из данных **ртутной порометрии**. Ртуть не смачивает стенки капилляров практически всех адсорбентов и может проникнуть внутрь них только под действием внешнего давления. Ртуть вдавливают в образец адсорбента, постепенно увеличивая давление. При этом регистрируют зависимость объема вдавленной ртути от давления. Сначала заполняются ртутью макропоры, затем — мезопоры и наконец — микропоры. Путем математической обработки данных порометрии получают дифференциальные кривые, аналогичные изображенным на рис. 3.4.

3.2.2. Изотермы адсорбции на однородной поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Эксперименты показали, что существует, по крайней мере, пять типов изотерм адсорбции из газовой фазы на поверхности твердых адсорбентов. Они изображены на рис. 3.5.



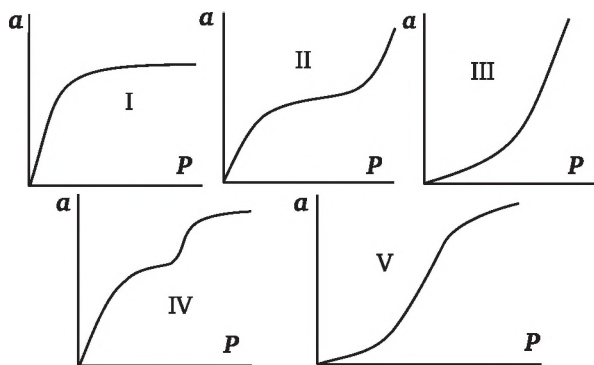


Рис. 3.5. Типы изотерм адсорбции на твердых адсорбентах

Следует отметить, что это общепринятая классификация. В научной литературе часто можно встретить лаконичные записи типа «в результате опытов получили изотермы адсорбции третьего типа» и т. п. Обилие кривых, приведенных на рис. 3.5, не позволяет создать единую теорию адсорбции, уравнение которой одинаково хорошо описывало бы все имеющиеся типы изотерм.

Простейшим уравнением, пригодным лишь для описания изотермы первого типа, является *уравнение Ленгмюра*. Оно выводится из следующих основных положений *теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*:

1) *адсорбция локализована*. Это означает, что поверхность состоит из определенного числа центров адсорбции, каждый из которых может адсорбировать только одну частицу. Поверхность как шахматная доска, на каждой клетке которой — одна фигура. При этом фигуры занимают не всю поверхность клетки, а лишь ее часть;

2) *поверхность адсорбента однородна*. Это означает, что все центры адсорбции энергетически одинаковы (отсутствует биографическая неоднородность) и нет взаимодействия между адсорбированными частицами (отсутствует индуцированная неоднородность) (о неоднородности поверхности см. подпараграф 3.2.2);

3) *адсорбция мономолекулярна*, т. е. поверхность покрыта лишь одним слоем молекул адсорбата.



Ирвинг Ленгмюр (1881—1957). Американский физик и физико-химик. Написал труды по электрическим разрядам в газах, термоэлектронной эмиссии, вакуумной технике и др. Исследовал поверхностные явления. Нобелевская премия 1932 г.

Скорость адсорбции r_{ad} пропорциональна давлению адсорбата в газовой фазе P и доле свободной поверхности $(1 - \theta)$:



$$r_{\text{ad}} = k_{\text{ad}} P \cdot (1 - \theta). \quad (3.1a)$$

Здесь k_{ad} — константа скорости адсорбции; θ — степень заполнения поверхности.

Скорость десорбции r_{des} пропорциональна только доле занятой поверхности θ . Действительно, чем больше молекул находится на поверхности адсорбента, тем больше вероятность их десорбции:

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot \theta. \quad (3.2a)$$

При адсорбционно-десорбционном равновесии $r_{\text{ad}} = r_{\text{des}}$. Введя обозначение $b = k_{\text{ad}}/k_{\text{des}}$ — это константа адсорбционного равновесия или **адсорбционный коэффициент**, можно получить¹:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}. \quad (3.1)$$

Поскольку $\theta = \frac{a}{a_{\infty}}$, окончательно имеем:

$$a = \frac{a_{\infty} b P}{(1 + b P)} \text{ или } \Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} b P}{(1 + b P)}. \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) — уравнение изотермы Ленгмюра (изотерма Ленгмюра). В нем a_{∞} или Γ_{∞} — емкость монослоя, т. е. предельное количество адсорбата, способное адсорбироваться на поверхности адсорбента при ее полном **монослойном** покрытии.

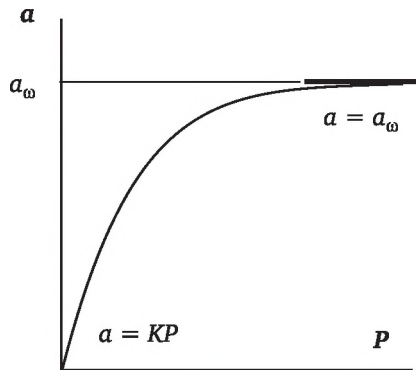


Рис. 3.6. Графический анализ уравнения Ленгмюра

Проанализируем полученное уравнение: если $bP \ll 1$ (область низких давлений), то (3.2) преобразуется в уравнение

$$a = a_{\infty} \cdot b \cdot P = K_{\Gamma} \cdot P.$$

¹ В литературе встречается и другая запись данного уравнения: $\theta = \frac{P}{P + a}$, при этом величину a называют адсорбционной летучестью.



В этом случае мы имеем линейную зависимость между a и P , ее часто называют **изотермой Генри**, при этом K_H называют константой Генри, а область малых P — областью Генри. На рис. 3.6. область Генри представлена прямой линией, выходящей из начала координат.

Если $b \cdot P \gg 1$ (область высоких давлений), то уравнение (3.2) преобразуется к виду

$$a = a_{\infty}.$$

В этом случае наблюдается независимость a от P : при больших P все центры адсорбции заполнены (на каждой «клетке доски» уже стоит своя «фигура»), и дальнейшее увеличение давления не изменяет адсорбции. На рис. 3.6. эта область изображена прямой, параллельной оси абсцисс. Между двумя указанными областями мы имеем кривую — гиперболу (см. рис. 3.6).

Адсорбционный коэффициент b характеризует способность веществ адсорбироваться на поверхности, т. е. степень его «сродства» к адсорбционным центрам адсорбента. На рис. 3.7, a представлены изотермы адсорбции при различных значениях $b_3 > b_2 > b_1$. Как и всякая константа равновесия, адсорбционный коэффициент связан с теплотой адсорбции $\Delta_a H$ уравнением изотермы Вант-Гоффа

$$b = e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}. \quad (3.3)$$

Поскольку всегда $\Delta_a H < 0$, то с повышением температуры b экспоненциально уменьшается, т. е. и физическая, и химическая адсорбции (величины a или Γ) для ненасыщенных сорбатов поверхностей уменьшаются с повышением температуры (см. изобару адсорбции на рис. 3.1).

Изостера адсорбции на рис. 3.1 также иллюстрирует данное положение: при повышении температуры адсорбция снижается и для поддержания ее постоянного значения (a или $\theta = \text{const}$) следует увеличивать давление. Однако важно помнить, что a_{∞} и Γ_{∞} зависят только от количества адсорбционных центров и при всех температурах они одинаковы (см. рис. 3.7, в).

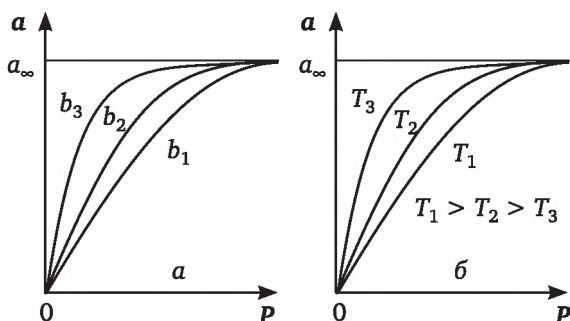


Рис. 3.7. Изотермы Ленгмюра (первого типа) при различных значениях константы b ($b_3 > b_2 > b_1$ (а)) и температуры T ($T_1 > T_2 > T_3$ (б))

Константы уравнения Ленгмюра могут быть определены графическим методом. Для этого изотерму Ленгмюра (3.2) представляют в линейной форме (берут обратные величины от обеих частей уравнения):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}bP} \quad (3.4)$$

или

$$\frac{P}{a} = \frac{P}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}b}, \quad (3.5)$$

тогда:

1) если экспериментальные точки зависимости a от P в координатах $1/a$ как функция $1/P$ или P/a как функция P группируются вдоль прямой, то уравнение Ленгмюра пригодно для описания опытных данных (рис. 3.8). Тогда, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/a_{\infty}$ в случае уравнения (3.4) и $1/(a_{\infty}b)$, когда используют уравнение (3.5); тангенс угла наклона прямой соответствует $1/(a_{\infty}b)$ в случае (3.4) и $1/a_{\infty}$ в случае (3.5). Помимо данного условия для согласия представлений теории Ленгмюра с экспериментом должны выполняться и другие, а именно:

2) значения a_{∞} , найденные из изотерм адсорбции при нескольких температурах, должны быть близки друг к другу. Действительно, как отмечалось выше, a_{∞} — предельная адсорбция (емкость монослоя) определяется лишь числом центров адсорбции на единице поверхности и не должна зависеть от T , как это изображено на рис. 3.8, б. Линейные зависимости $1/a$ от $1/P$, полученные при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3$) должны сходиться в одной точки на оси ординат — $1/a_{\infty}$;

3) значения b , найденные из экспериментальных изотерм адсорбции, с повышением температуры должны экспоненциально уменьшаться, т. е. опытные данные в координатах $\ln b$ — $1/T$ должны группироваться вдоль прямой. Это следует из уравнения (3.3).

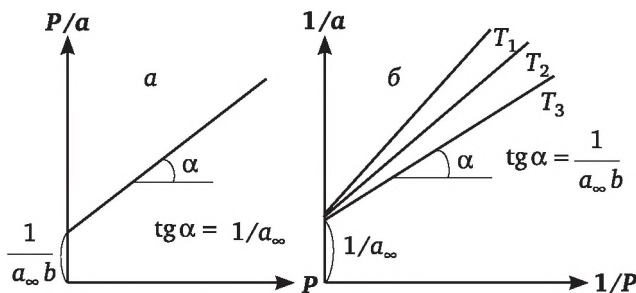


Рис. 3.8. Линейные координаты изотермы Ленгмюра

В ходе экспериментальной проверки уравнения Ленгмюра было установлено, что в отличие от жидкой фазы все три указанных усло-

вия в случае адсорбции из газовой фазы на поверхности твердых адсорбентов практически никогда не выполняются. Ленгмюр использовал в своих экспериментах по изучению адсорбции газов (азота, CO_2 и т. д.) блоки из пластин слюды. В этом случае геометрическая поверхность 1 г адсорбента $S_{\text{уд}}$ известна, ее же можно вычислить и из величины a_∞ по уравнению

$$S_{\text{уд}} = a_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (3.6)$$

где N_A – число Авогадро; S_0 — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в адсорбционном слое. Величину a_∞ определяют графически, как это показано на рис. 3.8.

Оказалось, что $S_{\text{уд}}$, вычисленная из адсорбционных данных, составляет лишь 30—70% от геометрической поверхности, истинная же поверхность слюды еще больше, чем геометрическая (из-за ее шероховатости). Объясняя это противоречие, Ленгмюр первоначально предположил, что адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на так называемых **активных центрах**, считая, что доля их от общей поверхности адсорбента составляет указанные 30—70%.

Впоследствии Ленгмюр пришел к выводу, что данное объяснение некорректно: *адсорбция с выделением той или иной энергии происходит на всех адсорбционных центрах поверхности*. Разрешение же противоречий заключается в том, что в основе теории Ленгмюра лежат слишком грубые предположения. Действительно, реальная поверхность адсорбентов всегда в той или иной степени неоднородна — это основная причина несогласия теории с экспериментом в случае хемосорбции. Физическая адсорбция, как правило, полимолекулярна, теория же Ленгмюра предполагает адсорбцию мономолекулярной. Поэтому было бы удивительно, если бы все три указанных выше условия одновременно выполнялись и при этом величины $S_{\text{уд}}$, вычисленные из адсорбционных измерений, были бы близки к истинным значениям.

Какие же изотермы следует использовать в случае неоднородной поверхности адсорбента, а какие — в случае полимолекулярной адсорбции?

3.2.3. Изотермы адсорбции на неоднородной поверхности. Уравнение Фрейндлиха

Если бы все центры адсорбции поверхности были энергетически эквивалентны (поверхность однородна), то дифференциально-молярная теплота адсорбции q по мере заполнения поверхности θ не изменялась бы (линия 1 на рис. 3.9).

Реальная поверхность неоднородна и зависимость q от θ может быть аппроксимирована либо линейной функцией (равномерная неоднородность), либо экспоненциальной (экспоненциальная неоднородность). Это видно на рис. 3.9. Факт снижения теплоты адсорбции по мере увеличения степени заполнения поверхности объясняют двумя причинами.



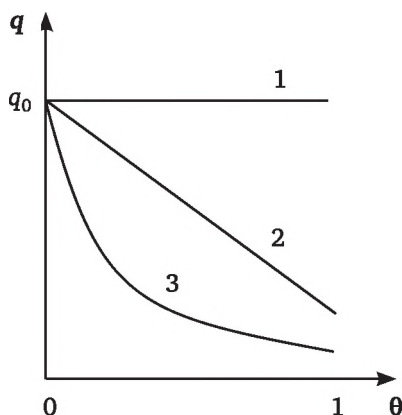


Рис. 3.9. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q от степени заполнения поверхности θ

1. Биографическая неоднородность поверхности. В процессе приготовления адсорбента на поверхности возникают различные дефекты, дислокации, концентрируются примеси, искажающие свойства поверхности. Кроме того, поверхность поликристаллических адсорбентов образована гранями с различной поверхностной энергией. Все это приводит к тому, что центры адсорбции энергетически неоднородны. В первую очередь адсорбция идет на центрах более ненасыщенных («жадно» адсорбирующих) с выделением максимальной теплоты q_0 . Далее заполняются центры, слабее взаимодействующие с молекулами сорбата, и выделяющаяся теплота по мере их покрытия снижается. Кривая 3 на рис. 3.9 соответствует тому случаю, когда сильно адсорбирующих центров на поверхности мало, а большинство центров адсорбирует слабо (с выделением малой теплоты). Линейная зависимость q_{st} от θ (линия 2) означает, что количество центров всех сортов на поверхности примерно одинаково.

Прямыми экспериментами факт биографической неоднородности поверхности адсорбентов (гетерогенных катализаторов) впервые доказали российские физико-химики Г. К. Боресков и Н. П. Кейер. В своих опытах они провели последовательную адсорбцию сначала протия (легкого изотопа водорода), а затем дейтерия (тяжелого изотопа водорода) на поверхности металлов платиновой группы (или в обратной последовательности). После этого осуществили десорбцию всего водорода с поверхности. Если бы поверхность была биографически однородной, то при десорбции в равной степени удалялись бы и протий, и дейтерий: все центры энергетически одинаковы и не важно, в какой последовательности осуществлялась адсорбция. Эксперименты же показали, что поверхность в первую очередь покидал газ (протий или дейтерий), который адсорбировали на поверхности последним (на энергетически слабых центрах).

2. Индуцированная неоднородность поверхности. По мере заполнения поверхности усиливается взаимное отталкивание адсорбирован-



ных частиц (так называемые *латеральные взаимодействия*), в результате чего каждой новой частице приходится затрачивать на адсорбцию больше энергии, чем предыдущим, поэтому энергия, выделяющаяся в форме теплоты, уменьшается.

Рассмотрим термодинамику адсорбции на неоднородной поверхности. Используемые при выводах модели неоднородной поверхности описывают суммарный результат влияния биографической и индуцированной неоднородностей на термодинамику и кинетику адсорбции. Обычно вклад биографической неоднородности существенно выше индуцированной. В таком случае реальную поверхность представляют состоящей из множества центров адсорбции, различных по энергетическим характеристикам, а следовательно, и по значениям адсорбционного коэффициента b . Значения стандартной энергии Гиббса адсорбции $(\Delta_a G^0)$ на различных местах поверхности заключены между некоторым минимальным $(\Delta_a G^0)_{\min}$ и некоторым максимальным $(\Delta_a G^0)_{\max}$ значением:

$$(\Delta_a G^0)_{\min} \leq \Delta_a G^0 \leq (\Delta_a G^0)_{\max}.$$

При данном условии число мест dn со стандартной гиббсовой энергией адсорбции в пределах от $\Delta_a G^0$ до $\Delta_a G^0 + d(\Delta_a G^0)$ выражается уравнением

$$dn = K \cdot e^{\frac{\Delta_a G^0}{R\theta}} d(\Delta_a G^0), \quad (3.7)$$

где K и θ — постоянные. Газовая постоянная R введена для того, чтобы θ имела размерность температуры. Величина θ может быть положительной, отрицательной и равной бесконечности; в последнем случае уравнение (3.7) переходит в

$$dn = K \cdot d(\Delta_a G^0),$$

т. е. экспоненциальное распределение заменяется равномерным.

Если пронумеровать места поверхности в порядке возрастания адсорбционной способности (коэффициента b) и ввести понятие *относительного номера места* $s = n/N$ (n — номер места; N — общее число мест поверхности), то для любой неоднородной поверхности можно записать выражение, аналогичное (3.1):

$$\theta = \int_0^1 \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} ds. \quad (3.8)$$

Если равновесное давление P настолько мало, что $b_0 P \ll 1$, где b_0 — значение b при $s = 1$ (наибольшее значение b на самых сильно адсорбирующих центрах), то можно пренебречь bP по сравнению с единицей в знаменателе подинтегрального выражения. Тогда

$$\theta = P \cdot \int_0^1 b \cdot ds.$$



Следовательно, при достаточно малых давлениях, независимо от характера неоднородности, покрытие поверхности пропорционально давлению, т. е. справедлива изотерма Генри.

Если давление газа настолько велико, что $b_1 P \gg 1$, где b_1 — наименьшее значение b при $s = 0$, то, пренебрегая единицей по сравнению с bP , получаем $\theta = 1$, т. е. $a = a_\infty$ — покрытие поверхности монослоем адсорбата.

Если поверхность сильно неоднородна, т. е. $b_0 \gg b_1$, то существует область значений P , в которой $b_0 P \gg 1$ и в то же время $b_1 P \ll 1$. Это означает, что наиболее сильно адсорбирующие центры уже заняты, а наиболее слабо адсорбирующие центры еще свободны. Такую область называют **областью средних покрытий** (заполнений).

Таким образом, в области малых и больших покрытий поверхности стирается различие между однородной и неоднородной поверхностями в отношении форм изотермы адсорбции (к аналогичному выводу можно прийти и в отношении кинетических закономерностей адсорбции). Следовательно, неоднородная поверхность качественно отличается от однородной лишь в области средних покрытий. Существенно, что при $b_0 \gg b_1$ область средних покрытий охватывает много больший интервал значений P (или C), чем в случае однородной поверхности.

Интегрированием (3.8) для равномерно неоднородной поверхности (примерно одинаковое число всех центров адсорбции) уравнение изотермы получено М. И. Тёмкиным, оно имеет вид

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + b_0 P}{1 + b_1 P}, \quad (3.9)$$

где f — показатель неоднородности, равный $\ln(b_0/b_1)$. При больших значениях P , когда $b_0 P \gg 1$ и $b_1 P \gg 1$, пренебрегая единицей по сравнению с $b_0 P$ и $b_1 P$, получаем $\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{b_0}{b_1} = 1$, т. е. имеет место насыщение поверхности. Напротив, при малых P , когда $b_0 P \ll 1$ и $b_1 P \ll 1$, разлагая $\ln(1 + b_0 P)$ и $\ln(1 + b_1 P)$ в ряд и ограничиваясь первым членом ряда, получаем $\theta = \frac{b_0 - b_1}{f} P = K \cdot P$, т. е. приходим к линейной изотерме Генри.



М. И. Тёмкин в своем кабинете в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова

М. И. Тёмкин — советский физико-химик (1908—1991). Основные его труды относятся к области химической кинетики и катализа. Создатель теории кинетики на неоднородных поверхностях и теории сложных стационарных реакций. Автор известного уравнения Тёмкина — Пыжова, описывающего кинетику синтеза аммиака. Совместно с Л. А. Шварцманом предложил метод расчета химических равновесий (метод Тёмкина — Шварцмана). Теоретически обосновал логарифмическую изотерму адсорбции (изотерма Тёмкина) и т. д.



Для средних заполнений поверхности уравнение (3.9) трансформируется в формулу

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(b_0 P)$$

или

$$a = a_\infty \frac{1}{f} \ln(b_0 P). \quad (3.10)$$

Изотермы адсорбции вида (3.9) или (3.10) в литературе называют логарифмической изотермой, или *изотермой Тёмкина*.

В общем случае для экспоненциально-неоднородной поверхности интеграл в уравнении (3.8) через элементарные функции не выражается («не берется»). Для области же средних покрытий поверхности Я. Зельдович¹ получил выражение

$$\theta = \frac{\gamma\pi}{\sin(\gamma\pi)} (b_1 \cdot P)^\gamma \quad (3.11)$$

или

$$\theta = K \cdot P^\gamma,$$

где

$$K = \frac{\gamma\pi}{\sin(\gamma\pi)} b_1^\gamma.$$

Здесь $\gamma = T/\theta$ (см. уравнение (3.8)) — характеристика функции распределения центров адсорбции по энергии Гиббса ($\Delta_a G^0$). При $\gamma = 0$ мы имеем равномерно неоднородную поверхность. По своему виду полученное уравнение (3.11) совпадает с эмпирическим уравнением, впервые предложенным Г. Фрейндлихом.

Учитывая отмеченные выше трудности, для описания адсорбции на неоднородных поверхностях в настоящее время наиболее широко используется эмпирическое уравнение *изотермы Фрейндлиха*

$$q = K \cdot P^n \text{ или } a = a_\infty K \cdot P^n, \quad (3.12)$$

где K и n — эмпирические коэффициенты ($0 < n < 1$).

Следует иметь в виду, что изотерма вида (3.12) не может описать всю реальную изотерму адсорбции. Действительно, при полном покрытии всех центров адсорбции $a = a_\infty$, т. е. в области больших P обычно

¹ Zeldowitsch J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 // Acta Physicochim. URSS, 1934. V. 1. P. 449.



наблюдают независимость адсорбции от давления, а рассматриваемое уравнение предсказывает бесконечное увеличение a с ростом давления. И наоборот, при малых P эксперименты дают линейную связь между a и P (изотерма Генри). Уравнение же (3.11) лишь с определенной погрешностью может быть аппроксимировано в линейную зависимость. По этой причине сложилось мнение, что изотерма Фрейндлиха справедлива лишь в интервале **средних концентраций адсорбата**. Значения средних концентраций, как это нетрудно понять из изложенного выше, таковы, что обеспечивают средние покрытия поверхности: они индивидуальны для каждой пары «адсорбент — адсорбат». Как уже отмечалось, полная форма уравнения Тёмкина способна описать всю опытную изотерму адсорбции на равномерно неоднородной поверхности.

3.2.4. Кинетика адсорбции на неоднородной поверхности

Скорость адсорбции и десорбции на однородной поверхности следует уравнениям (3.1а) и (3.2а). Получим выражения для скорости адсорбции r_+ и скорости десорбции r_- на неоднородных поверхностях. При выводе уравнений предположим, что скорость миграции адсорбированных молекул вдоль поверхности достаточно велика для того, чтобы внутри себя адсорбционный слой был равновесен и тогда, когда он не находится в равновесии с газовой фазой. В таком случае вероятность для каждого адсорбционного центра поверхности быть занятым определяется некоторой общей для всей поверхности величиной \bar{P} — тем давлением в газовой фазе, которой было бы равновесным при данной степени заполнения поверхности. Эту величину называют **летучестью адсорбированного вещества**. В отсутствие равновесия с газовой фазой \bar{P} не равна фактическому давлению, которое обозначим P . Если $\bar{P} < P$, то количество адсорбированных частиц увеличивается со временем, если $\bar{P} > P$, — оно падает.

Учитывая выражение (3.1а) и приняв, что мономолекулярная адсорбция на однородной поверхности описывается изотермой Ленгмюра, для скорости адсорбции на однородной поверхности можем записать:

$$r_+ = k_+ P(1 - \theta) = \frac{k_+ P}{1 + b \cdot \bar{P}},$$

где k_+ и b — константа скорости адсорбции и адсорбционный коэффициент. Следовательно, вклад одного центра *неоднородной поверхности* в скорость адсорбции равен $\frac{1}{N} \cdot \frac{k_+ P}{1 + b \bar{P}}$. Здесь N — общее число центров адсорбции на данной поверхности (единицы площади поверхности). Тогда уравнение для скорости адсорбции на неоднородной поверхности в общем виде записывается так:

$$r_+ = \frac{P}{N} \int_0^1 \frac{k_+}{1 + b \cdot \bar{P}} ds. \quad (3.12a)$$



В нем k_+ и b — определенные функции относительного номера поверхности $s = n/N$. Интегрируя выражение (3.12а) для случая равномерно неоднородной поверхности, Тёмкин получил следующее выражение:

$$r_+ = \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \cdot \frac{k_+^0}{f} \cdot P \cdot e^{-\alpha f \theta}. \quad (3.126)$$

В нем α — коэффициент переноса в так называемом уравнении Бренстеда — Тёмкина, связывающем энергию Гиббса активации и энергию Гиббса адсорбции (обычно $\alpha = 0,5$), f — показатель неоднородности поверхности, равный $\ln(b_0/b_1)$; k_+^0 — ее константа скорости адсорбции на наиболее сильно адсорбирующих центрах. Уравнение (3.12а) можно записать и следующим образом:

$$r_+ = k_{\text{адс}} \cdot P \cdot e^{-k\theta}. \quad (3.12в)$$

Здесь $k_{\text{адс}}$ и k — находимые из опытных данных константы: $k_{\text{адс}} = \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \cdot \frac{k_+^0}{f}$ — константа скорости адсорбции, $k = \alpha f$. Выражение (3.12а) широко используется в литературе для описания скорости хемосорбции и известно как **уравнение Рогинского — Зельдовича** (иногда называемое уравнением Еловича).

Аналогичные выкладки для случая экспоненциально неоднородной поверхности приводят к уравнению

$$r_+ = k_{\text{адс}} \frac{P}{\theta^k}. \quad (3.12г)$$

В нем $k_{\text{адс}}$ и k — определяемые из опытных данных константы, их физический смысл также раскрывается через величины α , f и т. д. Уравнение (3.12г) также применяется в литературе для описания скорости хемосорбции и известно как **уравнение Бенхема**.

Рассуждая, как это описано выше, можно получить выражения и для скорости десорбции с равномерно неоднородной поверхности:

$$k_- = k_{\text{дес}} e^{(1-\alpha)f\theta},$$

и экспоненциально неоднородной поверхности:

$$k_- = k_{\text{дес}} \theta^k.$$

В константы в них находят из опытных данных.

3.2.5. Изотермы полимолекулярной адсорбции

Для описания опытных данных в случае полимолекулярной адсорбции обычно применяют изотерму Брунауэра, Эммета и Теллера (изотерма БЭТ)¹. Она выводится с учетом следующих предположений:

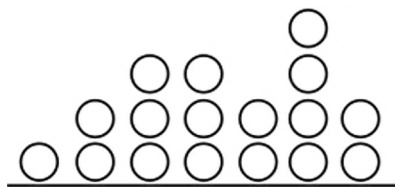
¹ Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.



1) поверхность адсорбента однородна, т. е. отсутствует биографическая и индуцированная неоднородность;

2) теплота адсорбции во втором, третьем, четвертом и последующих слоях одинакова и равна теплоте конденсации паров адсорбата в жидкость $\Delta_k H$. Другими словами, предполагается, что молекулы во всех слоях, кроме первого, уже не «чувствуют» поверхности. Теплота конденсации может быть или больше, или меньше теплоты адсорбции в первом слое (по абсолютной величине) т. е. — теплоты адсорбции;

3) адсорбция локализованная, т. е. на один центр адсорбции может поместиться только одна молекула адсорбата первого слоя, на нее — одна молекула адсорбата второго слоя и т. д. Молекулы располагаются на поверхности так, как это изображено на рисунке ниже:



В результате было получено уравнение

$$a = \frac{a_{\infty} C \frac{P}{P^0}}{\left(1 - \frac{P}{P^0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P^0}\right]}, \quad (3.13)$$

где a_{∞} — емкость монослойного покрытия поверхности; P^0 — давление насыщенного пара адсорбата; C — константа, в первом приближении равная

$$C = e^{\frac{E_a - E_L}{RT}}.$$

Здесь E_a — теплота адсорбции (в первом слое); E_L — теплота конденсации адсорбата. Для первого и второго типов изотерм (см. рис. 3.5) $E_a > E_L$, т. е. энергия взаимодействия в первом слое (непосредственно с поверхностью) больше, чем молекул адсорбата друг с другом (в последующих слоях). В случае изотермы третьего типа $E_a < E_L$. Это означает, что подобный тип изотерм должен наблюдаться при адсорбции сильно полярных веществ (энергия межмолекулярного взаимодействия у них велика) на неполярных адсорбентах. Действительно, адсорбция воды на активированном угле или саже передается изотермой третьего типа (см. рис. 3.5 (III)). Этот экспериментальный факт служит подтверждением теории БЭТ.

Изотерма БЭТ базируется на представлении об однородности поверхностей адсорбентов, поэтому не может рассматриваться как общая теория полимолекулярной адсорбции, хотя с помощью уравнения (3.13) с той или иной точностью можно описать все пять типов изотерм (ино-



гда считают, что изотерма БЭТ описывает только первые три типа изотерм).

Обычно уравнение БЭТ применяют для определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и других дисперсных систем. С этой целью уравнение (3.9) представляют в линейной форме:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{a\left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{a_{\infty}C} + \frac{C-1}{a_{\infty}C} \frac{P}{P^0}. \quad (3.14)$$

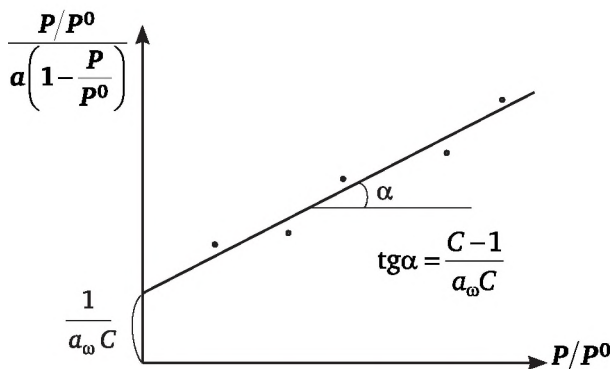


Рис. 3.10. Линейный график уравнения БЭТ

Полученные адсорбционные данные располагают в координатах $\frac{P/P^0}{a\left(1 - \frac{P}{P^0}\right)}$ от $\frac{P}{P^0}$ из тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, вычисляют константы C и a_{∞} как это показано на рис. 3.10. Далее по уравнению (3.6) рассчитывают $S_{уд}$. При этом следует иметь в виду, что уравнение хорошо описывает опытные данные в интервале относительного давления $\frac{P}{P^0} = 0,05—0,5$.

Предприняты многочисленные попытки расширить диапазон давления, в котором уравнение вида (3.9) хорошо согласуется с экспериментом. Так, Г. Л. Аранович¹ предложил уравнение

$$a = \frac{a_{\infty}C \frac{P}{P^0}}{\left(1 + C \frac{P}{P^0}\right) \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)^{1/2}}. \quad (3.15)$$

Здесь константа C имеет несколько другой физический смысл, чем в формуле (3.13). Данное уравнение может быть использовано и в слу-

¹ Аранович Г. Л. Анализ гиббсовой адсорбции на основе уравнения Оно — Кодо // Ж. Физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 161.

чае адсорбции из жидких растворов на твердой поверхности при замене P на N — молярную долю адсорбата, а P^0 — на N_∞ — молярную долю адсорбата в насыщенном растворе.

Следует отметить, что имеются и другие теории, количественно описывающие закономерности полимолекулярной адсорбции. Это теория Поляни, теория Харкинса и Юра и т. д., они в данном учебнике не обсуждаются.

Адсорбцию паров твердыми пористыми сорбентами применяют в пищевой промышленности для регенерации пищевых растворителей. Например, при получении пектина (студнеобразователь в кондитерской промышленности) его осаждают из солянокислого экстракта этанолом. Спирт используют для промывки осадка. При этих операциях на 1 г пектина за счет испарения теряется около 2 л этанола. Для возвращения его в производство воздух, насыщенный парами спирта, пропускают через слой активированного угля. После его насыщения через уголь пропускают водяной пар и образующуюся водно-спиртовую смесь конденсируют в холодильнике.

3.2.6. Капиллярная конденсация

Адсорбция паров на микро- и мезопористых адсорбентах обычно сопровождается **капиллярной конденсацией**. Чтобы понять природу этого явления, рассмотрим результаты исследования адсорбции паров *n*-пентана на трех адсорбентах: молотом кварце, плавленых шариках кварцевого стекла и на силикагеле (рис. 3.11).

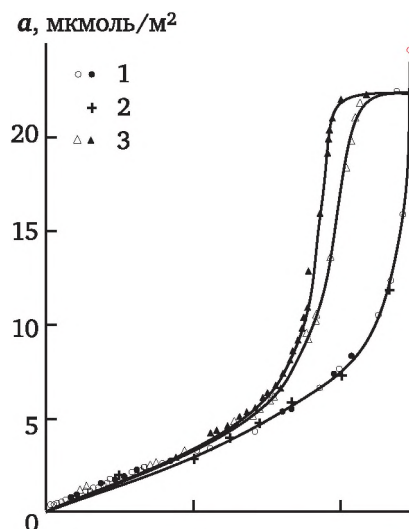


Рис. 3.11. Изотермы адсорбции пара *n*-пентана при 298 К в расчете на 1 м² поверхности на молотом кварце (1), на плавленых шариках кварцевого стекла (2), на силикагеле (3):
черные точки — десорбция



Все три адсорбента имеют одну и ту же химическую природу поверхности — SiO_2 , поэтому адсорбция a , вычисленная на 1 м^2 поверхности, во всей области относительных давлений P/P^0 должна быть одинаковой, т. е. все изотермы должны быть близки друг к другу. Для непористых адсорбентов — молотого кварца и шариков кварцевого стекла это утверждение справедливо: точки и крестики ложатся вдоль одной линии. Для мезопористого силикагеля подобная картина наблюдается лишь до $P/P^0 \approx 0,4$, далее следует значительный рост адсорбции по сравнению с непористыми адсорбентами. Кроме того, ветви адсорбции и десорбции в случае силикагеля на определенном участке не совпадают, наблюдается **адсорбционный гистерезис**.

Теория капиллярной конденсации объясняет эти особенности тем, что адсорбционная пленка, образовавшаяся в порах адсорбента в результате начального адсорбционного процесса, имеет вогнутую поверхность, давление насыщенного пара адсорбата над которой P^s меньше, чем давление насыщенного пара P^0 над плоской поверхностью жидкости (рис. 3.12).

Это давление P^s тем меньше, чем больше кривизна поверхности $-1/r$.

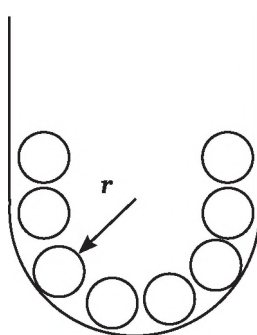


Рис. 3.12. Образование вогнутого мениска жидкости в порах адсорбента

Над плоской поверхностью конденсация пара происходит при достижении им давления P^0 , над вогнутой поверхностью конденсация становится возможной при более низком давлении P^s . Соотношение P^0 и P^s определяет уравнение Кельвина (2.1).

Поскольку форма и кривизна мениска часто отличаются в прямом (адсорбционном) и обратном (десорбционном) процессах, кривые конденсации и испарения не совпадают, на изотермах образуется гистерезисная петля. Особенно наглядно это видно на примере бутылкообразных пор (впервые корректное объяснение гистерезисных явлений дано Д. Б. Мак-Бэном)¹. Заполнение таких пор происходит при давлении пара, соответствующем кривизне $1/r_1$ сферической поверхности адсорбционной пленки в полости поры, а их опорожнение — в соот-

¹ Мак Бен Д. В. Сорбция газов и паров твердыми телами : пер. с англ. М. — Л. : 1934.

ветствии с кривизной $1/r_2$ полусферического мениска, образующегося при испарении капиллярного конденсата в горле поры (рис. 3.13).

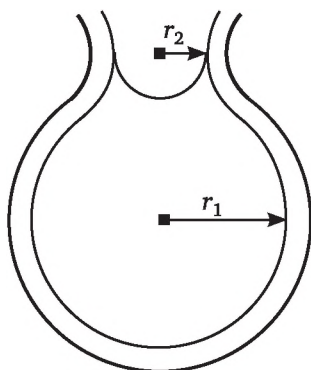


Рис. 3.13. Схематическое изображение бутылкообразной поры:
 r_1 — радиус кривизны сферической поверхности адсорбционной пленки в полости поры; r_2 — радиус кривизны полусферического мениска капиллярного конденсата в горле поры

При $P/P^0 \approx 0,4$ достигается состояние, при котором пар оказывается насыщенным по отношению к вогнутой поверхности адсорбционной пленки, начинается его конденсация и заполнение конденсатом пор. Таким образом, в дополнение к чисто адсорбционному процессу поглотится некоторое количество пара, что и приведет к более высокой по сравнению с непористыми адсорбентами изотерме.

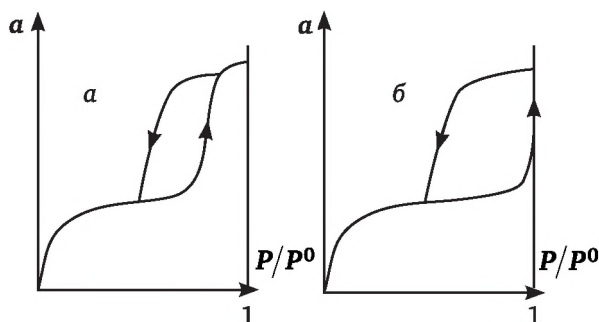


Рис. 3.14. Различные типы петель адсорбционного гистерезиса при капиллярной конденсации

Оказалось, что форма петли гистерезиса определяется формой пор адсорбента. В настоящее время известно по крайней мере пять типов гистерезисной петли. На рис. 3.14 приведены два из них.

Так, петли гистерезиса типа *а* характерны для открытых с обеих сторон капилляров трубчатой формы, а петли типа *б* — для щелевидных пор, образованных в корпускулярных адсорбентах сросшимися пластинками кристаллов. Исследуя гистерезисные явления при капиллярной конденсации, можно определить не только форму пор адсорбента,



но и получить дифференциальную кривую распределения пор по радиусам (подобную изображенной на рис. 3.4).

Карамель как правило более гигроскопична, чем сахар, ввиду образования на стадии протягивания большого количества тонких капилляров.

3.3. Адсорбция из жидких растворов на твердых адсорбентах

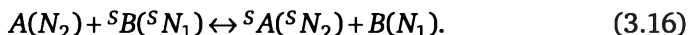
Адсорбция из жидкой фазы более распространена, чем адсорбция из газов. Еще в XVIII в. Т. Ловиц (1785) для очистки спирта от сивушных масел и удаления из воды неприятно пахнущих веществ начал применять адсорбцию на древесном угле.

При рассмотрении адсорбции из жидких растворов принято различать адсорбцию неэлектролитов (молекулярная адсорбция) и электролитов (ионная адсорбция). Подробнее ознакомимся с закономерностями молекулярной адсорбции *из разбавленных растворов*: только в этом случае можно получить простые уравнения изотерм адсорбции.

3.3.1. Модель идеального двумерного раствора адсорбата и растворителя

Наиболее широко используется на практике модель идеального двумерного раствора адсорбата и растворителя. Она предполагает мономолекулярную адсорбцию. Частицы адсорбата и растворителя в адсорбционном слое занимают одинаковую площадь S_0 . Последнее допущение не такое уж и грубое, если принять, что S_0 — площадь собственно центра адсорбции поверхности: не важна площадь адсорбируемой молекулы — все определяется площадью адсорбционного центра (площадью клетки «шахматной доски»). Кроме того, предполагается, что адсорбат и растворитель образуют идеальный (подчиняется закону Рауля) двумерный раствор в поверхностном слое.

Процесс адсорбции в этом случае представляет собой конкуренцию за места поверхности между молекулами адсорбата и растворителя (свободных мест на поверхности, как в случае адсорбции из газовой фазы, нет):



Прежде чем адсорбироваться, молекула адсорбата A должна вытеснить с поверхности адсорбированную молекулу растворителя ${}^S B$. В формуле (3.16) N_1 и N_2 — молярные доли растворителя и адсорбата в растворе; ${}^S N_1$ и ${}^S N_2$ — молярные доли растворителя и адсорбата в адсорбционном слое. Константа адсорбционного равновесия в случае конкурентной адсорбции (3.16) выражается уравнением

$$K = \frac{N_1 {}^S N_2}{N_2 {}^S N_1}. \quad (3.17)$$



Для разбавленных растворов $N_1 \approx 1$, т. е. практически постоянна, тогда

$$\frac{K}{N_1} = b' = \frac{{}^sN_2}{N_2^s N_1}.$$

Для бинарных растворов ${}^sN_1 + {}^sN_2 = 1$ и, следовательно,

$$b' = \frac{{}^sN_2}{(1 - {}^sN_2)N_2}.$$

Адсорбцию адсорбата можно выразить через молярную долю его в поверхностном слое: $a = a_\infty {}^sN_2$. Окончательно имеем:

$$a = a_\infty \frac{b' N_2}{1 + b' N_2}. \quad (3.18)$$

При малых концентрациях молярную долю N_2 можно заменить пропорциональной ей молярной концентрацией C , вместо адсорбции a подставить Γ и равенство (3.18) записать как

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bC}{1 + bC}, \quad (3.19)$$

т. е. модель идеального двумерного раствора растворителя и адсорбата приводит к изотерме адсорбции Ленгмюра.

Ранее отмечалось, что теория Ленгмюра крайне редко описывает опытные данные по адсорбции из газовой фазы на твердых адсорбентах: виной всему неоднородность поверхности. Действительно, реальная поверхность всегда в той или иной степени неоднородна. В случае же адсорбции из жидкой фазы реальная поверхность, будучи неоднородной по своей природе (все центры адсорбции энергетически неодинаковы), ведет себя как однородная, т. е. является *квазиоднородной*. Теоретическое рассмотрение показывает, что подобная ситуация имеет место, когда адсорбционные коэффициенты b адсорбата и растворителя при переходе от одних центров поверхности к другим меняются одинаковым образом (симбатно).

Если же поверхность адсорбента нельзя считать квазиоднородной, то для описания опытных данных по адсорбции из жидких растворов следует использовать изотермы Тёмкина (3.10) или Фрейндлиха (3.12), заменив P на C .

Если поверхностный слой не обладает свойствами идеального раствора, то в уравнение (3.19) следует ввести коэффициенты активности адсорбата и растворителя.

В последние годы для описания адсорбции на твердых адсорбентах получил распространение так называемый континуальный вариант уравнения Оно — Кондо для бинарных систем:



$$\frac{d^2N}{dx^2} = C_0 \ln \frac{N}{1-N} + B_0 N + A_0, \quad (3.20)$$

где N — молярная доля первого компонента на расстоянии x от межфазной границы; A_0 , B_0 и C_0 — константы, зависящие от параметров решеточной модели:

$$C_0 = \frac{kT}{z_b d_0^2 \Delta}; \quad B_0 = -\frac{z_0}{z_b d_0^2}; \quad A_0 = C_0 \ln \frac{1-N_\infty}{N_\infty} - B_0 N_\infty. \quad (3.21)$$

Здесь N_∞ — молярная доля компонента на бесконечно большом расстоянии от поверхности; d_0 — межузельное расстояние исходной решетки; z_0 — объемное координационное число; $z_b = (z_0 - z_r)$, где z_r — координационное число в плоскости монослоя; Δ — энергия взаимообмена. Приведенное выше уравнение Арановича (3.11) — одно из решений уравнения Оно — Кондо для системы «газ — твердое тело».

3.3.2. Основные закономерности адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах

1. Адсорбция органических веществ адсорбция из водных растворов происходит в соответствии с **правилом Траубе**¹: при движении вверх по гомологическому ряду она сильно и неуклонно возрастает. Это положение иллюстрирует рис. 3.15, а, на котором изображены изотермы адсорбции муравьиной (1), уксусной (2), пропионовой (3) и масляной (4) кислот на саже из водных растворов. Правило Траубе объясняется двумя причинами: чем больше по размерам углеводородная часть молекулы адсорбата, тем более она гидрофобна, тем сильнее тенденция выхода такой молекулы на поверхность раздела фаз — в том числе и на твердую поверхность адсорбента. При этом для адсорбции из водной фазы обычно применяют неполярные адсорбенты (см. далее п. 2 — правило Ребиндера). Понятно, что поверхность такого адсорбента более склонна адсорбировать молекулы с большей неполярной углеводородной частью. Иными словами, вода интенсивнее выталкивает из себя, а поверхность адсорбента более охотно принимает высшие гомологи, чем низшие: отсюда и преобладающая их адсорбция.

При адсорбции из органических растворителей наблюдается прямо противоположная зависимость. Это видно на рис. 3.15, б, на котором изображены изотермы адсорбции тех же веществ, но из среды толуола.

Правило Траубе часто нарушается и в случае адсорбции на микропористых адсорбентах в силу стерических (пространственных) факторов. Крупных молекул в тонких порах помещается просто меньше, чем мелких (центры адсорбции могут оставаться при этом не занятыми, или одна крупная молекула может занимать сразу несколько таких центров).

¹ Следует отличать от правила Дюкло — Траубе для поверхностной активности ПАВ (см. подпараграф 3.4.3).



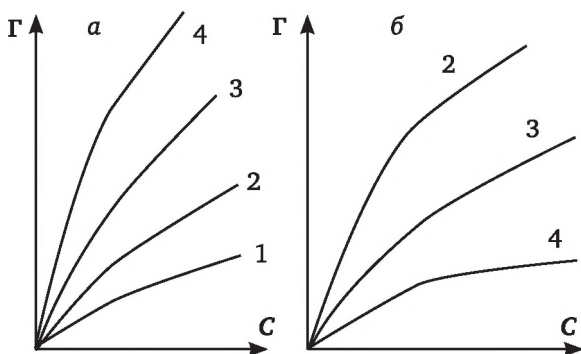


Рис. 3.15. Адсорбция на саже муравьиной (1), уксусной (2), пропионовой (3) и масляной (4) кислот из водных (а) и толуольных (б) растворов

2. Выполняется **правило выравнивания полярностей Ребиндера**: адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярности растворителя и адсорбента. Согласно правилу Ребиндера, для адсорбции органических веществ из водных растворов следует выбрать неполярный адсорбент, например активированный уголь, а для адсорбции их из органических растворителей следует выбрать полярный адсорбент, например силикагель. Действительно, чем больше разность полярностей адсорбента и растворителя, тем слабее их межмолекулярные взаимодействия, тем больше нескомпенсированность молекулярных сил в поверхностном слое и больше поверхностная энергия Гиббса sG . Снижение sG в этом случае достигается адсорбцией молекул адсорбата. При малой же разности полярностей адсорбента и растворителя из-за сильного их взаимодействия избыточная поверхностная энергия мала и адсорбция молекул адсорбата незначительна.

Особый случай адсорбции имеет место, когда молекулы адсорбата имеют дифильное строение, т. е. содержат как полярную, так и неполярную группы, — это так называемые ПАВ (см. подпараграф 3.4.1). Такие дифильные молекулы способны взаимодействовать одновременно с полярной и неполярной средами. В адсорбционных слоях они ориентируются полярной частью в сторону полярной фазы, а неполярной — к неполярной фазе. Например, при адсорбции уксусной кислоты из водных растворов на неполярном адсорбенте (саже) ориентация молекул происходит по схеме рис. 3.16, а; при адсорбции из неполярного растворителя на полярном адсорбенте (силикагеле) — по схеме рис. 3.16, б.

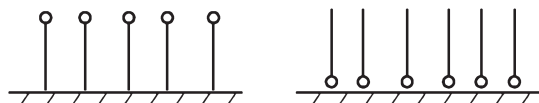


Рис. 3.16. Ориентация молекул уксусной кислоты при адсорбции из водных растворов на саже (а) и из бензола на силикагеле (б):

«шарик» символизирует полярную COOH -группу, а «палочка» — углеводородный радикал $-\text{CH}_3$



В случае хемосорбции ПАВ указанная ориентация молекул может быть нарушена. Например, при хемосорбции жирных кислот из водных растворов на поверхности металлов наблюдается ориентация полярных групп в сторону металла и неполярных групп в сторону воды. Это явление широко применяется в полиграфической технологии при изготовлении форм плоской печати.

3. Адсорбции одного и того же адсорбата (или членов одного гомологического ряда) на одном и том же адсорбенте из растворителей близкой полярности сильнее из того растворителя, где растворимость адсорбата меньше. Имеются данные, что изотермы адсорбции членов одного и того же гомологического ряда жирных кислот и спиртов можно совместить друг с другом, если адсорбцию их представить в виде зависимости от приведенной концентрации C/C^0 , где C^0 — растворимость адсорбата в растворителе. Иными словами, адсорбции одинаковы при равном значении C/C^0 , а это означает, что для гомолога с меньшей растворимостью равенство a достигается при меньшей его концентрации — он сильнее адсорбируется.

Крахмал, особенно крахмал зерновых культур, содержит мелкие пористые зерна диаметром около 30 мкм и сам по себе может быть адсорбентом. В кондитерской промышленности это свойство крахмала используется для сорбции воды. Концентрированная суспензия сахарозы в насыщенном растворе при 65—70°C текуча. Для получения из нее отдельных корпусов помадных конфет, суспензию отливают в формы, предварительно выдавленные в слое крахмала. На поверхности контакта жидкой помадной массы и крахмала происходит сорбция воды крахмалом. Концентрация сахарозы в пристеночных слоях увеличивается, что приводит к ее кристаллизации. На поверхности за счет возникновения кристаллизационной структуры образуется плотная корочка, позволяющая отделить корпуса конфет от крахмала и направить их на последующую технологическую операцию, например, на глазирование шоколадом. Сорбцией воды крахмалом объясняется и образование поликристаллической корочки на корпусах ликерных сортов конфет. В этом случае в крахмальные формы заливают насыщенный сахаро-водно-спиртовый раствор.

Применяют адсорбционные процессы и в производстве сахара. Так, для удаления примесей из «диффузного сока» в него добавляют 2—2,5 % оксида кальция, а затем барботируют через сок диоксид углерода. В результате химической реакции образуется мелкокристаллическая суспензия карбоната кальция, на частицах которой адсорбируются молекулы «несахаров» и красящих веществ. Окончательную очистку «диффузного сока» проводят затем активированным углем.

Активированный уголь используется также при производстве лимонной, итаконовой кислот и глутамата натрия на стадии осветления: происходит адсорбция красящих веществ на угле. Однако в технологии виноделия этот сорбент применять нельзя, так как уголь адсорбирует не только ненужные примеси, но и все ароматические и красящие вещества — «обдирает» вино. Поэтому для обработки виноградного сусла чаще используют суспензию бентонита, который адсорбирует большую часть содержащихся в сусле ненужных примесей, а активированный уголь применяют в технологиях искусственно ароматизированных вин (высококачественные вермуты). Глины и кизельгур



3.3.3. Адсорбция в растворах-электролитах (ионная адсорбция)

Адсорбция в растворах-электролитах имеет огромное значение в окружающей нас природе. Именно адсорбция ионов почвой обуславливает ее плодородие, а следовательно, и жизнь на Земле.

Ионная адсорбция возможна на адсорбентах любой природы: полярных и неполярных, корпускулярных и губчатых (см. подпараграф 3.2.1). Уравнения, описывающие процесс такой адсорбции, аналогичны рассмотренным выше. Однако при адсорбции ионов имеют место и специфические особенности. Главная из них: при адсорбции ионов в приповерхностном слое адсорбента образуется **двойной электрический (ионный) слой** (ДЭС). Дело в том, что адсорбционная способность катионов и анионов по тем или иным причинам (о них речь пойдет ниже) различна: одни из ионов адсорбируются сильнее и заряжают поверхность адсорбента зарядом своего знака. Заряженная поверхность электростатически притягивает к себе ионы противоположного знака заряда, которые закономерным образом располагаются в приповерхностном слое — образуются как бы две обкладки конденсатора — двойной электрический слой (подробнее о его строении см. параграф 4.3). Так, при погружении платиновой пластины в водный раствор NaCl наблюдается преимущественная адсорбция анионов Cl^- , которые заряжают поверхность отрицательным знаком заряда, катионы Na^+ при этом располагаются у поверхности платины. Ионы, преимущественно адсорбирующиеся на поверхности адсорбента, называют **потенциалоопределяющими** (или потенциалобразующими), ионы противоположного знака заряда, располагающиеся в приповерхностном слое, — **противоионами**. В рассмотренном примере ионы Cl^- — потенциалопределяющие, а ионы Na^+ — противоионы. Следует отметить, что двойной электрический слой на поверхности адсорбентов может образовываться не только вследствие адсорбции потенциалопределяющих ионов, но и за счет диссоциации полярных групп поверхности. Например, кремнеземы способны диссоциировать в воде с образованием ионов гидроксония H_3O^+ , которые и образуют ДЭС.

Особый интерес для практики имеет случай, когда потенциалопределяющие ионы способны не только адсорбироваться на поверхности адсорбента, но и входить в состав его кристаллической решетки (доставлять решетку). Их называют **неиндифферентными**. Неиндифферентные ионы обладают самой большой адсорбционной способностью. Согласно эмпирическому правилу Пескова — Фаянса, такими ионами могут быть:

1) ионы, входящие в состав кристаллической решетки адсорбента. Например, если адсорбент — кристаллы AgI, то неиндифферентными ионами являются ионы Ag^+ и I^- ;



2) ионы, образующие с одним из ионов кристаллической решетки адсорбента малорастворимую соль и изоморфные с ними. В рассмотренном примере неиндифферентными ионами могут быть и ионы Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- и т. п.

Достроив кристаллическую решетку адсорбента, неиндифферентные ионы заряжают поверхность знаком своего заряда. Они образуют адсорбционный слой потенциалопределяющих ионов и являются частью твердой фазы. Противоионы находятся в жидкой фазе (растворе). Их расположение определяется взаимным наложением двух противоположно направленных тенденций. С одной стороны, заряженная поверхность притягивает электростатическими силами противоионы, стремясь расположить их мономолекулярным слоем рядом с потенциалопределяющими ионами на расстоянии, не превышающем ионные радиусы катиона и аниона. Этот слой называется **адсорбционным слоем противоионов**. С другой стороны, противоионы находятся под действием градиента концентрации, т. е. стремятся равномерно распределиться по всему объему жидкой фазы. В результате часть противоионов выходит из адсорбционного слоя, образуя **диффузный слой**. При этом отдельные противоионы могут удаляться от поверхности на расстояния, составляющие до 10 и более их радиусов. Схематически это можно изобразить так, как показано на рис. 3.17. Неиндифферентные ионы I^- (в этом случае они являются потенциалопределяющими) достроили кристаллическую решетку AgI , зарядив поверхность раздела фаз отрицательным знаком заряда. Противоионы K^+ концентрируются у поверхности AgI в двух слоях: адсорбционном (он непосредственно примыкает к поверхности) и диффузном. Граница раздела обозначается пунктирной линией, называемой поверхностью скольжения. При перемещении твердой фазы в растворе адсорбционный слой противоионов движется вместе с ней, а диффузный — вместе с жидкой фазой. Разрыв между слоями проходит по поверхности скольжения.

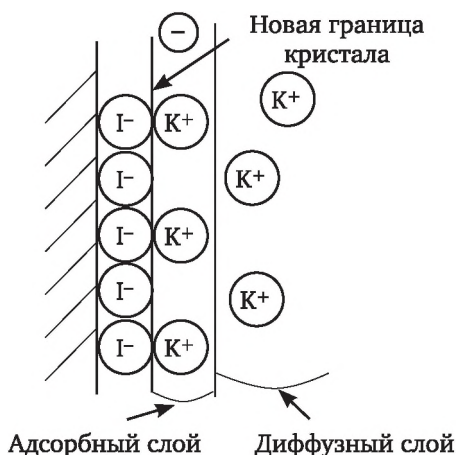


Рис. 3.17. Схема строения двойного электрического слоя на поверхности кристалла AgI

Важность для практики рассмотренного случая адсорбции неиндифферентных ионов обусловлена тем, что коллоидные системы обычно получают при избытке одного из реагентов (методом химической конденсации). В рассмотренном случае кристаллы AgI образовали в ходе реакции между KI и AgNO₃ при избытке KI. Избыток реагента обеспечивает преобладание скорости роста числа зародышей (здесь AgI) над скоростью укрупнения образовавшихся зародышей. Только в этом случае можно получить истинно коллоидные (высокодисперсные) системы.

Аналогичным образом формируется двойной электрический слой и в случае электролитов, не способных к специфической адсорбции или достраиванию кристаллической решетки. Такие электролиты называются *индифферентными*. Их ионы существенно уступают по сорбционной способности ионам неиндифферентных электролитов.

Экспериментально установлено, что адсорбционная способность индифферентных ионов в сильной степени зависит от их радиуса и электростатического заряда. В очень сильной степени адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением их заряда. Вклад заряда в адсорбционную способность ионов преобладает над влиянием их размера. Так, ионы Ba²⁺ адсорбируются сильнее, чем ионы Rb⁺, несмотря на то, что радиус последних больше (1,34 Å и 1,47 Å соответственно). Однако здесь отмечены исключения. Так, аномально высокую адсорбционную способность имеют органические ионы, например, олеат-ион. Анионы (C₁₇H₃₃COO⁻) адсорбируются в большей степени, чем многовалентные ионы, и это при их формальном заряде -1. При равной величине заряда следует учитывать радиус иона. Чем больше радиус, тем больше его адсорбционная способность. Так, в ряду катионов Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ максимальной способностью к адсорбции обладают ионы Rb⁺. Казалось бы, все должно быть наоборот: ионы Li⁺ имеют наименьший в ряду радиус и им проще встроиться в адсорбционный слой. Дело же в том, что ионы в водных растворах гидратированы — окружены плотной оболочкой ориентированных диполей воды — «гидратной шубой». При одинаковом заряде ионы с малым радиусом имеют меньшую площадь поверхности и, соответственно, большую поверхностную плотность заряда. Гидратирующая же способность иона как раз и определяется указанной плотностью заряда: чем она больше, тем толще «шуба», тем больше эффективный радиус иона (в растворе он перемещается вместе со своей гидратной оболочкой). Ионы, расположенные в порядке способности гидратироваться — связывать воду, называют *лиоотропными рядами* (или рядами Гофмейстера).

При сближении с поверхностью ион вынужден часть своей «гидратной шубы» сбросить, а этот процесс энергетически не выгоден. Поскольку в рассматриваемом ряду наименее гидратированы ионы Rb⁺, то и адсорбционная способность у них максимальна.

В примере с адсорбцией ионов Na⁺ и Cl⁻ на платине решающую роль играет также радиус иона: ионы Cl⁻ при одинаковой с ионами Na⁺



валентности имеют больший размер, отсюда и их преимущественная адсорбция на поверхности и роль потенциалопределяющих ионов.

При адсорбции ионов часто наблюдают так называемую **обменную адсорбцию**. Она заключается в том, что твердый адсорбент поглощает из раствора-электролита катионы или анионы, выделяя одновременно в раствор эквивалентное количество других катионов или анионов.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками**, или **ионитами**. Иониты, обменивающиеся с раствором катионами, — **катиониты**, а обменивающиеся анионами — **аниониты**. Амфотерные иониты способны обмениваться как катионами, так и анионами. К катионитам следует отнести алюмосиликаты (цеолиты, пермутиты), силикагель, целлюлозу и т. д. Примером анионитов могут служить гидроксиды алюминия и железа. **Амфотерные иониты** способны обменивать и катионы, и анионы. Это синтетические материалы, имеющие состав типа $H^+SO_3^-R$ или $R-N^+(CH_3)_3OH^-$, где R — органическая полимерная основа.

3.4. Адсорбция на поверхности раздела фаз «жидкость — газ» и «жидкость — жидкость»

В данном параграфе рассматриваются процессы, происходящие при адсорбции на границе раздела фаз «жидкость — газ» и «жидкость — жидкость». Закономерности адсорбции в обоих этих случаях практически одинаковы: газ можно рассматривать как предельный случай неполярной жидкости, силовое поле которой пренебрежимо мало. Поэтому в дальнейшем речь будет идти только о границе «жидкость — газ».

Молекулы жидкости, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией Гиббса, чем молекулы внутри фазы. Разность этих значений, рассчитанную на единицу поверхности, называют **поверхностной энергией Гиббса** SG , (она равна поверхностному натяжению σ).

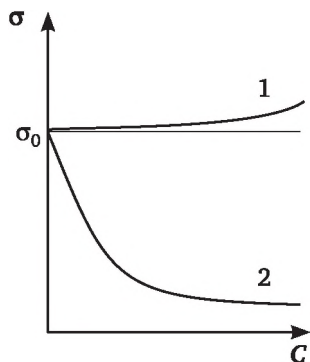


Рис. 3.17. Влияние поверхностно-инактивного (1) и поверхностно-активного (2) веществ на поверхностное натяжение их водных растворов



Известно, что чем интенсивнее межмолекулярные силы в жидкости, тем больше ее поверхностное натяжение. Поэтому если молекулы в поверхностном слое жидкости будут разобщены частицами (молекулами, органическими ионами и т. д.), с которыми они взаимодействуют слабее, то это приведет к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, а следовательно, — и к уменьшению σ . Из условия самопроизвольности процессов $\Delta G < 0$ следует, что адсорбция таких частиц, т. е. их концентрирование на поверхности, должна происходить самопроизвольно и сопровождаться уменьшением поверхностного натяжения.

Напротив, появление в поверхностном слое сильно взаимодействующих с растворителем частиц (неорганических ионов) приведет к увеличению $\sigma = {}^sG$. Условием самопроизвольности процесса $\Delta G < 0$ в этом случае будет уход таких частиц с поверхности вглубь фазы.

Таким образом, между адсорбцией и поверхностным натяжением должна существовать связь. Эту связь впервые установил Гиббс, он вывел уравнение

$$\Gamma = -\frac{\bar{N}}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.22)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; C — равновесная концентрация растворенного вещества.



Джошиа Виллард Гиббс родился 11 февраля 1839 г. в г. Нью-Хэйвен (США) в семье профессора Йельского университета. Девятнадцати лет от роду он окончил Йельский университет, в 1871 г. назначен на должность профессора математической физики Йельского университета. Эту должность Гиббс занимал до самой смерти. В 1876—1878 гг. он публикует свою наиболее важную работу «Равновесие гетерогенных систем». В ней Гиббс разработал теорию термодинамических потенциалов, сформулировал условия равновесия гетерогенных систем (правило фаз Гиббса). Своими трудами Гиббс настолько опередил науку того времени, что современники не смогли в полной мере оценить их значение. Только в 1890-х гг. В. Ф. Оствальд перевел книгу на немецкий, а А. Л. Ле Шателье — на французский языки. В 1901 г. Лондонское королевское общество присудило Гиббсу медаль Копли — самую почетную международную награду, учрежденную раньше Нобелевской премии.

Гиббс — автор уравнений Гиббса — Гельмгольца, Гиббса — Дюгема и др. Он установил фундаментальный закон статистической физики — распределение Гиббса, ввел понятие адсорбции и т. п. В последние годы Гиббс в основном занимался математикой, он предложил наиболее изящную форму изложения теории электромагнитных полей, опубликовал ряд работ по теории света. Гиббс всю свою жизнь провел в родном городе, он не был женат и жил в семье сестры. Он никогда не выезжал на академические собрания и съезды, хотя был членом многих научных обществ и академий. Результаты работ публиковал только в трудах Йельского университета. Умер 28 апреля 1903 г.



Уравнение Гиббса было многократно подтверждено экспериментально, в частности, методом среза тонких слоев жидкости (с помощью специального ножа — микротомы) с последующим анализом их состава, а также — исследованием распределения метки радиоактивного изотопа между поверхностью жидкости и ее объемом.

Измерение адсорбции на твердых адсорбентах обычно производят по убыли концентрации адсорбата в растворе ΔC (до и после адсорбции). Поверхность адсорбента, как правило, невелика, и ΔC составляет лишь несколько процентов от значения самой концентрации. Поэтому для получения достоверных опытных данных необходимо измерять концентрации с очень большой точностью. В отличие от этого, исследования адсорбции на поверхности «жидкость — газ» крайне просты. Они сводятся к получению зависимости поверхностного натяжения от концентрации адсорбата, графическому дифференцированию кривой $\sigma = f(C)$ и расчету Γ по уравнению (3.22).

Работами Ленгмюра, Харкинса, Шишковского было установлено, что все вещества по их действию на поверхностное натяжение жидкостей можно разделить на два класса: поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ПИВ).

3.4.1. Поверхностно-инактивные вещества

К поверхностно-инактивным веществам относятся вещества, растворение которых в жидкости увеличивает ее поверхностное натяжение (называть такие вещества поверхностно-неактивными некорректно, так как неактивные вещества не изменяли бы σ). Для границы раздела фаз «вода — воздух» — это соли, щелочи, минеральные кислоты, т. е. любые соединения, образующие в растворе только неорганические ионы. Их действие объясняется следующим образом: силы притяжения ионов и диполей воды сильнее, чем диполей друг к другу, поэтому при растворении ПИВ в воде увеличиваются межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое, а следовательно, увеличивается и σ .

Эффект увеличения σ от добавки ПИВ в воду обычно незначителен. Это видно на рис. 3.17. Так, поверхностное натяжение чистой воды при 20°C равно 72,8 мДж/м², для 1 % раствора NaOH оно составляет 73,0 мДж/м² и лишь у 10 % раствора NaOH σ достигает 77,5 мДж/м².

Для таких веществ $(d\sigma/dC) > 0$ и, согласно выражению (3.22), $\Gamma < 0$. Адсорбция ПИВ отрицательна, т. е. поверхностный слой обеднен ионами ПИВ по сравнению с объемом раствора. Это происходит потому, что ионы в водных растворах гидратированы. Ионы же, находящиеся вблизи поверхности раздела фаз, со стороны газа гидратной «шубы» не имеют и под влиянием сильного ион-дипольного взаимодействия уходят вглубь раствора, их гидратная оболочка при этом полностью восстанавливается. Данный процесс, как мы уже знаем, сопровождается снижением энергии Гиббса системы.

Отрицательной адсорбцией ПИВ объясняется и слабый эффект повышения ими поверхностного натяжения. Действительно, поверх-



ностный слой обеднен ионами, и небольшое их число у поверхности не может существенно повысить σ раствора. Лишь при $C > 8\text{—}10\%$ достигается концентрация ионов у поверхности, достаточная для повышения поверхностного натяжения на $3\text{—}5$ мДж/м².

В неводных растворах указанные ПАВ также повышают поверхностное натяжение, при этом эффект увеличения σ зависит от природы растворителя.

К ПАВ относят и вещества, которые в широком интервале концентраций не изменяют σ . Молекулы таких веществ, например, сахарозы, обычно содержат несколько полярных групп, равномерно распределенных вдоль молекулы.

3.4.2. Поверхностно-активные вещества

Вещества, растворение которых приводит к снижению поверхностного натяжения растворителя, носят название **поверхностно-активных веществ**, а их свойство понижать σ называют **поверхностной активностью**. Будем рассматривать только водные растворы. В этом случае ПАВ обычно являются органические соединения, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. состоят из двух частей или групп — полярной и неполярной. Примером полярных групп могут служить $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ и т. д. Неполярной частью молекулы обычно являются углеводородные радикалы. Примером наиболее распространенного ПАВ является обычное мыло (натриевые соли жирных карбоновых кислот), к ПАВ относят также карбоновые кислоты, спирты, амины, сульфокислоты и другие вещества. Условно принято обозначать молекулу ПАВ символом $\text{—}o$, где кружок соответствует полярной группе, а палочка — неполярной.

К природным ПАВ относятся также природные нативные белки с молекулярной массой $10\text{—}300$ кДа и полипептиды. В данном случае механизм поверхностной активности значительно сложнее, так как в молекуле белка полярные фрагменты довольно равномерно чередуются с неполярными. Поверхностная активность определяется уникальной, энергетически сбалансированной третичной структурой белка. Примерно половина поверхности белка имеет гидрофобный характер. В результате адсорбции белков, как и в случае низкомолекулярных ПАВ, снижается свободная поверхностная энергия системы. Например, для водного раствора гамма-глобулина поверхностное натяжение составляет 47.5 мН/м. При этом на поверхности различной природы формируются адсорбционные слои, подобные твердообразным гелям. Именно такие слои являются причиной эффективной стабилизации пен и эмульсий.

Поверхностная активность веществ зависит не только от их природы, но и от природы растворителя. Так, все вышеуказанные ПАВ обладают поверхностной активностью на границе «вода — воздух», но являются инактивными по отношению к поверхности фаз «органические растворители — воздух».

На рис. 3.17. видно, что для ПАВ $(d\sigma/dC) < 0$ и, согласно выражению (3.22), $\Gamma > 0$, т. е. молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности раздела



фаз, снижая тем самым σ . Адсорбция ПАВ происходит по следующей причине. Взаимодействие между диполями воды значительно сильнее, чем между диполями и неполярными частями ПАВ. Поэтому энергетически выгоден переход молекул ПАВ из фазы в поверхность или в другую фазу, при этом восстанавливаются сильные диполь-дипольные и водородные связи молекул воды. Чем длиннее углеводородный радикал, тем больше молекул воды он разобщает и тем больше тенденция выхода молекул ПАВ на поверхность, т. е. тем больше их адсорбция.

Эффект снижения σ водных растворов ПАВ может быть очень велик. Так, обычное мыло понижает поверхностное натяжение воды на 43 мДж/м² уже при концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л. Для сравнения: повышение σ при действии инактивного вещества обычно меньше 0,8 мДж/м² даже при концентрации 1 моль/л.

С ростом концентрации ПАВ в растворе σ сначала падает резко, а затем — постепенно (см. рис. 3.17). Подобный ход кривой объясняется тем, что при малых концентрациях поверхность жидкости свободна и практически все растворенные молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности воды, сильно снижая σ . При больших C на поверхности образуется насыщенный мономолекулярный слой молекул ПАВ, дальнейшая адсорбция становится невозможной и с ростом концентрации σ изменяется незначительно. Поверхностное натяжение растворов при этих концентрациях приближается к значению σ самих ПАВ на границе с воздухом (20—24 мДж/м²).

3.4.3. Изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции ПАВ на поверхности «жидкость — газ»

В 1908 г Б. Шишковский провел исследование зависимости поверхностного натяжения водных растворов низших жирных кислот (углеводородная цепь состояла из трех — шести групп $-\text{CH}_2-$) от их концентрации C . Результаты его опытов представлены на рис. 3.18.

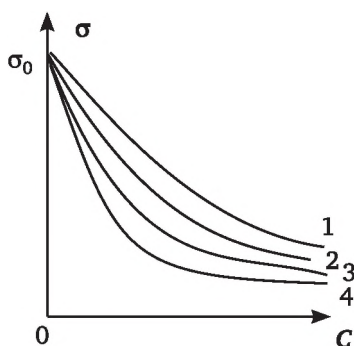


Рис. 3.18. Изотермы поверхностного натяжения кислот в воде:

1 — пропионовой; 2 — масляной; 3 — валериановой; 4 — капроновой

Б. Шишковский установил, что полученные данные могут быть описаны эмпирическим уравнением (уравнение Шишковского):

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = A \ln(1 + BC), \quad (3.23)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды; C — концентрация ПАВ; A, B — эмпирические константы уравнения. Оказалось, что константа A остается постоянной для всех членов гомологического ряда, а константа B увеличивается в 3—3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено $-\text{CH}_2-$.

Графически дифференцируя кривые, полученные Шишковским, а также используя собственные данные, Ленгмюр рассчитал по уравнению Гиббса (3.22) изотермы адсорбции исследованных ПАВ. Изотермы приведены на рис. 3.19.

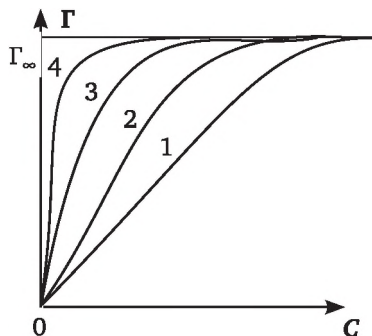


Рис. 3.19. Изотермы адсорбции кислот в воде:

1 — пропионовой; 2 — масляной; 3 — валериановой; 4 — капроновой

При одинаковой концентрации адсорбция ПАВ тем больше, чем длиннее углеводородная цепь (кривая расположена выше), но для всех членов гомологического ряда кривые стремятся к одному и тому же пределу Γ_∞ , называемому предельной адсорбцией, или *емкостью монослоя*.

Оказалось, что величина Γ_∞ не зависит от температуры и природы поверхности раздела фаз («газ — жидкость» или «жидкость — жидкость»). Постоянство Γ_∞ для всех членов ряда, на первый взгляд, удивительно, так как означает, что на единице поверхности помещается одно и то же число адсорбированных молекул, независимо от их размера. Казалось бы, чем больше молекула по размерам, тем меньше их должно помещаться на единице площади и тем меньше Γ_∞ .

Факт постоянства Γ_∞ для всех членов гомологического ряда карбоновых кислот, установленный экспериментально, позволил Ленгмюру выдвинуть представления об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое и распространить уравнение изотермы, выведенное им для адсорбции на твердых адсорбентах, и на поверхность «жидкость — газ». Действительно, кривые на рис. 3.19 имеют вид гипербол и могут быть описаны изотермой Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bC}{1 + bC}, \quad (3.24)$$

где b — адсорбционный коэффициент; Γ_∞ — емкость монослоя.



Для объяснения постоянства Γ_∞ у всех членов гомологического ряда Ленгмюр предположил, что углеводородная цепь ПАВ не занимает места в поверхностном слое — неполярные части «торчат» в воздух, образуя «молекулярный частокол», как это показано на рис. 3.20. В таком случае Γ_∞ определяется лишь площадью (размерами) полярной группы S_0 , а она у всех гомологов одна и та же.

Если представления Ленгмюра верны, то величину S_0 можно рассчитать из адсорбционных измерений. Действительно, произведение $\Gamma_\infty \cdot N_A$ равно числу молекул ПАВ, находящихся на 1 м² поверхности жидкости при полном ее покрытии, тогда $\Gamma_\infty \cdot N_A S_0 = 1 \text{ м}^2$. Следовательно,

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}. \quad (3.25)$$

Здесь N_A — число Авогадро.

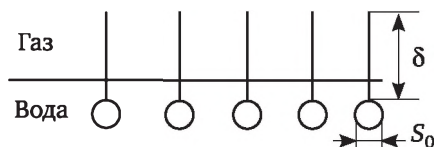


Рис. 3.20. Ориентация молекул ПАВ на поверхности «вода — воздух»

Были проведены многочисленные проверки уравнения (3.25) для поверхностей «газ — жидкость» и «жидкость — жидкость». Так, для п-толуидина $S_0 = 25,4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ на границе «водный раствор — воздух», $S_0 = 24,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ на границе «водный раствор — н-гексан» и $S_0 = 28,1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ на поверхности «водный раствор — бензол». Все приведенные значения S_0 близки к найденным другими независимыми методами. Это подтверждает представления Ленгмюра об ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое. Интересно отметить, что значение S_0 для тристеарина равно утроенному значению ($0,66 \text{ нм}^2$) для -COOH-группы. Это означает, что все три карбоксильные группы занимают место в поверхностном слое.

Зная Γ_∞ , можно найти длину углеводородного радикала ПАВ, равную толщине насыщенного адсорбционного монослоя δ , т. е. высоту «молекулярного частокола». Действительно, объем одной адсорбированной молекулы — δS_0 , объем адсорбированного слоя — $\delta S_0 N_A$, масса его $M = \rho \delta S_0 N_A$ и равна молярной массе ПАВ. Здесь ρ — плотность ПАВ. Тогда, учитывая формулу (3.25), имеем:

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}. \quad (3.26)$$

Многочисленные экспериментальные проверки полученного уравнения показали хорошее согласие значений δ , вычисленных по формуле (3.26) и измеренных другими методами¹.

¹ Впервые размеры молекул были определены из описанных адсорбционных измерений, а уже потом подтверждены другими методами.

Теория Ленгмюра позволила раскрыть физический смысл констант A и B эмпирического уравнения Шишковского (3.23). Совмещение уравнений (3.22) и (3.24) и последующее интегрирование результата дает уравнение

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + bC). \quad (3.27)$$

Оно аналогично уравнению Шишковского, при этом константа $A = RTT_{\infty}$ не зависит от размера неполярной группы ПАВ, что и наблюдается в экспериментах. Константа B равна адсорбционному коэффициенту b в уравнении Ленгмюра, он индивидуален для каждого вещества и определяется способностью ПАВ к адсорбции, т. е. значение B должно увеличиваться с ростом длины углеводородного радикала ПАВ, что также подтверждается опытом.

Поскольку есть уравнения, связывающие σ и C (уравнение Шишковского), Γ и C (уравнение Ленгмюра) и уравнение, объединяющее σ , C и Γ (уравнение Гиббса), должно быть уравнение, связывающее σ и Γ . Такое уравнение было получено А. Фрумкиным и носит его имя:

$$\sigma = \sigma_0 + R \cdot T \cdot \Gamma_{\infty} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right). \quad (3.28)$$

Согласно уравнению (3.28) при одинаковой адсорбции Γ все гомологи уменьшают σ на одинаковую величину. Различие поверхностной активности в гомологическом ряду ПАВ обусловлено различной способностью их к адсорбции, т. е. одно и то же значение Γ достигается для короткоцепочечных ПАВ при значительно больших C , чем для длинноцепочечных ПАВ. Но если концентрации у гомологов таковы, что их адсорбции одинаковы, то они понижают σ на одну и ту же величину.

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение воды называют **поверхностной активностью**. Количественно поверхностная активность характеризуется величиной (по Ребиндеру)

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (3.29)$$

Данное определение g не выполняется в случае водных растворов ионогенных ПАВ: кривая зависимости σ от C в области сильно разбавленных растворов (при $C \rightarrow 0$) может быть даже параллельной оси абсцисс ($g = 0$)¹.

Поверхностную активность можно определить графически по экспериментальной изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$, проведя касательную к кривой в точке ее пересечения с осью ординат (при $C = 0$) и вычислив тангенс угла наклона касательной (рис. 3.21).

¹ Фролов Ю. Г. Поверхностная активность и изотермы поверхностного натяжения растворов ионогенных ПАВ // Коллоидный журнал. 1987. Т. 44. С. 88—92.



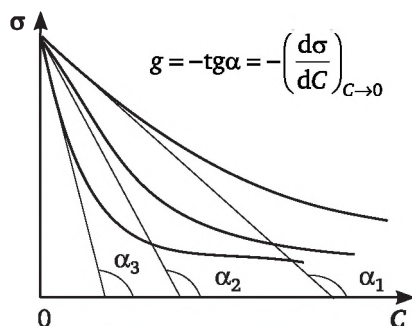


Рис. 3.21. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ одного гомологического ряда:

1—3 — число групп $-\text{CH}_2-$ в углеводородном радикале

Располагая компьютером, определить g еще проще. Для этого методом наименьших квадратов определяют константы B и A уравнения Шишковского (3.23), описывающего опытные изотермы $\sigma = f(C)$. Далее, полученные константы подставляют в выражение производной по C уравнения Шишковского:

$$g = \frac{d\sigma}{dC} = \frac{A \cdot B}{1 + B \cdot C} \quad (3.30)$$

и рассчитывают g в любой точке кривой, в том числе и при $C = 0$.

Поверхностно-активные свойства ПАВ зависят от числа метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ в углеводородной цепи и природы полярной группы. Э. Дюкло и И. Траубе установили эмпирическое правило (**правило Дюкло — Траубе**), согласно которому поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах возрастает в 3—3,5 раза при удлинении углеводородного радикала на одну $-\text{CH}_2-$ группу:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 - 3,5, \quad (3.31)$$

где n — число метиленовых групп в углеводородном радикале. Это правило выполняется лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов в неполярных растворителях g при увеличении длины радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Дюкло — Траубе).

Э. Ленгмюр дал теоретическое обоснование приведенным закономерностям. При добавлении ПАВ в воду практически не гидратирующиеся углеводородные цепи раздвигают молекулы воды, встраиваясь в ее структуру. На осуществление этого требуется совершение работы против молекулярных сил, так как взаимодействия между молекулами воды существенно интенсивнее, чем между молекулами воды и радикалами ПАВ. Обратный процесс — выход молекул ПАВ на межфазную поверх-

ность с ориентацией углеводородных цепей в неполярную фазу газа идет самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса системы и выигрыванием **работы адсорбции**. Чем длиннее углеводородный радикал, тем большее число молекул воды он разъединяет и тем больше тенденция молекул ПАВ к выходу на поверхность, т. е. тем больше их адсорбция и работа адсорбции. Работа адсорбции при удлинении цепи на одно звено $-CH_2-$ возрастает на одну и ту же величину (2,93 кДж/моль), что приводит к увеличению константы адсорбционного равновесия (адсорбционного коэффициента b) в одно и то же число раз ($\sim 3,2$ раза (при 20°C)). Это, в свою очередь, приводит к возрастанию поверхностной активности в 3—3,5 раза в согласии с правилом Дюкло — Траубе.

Использование ПАВ при производстве хлебных изделий. Адсорбция ПАВ на поверхности раздела фаз может резко изменить интенсивность физико-химических процессов, происходящих в гетерогенных системах. Хлебопекарное тесто можно рассматривать как коллоидную физико-химическую систему, поэтому добавление ПАВ в тесто должно изменять интенсивность процесса брожения и тем самым влиять на качество готового хлеба. Работами, выполненными в МГУПП, показано, что введение ПАВ в рецептуру хлебобулочных изделий приводит к значительному улучшению качества и удлинению сроков хранения готовой продукции.

Так, установлено, что внесение в тесто эфиров цетилового, лаурилового или стеарилового спиртов и винной, яблочной или янтарной кислот в количестве 0,4 % от массы муки увеличивает удельный объем на 15—43 %, формоустойчивость — на 40—76 %, показатель общей деформации мякиша — на 16—101 %, улучшает структуру и цвет мякиша. Получаемые изделия имеют больший объем (пористость) с более развитой тонкостенной структурой по сравнению с контрольными образцами (без эфиров). Все указанные эфиры — ПАВ, это иллюстрирует рис. 3.22:

Добавление в тесто 0,4 % от массы муки ацетилированного цетилартрата (цетиловый эфир винной кислоты) способствует более длительному сохранению потребительской свежести хлеба, определяемой по деформации мякиша. При этом наибольший эффект достигался при введении эфиров совместно с 3 % жира при опарном способе тестоведения и без жира — при безопарном.

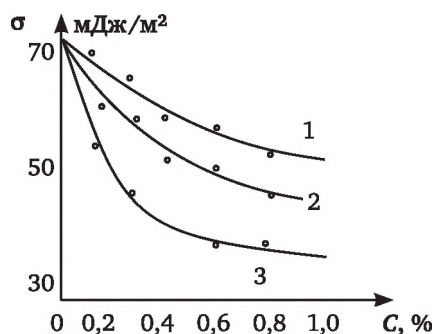


Рис. 3.22. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов эфиров цетилового спирта от концентрации:
1 — цетилсукцинат; 2 — цетилартрат; 3 — цетилмалат



Различные по своему составу и свойствам указанные эфиры дифференцировано влияют на структурно-механические свойства клейковины: цетилсукцинат, например, расслабляет клейковину, а цетилмалат и цетилтарtrat — укрепляют ее. Следовательно, с помощью добавок ПАВ можно регулировать реологические свойства теста с целью получения оптимальной стабильной консистенции независимо от свойств применяемой муки, что особенно важно в условиях современного производства при непрерывном процессе выпечки хлеба.

Введение в тесто, приготовленное опарным способом из пшеничной муки первого сорта, эфиров молочной кислоты (0,5 % от массы муки) улучшает структурно-механические свойства теста, интенсифицирует процессы брожения, сдвигая окислительно-восстановительный потенциал в сторону процессов окисления, способствует увеличению газообразования и кислотонакопления. Эти изменения ускоряют созревание теста и улучшают качество хлеба. Так, добавление натрий- и кальцийсоединений позволяет сократить продолжительность брожения теста на 30—35 мин с одновременным улучшением качества хлеба. Внесение ПАВ в тесто также снижает приблизительно на 30 % величину удельной работы, затрачиваемой на его замес.

Действие указанных ПАВ на качество хлеба обусловлено их адсорбцией на крахмале и клейковине — основных компонентах теста. Установлено, что адсорбция ПАВ из водной дисперсии на крахмале выше, чем на клейковине. С повышением температуры от 20 до 90°C она возрастает, что свидетельствует о переходе физической ее формы в хемосорбцию, связанную с клейстеризацией крахмала и последующим образованием комплексных соединений крахмала с молекулами ПАВ. Адсорбция ПАВ на клейковине с повышением температуры снижается. Это свидетельствует о том, что перехода физической адсорбции в химическую не происходит. Снижение адсорбции может также происходить в результате уменьшения поверхности клейковины за счет термической денатурации белков. Адсорбция ПАВ приводит к снижению водопоглотительной способности и энергии связи воды с компонентами теста, что также способствует улучшению качества готовых изделий.

На явлении различной адсорбируемости веществ поверхностями твердых адсорбентов или различной их абсорбируемости жидкостями базируется метод анализа и исследования систем — хроматография. Ознакомимся с ним подробнее.

3.5. Хроматография

Хроматография является частным случаем адсорбции: адсорбцией в условиях движения фазы с сорбтивом относительно сорбента.

Открытие хроматографии и последующее усовершенствование различных ее видов привели к настоящей революции в области аналитического контроля и автоматизации производственных процессов пищевой, химической, нефтяной и других отраслей промышленности, а также — в практике научно-исследовательских работ. В настоящее время хроматография является одним из наиболее распространенных методов анализа и физико-химического исследования веществ.



Явление хроматографии открыл российский ученый М. С. Цвет в 1903 г. Он установил, что при пропускании через стеклянную колонку с адсорбентом (CaCO_3) раствора, содержащего растительные пигменты, на адсорбенте образуются отдельные окрашенные зоны, наблюдаемые визуально. При промывании колонки растворителями зоны разделялись и передвигались вниз по адсорбенту с различными скоростями. Наблюдаемую картину М. С. Цвет назвал «хроматография», что в переводе с греческого означает «цветописание». В последующие годы явление хроматографии применили и для исследования бесцветных веществ. Понятно, что в настоящее время этот термин не передает суть явления, заключающегося в разделении веществ вследствие их различной адсорбируемости.

В 1949 г. А. Клессон разработал **вытеснительный метод** хроматографии, основанный на анализе последовательно вытесняемых из колонки предварительно адсорбированных веществ под действием более сильно адсорбируемого вещества. В 1943 г. А. Тиселиус применил в качестве вытеснителя поток самой анализируемой пробы. Этот вариант вытеснительной хроматографии получил название «**метод фронтального анализа**».

В 1938 г. советским ученым Н. А. Измайлову и М. С. Шрайберу удалось разделить растительные экстракты на слое адсорбента, нанесенного на покровное стекло микроскопа. Для этого суспензию адсорбента в воде равномерно распределили по стеклу, высушили и пропитали полученный слой адсорбента анализируемым раствором. При введении в центр такого слоя определенных растворителей анализируемые вещества распределялись по концентрическим зонам. Так был реализован метод тонкослойной хроматографии (ТСХ).

В 1941 г. А. Д. П. Мартин и Р. М. Л. Синг разработали методику жидкостно-жидкостного варианта **распределительной хроматографии** и обосновали возможность осуществления **газо-жидкостной хроматографии**. Основываясь на их идеях, в 1952 г. Дж. Мартин разработал теорию процесса, а также конкретную методику анализа жирных кислот с помощью газожидкостной хроматографии. Чувствительность, скорость, точность и простота метода привели к феноменальному прогрессу при разделении, идентификации и определении летучих соединений. Так, к началу 1970-х гг. было опубликовано более 14 000 статей по газовой хроматографии, и в среднем их число ежегодно увеличивается приблизительно на 2000. Мартину и Синджу впоследствии за создание метода **бумажной хроматографии** была присуждена Нобелевская премия.

Новый качественный скачок в области хроматографии связан с работами М. Голея, создавшего **метод капиллярной хроматографии**. Здесь разделение компонентов пробы происходит на стенках длинного тонкого капилляра, покрытых слоем нелетучей жидкости. Примерно в это же время был разработан пламенно-ионизационный детектор, позволяющий проводить анализы весьма малых проб.



В 1962 г. А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб предложили новые варианты газовой хроматографии — вакантохроматографию и ступенчатую хроматографию. В первом из них в качестве газа-носителя используют исследуемую смесь, а вместо пробы — инертный газ. Второй основан на применении в проявительной хроматографии больших проб для того, чтобы максимум пика не уменьшался в процессе элюирования и соответствовал начальной концентрации компонента в пробе. Все эти работы заложили основы развития газовой хроматографии как аналитического метода.

В последние годы разработаны и активно применяются в аналитических целях хромато-масс-спектрометры — комбинация хроматографа с масс-спектрометром.

3.5.1. Классификация методов хроматографии

Известны следующие классификации.

1. В зависимости от способа перемещения разделяемой смеси вдоль слоя сорбента различают: проявительный (элюентный), фронтальный и вытеснительный методы хроматографического анализа.

Суть *элюентного анализа* заключается в том, что анализируемая смесь веществ переносится через слой адсорбента потоком вещества (элюента), адсорбционная способность которого ниже, чем у любого из компонентов. В ходе такого анализа разделенные компоненты выходят из хроматографической колонки отдельными зонами, в промежутке между которыми выходит чистый элюент.

Фронтальный анализ состоит в непрерывном пропускании исследуемой смеси через слой сорбента. На сорбенте образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов, а из колонки вначале выходит порция наименее сорбируемого компонента, а затем — порция исходной смеси. Недостатком этого метода является то, что в чистом виде возможно выделение лишь части первого компонента.

Вытеснительный анализ основан на переносе разделяемой смеси через слой адсорбента потоком вещества, сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси.

Наибольшее распространение из перечисленных нашел элюентный метод анализа в различных его вариантах.

2. В зависимости от природы процесса, обуславливающего распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами, различают распределительную, ионообменную, адсорбционную и молекулярно-ситовую хроматографии.

Суть *распределительной хроматографии* заключается в следующем: малолетучую жидкость (полиэфиры, апиезоны, ортофосфорную кислоту и т. п. и их смеси) в виде тонкой пленки (неподвижная фаза) наносят на поверхность твердого макропористого носителя. Носитель с жидкой фазой помещают в хроматографическую колонку (стальную или стеклянную) и через нее продувают поток газа (газо-жидкостная



хроматография) или прокачивают поток жидкости (жидкостная хроматография). Анализируемую смесь веществ в виде пробы (импульса) подают в поток газа или жидкости (подвижной фазы). Вещества смеси имеют различную растворимость (константу распределения) в неподвижной фазе, по этой причине при движении в потоке подвижной фазы происходит их разделение: слабо растворимые «вырываются вперед», а сильно растворимые отстают.

Ионообменная хроматография основана на различии констант ионообменного равновесия анализируемых веществ между фазой адсорбента (неподвижная фаза) и подвижной жидкой фазой.

В **адсорбционной хроматографии** разделение веществ смеси происходит из-за различной их адсорбируемости на поверхности твердого адсорбента. Как и в случае распределительной хроматографии, адсорбент (неподвижная фаза) помещают в колонку, через которую продувают поток газа (газо-адсорбционная хроматография) или прокачивают поток жидкости (жидкостная хроматография). Анализируемую смесь веществ в виде пробы подают в поток. В процессе хроматографирования происходят непрерывная адсорбция и десорбция компонентов на поверхности адсорбента вдоль колонки. Среднее время пребывания на поверхности слабо адсорбирующихся веществ меньше, чем сильно адсорбирующихся, в результате они первыми выходят из колонки, а последними — наиболее сильно адсорбирующиеся вещества.

В качестве неподвижной фазы в **молекулярно-ситовой хроматографии** выступают молекулярные сита. Это цеолиты (алюмосиликаты) — микропористые адсорбенты, способные избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор адсорбента.

Наибольшее распространение в настоящее время получили распределительная и адсорбционная хроматографии.

3. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию.

В **газовой хроматографии** подвижной фазой является газ (или пар), а в качестве неподвижной фазы выступает твердый адсорбент (газо-адсорбционная хроматография). Разделение осуществляется вследствие различной адсорбируемости компонентов смеси. В **газо-жидкостной хроматографии** неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель. Разделение осуществляется вследствие различной растворимости (распределения) компонентов пробы в жидкости. Получила распространение **газовая хроматография на модифицированном сорбенте**. В этом случае неподвижной фазой служит твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. Здесь в процессе разделения играют роль как адсорбция на твердой поверхности, так и растворимость веществ в модифицирующей жидкости.

В **жидкостной хроматографии** подвижной фазой является жидкость, а в качестве неподвижной фазы выступает твердый адсорбент



(жидкостно-адсорбционная хроматография) или жидкость, нанесенная на твердый инертный носитель (жидкостно-жидкостная хроматография).

4. В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию.

В **колоночной хроматографии** процесс разделения осуществляют в насадочной или капиллярной колонке (стеклянной или стальной). В последнем случае хроматографию часто называется **капиллярной**. Насадочную колонку заполняют адсорбентом, селективным к разделяемым веществам. В капиллярной хроматографии разделение компонентов смеси происходит на внутренних стенках очень тонкой колонки (капилляра), покрытых слоем нелетучей жидкости. Длина колонки при этом может составлять десятки метров. В отличие от ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрии, недостатком хроматографии является необходимость «свидетеля», т. е. предварительного пропускания через колонку предполагаемого компонента анализируемой смеси.

В последние годы широкое распространение получила хромато-масс-спектрометрия — аппаратное совмещение газового хроматографа (с капиллярными колонками) и масс-спектрометра. В капиллярной колонке (вследствие ее большой длины) происходит разделение смеси любой сложности и сочетания веществ. Разделенные вещества последовательно попадают в анализатор масс-спектрометра, совмещенного с компьютера, в памяти которого находятся спектры практически всех известных на настоящее время веществ. Таким путем осуществляется качественный и количественный анализ смесей (без предварительного подбора селективного адсорбента или жидкости неподвижной фазы). Результаты анализа при этом выводятся на экран монитора или принтер.

Известны два варианта плоскостной хроматографии — хроматография на бумаге и тонкослойная хроматография.

5. В зависимости от цели процесса хроматографию подразделяют на аналитическую, препаративную и обращенную.

Аналитическая хроматография предназначена для проведения качественного и количественного анализа компонентов анализируемой смеси. **Препаративная хроматография** применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов из смеси.

В **обращенной хроматографии** объектом исследования являются не жидкая или газовая пробы, подаваемые в хроматограф, а сама неподвижная фаза, помещенная в колонку. Для этого исследуемое вещество наносят в виде тонкой пленки на инертный носитель (хроматон, стеклянные шарики и т. п.). Полученную фазу набивают в хроматографическую колонку и далее в токе газа или жидкости подают тестирующие вещества различной полярности: обычно воду (полярное вещество) и н-гексан (неполярное вещество). Измеряют времена их удерживания t (время от подачи пробы до выхода вершины пика на хроматограмме)



при различной температуре T . Из аррениусовской зависимости ($\ln t$ от $1/T$) определяют теплоты адсорбции, температуры физических и фазовых переходов, коэффициенты диффузии тестирующих веществ и т. п.

Рассмотрим подробнее каждый из вариантов хроматографии.

3.5.2. Тонкослойная хроматография

Этот метод хроматографии (ТСХ) наиболее прост в аппаратном оформлении, довольно оперативен и в настоящее время занимает одно из ведущих мест среди методов анализа органических и биоорганических соединений. Продолжительность разделения здесь исчисляется минутами, поэтому ТСХ часто применяют при экспресс-анализах.

Методика тонкослойной хроматографии заключается в следующем: поверхность стеклянной пластинки покрывают тонким слоем адсорбента (наносят слой суспензии и жидкость испаряют). Адсорбентом чаще всего служит силикагель, несколько реже — оксид алюминия. Иногда применяют и смешанные неподвижные фазы (для определения микроколичеств пестицидов используют силикагель с крахмалом, силикагель с гипсом или оксид алюминия с гипсом). Промышленность выпускает готовые к употреблению пластинки практически на все случаи анализа.

На стартовую линию наносят анализируемые вещества и их смеси. Край пластинки, ниже стартовой линии, погружают в растворитель. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение веществ смеси на адсорбенте. Границу подъема жидкости отмечают, пластинку сушат и проявляют для обнаружения веществ в виде окрашенных пятен. Измеряют расстояние от центра пятна до линии старта L_1 и L_2 (рис. 3.23), а также — расстояние от линии фронта жидкости до стартовой линии — B . Их отношение друг к другу $R_f = L_i/B$ — величина, определяющая положение каждого вещества на данной хроматограмме. Она является характеристикой исследуемого соединения на данном адсорбенте и зависит от ряда факторов: толщины слоя адсорбента, природы растворителя, количества нанесенного вещества и т. д. Для идентификации веществ обычно применяют метчики («свидетели»). С данной целью хроматографируют на пластинке известное вещество («свидетель») и разделяемую смесь веществ вместе. В этом случае R_f исследуемого вещества выражается отношением расстояния, пройденного веществом от точки старта, к аналогичному расстоянию, пройденному «свидетелем».

Очень важно при проведении тонкослойной хроматографии нанести оптимальное количество анализируемого вещества или смеси. Избыточный объем дает чересчур большие пятна неправильной формы, которые сливаются с пятнами соединений, имеющих близкое значение R_f .

Хроматографирование осуществляют следующим образом. Исследуемую смесь веществ растворяют в эфире, хлороформе или в каком-либо другом подходящем растворителе. На хроматографической пластинке на расстоянии 1,5 см от нижнего края простым карандашом



намечают стартовую линию и на одинаковом расстоянии от нее осторожным прикосновением капилляра, чтобы слой не нарушался, наносят анализируемый раствор (0,1—50 мкл). Диаметр пятна при этом не должен превышать 5—7 мм, расстояние между отдельными пятнами — не менее 1 см. Затем пластинку помещают в растворитель. В зависимости от направления поступления растворителя на пластинку различают методы восходящей, нисходящей и горизонтальной хроматографии.

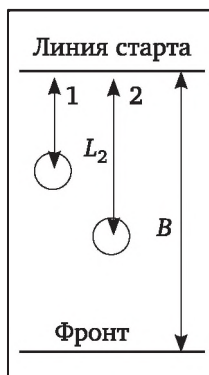


Рис. 3.23. Хроматограмма тонкослойной хроматографии:

L_1 , L_2 — расстояния от центра пятна до линии старта; B — расстояние от линии старта до фронта растворителя; 1, 2 — места нанесения веществ 1 и 2

Хроматографию называют **восходящей**, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх (под действием капиллярных сил). Растворитель или смесь растворителей наливают в хроматографическую камеру в таком объеме, чтобы поставленная вертикально пластинка с нанесенным веществом погружалась на ~5 мм. Для насыщения камеры парами растворителя рекомендуется на заднюю стенку камеры прикреплять смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, достигающий до дна сосуда.

Хроматографию называют **нисходящей**, если растворитель поступает на пластинку сверху вниз. В некоторых случаях для лучшего разделения веществ с близкими значениями R_f применяют **проточную** хроматографию. Она осуществляется при непрерывном поступлении свежего растворителя на пластинку. Растворитель продвигается по адсорбенту до конца пластинки и стекает с нее или просто испаряется.

Обычно растворитель пропускают вдоль пластинки с адсорбентом один раз. Однако для лучшего разделения компонентов смеси часто проводят повторное хроматографирование (с другим или тем же растворителем). В случае многокомпонентных смесей применяют и **двумерную хроматографию**, при которой повторное хроматографирование осуществляют движением растворителя в направлении, перпендикулярном первоначальному.

Выбор растворителя для такой хроматографии, как правило, производится эмпирически с учетом полярности разделяемых компонен-



тов и растворителей. При оценке полярности растворителей учитывают элюотропный ряд Шталя, в котором растворители расположены в порядке возрастания их диэлектрической проницаемости. Принимается, что адсорбционная способность соединений, содержащих функциональные группы, увеличивается в следующей последовательности:



Если в молекуле вещества одновременно присутствует несколько заместителей, то указанная закономерность может изменяться.

Для детектирования бесцветных веществ на хроматограмме чаще всего используют явление флуоресценции. Так, для обнаружения веществ, поглощающих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, применяют слои адсорбента, содержащие флуоресцирующее вещество, или опрыскивают хроматограмму после анализа раствором флуоресцирующего вещества. При освещении такой хроматограммы УФ светом анализируемые вещества обнаруживаются в виде темных пятен.

Часто для обнаружения веществ на хроматограмме пластинки опрыскивают окрашивающими реагентами. Последние бывают двух типов:

1) реагенты общего назначения, взаимодействующие с целым рядом соединений различного типа. Это пары йода, фосфорномолибденовая кислота, родамин В и т. д.;

2) специфические реагенты, указывающие на присутствие лишь определенного соединения или функциональной группы.

Так, для обнаружения хлорорганических соединений обычно применяют раствор азотнокислого серебра и 2-феноксизанола или аммиака в ацетоне с последующим УФ проявлением. Такая методика позволяет обнаружить до 0,1—0,5 мкг препарата. Кроме указанного реактива для детектирования пятен хлорорганических пестицидов применяют также 0,1 М раствор марганцовокислого калия, дифениламин, пары йода, спиртовые растворы о-толидина или о-дианизидина. Для обнаружения фосфорорганических соединений, содержащих серу, применяют смесь бромтимолсинего и азотнокислого серебра, хлористый палладий, 2,6-дихлор-N-хлорхинонамид.

Методы **количественного анализа** хроматограмм в тонком слое можно разделить на две группы. В первой — разделенные вещества исследуют непосредственно на слое адсорбента, а во второй — анализируемые вещества вымывают из слоя адсорбента и далее определяют их количества тем или иным методом.

В первой группе методов получило наибольшее распространение визуальное сравнение размера пятна и интенсивности его окраски с пятнами стандартных растворов. Для этого на одной пластинке с пробой анализируемых веществ хроматографируют пробы эталонных образцов, содержащих известные их количества. Метод визуального сравнения достаточно оперативный и не требует специального оборудования. Обычно он применяется для оценочных измерений ($\pm 20\%$).



Иногда проводят измерение площади пятна с помощью планиметра или переносят хроматограмму на миллиметровую бумагу и находят число покрытых ею клеточек. Далее строят калибровочную кривую в координатах: количество вещества (мг) — площадь пятна (мм²). Из нее, зная площадь пятна анализируемого вещества, определяют его содержание в пробе. Иногда вместо калибровочной кривой для каждой концентрации определяемого соединения изготавливают шаблоны, вырезанные из фольги или миллиметровой бумаги. Шаблоны разных площадей накладывают на пятно хроматограммы и добиваются их совпадения.

Во втором случае для проведения количественного анализа вещества вымывают из слоя адсорбента. Полученные таким путем растворы анализируют, например, спектрофотометрически или с помощью масс-спектрометра.

3.5.3. Хроматография на бумаге

Впервые метод бумажной хроматографии (БХ) применили для разделения и идентификации аминокислот (1943). В зависимости от природы процесса разделения БХ принято классифицировать на распределительную, адсорбционную и ионообменную. Методика БХ (как и тонкослойной хроматографии) проста и оперативна, что в сочетании с требуемыми микроколичествами анализируемых веществ обуславливает широкое распространение метода.

При хроматографировании на бумаге разделение анализируемых веществ происходит в результате многократных актов их адсорбции на целлюлозе бумаги (или абсорбции в воду, пропитывающую бумагу, — неподвижная фаза) и десорбции в элюирующий раствор (подвижная фаза). Бумага должна быть однородной по плотности, химически и адсорбционно-нейтральной. В настоящее время отечественная промышленность выпускает четыре сорта хроматографической бумаги — № 1, 2, 3, 4. Каждый номер отличается по плотности, а следовательно, и скорости движения растворителя. Бумагу № 1 и 2 называют «быстрой», а № 3 и 4 — «медленной». Выпускают и специальные сорта бумаги с высоким содержанием карбоксильных групп (для разделения катионов), а также бумаги, содержащие иониты или другие адсорбенты.

Хроматографирование на бумаге проводят следующим образом. На полоску хроматографической бумаги наносят каплю раствора, содержащую смесь веществ, и дают ей высохнуть. Один конец бумаги опускают в подходящий растворитель. Сосуд с растворителем плотно закрывают, чтобы не происходило изменение его состава и не изменилось насыщение камеры его парами.

Растворитель, двигаясь под действием капиллярных сил вдоль полосы бумаги, захватывает компоненты анализируемой смеси. В результате процессов адсорбции-десорбции происходит разделение смеси на отдельные компоненты. Так же, как и в тонкослойной хроматографии,



качество разделения зависит от величины коэффициентов распределения компонентов R_f , характеризующих относительную скорость их перемещения по бумаге. Для качественного разделения на бумаге значения R_f компонентов должны оставаться в пределах от 0,05 до 0,85.

Методика проведения анализа на хроматографической бумаге аналогична методике тонкослойной хроматографии. Существует несколько ее вариантов: одномерная, двухмерная, круговая и электрофоретическая. Как и в тонкослойной хроматографии, одномерная и двухмерная бумажные хроматографии выполняются с восходящим или нисходящим потоками растворителя.

Выбор подходящего растворителя — довольно сложная задача. Растворитель и анализируемые вещества не должны резко отличаться по полярности и гидрофильным свойствам, иначе они или останутся на линии старта, или будут двигаться вместе с фронтом растворителя. Если вещество исследуемой системы остается на стартовой линии, то это свидетельствует о его малой растворимости в подвижной фазе; в данном случае следует применить более полярный растворитель. Если же, наоборот, вещество движется вместе с фронтом растворителя ($R_f = 1$), то это означает, что оно слабо взаимодействует с неподвижной фазой: для анализа следует выбрать неполярные растворители. Для сильногидрофильных веществ применяют смеси растворителей с высоким содержанием воды, например, насыщенный водой вторичный бутанол, верхнюю фазу смеси н-бутанола, уксусной кислоты и воды (4: 1: 5), систему «изопропанол — аммиак», 15 %-ю уксусную кислоту.

Вещества средней гидрофильности, которые экстрагируются из воды этилацетатом, но не экстрагируются бензолом, хроматографируют с помощью растворителей средней полярности, например, бутилацетатом, хлороформом с небольшими добавками полярных веществ или воды.

Для разделения веществ малой гидрофильности, практически не растворимых в воде, обычно в качестве элюентов используют бензол, циклогексан и т. п.

Иногда для оценки свойств веществ анализируемой смеси проводят ее **предварительное хроматографирование** (обычно в системе «бутилацетат — вода»). В зависимости от установленных таким путем значений R_f анализируемых веществ далее выбирают либо более полярные, либо неполярные смеси.

Так же как в тонкослойной хроматографии, для детектирования отдельных компонентов хроматограммы обрабатывают соответствующими реактивами, при взаимодействии которых с компонентами анализируемой смеси образуются окрашенные соединения. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски или флуоресценции пятен пробы и стандартов либо путем измерения размера пятна, предварительно определив зависимость между количеством вещества и размером его пятна на хроматограмме. Также возможно извлечение веществ из хроматографических пятен с последующим их физико-химическим анализом.



3.5.4. Газовая хроматография

Газовая хроматография — наиболее распространенный и эффективный метод хроматографии. Ее применение обеспечивает высокую чувствительность, разделительную способность и позволяет проводить качественный и количественный анализ многокомпонентных газовых, жидких и твердых смесей летучих веществ.

Расшифровка результатов хроматографического анализа довольно проста, а современный газовый хроматограф представляет собой автоматический прибор, требующий от обслуживающего персонала осуществления лишь ограниченного числа операций.

На рис. 3.24 показана схема газового хроматографа. Газ-носитель (обычно гелий или азот) из баллона 1 через редуктор 2 поступает на регулятор давления 3, где разделяется на два потока. Один поток идет через колонку сравнения 4 в сравнительную ячейку детектора 5, а второй — через устройство ввода пробы (испаритель или кран-дозатор) в рабочую колонку 6 и далее — в рабочую ячейку детектора 5. Хроматографические колонки расположены в термостате 7. Давление на входе в колонки измеряется манометрами 8, объемная скорость газаносителя периодически контролируется пенным измерителем скорости 9.

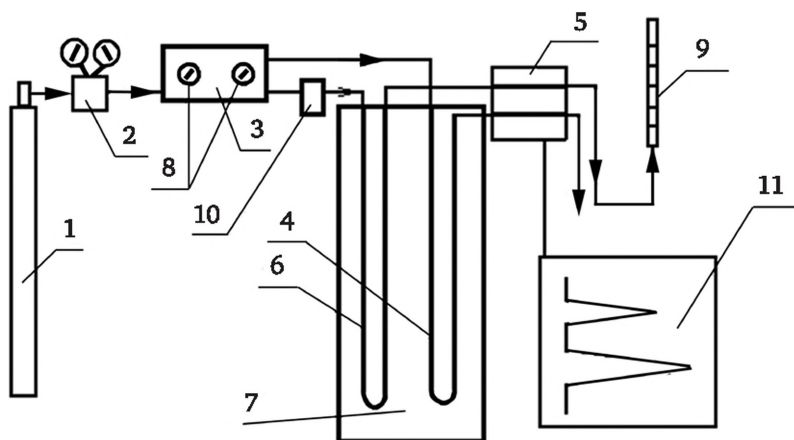


Рис. 3.24. Схема газового хроматографа:

1 — баллон с газом-носителем; 2 — редуктор; 3 — регулятор давления; 4 — колонка сравнения; 5 — детектор; 6 — рабочая колонка; 7 — термостат колонок; 8 — манометры; 9 — пенный расходомер; 10 — испаритель; 11 — потенциометр (самописец)

Жидкую анализируемую смесь в поток газа-носителя вводят микрошприцем (1—10 мкл) через испаритель 10, нагретый до температуры, существенно выше, чем температура кипения любого компонента смеси. Для этого иглой шприца прокалывают резиновое уплотнение испарителя. Инъектируемая проба быстро испаряется и в парообразном состоянии потоком газа-носителя переносится в рабочую хрома-

тографическую колонку. Газовую пробу подают в поток газа-носителя с помощью специального крана-дозатора. Некоторые модели хроматографов комплектуются устройством для подачи твердых проб (в них вещества также испаряются и переносятся током газа-носителя через рабочую колонку).

Аппаратурное оформление газовой хроматографии. Капиллярные колонки требуют для проведения анализа подачи очень малых проб. Решение этой задачи достигнуто не путем конструирования миниатюрных дозаторов, а делением потока: в капиллярную колонку направляется только малая часть потока газа-носителя, содержащего только часть введенной пробы.

Поток газа-носителя перемещает пробу анализируемых веществ вдоль рабочей колонки, наполненной той или иной неподвижной фазой. В рабочей колонке происходит разделение анализируемой смеси на компоненты: слабо адсорбирующиеся на твердом адсорбенте или малорастворимые в неподвижной жидкости вещества «убегают вперед», а сильно взаимодействующие — отстают.

Если некоторые компоненты пробы адсорбируются слишком сильно и медленно выходят из колонки (или совсем не выходят), то применяют **программирование температуры** — повышение температуры с определенной скоростью во время анализа. Этот прием позволяет анализировать смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения: сначала при низких температурах элюируют низкокипящие вещества, а затем температуру колонки программно повышают и анализируют высококипящие соединения.

Разделенные вещества (хроматографические зоны) из колонки последовательно поступают в детектор 5. До введения пробы через обе ячейки детектора протекает чистый газ-носитель и электрический сигнал, формируемый детектором равен нулю. При поступлении анализируемого вещества в рабочую ячейку детектора возникает сигнал, величина которого пропорциональна концентрации вещества в зоне. Сигнал детектора автоматически регистрируется потенциометром 11 в виде пика на хроматограмме. Чем выше концентрация вещества в пробе, тем больше площадь пика.

Рассмотрим конструктивные особенности отдельных узлов хроматографа.

Хроматографические колонки. В хроматографической практике используются два основных типа хроматографических колонок: насадочные и капиллярные. В свою очередь насадочные колонки подразделяются на препаративные (диаметр более 10 мм), аналитические (диаметр 3—6 мм) и микронасадочные (диаметр 0,5—2,0 мм). Стандартная длина таких колонок 1—5 м.

В качестве насадки выступают специально подобранные селективные адсорбенты (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия и т. п.) или инертный носитель, покрытый неподвижной пленкой жидкости (например, высшие эфиры, нанесенные на стеклянные шарики).



Капиллярные колонки (обычно их диаметр 0,2—0,6 мм) используют без насадки. Разделение веществ в таких колонках происходит на внутренних стенках, покрытых пленкой неподвижной жидкой фазы. Длина капиллярных колонок достигает 20—100 м.

Колонки помещают в термостат, температура в котором поддерживается с точностью $\pm 0,05$ — $0,5^\circ\text{C}$ (мощный вентилятор перемешивает воздух в термостате, обеспечивая заданную температуру колонок).

Успех анализа в сильной степени зависит от способности хроматографической колонки полностью разделить анализируемую смесь на компоненты. Разделительная способность колонки по отношению к данной смеси зависит от многих факторов: природы и качества неподвижной фазы (распределения частиц адсорбента, равномерности их упаковки в колонке, их удельной поверхности, размера пор), длины и диаметра колонки, температуры колонки, скорости потока газа-носителя, величины и скорости испарения введенной пробы и т. д. Обычно выбор всех указанных параметров проводят эмпирически, он требует достаточно высокой квалификации исследователей, разрабатывающих анализ той или иной смеси.

Детекторы. С помощью детектора осуществляют количественный и качественный анализ компонентов смеси в газе-носителе после разделения их в хроматографической колонке. Характеристики детектора определяют точность и чувствительность анализа в целом. Ознакомимся с конструкцией некоторых наиболее распространенных детекторов.

Катарометр. Принцип работы катарометра основан на зависимости электрического сопротивления металлических спиралей (филаментов) от теплопроводности омывающего их газа-носителя. Через спирали пропускают электрический ток, который нагревает их до определенной температуры. Сопротивление металла, как известно, сильно зависит от температуры (с повышением температуры оно увеличивается). В свою очередь температура спирали зависит от теплопроводности газа, поступающего в катарометр из хроматографической колонки. В качестве газа-носителя в этом случае обычно выбирают гелий, обладающий высокой теплопроводностью. Поток гелия эффективно отводит теплоту, и температура спиралей поддерживается достаточно низкой. Но при поступлении в детектор анализируемого вещества теплопроводность газа существенно снижается (теплопроводность всех веществ, кроме водорода, меньше, чем у гелия), температура спиралей повышается, что приводит к росту их сопротивления и возникновению электрического сигнала детектора. Теплопроводность газа в области небольших концентраций линейно зависит от концентрации элюируемого вещества. Поэтому сопротивление спиралей прямо пропорционально концентрации анализируемого вещества в потоке газа-носителя.

Обычно используют дифференциальную схему подключения, в которой спирали рабочей и сравнительной ячеек детектора собраны в схему моста Уитстона. Когда через обе ячейки проходит чистый газ-носитель,



плечи моста находятся в равновесии. При поступлении зоны анализируемого вещества состав газовой смеси в рабочей ячейке изменяется, изменяются температура и сопротивление спирали и потенциометр фиксирует разбаланс моста, пропорциональный концентрации вещества в газе-носителе.

Достоинством катарометра как детектора, является его универсальность. Он может быть использован для детектирования любых летучих соединений (обычно не рекомендуют применять его для анализа водорода и агрессивных веществ, реагирующих с металлом спиралей).

В хроматографической практике используют также **детектор по плотности**, чувствительность которого несколько ниже чувствительности катарометра. Однако он по сравнению с катарометром дает возможность изучать агрессивные газы, так как пары анализируемых веществ в этом случае не соприкасаются с чувствительными элементами детектора. Можно также использовать в таком анализе и более дешевые, чем гелий, газы-носители.

Пламенно-ионизационный детектор. Широкое распространение для анализа органических соединений (даже на уровне примесей) получил пламенно-ионизационный детектор. Принцип действия детектора основан на резком уменьшении электрического сопротивления водородного пламени при введении в него органических соединений, образующих ионы в процессе их горения. Ионы собираются на электродах, одним из которых служит сопло горелки. Возникающий при этом ионизационный ток усиливается и регистрируется потенциометром. Чистое водородное пламя имеет фоновый ток порядка 10^{-11} — 10^{-12} А; при поступлении в пламя анализируемых органических веществ ток возрастает до $\sim 10^{-7}$ А.

В последние годы все более широкое применение в хроматографической практике находят селективные ионизационные детекторы: термоионный — для фосфор- и азотсодержащих соединений, детектор по захвату электронов (электронно-захватный) — для определения галогенсодержащих соединений и т. п.

Термоионный детектор представляет собой модификацию пламенно-ионизационного детектора, у которого на горелку надета таблетка из щелочного металла. Принцип работы заключается в том, что пары щелочного металла, попадая при горении водорода в пламя, подвергаются ионизации и образуют ток примерно на два порядка больше, чем в пламенно-ионизационном детекторе. При попадании в пламя фосфорорганических соединений концентрация ионов значительно возрастает, что дает резкое увеличение тока. Для углеводородов и других органических соединений чувствительность термоионного детектора существенно ниже.

Детектор по захвату электронов. При столкновении испускаемых радиоактивным источником β -частиц с молекулами азота образуются электроны и положительные ионы. Образовавшиеся заряженные частицы под действием приложенного напряжения двигаются



к электродам и удаляются из камеры. Возникающий при этом ионизационный ток усиливается и фиксируется потенциометром. Попадание в детектор соединения, способного захватывать электроны, приводит к уменьшению ионизационного тока в камере. В результате на хроматограмме появляется пик, площадь которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества.

Теория разделения в газовой хроматографии. Смесь веществ при прохождении ее через колонку разделяется на компоненты, которые поочередно, покидая колонку и проходя через детектор, фиксируются регистрирующим прибором — самописцем в виде кривой, имеющей форму пиков, расположенных вдоль нулевой горизонтальной линии. Совокупность этих пиков называют хроматограммой.

На рис. 3.25. схематически показаны отдельные этапы хроматографического разделения трехкомпонентной смеси, отражающие положение хроматографических зон в колонке в различные моменты времени (а) и соответствующие им хроматографические пики (б).

В момент ввода анализируемой смеси зоны всех трех веществ расположены в самом начале хроматографической колонки. Поток газ-носителя перемещает зоны вдоль слоя неподвижной фазы.

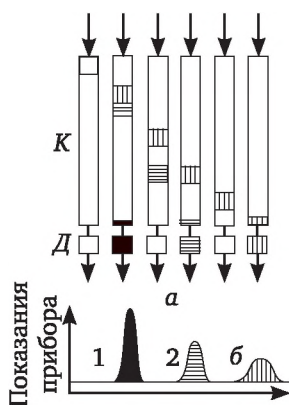


Рис. 3.25. Схема, поясняющая формирование пиков на хроматограмме

Испытывая многократные акты сорбции-десорбции, компоненты смеси двигаются с различными скоростями (скорости определяются природой разделяемых веществ и типом сорбента). При этом между подвижной и неподвижной фазами в колонке для каждого компонента устанавливается динамическое равновесие, характеризуемое константой его распределения K (константа Генри). Скорость движения хроматографической зоны обратно пропорциональна K , т. е. хорошо сорбируемые компоненты перемещаются вдоль слоя медленнее, чем плохо сорбируемые. В итоге первым из колонки элюируется слабо сорбирующийся компонент 1 (у него самый «острый» пик), затем — компонент 2 и последним выходит наиболее сильно сорбирующийся компонент 3 (у него пик наиболее «размытый»).



Для количественного описания процесса элюирования предположим выполнение следующих условий:

1) молекулы хроматографируемых соединений находятся в динамическом равновесии между газовой и неподвижной фазами (это равновесие не зависит от присутствия в пробе других компонентов);

2) молекулы хроматографируемых соединений перемещаются вдоль колонки только в газовой фазе (диффузия вдоль поверхности неподвижной фазы отсутствует);

3) скорость газа-носителя, температура и свойства сорбента постоянны по всей длине колонки и ее сечению, а перепадом давления вдоль колонки можно пренебречь.

В процессе разделения в хроматографической колонке в любой момент времени часть молекул данного компонента находится в газовой фазе, она определяется соотношением $\frac{n_r}{n_r + n_n}$. Здесь n_r и n_n — число молекул данного соединения в газовой и неподвижной фазах соответственно. Следовательно, если общее время пребывания молекул этого типа в колонке равно t_R , то среднее время пребывания молекулы в газовой фазе $t_R \frac{n_r}{n_r + n_n}$. Поскольку молекулы перемещаются вдоль колонки только в газовой фазе, то между длиной колонки l и средней линейной скоростью потока газа-носителя v справедливо следующее соотношение:

$$l = v \frac{n_r}{n_r + n_n} t_R.$$

Из этого уравнения можно определить время удерживания как среднее время перемещения молекул хроматографируемого вещества от начала колонки до ее конца:

$$t_R = \frac{l}{v} \left(1 + \frac{n_n}{n_r} \right).$$

Принимая во внимание, что время удерживания несорбирующегося газа t_m (мертвое время колонки) равно l/v и $n_n/n_r = K(V_n/V_r)$, после простых преобразований получим:

$$t_R = t_m \left(1 + K \frac{V_n}{V_r} \right)$$

или

$$t_N = t_R - t_m = K \frac{V_n}{F}, \quad (3.32)$$

где t_N — «чистое» время удерживания; F — объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре колонки, V_n/V_r — отношение объема неподвижной фазы к объему газовой фазы в колонке.



Часто вместо понятия «время удерживания» используют «объем удерживания» (или «удерживаемый объем») — объем газа-носителя, необходимый для элюирования анализируемого вещества из колонки в условиях анализа. Из уравнения (3.32) может быть получено выражение для **чистого объема удерживания** V_N :

$$V_N = V_R - V_M = t_N \cdot F = K \cdot V_M \quad (3.33)$$

где V_M — «мертвый» объем колонки.

Таким образом, при стандартных условиях опыта чистый объем удерживания вещества (или время удерживания) определяется лишь константой его распределения между газовой и неподвижной фазами. Эта величина индивидуальна для каждого соединения. Следовательно, любое вещество, независимо от его концентрации в пробе, будет выходить из колонки через определенное, характерное для него время. Иными словами, время удерживания является такой же константой для соединения, как и другие, широко используемые характеристики — температура кипения, плотность и т. п. Уравнение (3.33) дает теоретическое обоснование использованию газовой хроматографии для качественного анализа анализируемых соединений и для измерения констант распределения.

Рассмотрим основные элементы хроматограммы (рис. 3.26). Нулевая линия (А) — участок хроматограммы (например, между пиками 1 и 2), получаемый при выходе из колонки чистого газа-носителя. Хроматографический пик — участок хроматограммы, соответствующий сигналу детектора во время выхода из колонки одного или нескольких компонентов. Время удерживания t_R — время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика. Мертвое время колонки t_M — время удерживания соединения, не сорбирующегося данной неподвижной фазой. Чистое время удерживания (за вычетом мертвого времени колонки) $t_N = t_R - t_M$.

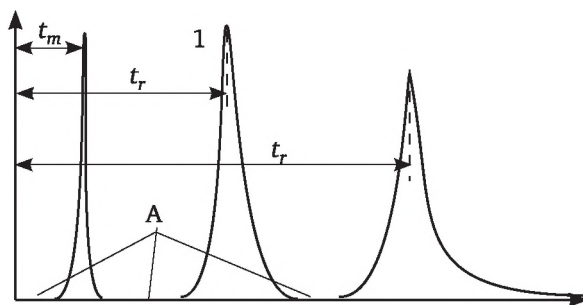


Рис. 3.26. Хроматограмма:

t_R — время удерживания веществ; t_M — мертвое время колонки — время удерживания неадсорбирующегося вещества

Кроме перечисленных параметров при обработке хроматограмм измеряют также ширину пика d (чаще применяют ширину пика

на половине высоты $d_{0,5}$, определение которой на хроматограмме проще) и высоту пика h . При проведении количественного анализа вычисляют еще и площадь пика.

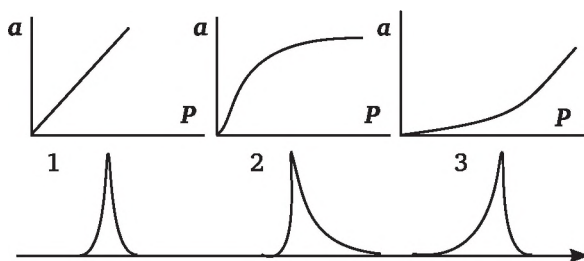


Рис. 3.27. Изотермы адсорбции и соответствующие им хроматографические пики

Форма пика (симметричный или несимметричный) определяется видом изотермы адсорбции компонента. Если изотерма адсорбции линейная (подчиняется закону Генри), то пик имеет вид симметричной кривой (рис. 3.27, 1). Если изотерма адсорбции выпуклая (первого или второго типа), то у хроматографического пика размыта задняя граница (рис. 3.27, 2). При вогнутой изотерме адсорбции (третьего типа) пик имеет размытую фронтальную часть (рис. 3.27, 3).

Таким образом, непосредственно измеряемой хроматографической характеристикой каждого компонента является его **время удерживания** (или соответствующий **объем удерживания**). Время удерживания измеряют как время, прошедшее от момента ввода пробы до момента выхода ее из колонки, — время выхода максимума пика. Объем удерживания экспериментально определяют как произведение времени удерживания на объемную скорость газа-носителя F . **Мертвое время** в условиях анализа измеряют в отдельном опыте, подавая в колонку пробу неадсорбирующегося газа (обычно азота) и фиксируя время его удерживания.

На объем удерживания оказывает влияние масса неподвижной фазы в колонке, поэтому для идентификации веществ обычно используют **удельный объем удерживания** (отнесенный к 1 г неподвижной фазы). Для учета влияния температуры и сжимаемости газов в хроматографической колонке применяют значения **абсолютного удельного объема удерживания** (приведенного к 273 K):

$$\bar{V}_A = \frac{V_N \cdot j \cdot 273,16}{g \cdot T}.$$

Здесь g — масса неподвижной фазы в колонке; T — температура термостата колонок; j — коэффициент сжимаемости:

$$j = \frac{3 \cdot (P_1 / P_0)^2 - 1}{2 \cdot (P_1 / P_0)^3 - 1},$$



где P_1 и P_0 — давление на входе и выходе из рабочей колонки хроматографа.

На практике применяют также **относительный объем удерживания**, равный отношению объема удерживания данного компонента к объему удерживания вещества, принятого за стандарт (так называемый внутренний стандарт).

Опубликовано множество таблиц, содержащих относительные объемы удерживания различных веществ. Для идентификации компонентов анализируемой смеси хроматографический анализ проводят при соблюдении условий, указанных в этих таблицах, и в присутствии вещества, являющегося внутренним стандартом.

Для оценки разделительной способности колонки по аналогии с ректификацией применяют высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Эта высота равна длине колонки, деленной на число теоретических тарелок N . Следовательно, чем больше число теоретических тарелок на единицу ее длины, тем острее получаются пики разделяемых веществ и тем лучше разделительная способность колонки. Для расчета числа теоретических тарелок (по способу А. Кейлеманса)¹ применяется уравнение

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{d} \right)^2,$$

где N — число теоретических тарелок; t_R — время удерживания, мм, — это расстояние, проходимое пером самописца на диаграммной ленте за время t_R ; d — ширина пика у основания, мм.

Качественный и количественный анализ. Задачей качественного хроматографического анализа является расшифровка хроматограмм или, иначе говоря, идентификация пиков на хроматограмме. Для этого используют следующие методы.

Метод стандартных соединений. Этот метод основан на введении в анализируемую смесь стандартных веществ, присутствие которых в ней предполагается. Совпадение времен удерживания является основанием для отождествления пика анализируемой смеси со стандартным соединением. Однако это условие является только необходимым, но не достаточным для идентификации: одно и то же (или очень близкое) время удерживания могут иметь несколько веществ, а не одно. Для увеличения достоверности анализа подобные исследования проводят, используя колонки с различными по природе неподвижными фазами.

Метод сравнения с табличными данными. Качественный состав анализируемой смеси в этом методе устанавливают, сопоставляя экспериментально определенные относительные объемы удерживания веществ (при стандартных условиях анализа) с аналогичными табличными значениями. Для повышения надежности хроматографической

¹ Кейлеманс А. Хроматография газов : пер. с англ. М. : Изд-во иностр. лит., 1959.



идентификации анализ проводят, используя данные, полученные с фазами, различными по своей природе.

Расчетные методы и корреляционные соотношения. В тех случаях, когда в таблицах времен удерживания отсутствуют данные для отдельных соединений, используют корреляционные соотношения между логарифмом величин удерживания и свойствами анализируемых соединений (например, числом углеродных атомов, температурой кипения и т. п.). Например, для величин удерживания алканов справедливо уравнение

$$\ln V = \sum n_{ij} \cdot \Gamma_{ij},$$

где Γ_{ij} — инкремент логарифма величины удерживания, соответствующий определенной комбинации связей (структурный элемент); n_{ij} — число структурных элементов типа ij в молекуле соединения.

Важным этапом хроматографического анализа является количественная интерпретация хроматограмм, в результате проведения которой определяют содержание компонентов в анализируемой смеси. Точность получаемых результатов определяется рядом факторов, в частности выбранным методом анализа, характеристиками используемого детектора, методом калибровки и расчета, а также природой анализируемых компонентов.

Количество вещества в хроматографической зоне пропорционально площади хроматографического пика на хроматограмме. Существует несколько методов определения площади хроматографических пиков, основанных на предположении, что форма пика отвечает кривой Гаусса. Чаще всего ее определяют как произведение высоты пика h на его ширину на половине высоты $d_{0,5}$:

$$S = h d_{0,5}.$$

Имеется и более общее уравнение, позволяющее рассчитать площади лишь частично разделенных пиков.

Площадь пика на хроматограмме не только зависит от количества вещества в хроматографической зоне, но также определяется характеристиками детектора и условиями проведения анализа. Так, для различных веществ даже при равной их концентрации в анализируемой смеси на хроматограмме получаются пики неодинаковой площади. Поэтому для проведения количественного анализа недостаточно определить площади хроматографических пиков, а необходимо еще установить для каждого вещества пробы коэффициент пропорциональности между площадью пика и его концентрацией в анализируемой смеси. Другими словами, следует провести калибровку детектора в выбранных условиях анализа. Обычно применяют следующие методы калибровки.

Метод абсолютной калибровки. В этом методе экспериментально определяют для каждого компонента анализируемой смеси зависи-



мость площади хроматографического пика от абсолютного его количества в пробе. Эту зависимость обычно представляют в виде графика или эмпирического уравнения. Необходимо отметить, что абсолютная калибровка должна периодически проверяться и корректироваться. При повторных калибровках можно ограничиться проверкой нескольких точек на градуировочной кривой.

Метод внутреннего стандарта. В этом методе в анализируемую смесь вводят вещество (внутренний стандарт) с известной концентрацией C_C . Предварительно для каждого вещества смеси получают калибровочный график (или уравнение), связывающие S_B/S_C с C_B/C_C , где S_B и S_C — площади пиков анализируемого вещества и внутреннего стандарта, C_B — концентрация анализируемого вещества в калибровочной смеси. При проведении анализа на хроматограмме определяют площади пиков анализируемых веществ и внутреннего стандарта, вычисляют их отношение и по калибровочному графику находят C_B/C_C . Далее по известной C_C рассчитывают неизвестные концентрации веществ C_B .

Использование метода внутреннего стандарта позволяет существенно увеличить точность измерений и делает ненужной периодическую коррекцию калибровочного графика. Действительно, изменение условий эксперимента в одинаковой степени сказывается на изменении параметров хроматограммы стандартного вещества и компонентов пробы.

Другое преимущество метода состоит в том, что соблюдение точного объема анализируемой пробы уже не является необходимым. Для повышения точности анализа желательно, чтобы вещество, используемое в качестве стандарта, было близко к определяемым компонентам по величине удерживания и содержанию в анализируемой смеси.

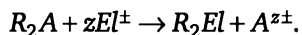
3.5.5. Ионообменная хроматография

В этом случае в качестве неподвижной фазы выступают вещества, способные к обмену ионов, — иониты (катиониты или аниониты) — природные или синтетические ионообменные смолы. Разделение веществ анализируемой смеси на неподвижной фазе является здесь результатом межфазных ионообменных процессов.

Из трех вариантов ионообменной хроматографии (элюентной, фронтальной и вытеснительной) в количественном анализе нашла наибольшее применение элюентная хроматография. Только она позволяет количественно разделять смеси на компоненты. Второе преимущество элюентной хроматографии заключается в том, что при серийном анализе проб не нужна регенерация колонки.

Методика элюентной ионообменной хроматографии состоит в следующем: неподвижную фазу в колонке сначала обрабатывают раствором электролита, который затем будет использован в качестве элюента; обработку проводят до тех пор, пока смола не будет полностью переведена в форму иона, являющегося обмениваемым ионом элюента:





Далее в верхнюю часть колонки вводят небольшой объем анализируемой пробы и через колонку пропускают элюент. Вытекающий из колонки элюент отбирают фракциями и анализируют.

В качестве примера рассмотрим результаты конкретного хроматографического анализа смеси галогенидов. Здесь элюентом служат последовательно введенные в колонку водные растворы NaNO_3 (сначала 0,5 М, а затем — 2 М). Хлориды вымываются примерно 55 мл элюента, бромиды — следующими 45 мл. Иодиды появляются в фильтрате, когда объем элюента достигает 140 мл и заканчивают вымываться объемом элюента ~350 мл.

Аппаратурно ионообменная хроматография очень проста и осуществляется довольно оперативно. Из трех стадий хроматографического анализа (приготовление колонки, ее эксплуатация и анализ раствора, вытекающего из колонки) наиболее трудоемкая — последняя.

В отличие от газовой в жидкостной хроматографии нет метода, по простоте и универсальности аналогичного измерению теплопроводности газов катарометром. Поэтому в каждом конкретном случае используется свой определенный метод непрерывной регистрации состава фильтрата. Наиболее часто используется спектроскопия — измерение интенсивности поглощения света в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Например, УФ спектроскопия применяется при анализе аминокислот и нуклеотидов. Если анализируемые вещества сами не поглощают света, то добавляют реагенты, образующие с ними окрашенные соединения.

Часто для анализа фильтрата используют также метод рефрактометрии (определение показателя преломления). Измерения в этом случае проводят с помощью самопишущего дифференциального рефрактометра.

3.5.6. Гель-хроматография

В данном методе анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную набухшим гранулированным гелем (неподвижная фаза). Частицы геля образованы высокомолекулярным соединением (ВМС), имеющим сетчатое строение (гибкие макромолекулы сшиты поперечными химическими связями). По этой причине набухший гель имеет высокоразвитую пористую структуру, между узлами которой находится растворитель. *Распределение пор геля по радиусам* зависит от природы полимера и растворителя, частоты сетки и температуры — это основная характеристика применяемого геля.

Эффект разделения веществ в случае гель-хроматографии обусловлен тем, что молекулы разных размеров (разной молярной массы) способны проникать в структуру геля на разную глубину и удерживаться в ней различное время. Поэтому при элюировании из колонки в первую очередь выходят крупные молекулы, не способные проникнуть в глубь



гранул геля, а в последнюю очередь выходят самые мелкие молекулы. Происходит «просеивание» молекул через поры.

Хроматографию осуществляют следующим образом. Гранулы геля помещают в стеклянную колонку, дают им набухнуть в растворителе и далее в колонку подают анализируемую смесь веществ. Небольшие молекулы равномерно распределяются по всему поперечному объему гранул, в то время как более крупные молекулы, будучи не в состоянии проникнуть внутрь гранул, остаются только в окружающем их слое растворителя (внешнем объеме). Далее колонку промывают растворителем-элюентом. Как уже отмечалось, крупные молекулы перемещаются по колонке с большей скоростью, чем мелкие, движение которых постоянно тормозится диффузией в неподвижную фазу (гель). В конечном счете компоненты смеси элюируются из колонки в порядке уменьшения их молярной массы, т. е. крупные молекулы элюируются раньше, чем мелкие.

Пробы (фракции) выходящего из колонки элюента отбирают на анализ. Проведение эксперимента значительно упрощается, если имеется возможность непрерывного автоматического анализа элюента.

Материал, из которого получают гель, не должен содержать ионных групп. При этом сродство геля к анализируемым веществам должно быть минимальным: лишь в этом случае они способны свободно продвигаться по колонке в соответствии с размером их молекул. Гранулы геля должны иметь определенные размеры и сферическую форму — это обеспечивает быстрое установление диффузионного равновесия и минимальное гидравлическое сопротивление колонки. Кроме того, гранулы должны обладать определенной механической прочностью, иначе их деформация в колонке приведет к падению скорости элюирования.

Наиболее широкое распространение для гель-хроматографии получил *сефадекс* — гель декстрана — высокомолекулярного полисахарида, образующегося при выращивании определенных бактерий в среде сахарозы. Выпускается восемь типов сефадекса, различающихся по степени их набухания. Сефадекс устойчив к щелочам и слабым кислотам.

Рассмотрим конкретный пример разделения смеси крахмала и глюкозы на сефадексе G-25. В колонку с 87 г геля поместили 2 см³ водного раствора крахмала и глюкозы и элюировали смесь раствором поваренной соли. Фракции фильтрата собрали и определили в них содержание крахмала и глюкозы. Молекулы крахмала практически не проникают внутрь гранул геля, поэтому крахмал элюируется первым при расходе элюента 32—44 см³, а глюкоза — второй при расходе элюента 66—80 см³.

По полученным данным построили хроматограмму. Для этого по оси ординат отложили концентрацию веществ во фракциях, а по оси абсцисс — объем элюента (или номер фракции). Из хроматограммы определили объемы выхода веществ V_e — общий объем собранного элюента до момента выхода из колонки фракции с максимальной концентрацией вещества. Из конкретной колонки данное вещество элюируется всегда при одном и том же V_e . В рас-



смотренном случае объем выхода для крахмала оказался равным 35 мл, а для глюкозы — 73 мл.

При повторном пропускании анализируемой смеси через колонку объем выхода веществ воспроизводится достаточно точно. Поэтому с помощью гель-хроматографии можно решить и обратную задачу: определить молярную массу неизвестных соединений, исходя из объема их выхода. Для этого необходимо прокалибровать колонку, т. е. связать объем выхода ряда известных стандартов с их молярной массой.

Поскольку встречающиеся в природе белки обладают фиксированной молярной массой, то в большинстве случаев именно белки применяют для калибровки гидрофильных гелей. Кроме того, для ряда глобулярных белков, помимо молярной массы, определенной химическим путем, известен также и размер их молекул. Таким образом, с помощью колонки, калиброванной известными белками, можно получить представление и об эффективном радиусе исследуемых молекул.

Фильтрация на сефадексе позволяет разделить с приемлемой точностью танины и антоцианы красных вин, определить показатель полимеризации (индивидуальная характеристика вина: во время созревания вин отмечается увеличение степени конденсации).

3.5.7. Примеры хроматографического анализа различных веществ

Аминокислоты. Белки являются главной составной частью продуктов питания человека и животных. Биологическая ценность пищевых белков зависит от содержания в них различных аминокислот (аминокислоты — мономеры макромолекул белков). Особую ценность представляют белки с повышенным содержанием «незаменимых» аминокислот, которые не синтезируются организмом. Известно более 100 природных аминокислот, однако в состав белков входят только 22 из них.

Анализ аминокислот в белках показал, что отдельные белки резко различаются по составу аминокислот. В некоторых белках отдельные аминокислоты могут отсутствовать или находиться в ничтожном количестве, а в других их может быть очень много. Например, зеин семян кукурузы почти не содержит лизина и триптофана, в то же время в нем много глутаминовой кислоты, лейцина, пролина и аланина. В гリアдине пшеницы и ржи количество глутаминовой кислоты и амидов достигает почти половины общего содержания аминокислот в белке, в белках клубней картофеля много лизина, а в белках листьев ячменя очень мало цистина и т. п.

Для разделения аминокислот широко применяют метод бумажной хроматографии. Известно около 20 систем растворителей. В массовых анализах применяется так называемая смесь Парtridge, характеризующаяся удовлетворительными результатами разделения, малой стоимостью, доступностью и низкой токсичностью используемых растворителей (н-бутанол, уксусная кислота и вода). Распознавание отдельных аминокислот проводят по их R_f , однако возможны некоторые колебания значений R_f , поэтому для точной идентификации необходимо поль-



зоваться «эталоном», которые наносятся параллельно анализируемым образцам. Если этого оказывается недостаточно, применяют цветные реакции с соответствующими индикаторами. Количество аминокислот определяют по площади окрашенного пятна, оптической плотности вещества или элюента из вырезанного пятна.

Многие аминокислоты флюоресцируют в УФ свете, что также используется для их количественного определения. Во всех случаях количество аминокислот определяется по калибровочному графику, построенному на основании хроматографирования смеси чистых аминокислот известной концентрации. Наиболее быстрым и точным (погрешность не более 10%) является фотометрическое определение веществ на хроматограмме.

Проявление, идентификация и количественное определение аминокислот методом тонкослойной хроматографии выполняется так же, как и в бумажной хроматографии. Основными преимуществами тонкослойной хроматографии по сравнению с бумажной в этом анализе являются более высокие чувствительность и скорость разделения.

Высокая скорость разделения делает этот метод чрезвычайно важным при большом числе анализов. Так, описан быстрый метод количественной оценки тонкослойных хроматограмм путем видеоденситометрии. Прибор снабжен телевизионной камерой и сканирующим устройством для одномерных хроматограмм. Гидролизат белка разделяется за несколько секунд, и количество аминокислот, включая лизин, метионин и триптофан, определяется с точностью до 5—10 %. Большая скорость, точность и воспроизводимость метода делают его очень удобным при массовом анализе пищевых продуктов.

Однако наибольшую популярность в анализе аминокислот завоевал метод элюентной хроматографии на катионообменных смолах. При этом обычно используют колонки с сульфированной полистирольной смолой (8% сшитости макромолекул, диаметр зерен менее 50 мкм). Аминокислоты вымывают раствором цитрата натрия. Первыми выходят «кислые» аминокислоты с двумя карбоксильными группами в молекуле (чаще всего аспарагиновая и глутаминовая). Затем следует большая группа «нейтральных» аминокислот с одной карбоксильной группой и одной аминогруппой в молекуле. Некоторые из них, такие, как тирозин и фенилаланин, содержащие ароматические кольца, удерживаются дольше других; в этом случае отчетливо проявляется «растворяющее» действие смолы. Последними вымываются «основные» аминокислоты, к которым относятся лизин, триптофан и аргинин. Поскольку эта группа удерживается гораздо дольше остальных, то образец обычно делят на две части и пропускают их через две колонки, одна из которых предназначена для кислых и нейтральных аминокислот, а другая — для основных.

Нуклеиновые кислоты. Для изучения нуклеиновых кислот хроматографическим методом проводят их полный гидролиз до пуриновых и пиримидиновых оснований, вносят смесь полученных веществ



в колонку с сульфированным полистирольным катионитом. Далее проводят их вымывание 2 М раствором соляной кислоты. Из колонки первым выходит урацил, затем — цитозин, гуанин и аденин. Пиримидиновые основания с одним ароматическим кольцом (урацил и цитозин, а также тимин, который выходит вместе с урацилом) слабее удерживаются смолой, чем пуриновые основания гуанин и аденин с двумя ароматическими кольцами в молекуле.

При использовании анионита четвертичного аммониевого типа на основе полистирола и вымывании оснований буферным аммиачным раствором хлористого аммония вещества смеси выходят практически в том же порядке: цитозин, урацил, тимин, гуанин и аденин.

Нуклеозиды, молекулы которых состоят из рибозы, конденсированной с пуриновыми или пиримидиновыми основаниями, а также нуклеотиды, молекулы которых более сложны из-за дополнительных фосфатных групп, разделяют на катионите в кислом растворе. Для этого используют смолы с низкой степенью сшитости (2 % дивинилбензола). Разделение проводят также на анионите (8 % сшитости).

Для исследования нуклеиновых кислот широко применяют гель-хроматографию. Нуклеиновые кислоты — высокомолекулярные соединения, поэтому их можно отделить от низкомолекулярных примесей на гелях с относительно невысокой пористостью. Таким путем, например, осуществляют чрезвычайно важный процесс отделения фенола от ДНК.

Транспортные рибонуклеиновые кислоты (тРНК) играют важную роль в биосинтезе белка, поэтому их анализ представляет большой интерес для биохимии. Подобно белкам, нуклеиновые кислоты имеют определенную молярную массу, поэтому их можно отделять друг от друга с помощью гель-хроматографии.

Смесь всех тРНК можно отделить от рибосомной РНК на сефадексе G-200; рибосомная РНК, тРНК и фенол разделяются на сефадексе G-100.

Липиды. Липиды (жиры) являются необходимой составной частью продуктов питания человека и животных. Наибольшее распространение при анализе липидов получил метод тонкослойной хроматографии (микротонкослойной).

Стеклянные пластинки (25 × 75 мм) покрывают тонким слоем (~ 5 мкм) силикагеля. Для этого готовят суспензию силикагеля, гипса и сульфата аммония в воде, наносят ее на пластинки, сушат на воздухе и активируют в термостате при 110—120°C в течение часа. Далее на готовую пластинку наносят 1 мкл хлороформенного 2 % раствора анализируемых липидов в виде сплошной полосы шириной 4 мм. Хроматографирование проводят в системе «гексан — диэтиловый эфир — уксусная кислота» в объемном соотношении 40:10:1.

Пластинку после хроматографирования сушат на воздухе и проявляют в печи при 250°C в течение 7—10 мин. Проявленные фракции липидов имеют коричневую окраску различной интенсивности на белом фоне. Идентификацию отдельных фракций осуществляют с помощью «свидетелей» — триолеина, моностеарина, дипальметина



и т. д. Количественный анализ проводят, оценивая интенсивность окраски с помощью денситометра.

Биологическая ценность пищевых жиров зависит от содержания в них различных жирных кислот. Определение состава жирных кислот обычно осуществляют с помощью газожидкостной хроматографии. Для этого жирные кислоты переводят в метиловые эфиры, метилируя их смесью метанола и ацетилхлорида. Анализ проводят при температуре колонок 170—190°C и термостата — 230°C. Объемная скорость газаносителя (гелия) — 40 см³/мин, длина колонки — 2 м, неподвижная фаза — диэтиленгликольсукцинат, нанесенный на хроматон (8 % от массы хроматона).

В последние годы анализ жирных кислот осуществляют с помощью хромато-масс-спектропии. Разделение компонентов проводят на капиллярной колонке «Ultra 1» (Hewlett-Packard) из плавленного кварца длиной 25 м и внутреннем диаметре 0,2 мкм. Газ-носитель — гелий, скорость потока — 1,5 см³/мин. Жирные кислоты переводят в метиловые эфиры и хроматографируют сначала в изотермическом режиме при 120°C в течение 2 мин, а затем программируемо повышают температуру до 250°C со скоростью 4°/мин.

На кафедре физической и коллоидной химии МГУПП профессор Ю. А. Султанович разработал оригинальный хроматографический метод определения липидов дрожжей (рис. 3.28).

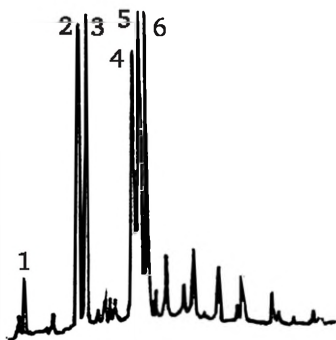


Рис. 3.28. Жирнокислотный спектр липидов дрожжей; жирные кислоты: 1 — лауриновая; 2 — пальмитиновая; 3 — пальмитоолеиновая; 4 — стеариновая; 5 — олеиновая; 6 — линолевая

Иногда для анализа жирные кислоты переводят в пирролиды действием смеси пирролидина и ледяной уксусной кислоты. Такая методика позволяет не только осуществлять качественный и количественный анализ смесей жирных кислот, но и устанавливать структуру молекул, в частности — положение двойных связей: азотсодержащий фрагмент локализует ее в молекуле.

Алифатические карбоновые кислоты разделяются хроматографически на анионообменной смоле четвертичного аммониевого типа при вымывании их растворами-электролитами. Разделение таких кислот

представляет практический интерес при анализе фруктов и исследовании кислот метаболических циклов.

Так, анализ «плодовых кислот» проводят с помощью вымывающего раствора, составленного из смеси нитрата и бората натрия и борной кислоты ($pH = 6,15$). Присутствие бората необходимо для получения буферного раствора и образования анионных комплексов с оксикислотами. Кислоты вымываются в следующем порядке: янтарная, молочная, яблочная, винная, щавелевая и лимонная. Разделение происходит в течение ~ 8 ч; вымывание раствором ацетата натрия сокращает время выхода. Анализ отобранных фракций проводят путем титрования раствором перманганата калия (хромовой кислоты) или измерения показателя преломления раствора, вытекающего из колонки. При вымывании растворами нитрата натрия с небольшим количеством бората натрия ($pH = 7-8$) анализ протекает около 4 ч.

Пестициды. Пестициды способны накапливаться в продуктах питания и ухудшать их потребительские свойства. Поэтому знание методик анализа пестицидов, в частности хроматографического, крайне важно для специалистов пищевых производств. В настоящее время в качестве пестицидов используют неорганические соединения серы, меди, галогенидов, фосфора, каменноугольные и нефтяные масла, природные вещества и многочисленные элементарноорганические соединения, содержащие хлор, серу, фосфор, азот и металлы. Широкое распространение получили хлор- и фосфорсодержащие пестициды.

Во всех случаях для правильной токсикологической оценки пестицидов, рационального их применения и установления остаточных количеств в продуктах питания необходимы высокочувствительные и специфичные аналитические методы. Эти методы должны обеспечивать определение пестицидов в концентрациях ниже предельно допустимых (ПДК) или допустимых остаточных количеств (ДОК). Здесь хроматография занимает одно из важных мест.

Хроматография микроколичеств пестицидов с успехом используется для изучения накопления, распределения, выделения и метаболизма пестицидов в организме растений, животных и человека, исследования динамики накопления их в окружающей среде, установления сроков ожидания пестицидов в сельскохозяйственных культурах, а также для санитарно-химического контроля над содержанием пестицидов в продуктах питания и внешней среде: в воде, воздухе, почве. Это особенно важно, так как позволяет предупредить возможное неблагоприятное воздействие пестицидов на организм человека и животных.

Особую аналитическую проблему представляет анализ хлорорганических пестицидов в присутствии полихлорированных бифенилов. ДОК таких пестицидов в пищевых продуктах и ПДК их в воде таковы, что абсолютная чувствительность хроматографического определения должна находиться на уровне нанограмм или десятых долей нанограмма.

При подготовке веществ к анализу важным моментом является процесс их измельчения. Сухие вещества и растения размалывают на мельницах,



свежие ткани растений и животных тщательно гомогенизируют. Целесообразно исследовать образцы с естественным содержанием воды. Обычно концентрацию пестицидов в биологических объектах выражают в миллиграммах на килограмм сухого вещества. Для этого дополнительно определяют содержание воды в другой навеске анализируемого материала.

Извлечение пестицидов из пробы обычно осуществляют с помощью экстракции органическими растворителями: ацетоном, бензолом, гексаном.

Для анализа пестицидов используются различные методы хроматографии. Известен метод определения 62 пестицидов, в котором используются величины R_f веществ в 19 системах растворителей, приведены реактивы, дающие цветную реакцию с пестицидами. Кроме того, даны величины R_f красителей, которые при необходимости могут употребляться в качестве эталонов. Описано также применение тонкослойной хроматографии для определения фосфорорганических пестицидов и кислот на микрохроматографических пластинках. Этим способом было исследовано большое число фосфорорганических пестицидов и определены их величины R_f .

При анализе пестицидов неизвестные вещества часто идентифицируют методом инфракрасной (ИК), УФ или масс-спектропии или подвергают дальнейшему разделению, например, с помощью газовой хроматографии. Так, при раздельном определении полихлорпинена, полихлоркамфена и трихлорметилди(*n*-хлорфенил)метана (ДДТ) в воде, сахаре и почве используют хроматографирование в тонком слое силикагеля марки КСК-2 в подвижном растворителе — смеси гексана и этилацетата (4:1) с последующим спектрофотометрическим анализом в УФ области спектра.

Тонкослойная хроматография также может быть использована для количественного анализа пестицидов. Например, предложен метод количественного определения фосфорорганических пестицидов с прямым денситометрическим измерением флюоресценции пятен на хроматограммах. Так анализируют дихлофос, тихлорфон, малатион и паратион. Хроматографирование проводят на пластинках с силикагелем G (толщина слоя 0,5 мм) с использованием в качестве растворителей систем «хлороформ — ацетон» и «ацетон — бензол — н-гексан». Для детектирования дихлофоса, тихлорфона, малагиона и паратиона использовали AgNO_3 или ферменты. Этот метод успешно применяется при токсикологических исследованиях и определении фосфорорганических пестицидов в различных объектах.

Анализ хлорсодержащих пестицидов (например, ДДТ в почве или продуктах питания) обычно осуществляют методом тонкослойной хроматографии или хроматографии на бумаге. Для этого экстрагируют ядохимикаты органическими растворителями, очищают экстракт от мешающих примесей, идентифицируют пестициды методом ТСХ или бумажной хроматографией и количественно определяют путем сравнения размера пятен на хроматограмме с размерами на стандартной шкале.



Все большее значение в определении пестицидов приобретает метод газовой хроматографии. Этот метод обладает высокой разделительной способностью, а использование высокотемпературных жидких фаз и селективное детектирование веществ делают метод незаменимым при анализе пестицидов в биологических объектах. Обычно используют детектор с электронным захватом, реагирующий в большей степени на галогенсодержащие соединения, и термоионный детектор, чувствительный к фосфорсодержащим веществам. Анализ экстрактов из биологических объектов можно проводить на хроматографах с одновременной работой двух различных детекторов.

Газо-хроматографическое определение пестицидов проводят на насадочных колонках (длиной 1—2,5 м) с твердыми адсорбентами: хромосорб W, G, P, газохромосорб Q, целит 545, анахром ABS, хроматон и т. п. Часто применяют стеклянные и тефлоновые шарики. При этом для разделения хлорсодержащих углеводородов (гексахлорциклогексан, полихлортерпены, полихлорциклодиены) адсорбенты модифицируют слабополярными силосанамы ДС-200, SE-30 или нитрильным силиконом ХЕ-60 (содержание жидкой фазы ~ 10 %). Анализ проводят при температуре колонок 190—210°C.

Полихлортерпены (токсафен, полихлоркамфен, полихлорпинен, стробан) являются продуктами хлорирования терпенов. Они используются в качестве инсектицидов. В последнее время было предложено газохроматографическое определение токсафена с использованием детектора электронного захвата. Было показано, что щелочной гидролиз указанного пестицида приводит к образованию продуктов, обладающих большим сродством к электрону, чем исходное вещество. Аналогичное явление отмечается также при газохроматографическом анализе полихлоркамфена на колонках с добавкой носителей, покрытых щелочью. В результате этого увеличивается чувствительность определения полихлоркамфена и сокращается время анализа.

Газовая хроматография широко используется для анализа фосфорорганических пестицидов. Так, антио и тиофос определяли с помощью термоионного детектора. Использовалась колонка (240 см), наполненная хромосорбом А, пропитанным 10 % SE-30. Температура термостата колонок равнялась 180°, а испарителя — 210°C. Расход газа-носителя (аргона) составлял 60 см³/мин. Оба соединения элюировались в виде двух пиков. Смесь паратиона, метилпаратиона, метилтритиона и этиона разделяли на колонке (2 м) с 3 % OV-1 на хромосорбе.

К числу новых перспективных гербицидов, применяющихся главным образом на посевах столовой и сахарной свеклы, принадлежат производные тиокарбаминовой кислоты — эптам и тиллам. Для определения в воде остаточных количеств эптама и тиллама обычно используют хроматографы с пламенно-ионизационным детектором. В качестве твердого носителя применяют хроматон N-AW, обработанный диметилдихлорсиланом (диаметр частиц 0,2—0,25 мм). Жидкая неподвижная фаза — лукоил MF (15 % от массы твердого носителя); температура колонки — 120°C, испарителя — 210°C.



Анализ спиртных напитков. Хроматография с успехом применяется при анализе водки, коньяков, вин и т. п. Характерные пики сивушных масел позволяют легко отличить коньяк от фальсификата (рис. 3.29). Соответствующие методики внесены в ГОСТы.

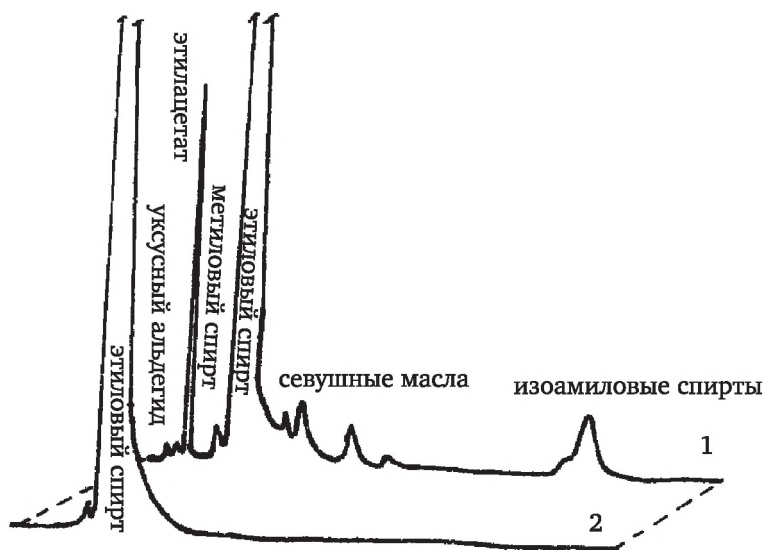


Рис. 3.29. Хроматограмма коньяка (2) и фальсификата (1) (газо-жидкостная хроматография)

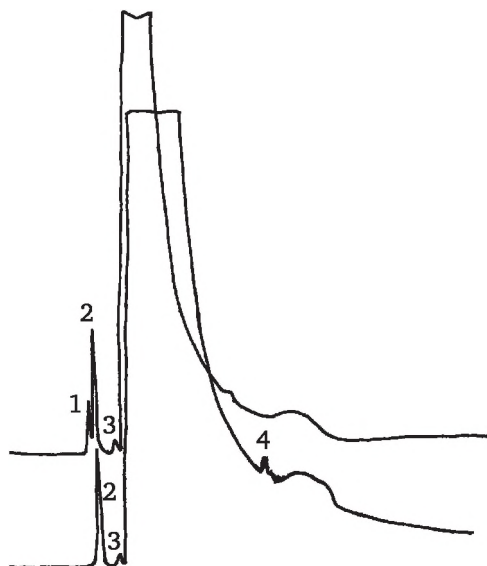


Рис. 3.30. Хроматограммы различных партий водки «Столичная», полученные методом газожидкостной хроматографии на капиллярных колонках FFAP фирмы HP, детектор ПИД.

Примеси на фоне основного пика — этанола: 1 — этилацетат; 2 — метанол; 3 — изопропанол; 4 — пропанол



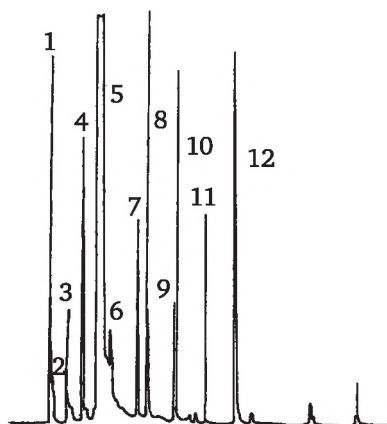


Рис. 3.31. Хроматограмма коньяка «Белый аист».

Примеси: 1 — ацетальдегид; 2 — метилацетат; 3 — этилацетат; 4 — изопропанол; 5 — этанол; 6 — пропанол; 10 — изобутанол; 11 — бутанол; 12 — изоамилол

На рис. 3.30 приведены хроматограммы различных партий водки «Столичная» полученная методом газожидкостной капиллярной хроматографии на хроматографе «Кристалл 200М». Установлено, что в первой партии (сверху) превышено содержание этилацетата (пик 1), а во второй — сивушных масел (изопропанол, пропанол).

На рис. 3.31 приведена хроматограмма коньяка «Белый аист», полученная на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 200М» с использованием капиллярной колонки фирмы НР и пламенно-ионизационного детектора ДИП.

3.5.8. Применение обращенной газовой хроматографии для исследования физико-химических свойств систем

1. Изучение гидрофильности поверхности адсорбентов. В качестве примера обсудим данные по определению гидрофильности поверхности пигментов. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с катарометром в качестве детектора.

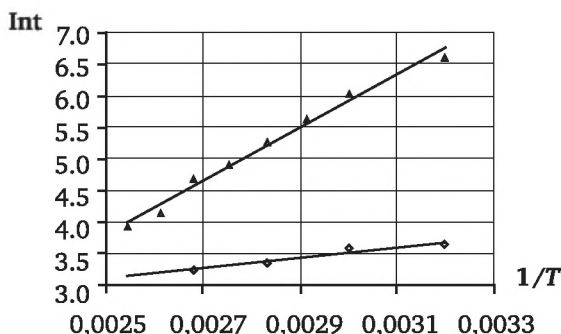


Рис. 3.32. Зависимость времени удерживания воды и гептана на пигменте пурпурном от температуры



Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 10 см³/мин. Исследуемые пигменты помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Тестирующие вещества вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Снимали хроматограммы адсорбатов при различных температурах T (в интервале 333—443 К). Измерения начинали с низких температур, перед сменой адсорбата пигмент «тренировали» в токе гелия в течение 1 ч при 473 К.

Время удерживания t находили как разность времени выхода пика исследуемого адсорбата и пика неадсорбирующегося газа (азота). Дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе рассчитывали из зависимости времени удерживания от температуры.

На приведенном рис. 3.32 в координатах $\ln t$ от $1/T$ представлены температурные зависимости времени удерживания воды и гептана на пигменте пурпурном. Как видно на рисунке, для обоих тестирующих веществ опытные точки группируются вдоль прямых, это позволяет из тангенса угла наклона вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{st} . Они оказались равными –35,2 кДж/моль для воды и –6,8 кДж/моль для гептана. Таким образом, поверхность пигмента пурпурного имеет ярко выраженные гидрофильные свойства: теплота адсорбции воды значительно превышает q_{st} для неполярного гептана: прямая 1 (вода) далеко отстоит и имеет значительно больший наклон, чем прямая 2, соответствующая гептану. Соотношение теплот адсорбции воды и гептана равно 5,2, т. е. теплоты отличаются более чем на 400 %.

При всех использованных температурах время удерживания гептана соизмеримо со временем удерживания азота (~ 10 с), что свидетельствует об олеофобности пигмента пурпурного. Время удерживания воды при указанной температуре составляет 192 с. Еще более сильное различие в t воды и гептана наблюдается при низких температурах.

2. Определение коэффициента диффузии веществ в пленке полимера. Суть метода заключается в том, что исследуемую пленку полимера помещают в хроматографическую колонку и записывают хроматограммы тестирующих веществ при различных линейных скоростях газа-носителя U . Методом наименьших квадратов вычисляют константы A , B и C уравнения Ван-Деемтера, связывающего U с кинетическими параметрами колонки:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU,$$

где H — высота эквивалентной тарелки. Если ширина пика d на половине его высоты выражены в единицах времени, то величину H вычисляют по уравнению



$$H = \frac{L \cdot d}{5,54t}$$

Здесь L — длина хроматографической колонки; t — время удерживания тестируемого вещества. Коэффициент диффузии рассчитывают из полученного значения константы C :

$$C = \frac{8d_f^2k}{\pi^2 D(1+k)^2},$$

где d_f — толщина пленки полимера, $k = (t - t_m) / t_m$, t_m — время выхода неадсорбирующегося газа (обычно азота).

В качестве примера рассмотрим результаты опытов по определению коэффициентов диффузии толуола в пленке полиэтилентерефталата. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 в интервале температур 180—250°C. В качестве газа-носителя применяли гелий, интервал измерения линейной скорости — 6—20 см/с; детектором служил катаметр.

Пробы исследуемых веществ подавали в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Пленку полимера помещали в колонку в виде полосок исходной пленки ($d_f = 4$ мкм) или наносили на инертный адсорбент — хроматон. В последнем случае полимер растворяли в бензиловом спирте и растворитель выпаривали в присутствии определенной навески хроматона с известным средним размером частиц ($d = 4,86$ мкм). Объемную скорость газа-носителя измеряли пенным расходомером. Длина хроматографической колонки была равна 100 см, диаметр — 3 мм. Ниже приведены результаты измерений и расчетов коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии толуола.

$T, ^\circ\text{C}$	40	70	80	100
$D \cdot 10^{12}, \text{м}^2/\text{с}$	1,92	3,71	5,72	9,76

Для бензола коэффициент диффузии при 40°C оказался равен $2,85 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, это значение несколько выше, чем в случае толуола при указанной температуре. Вычисленные значения D по порядку величины совпадают со значениями, найденными другими методами: коэффициент диффузии n -декана в пленке полиэтилена низкого давления при 80°C равен $1,34 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, n -тетрадекана при 160°C — $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; это подтверждает корректность произведенных измерений.

Энергия активации диффузии толуола, вычисленная из данных таблицы, оказалась равной $E_d = 26,32 \text{ кДж/моль}$. Это значение также близко к литературным данным.

3. Определение температуры стеклования полимеров. Суть метода в следующем. В хроматографическую колонку загружают полимер, нанесенный на инертный адсорбент, или гранулы исследуемого полимера. С помощью хроматографического шприца подают пробы



тестирующего вещества и регистрируют время их удерживания t при различных температурах. По перегибам на кривых $\ln t = f(1/T)$ определяют температуры физических или фазовых переходов в полимере. Появление перегибов обусловлено изменением механизма сорбции: ниже температуры стеклования полимера молекулы адсорбата не проникают вглубь твердой полимерной фазы и удерживание их в хроматографической колонке определяется лишь адсорбцией на поверхности полимера. При температурах выше температуры стеклования становится возможной диффузия молекул адсорбата вглубь фазы полимера и наряду с адсорбцией происходит абсорбция, в результате чего при T_c наблюдается некоторое увеличение времени выхода. При дальнейшем повышении T вплоть до температуры плавления равновесная сорбция уменьшается, что вновь приводит к снижению времени удерживания.

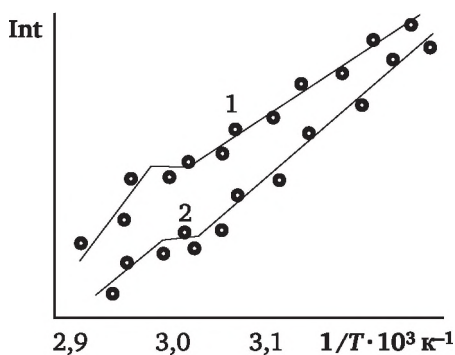


Рис. 3.33. Зависимость времени удерживания толуола (1) и CCl_4 (2) на ДСТ

В качестве примера приведем данные по определению температуры стеклования сополимера бутадиена и стирола (ДСТ-30). Опыты проводили на хроматографе ЛХМ-80. Исследуемые полимеры и смеси полимеров наносили на хроматон (инертный адсорбент), выпаривая их растворы в толуоле. Хроматон, покрытый тонкой пленкой полимера, помещали в хроматографическую колонку длиной 0,5 м и диаметром 3 мм. В качестве газа-носителя применяли гелий, детектором служил катарометр. Тестируемыми веществами выбрали четыреххлористый углерод и толуол.

В качестве иллюстрации на рис. 3.33, в координатах $\ln t$ от $1/T$ представлены полученные данные: линия 1 отвечает температурной зависимости времени выхода толуола, линия 2 — CCl_4 . Температура стеклования ДСТ-30, найденная из опытов по сорбции толуола, оказалась равной 78—87°C, из опытов по сорбции CCl_4 — 80—90°C. В обоих случаях значения T_c близко к определенному методом дифференциальной сканирующей калориметрии (81°C).

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите процесс адсорбции. В чем разница между абсолютной и избыточной адсорбцией?



2. Дайте определение понятиям «адсорбат», «адсорбтив», «адсорбент».
3. Перечислите критерии, позволяющие отличить физическую адсорбцию от химической, обоснуйте их.
4. В чем причина физической адсорбции? Какие силы вызывают хемосорбцию?
5. Напишите уравнение Ленгмюра, сформулируйте основные положения теории.
6. Зависит ли a_{∞} , в согласии с теорией Ленгмюра, от температуры? Обоснуйте ответ.
7. Назовите причины неоднородности поверхности адсорбентов. Перечислите виды неоднородности.
8. Напишите уравнение изотермы адсорбции на равномерно неоднородной поверхности.
9. Напишите уравнение изотермы адсорбции на экспоненциально неоднородной поверхности.
10. Сформулируйте правила адсорбции ионов на твердой поверхности.
11. Охарактеризуйте поверхностную активность. Как ее определить? Какие вещества являются поверхностно-активными?
12. Сформулируйте правило Дюкло — Траубе.
13. Что называют хроматографией? Перечислите виды хроматографии.



Глава 4

СМАЧИВАНИЕ И АДГЕЗИЯ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЖИДКОСТЯМИ

Если жидкость или твердое тело имеет поверхность раздела фаз с другой жидкостью или твердым телом, то между ними проявляется в той или иной степени **адгезия** (прилипание). Адгезия жидкости к твердому телу сопровождается **смачиванием** его поверхности, т. е. адгезия и смачивание — это две стороны одного и того же явления. Адгезия обуславливает взаимодействие между твердым телом и контактирующей жидкостью, а смачивание — явление, которое имеет место в результате такого взаимодействия.

Количественно адгезия характеризуется **работой адгезии** W_a , которая равна работе обратимого изотермического отрыва жидкости от твердой поверхности единичной площади контакта (рис. 4.1).

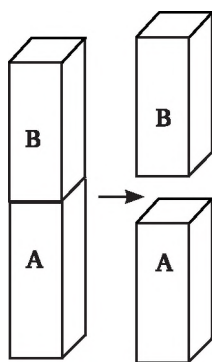


Рис. 4.1. Схема образования новой поверхности при отрыве столбика жидкости (фаза В) от твердой поверхности (фазы А) единичной площади контакта:

образуются поверхности «жидкость — газ» и «твердое тело — газ» и исчезает поверхность «твердое тело — жидкость»

При таком отрыве образуются новые поверхности раздела фаз «жидкость — газ» и «твердое тело — газ», а исчезает поверхность раздела фаз «твердое тело — жидкость». Работа обратимого изотермического процесса образования единичной поверхности равна поверхностному натяжению σ (см. параграф 1.1). Следовательно, работа адгезии по определению равна:



$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}, \quad (4.1)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ — поверхностные натяжения твердого тела и жидкости на границе с газом; $\sigma_{тж}$ — поверхностное (межфазное) натяжение на границе твердого тела с жидкостью. Уравнение (4.1) носит имя Дюпре.

Из уравнения Дюпре следует, что чем больше работа адгезии, тем меньше $\sigma_{тж}$. Действительно, чем сильнее межмолекулярные взаимодействия жидкости и твердого тела, тем меньше нескомпенсированность сил в их поверхностном слое и тем меньше межфазное натяжение $\sigma_{тж}$.

Смачивание происходит на границе трех фаз, из которых одна является твердым телом, а две другие — либо несмешивающиеся жидкости (*избирательное смачивание*, см. рис. 4.2, б), либо жидкость и газ (см. рис. 4.2, а). Причем в последнем случае не только капля жидкости может быть окружена газом, но и пузырек воздуха может контактировать с твердой поверхностью в окружении жидкости.

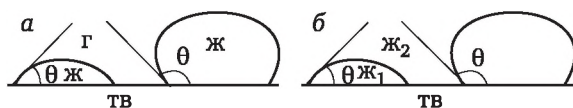


Рис. 4.2. Случаи смачивания твердой поверхности жидкостями:
а — контактное смачивание г-ж-ТВ; б — избирательное смачивание ж₁-ж₂-ТВ

Смачивание поверхности при наличии трех фаз обычно называют **контактным**, а смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость (соприкасаются только две фазы) — **иммерсионным**.

Смачивание количественно характеризуется **краевым углом смачивания** θ , или $\cos \theta$. Краевой угол — это угол между твердой поверхностью и касательной, проведенной в точке раздела трех фаз. Отсчет угла проводят в сторону жидкости, как это изображено на рис. 4.2. Если $0 < \theta < 90^\circ$, то поверхность смачивается жидкостью; если $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$, то поверхность не смачивается жидкостью. В случае избирательного смачивания, когда с твердой поверхностью контактируют две несмешивающиеся жидкости (более полярная — «вода» и менее полярная — «масло»), отсчет θ производят в сторону полярной жидкости.

Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесные θ_p определяются только значениями поверхностного натяжения (поверхностной энергии Гиббса) на границах раздела всех трех фаз. Равновесию отвечает минимум поверхностной энергии Гиббса, поэтому для каждой системы при данных внешних условиях θ_p имеет только одно значение, определяемое по **уравнению Юнга**:

$$\cos \theta_p = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (4.2)$$

Неравновесных же краевых углов может быть множество. Далее в тексте индекс «р» будем опускать, подразумевая под θ равновесное его



значение. Однако, следует отметить, что в зависимости от условий проведения экспериментов (шероховатость поверхности, наличие неорганических ионов или ПАВ в смачивающей жидкости) измеренный краевой угол может существенно отличаться от θ_p .

Формирование капли жидкости на твердой поверхности в среде газа сопровождается наложением множества факторов: веса капли, шероховатости поверхности и т. п., учесть которые не представляется возможным. Поэтому истинные свойства поверхности можно установить лишь в условиях избирательного смачивания, когда капля исследуемой жидкости (1) помещена в фазу другой жидкости (2), несмешивающейся с первой. Уравнение Юнга в этом случае имеет вид

$$\cos \theta_p = \frac{\sigma_{тж2} - \sigma_{тж1}}{\sigma_{ж1ж2}}. \quad (4.3)$$

Проанализируем уравнение (4.3):

1) если $\sigma_{тж2} > \sigma_{тж1}$, то $\cos \theta > 0$ и $\theta < 90^\circ$. Здесь условию самопроизвольности $\Delta G < 0$ отвечает процесс формирования такой капли, что $0 < \theta < 90^\circ$. Иными словами, в данном случае в «конкурентной борьбе» за поверхность побеждает жидкость 1. Если это вода, то твердая поверхность является **гидрофильной**, если это масло, то поверхность — **олеофильная**. При $\sigma_{тж2} - \sigma_{тж1} = \sigma_{ж1ж2} \cos \theta = 1$ и $\theta = 0^\circ$ происходит полное смачивание поверхности — растекание жидкости 1 по поверхности в виде тонкой пленки;

2) если $\sigma_{тж2} < \sigma_{тж1}$, то $\cos \theta < 0$ и $\theta > 90^\circ$. В этом случае условию самопроизвольности $\Delta G < 0$ отвечает процесс формирования такой капли, что $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Другими словами, жидкость 2 вытесняет с поверхности жидкость 1. Если при этом жидкость 1 — вода, то поверхность олеофильная (гидрофобная), а если масло, то — гидрофильная (олеофобная).

Как уже отмечалось выше, явления адгезии и смачивания тесно связаны между собой. Сложение уравнений (4.1) и (4.2) приводит к **уравнению Дюпре — Юнга**:

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta), \quad (4.4)$$

позволяющему по экспериментально измеренному значению $\cos \theta$ рассчитать работу адгезии.

Результаты вычислений W_a по уравнению (4.4) для некоторых жидкостей, смачивающих поверхность тефлона, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Работа адгезии жидкостей к поверхности тефлона

Жидкость	Вода	Формамид	Бензол	н-додекан	н-декан
σ , мДж/м ²	72,75	58,2	28,9	25,4	23,9
θ , град	108	92	46	42	35



Жидкость	Вода	Формамид	Бензол	н-додекан	н-декан
W_a , мДж/м ²	50,3	56,2	49,0	44,3	43,5

В табл. 4.1 видно, что работа адгезии перечисленных жидкостей отличается незначительно и вопрос о том, смачивается данная поверхность или нет, определяется главным образом поверхностным натяжением самой жидкости $\sigma_{жг}$, т. е. межмолекулярными взаимодействиями внутри жидкости — **когезией**. Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) называют в связи с этим **когезионными силами**. Жидкости с малым поверхностным натяжением (это обычно неполярные жидкости), например, непредельные углеводороды или бензол, смачивают практически все поверхности — полярные и неполярные. Жидкости с большим $\sigma_{жг}$, такие как вода или ртуть, смачивают лишь те поверхности, к которым их адгезия велика. Например, вода хорошо смачивает полярные поверхности — кварц, бумагу, оксиды металлов; ртуть смачивает только поверхность металлов, лишенную оксидной пленки.

Когезия обуславливает существование веществ в конденсированном (твердом или жидком) состоянии: если бы вдруг исчезли силы когезии, то все жидкости и твердые тела мгновенно превратились бы в газ. Когезия количественно характеризуется **работой когезии** W_k , которая равна работе обратимого изотермического разрыва столбика исследуемого тела с сечением единичной площади (рис. 4.3).

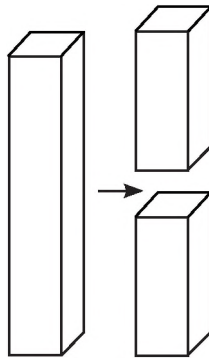


Рис. 4.3. Схема образования новой поверхности при разрыве столбика жидкости:

образуются две новые поверхности единичной площади, работа образования каждой из которых $\sigma_{жг}$

В случае жидкости при разрыве образуется две поверхности раздела фаз «жидкость — газ», работа образования каждой из которых по определению равна $\sigma_{жг}$, поэтому:

$$W_k = 2\sigma_{жг}. \quad (4.5)$$



Из уравнений (4.4) и (4.5) следует:

$$W_a = 1/2W_k(1 + \cos\theta). \quad (4.6)$$

Таким образом, работа адгезии, как и θ , может служить мерой смачивания поверхности. Действительно, чем больше W_a при данной W_k , тем больше $\cos\theta$ и меньше θ . При полном смачивании поверхности $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$ и $W_a = W_k$. Если $\theta = 90^\circ$, то $\cos\theta = 0$ и $W_a = 1/2W_k$. Таким образом, условие смачивания поверхности:

$$1/2W_k < W_a < W_k. \quad (4.7)$$

При полном несмачивании поверхности $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$ и $W_a = 0$. Полное несмачивание поверхности не имеет места на Земле. Даже в случае ртути ($\sigma_{жг} = 0,47$ Дж/м²) максимальное значение $\theta = 150^\circ$. Условие несмачивания поверхности может быть записано как

$$0 < W_a \leq 1/2W_k. \quad (4.8)$$

Природу поверхности твердого тела, а значит, и характер ее смачивания можно изменить путем модифицирования, например, проводя химическую обработку. Под **гидрофилизацией** поверхности понимают меры по снижению краевого угла смачивания. Напротив, **гидрофобизация** твердой поверхности предполагает процесс увеличения θ при смачивании поверхности водой.

Один из широко распространенных способов изменения свойств поверхности основан на адсорбции ПАВ. Влияние ПАВ на смачивание зависит от того, на какой поверхности раздела фаз они адсорбируются: на твердой или на поверхности «жидкость — газ». Если поверхность твердого тела гидрофобная, то из водных растворов ПАВ адсорбируются и на твердой поверхности, и на границе «раствор — газ», ориентируясь при этом в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера. В результате значения $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тж}$ уменьшаются, и, согласно выражению (4.2), твердая поверхность смачивается лучше, она становится менее гидрофобной. Происходит гидрофилизация поверхности. Может вообще произойти переход от несмачивания к смачиванию, т. е. **инверсия смачивания**.

Если поверхность твердого тела гидрофильная, вода хорошо смачивает ее, и адсорбция ПАВ в основном происходит на границе «жидкость — газ». В этом случае изменение θ связано с уменьшением $\sigma_{жг}$.

Возможность изменить природу поверхности твердого тела, придавая ей гидрофильность или гидрофобность, широко используют в полиграфической технологии при изготовлении форм офсетной печати. Для получения на поверхности формы печатающих элементов, которые должны хорошо смачиваться неполярной краской и плохо смачиваться водой (увлажняющим раствором), используют вещества, ориентирующиеся при адсорбции так, чтобы в сторону жидкости были обращены неполярные группы (рис. 4.4).



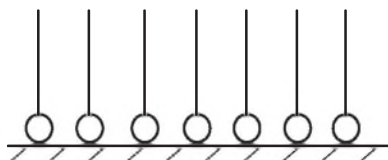


Рис. 4.4. Ориентация молекул ПАВ на печатающих элементах формы плоской печати

Для большей устойчивости полученной гидрофобной пленки необходимо, чтобы адсорбция указанных веществ была химической. Следует отметить, что только в этом случае и возможна указанная ориентация молекул — согласно правилу полярностей Ребиндера в сторону воды должны ориентироваться полярные группы. Взаимодействие молекул воды с углеводородными радикалами ПАВ слабее, чем с металлом, и поверхность формы гидрофобизуется. На рис. 4.5 приведена зависимость $\cos \theta$ смачивания водой поверхности меди, предварительно обработанной олеатом натрия, от концентрации олеата натрия. Видно, что при C_1 достигается инверсия смачивания: гидрофильная поверхность становится гидрофобной.

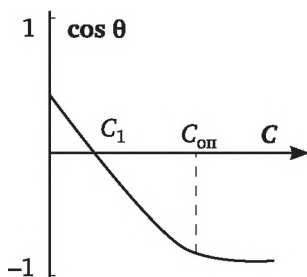
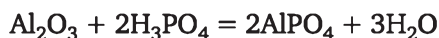


Рис. 4.5. Зависимость краевого угла смачивания поверхности медной пластины водой от концентрации C олеата натрия:

$C_{оп}$ — оптимальная концентрация, выше которой увеличивать C не имеет смысла;
 C_1 — концентрация инверсии смачивания

Образование на формах плоской печати пробельных элементов, хорошо смачиваемых водой (увлажняющим раствором), сводится к получению устойчивой гидрофильной пленки на поверхности металла. Для этого поверхность формы обрабатывают растворами электролитов (обычно ортофосфорной кислоты и ее солей) или растворами полярных полимеров (крахмала, декстрина, натрий карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и т. д.). Гидрофилизация поверхности происходит вследствие адсорбции указанных веществ и ориентации их молекул полярными группами в сторону воды.

Ортофосфорная кислота химически взаимодействует с оксидной пленкой на поверхности металла:



В результате на пробельных элементах формы образуется тонкая солевая микропленка фосфата алюминия, практически нерастворимая в воде, которая улучшает смачивание поверхности увлажняющим раствором (водой). Концентрация H_3PO_4 должна быть вполне определенной, так как в избытке кислоты происходит образование кислых солей $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, растворяющихся в воде, вследствие чего достигнутая смачиваемость поверхности ухудшается.

На рис. 4.6 приведена кривая гидрофилизации поверхности алюминиевой пластинки раствором ортофосфорной кислоты. Гидрофильная поверхность алюминия ($\cos \theta > 1$) становится еще более гидрофильной.

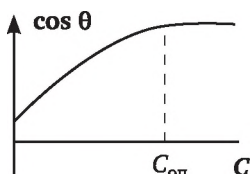


Рис. 4.6. Зависимость краевого угла смачивания водой поверхности алюминия, обработанной ортофосфорной кислотой, от концентрации ортофосфорной кислоты C

Часто возникает необходимость оценки смачивания порошков и пористых тел. В этом случае мерой смачивания служит интегральная теплота смачивания $Q_{\text{см}}$ — это количество теплоты, которое выделяется (в редких случаях — поглощается) при погружении исследуемого тела, единицы массы (1 кг или 1 г) в жидкость. Характер поверхности при этом определяют по величине **коэффициента гидрофильности** q , равного отношению теплот смачивания тела водой $Q_{\text{в}}$ и неполярной жидкостью $Q_{\text{н}}$, т. е. $q = Q_{\text{в}}/Q_{\text{н}}$. Если $q < 1$, то поверхность тела гидрофобная, если $q > 1$, то — гидрофильная. Значения q для поверхностей некоторых веществ приведены ниже:

Твердое тело	Уголь древесный	Уголь активированный	Крахмал	Агар
$q = Q_{\text{в}}/Q_{\text{н}}$	2,1	0,34	17,7	34,4

Коэффициент гидрофильности можно определить и как отношение дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции воды и гептана, последние можно измерить из зависимости времени удерживания веществ от температуры методом обращенной газовой хроматографии (см. подпараграф 3.5.8).

Следует отметить, что величины q и Q , помимо свойств самой поверхности, зависят от множества других факторов: времени смачивания, присутствия примесей, количества «связанной воды» (увлажнения поверхности) и т. д., учесть которые не всегда представляется возможным.

Оценку смачивания поверхности порошков и пористых тел (например, почвы или муки) проводят также по скорости движения фронта

жидкости в горизонтальной трубке, заполненной порошком, или по высоте подъема жидкости в вертикальной трубке с порошком. Смачивание порошков и пористых тел можно определить и по величине краевого угла. Для этого на брикет, спрессованный из порошка и насыщенный испытуемой жидкостью, наносят каплю. Краевой угол рассчитывают по уравнениям

$$\cos \theta = 1 - \frac{1}{\left[3(1-e) \left(\frac{a}{h^2} - \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2}}$$

(при $0 < \theta < 90^\circ$);

$$\cos \theta = 1 + \frac{1}{\left[3(1-e) \left(\frac{2a^2}{h^2} - 1 \right) \right]^{1/2}}$$

(при $\theta > 90^\circ$), где e — пористость брикета (определяют из адсорбционных измерений), a — капиллярная постоянная, h — высота капли. Этот метод получил название $(h - e)$ -метод.

Процессы адгезии, когезии и смачивания в пищевых технологиях. Процессы адгезии, когезии и смачивания твердых поверхностей жидкостями играют огромную роль в пищевых производствах. Так, при выборе способа резки полосы помадных конфет на продольные полосы необходимо учитывать силы адгезии. Если адгезия материала ножа с помадной массой меньше когезии разрезаемого продукта, то помадная масса будет отрываться от ножа и оставаться на ленте. Другой пример: тесту свойственна способность прилипания (адгезии) к рабочим поверхностям тесторазделочного оборудования. Это должно учитываться в технологии при формировании, например, сахарного и песочного сдобного теста на ротационной машине. Сила прилипания (адгезии) теста к ячейкам ротатора не должна превышать силы сцепления частиц теста между собой (когезии). В противном случае не удастся извлечь тесто из ячеек ротора. Сила прилипания теста к приемному полотну должна превышать силы адгезии к ячейкам ротора.

Оценка адгезии производится по относительному показателю — усилию отрыва тестовой заготовки. Однако следует помнить, что часть работы отрыва затрачивается на деформацию адгезива (теста), и ее следует учитывать. С этой целью получают зависимости адгезионной прочности от давления контакта P_k при постоянной скорости отрыва и адгезионной прочности от скорости отрыва $V_{отр}$ при постоянном давлении контакта. Полученные зависимости экстраполируют на $P_k = 0$ и $V_{отр} = 0$ и получают тем самым так называемую нормированную адгезионную прочность f_n (табл. 4.2). Видно, что для полимерных материалов значения нормированной адгезионной прочности на один-два порядка ниже, чем для металлических поверхностей. Наименьшее



f_n имеет шерстяное сукно, не случайно в технологии хлебопечения в качестве платок в шкафах расстойки и транспортных лент применяют именно шерстяные сукна и фетр. Однако эти материалы имеют ряд существенных недостатков: высокую стоимость; ограниченный срок службы, обусловленный низкой бактерицидной устойчивостью, приводящей к развитию плесени на поверхности ткани; низкую прочность на разрыв и высокое относительное удлинение. По этой причине замена шерстяных материалов на вискозно-льняные ткани имел бы существенный экономический эффект.

Таблица 4.2

Значения f_n теста к поверхностям различной природы

Материал	$f_n \cdot 10^{-3}$, кПа	Материал	$f_n \cdot 10^{-3}$, кПа
Сталь 12Х18Н9Е	430	Сэвилен	55
Латунь ЛС95, класс 4	250	Фторопласт Ф-4	45
Алюминий АЛ12	190	Суровье	20
Полиамид ПА-6	130	Полульнянка	17
Полиэтилен ПЭнд	105	Лен-вискоза	16
Полиэтилен ПЭвд	83	Шерстяное сукно	8

В то же время свойства самого пшеничного теста, представляющего собой дисперсную систему, определяются свойствами частиц муки и их взаимодействием с водной средой. Именно эти взаимодействия в процессе замеса определяют качество теста и интенсивность тех физических, коллоидных, биохимических и микробиологических процессов, которые обобщаются в понятии «формирование пшеничного теста».

Действительно, макромолекулы белков, углеводов и других высокомолекулярных соединений различаются по содержанию полярных и неполярных групп. Преобладание неполярных групп приводит к проявлению биополимером гидрофобных свойств и, соответственно, к ухудшению растворимости. Гидрофобные группы сопротивляются растворению в воде потому, что их взаимодействия с молекулами воды слабее, чем взаимодействие молекул воды между собой. Преобладание полярных групп в биополимерах способствует их растворению в воде и как следствие — разрушению мучных частиц при замесе пшеничного теста.

С этой точки зрения механизм растворения биополимеров можно трактовать как конкурентную борьбу сил адгезии и когезии. Если преобладают силы адгезии на поверхности частиц фазы (муки) и среды (воды), то молекулы переходят в раствор. Если преобладают силы когезии между компонентами частиц дисперсной фазы, то материал либо набухнет, связав воду на своих гидрофильных участках, либо распадется на отдельные группы молекул, образуя мицеллы — коллоидные частицы.

Свойства высокораздробленных объектов (частиц муки, мицелл и т. д.) изучаются в разделе физической химии — физикохимии дисперсных систем.



Контрольные вопросы и задания

1. Какие процессы называют адгезией и смачиванием? Каковы их количественные характеристики?
2. Как измеряют краевой угол смачивания?
3. Что называют когезией? Что является ее количественной характеристикой?
4. Напишите уравнение, связывающее работу когезии и поверхностное натяжение, обоснуйте его.
5. Как влияют поверхностно-активные вещества на адгезию и смачивание?
6. Напишите уравнение Юнга. Какие характеристики поверхности оно связывает?
7. Напишите уравнение Дюпре — Юнга, выведите из него условия смачивания и несмачивания поверхности.
8. Какие процессы называют гидрофилизацией и гидрофобизацией поверхности? Приведите примеры.
9. Что называют коэффициентом гидрофильности поверхности q ?
10. Приведите примеры процессов смачивания в пищевых производствах.



Раздел II

ФИЗИКОХИМИЯ

ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ





Глава 5

КЛАССИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как уже отмечалось, молекулы, расположенные на границе раздела фаз, энергетически отличаются от молекул внутри фазы. Для краткости будем называть молекулами любые частицы, составляющие вещество: молекулы, атомы или ионы. Под термином же «частицы» в данном разделе следует понимать «частицы дисперсной фазы, или коллоидные частицы».

Поверхностные молекулы из-за некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое обладают избыточной энергией, в частности — избыточной энергией Гиббса sG (она равна σ). Когда интересующая нас система образована несколькими **макрофазами**, например, система «стакан с водой» состоит из фазы воды и фазы стекла, то вклад «особенных» поверхностных молекул в какое-либо свойство такой системы будет ничтожно малым. Действительно, основная масса системы сосредоточена внутри фаз, доля поверхностных молекул от общего их числа ничтожно мала.

Однако если система включает хотя бы одну раздробленную (диспергированную) фазу или содержит тела, пронизанные порами, с развитой поверхностью раздела фаз, то вклад «особенных» молекул в любое свойство подобной системы может быть реально наблюдаемым. Такие системы называют дисперсными. Принимается, что подобное состояние наступает, когда размер частиц раздробленной фазы менее 1 мкм. В этом случае дисперсные системы часто называют **коллоидными**, а химическую науку, изучающую свойства таких систем, — **коллоидной химией**. Практически все объекты природы, которые нас окружают, — дисперсные (коллоидные) системы. Земля и атмосфера, природные водоемы и облака, минералы и продукты питания (мясо, молоко, хлеб и т. п.) — все это дисперсные системы. Кровь, кости, ткани внутренних органов и мышц живых существ — также сложные коллоидные системы. Ученый — физико-химик И. И. Жуков отмечал, что сам «человек — ходячий коллоид».

Выделение систем с определенным размером частиц в особый класс коллоидных систем не является чисто формальным. Высокая дисперсность, т. е. большая концентрация «особенных» поверхностных молекул придает системам новое качество: повышенную реакционную способность и растворимость, интенсивность окраски, светорассеяние и т. д. Всем известно, как трудно поджечь кусковой сахар, но горе тому, кто



зажжет спичку в помещении, в воздухе которого взвешена сахарная или мучная пыль. Взрыв неминуем!

Дело в том, что когда вещество раздроблено до нанометров (1—100 нм), поверхность его становится огромной. Представьте себе, что вам необходимо очистить 1 кг картошки: какую выбрать — мелкую или крупную? Нет сомнения, что каждый выберет крупную. Почему? Обычный ответ таков: ее чистить легче. Это не так: процесс срезания картофельной кожуры одинаков в обоих случаях. Все дело в том, что у мелкой картошки больше поверхность, именно ее мы и срезаем в процессе очистки. Чем мельче картошка, тем больше поверхность и тем дольше работа.

Раздробим вещество объемом 1 см^3 на сферические частички радиусом $r = 10 \text{ нм}$. Вычислим общую поверхность образовавшихся частиц S . Она равна произведению числа частиц n на площадь поверхности одной частицы:

$$S = n \cdot 4\pi r^2.$$

В свою очередь, число частиц равно результату деления общего объема (1 см^3) на объем одной частички $\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3}.$$

В итоге мы имеем:

$$S = \frac{3 \cdot 4\pi r^2}{4\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{10 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 300 \text{ м}^2.$$

Это огромная поверхность, т. е. кубик вещества при дроблении может дать поверхность в половину обычного садового участка (6 соток). А если раздробить его до частиц в 1 нм, то вообще получится 0,3 гектара поверхности. В это трудно поверить, но это так.

Большая поверхность раздела фаз создает в коллоидных системах большой запас поверхностной энергии Гиббса, который делает такие системы термодинамически неустойчивыми и чрезвычайно реакционноспособными. В дисперсных системах легко протекают самопроизвольные процессы, приводящие к снижению SG : адсорбция, коагуляция (слипание частиц), образование макроструктур и т. п.

Таким образом, для всех дисперсных систем характерны два основных признака: **гетерогенность** и **дисперсность** (высокая раздробленность). Гетерогенность проявляется в том, что дисперсные системы состоят из двух (или более) фаз: раздробленной **дисперсной фазы** и непрерывной **дисперсионной среды**, в которой распределены частицы дисперсной фазы. Коллоидная химия — наука, изучающая свойства гетерогенных высокодисперсных систем и протекающие в них процессы.



5.1. Классификация систем по дисперсности

Дисперсность D — основная характеристика дисперсной системы, она служит мерой раздробленности вещества. Количественно дисперсность определяют как величину, обратную характерному размеру частицы:

$$D = 1 / r, \quad (5.1)$$

где r — характерный размер (радиус или длина ребра и т. п.), м^{-1} .

В то же время для характеристики раздробленности (обычно пористых тел) служит величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ — суммарная поверхность всех частиц или пористого тела, масса которых составляет 1 кг (или 1 г) или общий объем которых равен 1 м^3 (или 1 см^3).

По дисперсности все системы подразделяют:

1) на **грубодисперсные** с размером частиц 10^{-3} — 10^{-6} м (> 1 мкм). Это суспензии, эмульсии, порошки, взвеси и т. д.;

2) **коллоидно-дисперсные** (коллоидные) с размером частиц 10^{-6} — 10^{-9} м (1 мкм — 1 нм). Это золи (гидрозоли, органозоли, аэрозоли, пирозоли), растворы полимеров и т. д.;

3) **молекулярные** или **ионные** (истинные) растворы с размером частиц менее 1 нм.

Таким образом, собственно коллоидные системы (растворы) по размеру частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Можно считать, что в коллоидных системах достигается высшая степень раздробленности вещества, при которой еще сохраняются понятия «фаза» и «гетерогенность». Уменьшение размера частиц еще на порядок переводит системы в гомогенные (истинные) молекулярные или ионные растворы (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Радиусы некоторых частиц дисперсных и гомогенных систем

Частица, ион	Радиус, нм
Катион золота, Au^+	0,137
Золь золота, Au^0	~ 10
Анион молибдофосфорной кислоты $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]^{3-}$	~ 0,5
Взвесь эритроцитов	~ 7000
Дрожжевая клетка	3000—18 000
Жировые шарики в молоке	50—10 000
Частички в высококачественных сортах шоколада	10 000—16 000
Частички сахарной пудры	15 000—150 000

Геометрическая форма частиц может быть очень разнообразной в зависимости от условий дробления вещества. Когда частицы дисперсной фазы представляют собой сферы, кубики или любые другие мыс-



лимые фигуры, все три размера которых близки друг к другу и заключены в пределах 1 нм — 1 мкм, то здесь все понятно: мы имеем дело с коллоидными системами. Но как быть, если все три размера частиц сильно различаются (на много порядков)? Например, можно ли считать коллоидной систему, состоящую из тонких проволоочек длиной 1 м, но диаметром в поперечнике 10 нм?

Нетрудно понять, что система приобретает коллоидные свойства, если хотя бы одно из трех измерений (характерный размер) находится в области высокой дисперсности. Так, если тело объемом 1 см³ раздробить на кубики с длиной ребра $l < 10^{-8}$ м, вытянуть в нити с сечением $r < 10^{-8}$ м или расплющить в пластинку (пленку) толщиной $< 10^{-8}$ м, то полученные системы будут коллоидно-дисперсионными, поскольку доля «особенных» поверхностных молекул в них соизмерима с долей объемных молекул. Значения величин $S_{уд}$ и поверхностной энергии становятся для них весьма значительными.

Большая удельная поверхность многих пищевых продуктов способствует адсорбции ими из газовой фазы многочисленных компонентов воздуха. Поэтому не разрешается хранить какие-либо плохо пахнущие вещества в одном помещении с такими продуктами, как мука, крахмал, чай, какао, сухие кофейные напитки. Эти продукты легко приобретают посторонний запах, избавиться от которого очень трудно.

Вкус помадки (дисперсная фаза — мелкокристаллический сахар, дисперсионная среда — насыщенный водно-молочный раствор сахара) обусловлен не только вкусовыми добавками, но и размерами частичек дисперсной фазы. В высококачественной помадке размер кристалликов сахара не должен превышать 12 мкм. Наличие 20 % кристаллической фазы с размером 20 мкм делает ее более грубой, а присутствие единичных кристалликов сахара размером 40 мкм резко ощущается на вкус.

Крупность помола муки влияет на качество сахарного печенья. Из муки крупного помола получают более хрупкое, пористое печенье с большим подъемом (т. е. печенье получается более сдобным). При приготовлении пряников крупный помол, напротив, оказывает негативное влияние на подъем и пористость.

Стойкость напитка, приготовленного из порошка какао, непосредственно зависит от размеров частиц, которые не должны превышать 10 мкм.

Изменение дисперсности вещества резко ускоряет реакции окисления. Многие пищевые продукты при соответствующей дисперсности становятся взрывоопасными. Так, аэрозоли муки, сахара, крахмала могут стать причиной серьезных аварий. Для взрыва необходимы определенная концентрация частиц в воздухе и источник воспламенения — открытый огонь (горящая спичка), «искрящий» выключатель, разряд статического электричества. Предельно-допустимая концентрация по взрывоопасности 1 м³ воздуха составляет: для муки — 35,3 г; для картофельного крахмала — 40,3 г; для сахарной пыли — 8,9 г; для порошка какао — 103 г.

В то же время улучшение качества муки при хранении, ее «созревание», объясняется окислительным действием кислорода воздуха на белково-протеиназный комплекс муки благодаря большой площади раздела фаз.



Замечено, что если при производстве мучных кондитерских изделий масса плохо размешана, неоднородна по составу, то продукт из нее (бисквит, печенье или пряник) черствеет очень быстро. Наши бабушки не зря просеивали муку через сито перед выпечкой: чем мельче ее частички, тем больше влаги они могут удержать, и сдоба дольше останется мягкой. На старых месильных машинах невозможно было получить однородную продукцию, на современном же оборудовании с Z-образными лопастями и микс-машинами возможно приготовление максимально гомогенизированного теста.

5.2. Классификация систем по агрегатному состоянию

Наибольшее распространение получила классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Поэтому возможно существование восьми типов дисперсных систем (девятая система — «газ в газе» — является гомогенной).

Сокращенно тип системы записывают в виде дроби с названием дисперсной фазы в числителе (первая буква) и дисперсионной среды — в знаменателе. Например, Т/Г означает систему, у которой дисперсная фаза твердая, а дисперсионная среда газообразная. Это может быть дым, взвешенная в воздухе пыль и т. п. (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Примеры систем с различным агрегатным состоянием

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение системы	Примеры
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии, гели, пасты (взвеси в природной воде)
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, сырая нефть, косметические кремы, эритроциты крови)
Газ	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены (мыльная пена, альвеолы легких)
Твердая	Газ	Т/Г	Аэрозоли, пыли, дымы (табачный дым, воздух квартир)
Жидкая	Газ	Ж/Г	Аэрозоли, туманы (облака, тучи)
Твердая	Твердая	Т/Т	Минералы, сплавы (стали)
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Влажные пористые тела, гели (влажная почва, влажная пемза)
Газ	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные тела (активированный уголь, пемза)



Во всех приведенных типах систем и дисперсионная среда, и дисперсная фаза состоят из одной фазы. Часто встречаются более сложные дисперсные системы. Тесто можно представить как систему Ж, Г/Т: в твердую консистенцию вкраплены капельки жира и воды (Ж), а также пузырьки углекислого газа и воздуха (Г). Почва относится к сложной дисперсной системе типа Г, Ж/Т. Ее твердая основа пронизана порами, заполненными воздухом и водными растворами. Сложными системами можно считать воздух городов, смог и т. д.

Пенообразной структурой Г/Т обладают хлеб, зефир, пастила, суфле, сбивная масса для начинок конфет (например, «Стратосфера», «Юбилейные»).

В состав шоколадной массы входят сахарная пудра (не более 55 % масс.), какао-масло (до 32—33 %) и другие ингредиенты (сухое молоко, орехи, ароматизаторы). При температуре, превышающей температуру плавления какао-масла (~ 32°C) шоколадная масса представляет собой суспензию частиц какао и сахара в жидком какао-масле (Т/Ж).

Мука, сахарная пудра, являются типичными примерами системы Т/Г, молоко, майонезы — системы Ж/Ж.

В общем случае высокодисперсные системы называют **золями**. В зависимости от природы дисперсионной среды различают: **лиозоли** — золи с жидкой дисперсионной средой (от греч. *lios* — жидкость). К ним относят **гидрозоли** (среда — вода), **органозоли** (среда — органическая жидкость). Дисперсионной средой в алкозолях служит спирт, а в этеро-золях —эфир. У **аэрозолей** дисперсионной средой является газ; у **пиро-золей** — твердая фаза.

Грубодисперсные системы типа Т/Ж называют **суспензиями**, Ж/Ж — **эмульсиями**, Т/Г — **пылями** различного происхождения.

Кроме перечисленных классификаций известны и другие. Так, с точки зрения сушки влажных материалов все коллоидные и дисперсные системы разделяют на три вида:

1) **типичные коллоидные тела (эластичные гели)**. При удалении жидкости эти тела значительно изменяют свои размеры (сжимаются), но сохраняют свои эластические свойства (желатин, агар-агар, тесто и т. п.);

2) **капиллярно-пористые тела (хрупкие гели)**. При удалении жидкости эти тела становятся хрупкими, мало сжимаются и могут быть превращены в порошок (влажная керамика, древесный уголь, речной песок);

3) **капиллярно-пористые коллоидные тела**, обладающие свойствами первых двух видов. Стенки их капилляров эластичны и при поглощении жидкости набухают. К числу этих тел принадлежит большинство материалов, подвергаемых сушке и применяемых в технике. Это торф, древесина, картон, ткани, зерно, глина, почвы и т. п.

Коллоидные тела (эластичные гели) поглощают только близкие по полярности жидкости, при этом они увеличивают свои размеры — набухают. Капиллярно пористые тела впитывают любую смачивающую их жидкость.



5.3. Классификация систем по интенсивности межфазного взаимодействия

В зависимости от интенсивности межфазного взаимодействия различают **лиофильные** и **лиофобные** дисперсные системы. Лиофильные системы характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных оболочек («сольватной шубы») из молекул среды вокруг частиц дисперсной фазы. Образование подобных систем происходит самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). По этой причине лиофильные системы термодинамически устойчивы, им не свойственны процессы коагуляции и изотермической перегонки (см. параграфы 9.1 и 12.6), снижающие G систем. Так, в подходящем растворителе самопроизвольно образуется раствор полимера — коллоидно-дисперсная система. Также самопроизвольно образуются мицеллярные растворы коллоидных ПАВ (см. параграф 12.6).

Критерием отнесения коллоидных систем к лиофильным является малое значение поверхностного натяжения — 0,1—0,01 Дж/м².

Начинки для карамели (фруктово-ягодные, медовые) являются примерами лиофильных систем.

Размеры глобулярных белковых молекул составляют порядка нескольких нанометров. Такие размеры характерны для коллоидных частиц, т. е. отдельные макромолекулы можно рассматривать как фазовые частицы. Межфазное натяжение на границе молекулы белка казеина и воды равно 0,2 Дж/м². Такое малое значение избытка поверхностной энергии на границе раздела фаз «белок — вода» дает основания отнести белки в растворе к лиофильным устойчивым дисперсным системам.

Лиофобные системы характеризуются слабым межфазным взаимодействием. Для их образования необходимо затрачивать энергию извне. При этом энергия Гиббса систем возрастает пропорционально растущей поверхности раздела фаз $\Delta G = \sigma s$. Подобные системы *термодинамически неустойчивы*, и в них самопроизвольно происходят процессы коагуляции и изотермической перегонки, снижающие ΔG . Для обеспечения стабильности в них добавляют специальные вещества — стабилизаторы (эмульгаторы).

5.4. Классификации систем по их структуре и межфазной различимости

По наличию или отсутствию структурообразования различают **свободно-дисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли,



суспензии, эмульсии) и **связно-дисперсные**, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. К этому типу систем относят гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела, системы Т/Т и т. д.

Растворы полимеров (высокомолекулярных соединений — ВМС) по существу являются истинными (молекулярными) растворами, но в то же время обладают свойствами коллоидных систем. Размеры макромолекул во много раз больше ($M > 5000$) обычных молекул и соизмеримы с коллоидными частицами (> 1 нм). По целому ряду свойств, таких как светорассеяние, диффузия, структурообразование, задержка на ультрафильтрах и т. д. растворы ВМС стоят ближе к коллоидным системам, чем к молекулярным растворам. Из-за способности этих систем сочетать свойства истинных растворов и коллоидных систем растворы ВМС называют **молекулярными коллоидами** (в них нет фазовой различимости). Все другие дисперсные системы принято называть **суспензоидами**.



Глава 6

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

6.1. Получение дисперсных систем

Коллоидные растворы (золи) по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между макротелами и молекулами. Этим определяется два возможных пути получения коллоидных систем. Первый путь — агрегация молекул или ионов — такой метод приготовления называют **конденсационным**. Другой путь — измельчение макротел до размеров ~ 1 мкм, его называют **диспергационным** методом получения коллоидных систем.

В свою очередь конденсация может быть **химической** и **физической**. Ниже приведено несколько примеров химической конденсации.

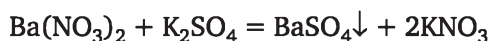
1. Реакции восстановления. Для получения золей благородных металлов (золота, платины, серебра) применяют реакции восстановления. Реакцию осуществляют в присутствии стабилизатора — ВМС, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, затормаживая их дальнейший рост и предотвращая их коагуляцию. В фармацевтической промышленности таким путем получают колларгол — золь серебра, защищенный солями лизальбиновой кислоты.

При получении золя золота протекает реакция восстановления аурата калия формальдегидом:



На образующихся микрокристаллах золота преимущественно адсорбируются ионы аурата, являющиеся потенциалопределяющими ионами. Противоионами служат ионы K^+ .

2. Реакции обмена. При смешении разбавленных растворов нитрата бария и сульфата калия при условии избытка одного из реагентов сульфат бария не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор:



3. Реакции гидролиза. Для получения золей гидроксидов тяжелых металлов проводят гидролиз их солей. Например, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гото-



вят кипячением разбавленного водного раствора FeCl_3 , при этом лишь небольшая часть соли гидролизуеться:



Часть образующейся соляной кислоты переходит в воздушную фазу, а на поверхности гидроксида железа адсорбируются частично гидролизованные ионы железа $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, обеспечивая устойчивость коллоидному раствору (см. параграф 8.4).

Реакции химической конденсации проводят *при избытке одного из реагентов*: ионы адсорбируются на поверхности микрокристалликов золя и образуют двойной электрический слой, предохраняющий мицеллы от дальнейшего роста, а систему — от коагуляции.

В технологии виноделия имеют дело с образованием дисперсных систем при хранении вин, содержащих ионы железа или меди. С течением времени возникает помутнение — «черный» или «белый касс»: указанные катионы химически взаимодействуют с белками и танинами вина, образуя труднорастворимые соединения. При этом формируются частички высокой дисперсности.

Примеры физической конденсации.

1. Замена растворителя. Раствор вещества будущего золя прибавляют понемногу к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в котором указанное вещество практически нерастворимо. Оно выделяется в виде высокодисперсной фазы. Примером могут служить гидрозоли серы, холестерина или канифоли, получаемые прибавлением их спиртовых растворов в воду.

2. Конденсация паров. При пропускании паров вещества в жидкость происходит их конденсация с образованием золь. Сюда относятся электрические методы получения дисперсий металлов, распыляемых под водой или в органической жидкости, под действием вольтовой дуги или искрового высокочастотного разряда. Стабилизаторами образующихся частиц золь служат оксиды этих же металлов, являющиеся побочными продуктами процесса распыления. Примером подобного метода получения дисперсных систем может служить и конденсация водяных паров в атмосфере с образованием тумана и облаков.

Диспергационные методы получения дисперсных систем подразделяются на механические, физические и физико-химические.

3. Механическое диспергирование. Это один из основных путей образования дисперсных систем в природе: при обвалах, выветривании, эрозии почв и т. д.

Искусственное механическое диспергирование осуществляют с помощью различных мельниц — шаровых, вальцовых, дисковых и т. п. Тонкий и сверхтонкий помол проводят в вибромельницах и кол-



лоидных мельницах. Коллоидная мельница была сконструирована в 1920 г. российским инженером К. Плауссоном (рис. 6.1).

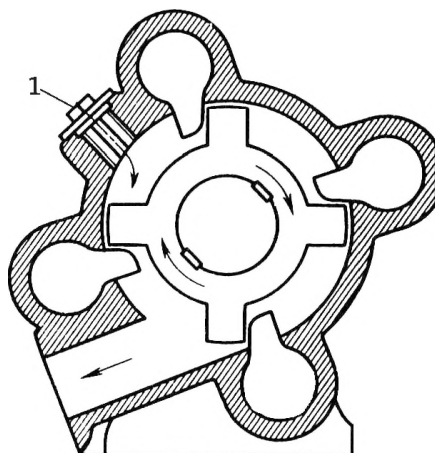


Рис. 6.1. Схема устройства коллоидной мельницы:
1 — загрузочное отверстие

Грубодисперсная взвесь вещества, подлежащего диспергированию, в жидкости, содержащей стабилизатор, подается в загрузочное отверстие коллоидной мельницы. В ней с большой скоростью вращаются лопасти, вовлекающие в движение и жидкость. Частицы взвеси ударяются о неподвижные выступы на корпусе мельницы и дробятся до коллоидных размеров. Стабилизатор предотвращает повторное слипание образующихся частиц друг с другом.

Подобные методы применяют также для диспергирования твердых тел и жидкостей при получении суспензий и эмульсий.

Высокая степень дробления может достигаться механическим распылением жидкой фазы в воздухе. Концентрат клеточной биомассы высушивают в распылительных сушилках. Его диспергируют в камере, заполненной горячим воздухом. Капли концентрата вследствие высокоразвитой поверхности быстро высыхают и в виде высокодисперсного порошка оседают на дно сушилки.

При производстве халвы ядра кунжута измельчают до 0,1—0,3 мм, что определяет вязкость массы и позволяет хорошо ее вымешивать. Дроблением какао-бобов, содержащих 54—56% жира, получают сначала какао-крупку с размером частиц в несколько миллиметров, а затем — какао-тертое с размером частиц около 43 мкм.

Крахмал муки (основной компонент теста) поглощает влагу в зависимости от характера размола. При размоле обычно повреждается около 15 % зерен крахмала. Установлено, что неповрежденные зерна могут связывать не более 44 % влаги в пересчете на сухое вещество. В то же время поврежденные зерна способны поглотить до 200 % влаги.

Измельчение кофе должно происходить таким образом, чтобы меньше была доля пылевидной фракции, что сокращает потери при фасовке. Вме-



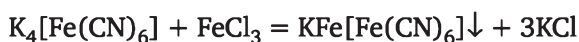
сте с тем для эффективной экстракции необходимо предельное измельчение. Таким образом, при помоле следует находить некий оптимум.

При выпечке хлебобулочных изделий важно гомогенизировать сырье еще до смешивания. Так, сахар должен растворяться в жидкой фазе, жиру не положено расслаиваться, а яйца следует тщательно растереть. Есть и другие хитрости: эмульсию из кондитерского жира, сахара и других рецептурных компонентов подают в месильную машину одновременно с мукой, параллельными слоями. Если раньше инвертный сахар (сахар, нагретый до 104—106°C с лимонной кислотой) добавляли в печенье только для цвета (красоты), то теперь — в больших количествах, чтобы дополнительно удерживал влагу (выпечка дольше сохранит свежесть).

4. Физическое диспергирование. Ультразвуковое диспергирование является примером использования физических методов измельчения вещества. Ультразвуковые волны с частотой 20 000—10⁶ герц получают с помощью пьезоэлектрического осциллятора. Решающую роль при диспергировании ультразвуком играет кавитация: при чередовании сжатий и разрежений в жидкости непрерывно образуются и захлопываются пустоты. При этом создаются очень высокие локальные давления, вызывающие механические разрушающие усилия, способные диспергировать не только жидкости, но и твердые тела. Таким путем дробят камни в почках человека: образующийся «песок» с мочой выводится из организма.

В консервной промышленности для повышения однородности плодово-ягодных пюре применяют ультразвук. При частоте 14—20 кГц и продолжительности «озвучивания» 15—20 с размер частиц суспензии уменьшается до 80 мкм.

5. Физико-химическое диспергирование (пептизация). Свежий (рыхлый) осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами: раствором электролита, раствором ПАВ или подходящим растворителем. Фактически пептизация — это не диспергирование, а дезагрегация имеющейся системы — процесс, обратный коагуляции. Пептизатор создает на поверхности частиц осадка двойной электрический слой, расталкивающий частицы. Результат — разобщение частиц и распределение их по всему объему. Таким образом, в составе пептизатора должен быть ион-пептизатор, способный к избирательной адсорбции (в согласии с правилом Пескова — Фаянса: см. параграф 8.1). Например, пептизатором рыхлого осадка берлинской лазури



полученного при взаимодействии эквимольных количеств реагентов, может служить раствор $FeCl_3$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ (ионы-пептизаторы Fe^{+3} и $[Fe(CN)_6]^{-4}$, соответственно).



6.2. Методы очистки коллоидных систем

Как уже указывалось выше, получение коллоидных систем тем или иным методом (особенно с помощью химической конденсации) проводят в избытке одного из реагентов. По этой причине в образовавшихся золях обычно присутствуют избыточные ионы и другие низкомолекулярные вещества. Для получения устойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергают очистке.

Очистку коллоидных растворов обычно проводят либо с помощью диализа, либо — ультрафильтрации.

Диализ — метод очистки зольей с помощью полупроницаемой мембраны, которая способна пропускать через себя ионы и низкомолекулярные вещества, но не коллоидные частицы. Прибор для очистки коллоидов называют **диализатором**. Схематически его конструкция представляет собой сосуд с золем, помещенный в емкость с проточным, чистым растворителем. При этом золь отделен от растворителя полупроницаемой мембраной. Молекулы и ионы, способные проникать через мембрану, диффундируют в растворитель и вместе с ним уносятся из системы. В сосуде же при этом остается очищенный золь.

Недостатком метода является длительность процесса очистки (недели, месяцы).

Электродиализ — это процесс диализа, ускоренный внешним электрическим полем. Простейший **электродиализатор** представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают подлежащий очистке коллоидный раствор. В боковых камерах помещены электроды от источника постоянного тока и обеспечивается проток чистого растворителя (обычно воды). Под действием электрического поля происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру, а анионов — в анодную. Таким путем золь в средней камере может быть очищен от растворенных солей в течение довольно короткого времени (минуты, часы).

Ультрафильтрация — очистка дисперсных систем фильтрованием их через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Для ускорения процесса ультрафильтрацию проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны: под разряжением (вакуумом) или при повышенном давлении. Вакуум создают, откачивая воздух из сосуда, расположенного под фильтром; повышенное давление — нагнетанием воздуха в сосуд, расположенный над фильтром. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую подложку. Ультрафильтрация — более оперативный и эффективный метод очистки коллоидных систем от низкомолекулярных соединений, чем диализ.

Ультрафильтрация может применяться в сочетании с электродиализом (**электроультрафильтрация**), благодаря чему значительно ускоряется удаление ионов из коллоидных растворов.



В качестве мембраны при ультрафильтрации применяют специальные фильтры (целлофан, пергамент, асбест, керамические фильтры и т. п.): поры обычной фильтровальной бумаги легко пропускают коллоидные частицы. Использование мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были установлены размеры некоторых вирусов и бактериофагов.

Таким образом, ультрафильтрация является не только методом очистки коллоидных систем, но и может быть использована для дисперсионного анализа и препаративного разделения дисперсных систем.

В научно-исследовательской практике при изучении состава вин и виноматериалов применяют ультрафильтрацию на коллодиевых мембранах. Такие мембраны получают выпариванием коллодия (раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта с эфиром). Размеры пор мембраны можно варьировать, изменяя концентрацию целлюлозы и условия испарения растворителя.



Глава 7

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулы истинных растворов (для краткости любые составляющие таких растворов (атомы, ионы, радикалы и т. п.) будем называть молекулами, частицами же будем называть дисперсную фазу) участвуют в тепловом движении. Именно тепловое движение обуславливает такие явления как диффузия, осмос и т. п.; химические реакции протекают вследствие столкновения движущихся молекул. Закономерности теплового движения ансамблей молекул изучает молекулярная физика, в основе которой лежит молекулярно-кинетическая теория. Свойства молекулярных систем, обуславливающие указанные явления, называют **молекулярно-кинетическими**.

Возникают вопросы: характерны ли молекулярно-кинетические свойства и для коллоидных систем, которые занимают промежуточное положение между макротелами, не участвующими в молекулярном движении, и вечно движущимися молекулами? Участвуют ли коллоидные частицы в тепловом движении?

В 1860-х гг. английский физико-химик Т. Грэм, изучая диффузию и осмотические явления в дисперсных системах, ответил на этот вопрос отрицательно. Весь окружающий нас мир веществ он разделил на две группы: **мир кристаллоидов**, состоящий из веществ, проявляющих себя в указанных явлениях (NaCl, сахароза и т. п.), и **мир коллоидов** — мир дисперсных систем. Отсюда общее название науки, изучающей свойства дисперсных систем — **коллоидная химия**¹.

Однако последующие исследования показали, что и дисперсным системам присущи молекулярно-кинетические свойства. Более того, оказалось возможным их визуальное наблюдение: частицы дисперсной фазы участвуют в **броуновском движении**. Поскольку это движение можно было объяснить лишь движением молекул среды, то, по сути, это было первое прямое доказательство существования молекул (еще в начале XX в. в некоторых учебниках химии можно было прочесть следующее определение: «молекулы — это воображаемые частицы, из которых состоят тела»). Удалось вывести основные законы, общие для молекул и коллоидных частиц. Экспериментальное их подтвержде-

¹ Строго говоря, не следовало вводить новую дисциплину («плодить новые сущности»), а использовать название **физикохимия дисперсных систем** и считать ее разделом физической химии.



ние явилось на рубеже XIX—XX вв. триумфом молекулярно-кинетической теории, завоевавшей всеобщее признание.

7.1. Броуновское движение

В 1828 г. ботаник Р. Броун¹, наблюдая в микроскоп взвешенные в воде частицы цветочной пыльцы и спор растений, обнаружил, что они находятся в непрерывном, беспорядочном движении, не затухающем во времени. Броун установил, что это движение (позже его назвали броуновским) свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и неорганического происхождения, и проявляется тем интенсивнее, чем выше температура, меньше размер частиц и ниже вязкость среды.

Поначалу явление броуновского движения связывали с «живой» природой частиц пыльцы, затем — с конвективными тепловыми токами в жидкости, с микросотрясениями сосуда, в котором проводили исследования, и т. п. Во второй половине XIX в. тщательными исследованиями было установлено, что какие бы меры ни принимались для соблюдения точного механического и термического равновесия, движение проявляется всегда одинаковым образом, оно безостановочно, неизменно во времени, вечно.

Было установлено, что крупные частицы с размерами > 5 мкм в броуновском движении практически не участвуют (они неподвижны или седиментируют, т. е. оседают на дно сосуда), более мелкие частицы (< 3 мкм) двигаются поступательно по весьма сложным траекториям (рис. 7.1) или вращаются.

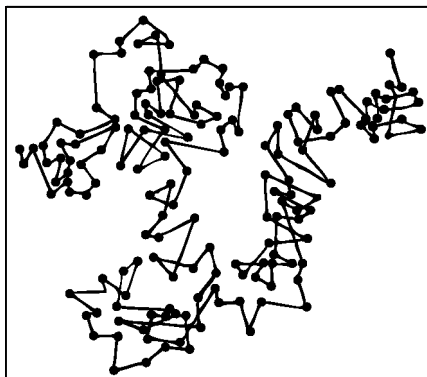


Рис. 7.1. Смещения частицы дисперсной фазы, участвующей в броуновском движении с течением времени

Рассмотренный экспериментальный материал привел в 1880-х гг. к заключению о том, что источником броуновского движения являются не внешние причины, а внутренние, присущие системе. Иными

¹ Броун (Brown) Роберт (1773—1858), английский ботаник, иностранный член-корреспондент Петербургской АН. Описал ядро растительной клетки. Установил различия между голосеменными и покрытосеменными растениями, открыл броуновское движение.



словами, движение обусловлено столкновениями молекул среды (жидкости или газа) со взвешенными в ней коллоидными частицами. Если частица дисперсной фазы велика, то каждый участок ее поверхности в каждый момент времени испытывает соударения примерно одинакового числа молекул среды (число ударов детерминировано). Импульсы, обусловленные ударами молекул о поверхность частицы, взаимно компенсируются, и она остается неподвижной.

Если же размеры частицы малы (< 3 мкм), то статистически всегда возможно, что в каждый момент времени число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будут больше, чем с другой (флуктуация числа соударений). Возникающий результирующий импульс и вызывает смещение частицы.

Принятие этой гипотезы помимо того, что развеяло сомнение в реальности существования молекул — именно они двигают частицы дисперсной фазы, привело к доказательству статистического характера второго закона (начала) термодинамики. Действительно, самопроизвольное броуновское движение коллоидной частицы связано с превращением внутренней энергии среды в механическую работу при отсутствии разности температур между средой и частицей, что запрещено вторым законом термодинамики (вечный двигатель второго рода постоянно «действует» на наших глазах, хотя и не может быть использован практически). Следовательно, второй закон термодинамики справедлив лишь для огромного числа частиц порядка $\sim 6 \cdot 10^{23}$ (1 моль) и неприменим к системам, состоящим из малого числа частиц. Иными словами, он является не абсолютным, а статистическим законом.

Теорию броуновского движения в 1905—1906 гг. создали независимо друг от друга А. Эйнштейн и М. Смолуховский. При выводе уравнений они отказались от понятий «траектория» и «скорость» движения. В качестве основной характеристики движения ввели величину среднего сдвига (смещения) частицы Δ за время t . Это отрезок прямой, соединяющей начальную точку движения (при $t = 0$) с положением частицы в момент t в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп. При этом путь частицы от одного положения частицы до другого может быть каким угодно.

Отдельный сдвиг частицы — величина случайная, но если взять среднее квадратичное значение из колоссального числа сдвигов (в пределе — бесконечного числа):

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}, \quad (7.1)$$

то оно будет величиной вполне определенной, зависящей лишь от свойств среды и размера частицы. Эту зависимость количественно описали А. Эйнштейн и М. Смолуховский¹:

¹ Еще до выхода работ Эйнштейна и Смолуховского датский физик Сведберг экспериментально установил два закона зависимости сдвига от вязкости среды и времени. Он вывел уравнение $\frac{\Delta^2 \eta}{t} = \text{const}$. Это аналог уравнения (3.2) при T и $r = \text{const}$.



$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{3\pi\eta N_A} \cdot t. \quad (7.2)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; η — вязкость среды; r — радиус частицы; N_A — число Авогадро. Уравнение (3.2) получено Эйнштейном, уравнение Смолуховского отличается от него числовым коэффициентом $(64/27)^2$.

Смолуховский (Smoluchowski) (фон Смолан-Смолуховский) Мариан (1872—1917). Польский физик-теоретик. Проводил классические исследования по молекулярно-кинетической теории флуктуаций и броуновского движения. Написал труды по кинетике коагуляции коллоидных систем, критической опалесценции и др.

Теория Эйнштейна получила многочисленные и неоспоримые экспериментальные доказательства. Так, Ж. Перрен и его ученики, производя через равные промежутки времени фотоснимки частицы гуммигута радиусом 1 мкм, построили траекторию ее движения. Она изображена на рис. 7.1, где прямыми линиями соединены координаты частицы через каждые 30 с (каждая черточка между двумя точками — это сдвиг Δ за 30 с).

Оказалось, что измеренные и вычисленные по уравнению (3.2) значения $\overline{\Delta^2}$ для частиц различной природы и размеров в среде различных жидкостей близки друг к другу. Это явилось блестящим подтверждением молекулярно-кинетической теории, доказательством реальности существования молекул и статистического характера второго начала термодинамики. За проведение данных исследований Перрен был удостоен Нобелевской премии в 1926 г.

Перрен (Perrin) Жан Батист (1870—1942), французский физик, иностранный член-корреспондент РАН (1924) и иностранный почетный член (1929) АН СССР. Активный деятель Народного Фронта. С 1940 г. проживал в США. Доказал, что катодные лучи являются потоком отрицательно заряженных частиц. Экспериментальные исследования Перреном броуновского движения (1908—1913) явились подтверждением теории Эйнштейна — Смолуховского и окончательно доказали реальность существования молекул.

Таким образом, коллоидные частицы участвуют в тепловом движении. Почему же в коллоидных растворах явления, обусловленные тепловым движением частиц, — осмос и диффузия — долгое время не могли быть обнаружены?

7.2. Осмос в коллоидных системах

Если отделить друг от друга полупроницаемой мембраной раствор (например, сахарозы) и чистый растворитель, то возникает поток рас-



творителя, направленный в сторону раствора. Мембрану называют полупроницаемой, так как она пропускает через себя только молекулы растворителя, но не частицы растворенного вещества (или наоборот). Поток растворителя наблюдается и в том случае, если полупроницаемой мембраной разделены растворы различной концентрации: в этом случае он направлен в сторону раствора большей концентрации. Явление переноса растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор называют осмосом (см. ч. 1 учебника).

Давление, которое следует приложить к раствору, чтобы остановить осмос, называют осмотическим давлением. Для осмотического давления π идеальных растворов Я. Вант-Гофф получил выражение

$$\pi = CRT, \quad (7.3)$$

где C — концентрация, в моль/м³. Расчет по этому уравнению показывает, что если, например, $C = 1$ моль/л, то при 298 К $\pi = 2,26 \cdot 10^6$ Па. Зададим себе вопрос: применимо ли это уравнение к коллоидным системам? Для этого оценим порядок величины C обычных коллоидных растворов. В качестве примера произведем вычисления для 0,1 % золя Au с размером частиц $r = 10^{-6}$ см, считая частицы кубическими. Масса одной такой частицы — $2 \cdot 10^{-17}$ г. В 1 л раствора содержится 1 г частиц, следовательно, их концентрация равна $\frac{1}{2 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \approx 10^{-7}$ моль/л.

Этот простой расчет показывает, что концентрации (в 1 моле частиц) коллоидных растворов чрезвычайно малы по сравнению с обычными молекулярными растворами. В данном примере величина C оказывается на семь порядков меньше, чем для 1 М раствора. Поэтому и осмотическое давление также должно быть на семь порядков меньше по сравнению с 1 М раствором, а именно: $2,26 \cdot 10^{-1}$ Па. Для регистрации столь малого давления необходимы прецизионные измерения. Их невозможно осуществить с необходимой точностью, учитывая погрешности осмометрических экспериментов.

Следовательно, кажущееся отсутствие осмотического давления коллоидных растворов, отмеченное многими авторами, объясняется чрезвычайно малыми значениями их «молярной» концентрации.

Вант-Гофф (van't Hoff) Якоб Хендрик (1852—1911), нидерландский ученый, один из основателей стереохимии и физической химии. Сформулировал законы химической кинетики и осмотического давления в растворах. Заложил (1886—1889) основы количественной теории разбавленных растворов. Лауреат Нобелевской премии 1901 г.

Для растворов полимеров (ВМС) осмотическое давление может быть определено экспериментально. Например, измеренное осмотическое давление раствора яичного альбумина при содержании белка 34 г/л равно $\pi = 216$ Па. Такое же осмотическое давление, согласно урав-



нению (7.3), оказывает 0,001 М раствор. Отсюда следует, что относительная молярная масса альбумина равна 34 000. Это значение близко к найденным другими независимыми методами. Следовательно, уравнение (7.3) применимо не только к молекулярным, но и к коллоидным растворам.

Таким образом, в отношении осмоса не обнаруживается никаких принципиальных различий между коллоидными и молекулярными растворами. Трудность экспериментального измерения осмотического давления коллоидных систем обусловлена лишь низким значением их молярной концентрации.

7.3. Диффузия в коллоидных системах

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

Диффузия может приводить не к выравниванию концентрации веществ в системе, а наоборот, к ее дифференциации. Действительно, адсорбционное концентрирование веществ на границе раздела фаз — результат диффузии адсорбата из фазы на поверхность раздела. Однако в результате всех диффузионных процессов происходит выравнивание химического потенциала каждого вещества в каждой точке системы (принцип повсеместного равенства химического потенциала).

Для нахождения количественных закономерностей процесса диффузии рассмотрим, как будет меняться в пространстве и во времени концентрация растворенного вещества. Пусть раствор (молекулярный или коллоидный) с концентрацией C отделен от чистого растворителя (дисперсионной среды) перегородкой (рис. 7.3).

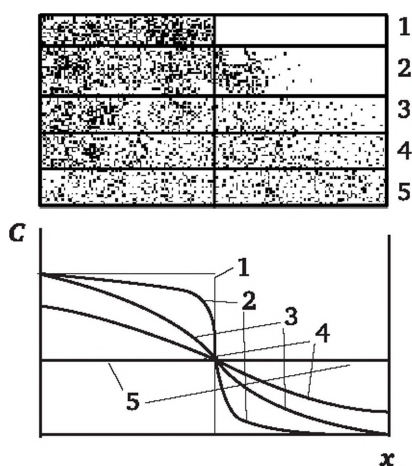


Рис. 7.3. Распределение концентрации диффундирующего вещества в сосуде через различные промежутки времени



Теперь аккуратно вынем перегородку, и будем наблюдать за изменением концентрации раствора вдоль сосуда (в направлении x) в процессе диффузии растворенного вещества. Кривые $C = f(x)$, представленные на рис. 3.3, показывают распределение вещества в системе в различные моменты времени. В конечном состоянии (5) концентрация вещества одинакова во всех частях сосуда и равна $C/2$. На рисунке видно, что все концентрационные профили 1—5 пересекаются в одной точке и являются симметричными. Наибольшие изменения концентрации во времени (как это следует из сравнения кривых для различных значений t) происходят там, где наблюдаются наибольшие ее градиенты $\frac{dC}{dx}$, а именно вблизи начальной границы раздела.

Связь потока диффузии J с градиентом концентрации $\frac{dC}{dx}$ (он пропорционален градиенту химического потенциала) устанавливает *первый закон Фика*:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.4)$$

или

$$n = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot t. \quad (7.5)$$

Диффузионный поток J численно равен количеству вещества n (числу молей), перенесенному диффузией за единицу времени t через единицу площади S сечения, перпендикулярного к направлению диффузии x . Знак «минус» в уравнениях (3.4) и (3.5) поставлен потому, что поток по определению — величина положительная, а градиент концентрации отрицателен (J направлен в сторону уменьшения концентрации, т. е. $dC < 0$ при $dx > 0$).

Коэффициент пропорциональности D называют *коэффициентом диффузии*. Формально его физический смысл следует из уравнения (7.5), D равен количеству вещества, перенесенного диффузией через 1 м^2 поверхности за 1 с при единичном градиенте концентрации, — *скорость, с которой система выравнивает единичную разность концентрации*. Величина D является, таким образом, мерой интенсивности диффузии. Измеряется D в $\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{см}^2/\text{с}$, порядок величины D для газов $\sim 0,1\text{—}1 \text{ см}^2/\text{с}$, для жидкостей — $10^{-5}\text{—}10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, для коллоидных систем — $10^{-7}\text{—}10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ (в зависимости от размера частиц и свойств среды).

Закон Фика — частный случай общего закона *теории потоков*, согласно которому потоки пропорциональны градиенту интенсивных параметров. Для теплового потока таким интенсивным параметром служит градиент температуры; для потока электричества (электрического тока) — градиент электрического потенциала; для потока вещества — градиент химического потенциала вещества ($d\mu/dx$).



Одновременно с диффузионным переносом растворенного вещества, неравномерно распределенного в среде (имеющего градиент концентрации), происходит **самодиффузия** — случайное перемещение частиц самой среды, химический состав которой при этом не изменяется. Данный процесс наблюдается при отсутствии градиента концентрации. Эффект самодиффузии может приводить к сращиванию двух пришлифованных образцов одного и того же вещества, спеканию порошков при пропускании через них электрического тока, к растягиванию тел под действием подвешенного к ним груза (диффузионная ползучесть материала).

В случае дисперсных систем движущей силой диффузии является броуновское движение, следовательно, должна быть связь между коэффициентом диффузии и средним квадратичным сдвигом $\bar{\Delta}^2$ (количественная характеристика броуновского движения). Эту зависимость установил Эйнштейн:

$$\bar{\Delta}^2 = 2Dt. \quad (7.6)$$

Отсюда следует и выражение для коэффициента диффузии, вытекающее из молекулярно-кинетической теории броуновского движения:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}. \quad (7.7)$$

Основанные на общих положениях молекулярно-кинетической теории, уравнения (3.6) и (3.7) могут быть использованы для расчетов диффузии любых частиц: молекул газа и растворенных веществ, коллоидных частиц. Так, время прохождения фронтом диффундирующего вещества пути l (соответствующего $\bar{\Delta}^2$) согласно формуле (3.6) определяется как

$$t = \frac{l^2}{2D}. \quad (7.8)$$

Для коллоидных частиц, характеризующихся значением $D = 5 \cdot 10^{-9}$ см²/с, время прохождения фронтом частиц расстояния 1 см составит около трех лет, тогда как для молекул — несколько часов.

Кроме формулы (3.7) известны и другие эмпирические уравнения, позволяющие с большей точностью рассчитать коэффициент диффузии молекулярных систем, например, уравнение Уилки — Чанга:

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (x \cdot M)^{1/2} T}{\eta \cdot V^{0,6}},$$

где x — параметр, характеризующий ассоциацию растворителя (для воды он равен 2,6, для метанола — 1,9, для неассоциированных жидкостей — 1); V — молярный объем диффундирующего вещества.



Таким образом, для коллоидных систем характерна весьма медленная, но все же измеримая диффузия, позволяющая произвести определение размеров диффундирующих частиц.

7.4. Седиментация суспензий

Частицы грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и др.) не участвуют в броуновском движении и в зависимости от соотношения плотностей частиц и среды либо осаждаются под действием силы тяжести, либо всплывают под действием силы Архимеда. Процесс осаждения называют **седиментацией**, а процесс всплытия — **обратной седиментацией**.

На частицы, находящиеся в жидкости, действуют две силы — сила тяжести mg и выталкивающая — сила Архимеда F_a . Равнодействующая этих сил — сила, вызывающая седиментацию F_c . Она равна:

$$F_c = mg - F_a = V\rho g - V\rho_0 g = Vg \cdot (\rho - \rho_0), \quad (7.9)$$

где V — объем частицы; g — ускорение силы тяжести; ρ и ρ_0 — плотности частиц и среды соответственно.

Под действием F_c частицы начинают двигаться с ускорением, но по мере роста скорости увеличивается и сила сопротивления среды, пропорциональная скорости движения $F_{тр} = BU$. Наконец, наступает момент, когда F_c становится равной $F_{тр}$ и частица начинает двигаться равномерно с постоянной скоростью U :

$$Vg \cdot (\rho - \rho_0) = BU \text{ и } U = Vg \cdot (\rho - \rho_0) / B. \quad (7.10)$$

Здесь B — коэффициент трения среды. Для сферических частиц, движущихся ламинарно в жидкости, коэффициент B обычно выражают законом Стокса:

$$B = 6\pi\eta r.$$

Учитывая, что объем сферических частиц равен $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$, можно получить выражение для скорости равномерного движения:

$$U = \frac{V \cdot g(\rho - \rho_0)}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{18\pi\eta r} = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (7.11)$$

или

$$r^2 = \frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g} = \frac{7,64 \cdot 10^3 \eta}{\rho - \rho_0} U = KU, \quad (7.12)$$

где η — вязкость жидкости; r — радиус частицы. Коэффициент $7,64 \cdot 10^3$ дает возможность получать радиусы частиц в микрометрах, подстав-



для в уравнение время в минутах, а вязкость жидкости — в пуазах. Скорость осаждения частиц можно рассчитать, зная путь частицы при осаждении H и время ее осаждения t : $U = H/t$. Окончательно выражение для радиуса частиц имеет вид

$$r = \left(\frac{KH}{t} \right)^{1/2}. \quad (7.13)$$

Иными словами, чем крупнее частица, тем за меньшее время t она проходит путь H . Это уравнение лежит в основе седиментационного анализа дисперсности грубодисперсных коллоидных систем, целью которого является установление минимального, максимального и наиболее вероятного радиусов частиц системы, а также распределения частиц по радиусам. Для нужд пищевых производств таким методом можно провести дисперсионный анализ частиц крахмала, частиц быстрорастворимого кофе, наполнителей и т. п.

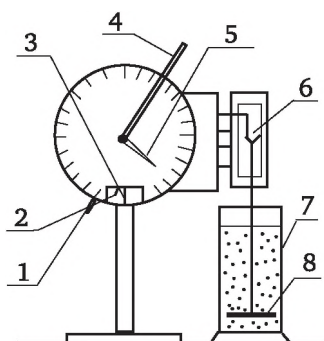


Рис. 7.4. Схема седиментометра на базе торсионных весов:

1 — арретир; 2 — стрелка весов; 3 — риска; 4 — рычаг; 5 — стрелка циферблата; 6 — крючок для чашечки; 7 — стеклянный цилиндр; 8 — чашечка

Уравнение (7.13) справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса (частицы имеют сферическую форму, двигаются ламинарно и независимо друг от друга с постоянной скоростью). Поэтому описываемый метод дисперсионного анализа применяется для суспензий, эмульсий, порошков с размерами частиц в интервале 10^{-5} — 10^{-2} см. Более крупные частицы могут осаждаться со скоростями, при которых развивается турбулентный режим (добиться ламинарного режима в этом случае можно, применяя высоковязкие жидкости). Неприменимость уравнения (7.13) для частиц более мелкого размера обусловлена участием их в броуновском движении и как следствие — появлением диффузионного потока частиц, направленного противоположно седиментационному. В таких случаях следует проводить седиментацию в центрифугах.

Реальные системы имеют частицы неправильной формы, поэтому по уравнению (7.13) можно рассчитать для них так называемые эквива-



лентные радиусы, т. е. радиусы сферических частиц, оседающих с такой же скоростью.

Порошки и полученные из них суспензии обычно являются полидисперсными системами, состоящими из частиц различного размера. Такие частицы проходят за одно и то же время различные пути, и определить скорость осаждения каждой частицы невозможно. Поэтому седиментационный анализ дисперсности грубодисперсных систем сводится к получению так называемой кривой седиментации — зависимости массы осевших частиц от времени. Получают седиментационные кривые на установках — *седиментометрах*. Схема такой установки, выполненной на базе торсионных весов, приведена на рис. 7.4.

Кривая седиментации частиц монодисперсной системы представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой характеризует скорость накопления осадка. При достижении времени $t = \frac{H}{U}$ весь порошок переходит в осадок (линии 1 и 2 на рис. 7.5).

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Суммарная кривая седиментации (3) является суперпозицией кривых седиментации отдельных фракций. Она представляет собой ломаную линию, состоящую из двух наклонных прямолинейных участков. Массы фракций $m_1 = Q_1$ и $m_2 = Q_2$ можно определить, продолжив прямолинейный участок до оси ординат при этом $Q_3 = Q_1 + Q_2$. В тридисперсной системе прямолинейных наклонных участков было бы уже три и т. д.

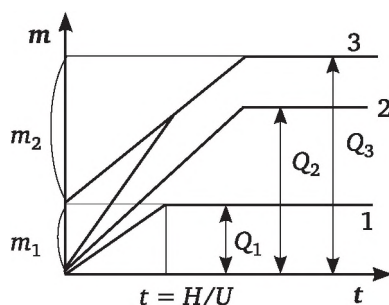


Рис. 7.5. Кривые седиментации монодисперсных систем (1, 2) и бидисперсной системы (3), составленной из систем 1 и 2

В полидисперсной системе частицы различных размеров оседают одновременно, но с различными скоростями. Кривая седиментации такой системы представлена на рис. 7.6.

Обработку кривой седиментации полидисперсной системы проводят следующим образом:

1) определяют наибольший радиус r_{\max} частиц данной системы. Для этого проводят касательную к кривой в начале координат, абсцисса точки отрыва A_1 касательной от кривой соответствует времени полного осаждения t_{\min} самой крупной фракции с предельным радиусом:

$$r_{\max} = (KH / t_{\min})^{1/2}; \quad (7.14)$$

2) определяют наименьший радиус частиц исследуемой системы r_{\min} . Для этого продолжают к оси ординат горизонтальный участок кривой седиментации; абсцисса точки отрыва горизонтали от кривой седиментации A_6 соответствует времени полного осаждения всех частиц системы t_{\max} , а ордината — массе всех осажденных частиц Q . Наименьший радиус частиц рассчитывают по уравнению

$$r_{\min} = (KH / t_{\max})^{1/2}; \quad (7.15)$$

3) участок кривой седиментации между r_{\min} и r_{\max} разбивают на пять — семь фракций, определяют время полного осаждения каждой фракции t_1, t_2 и т. д. и вычисляют по формуле (7.13) предельные радиусы фракций r_1, r_2, r_3 и т. д.;

4) определяют процентное содержание частиц каждой фракции: к точкам кривой A_2, A_3 и т. д. Проводят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Разности ординат точек пересечения и есть массы частиц каждой фракции m_1, m_2, m_3 и т. д. Если эти массы выразить в процентах к общей массе осадка Q , то получают процентное содержание частиц каждой фракции P_i :

$$P_1 = m_1 \frac{100\%}{Q}, P_2 = m_2 \frac{100\%}{Q} \text{ и т. д.}; \quad (7.16)$$

5) рассчитывают значения дифференциальной функции распределения F частиц по радиусам, которая представляет собой зависимость от радиуса частиц массовой функции распределения $F_i = \Delta m_i / \Delta r_i$, в пределе — (dm/dr) . Например, процентное содержание частиц в интервале радиусов от r_{\max} до r_1 составляет P_1 , тогда значение функции распределения для частиц этой фракции равно $F_1 = P_1 / (r_{\max} - r_1)$, для частиц фракции радиусов $r_1 - r_2$ функция распределения $F = P_2 / (r_1 - r_2)$ и т. д. Иными словами, функция распределения показывает, какой процент осевших частиц приходится на данный интервал радиусов.

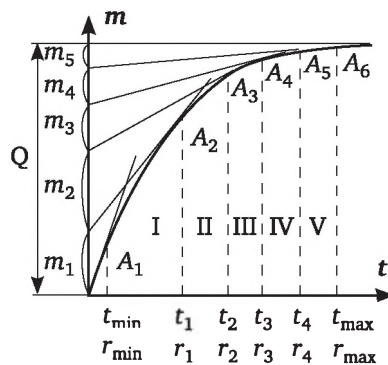


Рис. 7.6. Кривая седиментации полидисперсной системы



Для построения кривой распределения $F = f(r)$ на оси абсцисс откладывают среднее значение радиуса $r = (r_n + r_{n-1}) / 2$ для каждой фракции, а на оси ординат — соответствующее значение F (рис. 7.7).

Максимум на кривой распределения позволяет судить о том, частицы какого интервала радиусов преобладают в данной системе. Процентное содержание фракции частиц с размерами от r_2 до r_3 характеризуется заштрихованной площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна 100 %.

На кривой можно выделить три наиболее характерные для системы размера частиц: минимальный — r_{\min} , наивероятнейший — r_n , отвечающий максимальному значению F , и максимальный — r_{\max} .

Описанный выше способ обработки кривой седиментации называется **методом касательных**.

Более точные результаты можно получить с помощью аналитических методов, один из них предложен Н. Н. Цюрупой для медленно оседающих суспензий. Согласно этому методу кривая седиментации описывается уравнением

$$m = \frac{Q_m t}{t - t_0}, \quad (7.17)$$

где Q_m и t_0 — константы, имеющие размерность массы и времени. Физический смысл константы Q_m становится ясным, если предположить, что $t \rightarrow \infty$. При этом $t/(t + t_0) \rightarrow 1$ и $m \rightarrow Q_m$. Таким образом, Q_m характеризует массу частиц системы, которые оседают за бесконечно большой интервал времени. При $t = t_0$ $m = Q_m/2$, поэтому t_0 иногда называют «половинным временем седиментации».

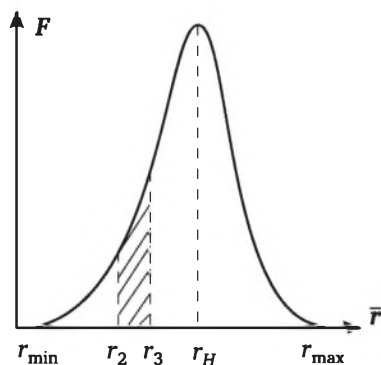


Рис. 7.7. Кривая дифференциальной функции распределения частиц системы по радиусам

Для нахождения констант Q_m и t_0 уравнение (7.17) представляют в линейной форме:

$$\frac{t}{m} = \frac{t_0}{Q_m} + \frac{t}{Q_m}. \quad (7.18)$$



В координатах t/m от t это уравнение прямой линии. Котангенс угла наклона этой прямой к оси t равен Q_m , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — t_0/Q_m . Из найденных констант Q_m и t_0 можно рассчитать минимальный, максимальный и наивероятнейший радиусы частиц системы по уравнениям

$$r_{\min} = \left(\frac{KH}{t_0} \right)^{1/2} \cdot (0,1Q_m^{1/2} - 1)^{1/2}; \quad (7.19)$$

$$r_{\max} = 3 \left(\frac{KH}{t_0} \right)^{1/2}; \quad (7.20)$$

$$r_n = \frac{1}{2,24} \left(\frac{KH}{t_0} \right)^{1/2}. \quad (7.21)$$

Размеры частичек муки имеют большое значение в хлебопекарном производстве. Для грубого определения распределения частиц по размерам применяют методы, основанные на просеивании муки на ситах с ячейками различных размеров, а также седиментационные методы, позволяющие идентифицировать фракции муки значительно точнее. Мука мягких сортов пшеницы, как правило, имеет меньшие размеры частиц, чем мука твердых сортов.

Метод седиментации в керосине применяется при контроле степени измельчения шоколада.

7.5. Седиментационно-диффузионное равновесие

Рассмотрим поведение дисперсной системы, в которой в начальный момент времени концентрация частиц дисперсной фазы в каждой части одинакова (мы добросовестно перемешали жидкость). Под действием силы тяжести (или силы Архимеда) начнется седиментация частиц. Седиментационный поток направлен ко дну сосуда, и он равен

$$J_c = U \cdot C = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} C, \quad (7.22)$$

где U — скорость движения частиц; ρ — плотность частиц фазы; ρ_0 — плотность среды; r — радиус частицы; C — концентрация частиц в сосуде; g — ускорение свободного падения.

Седиментация приводит к тому, что у дна сосуда концентрация частиц фазы становится выше, чем в верхней его части. В результате возникает градиент концентрации частиц фазы по высоте h сосуда: $\frac{dC}{dh}$. Появление градиента концентрации приводит к диффузии частиц, диффузионный поток J_d направлен вверх и он равен

$$J_d = -D \frac{dC}{dh}. \quad (7.23)$$



Чем интенсивнее идет седиментация, тем больше становится градиент концентрации и тем значительнее диффузионный поток. Наконец, при каком-то градиенте концентрации (распределении частиц фазы по высоте сосуда) скорости обоих потоков сравниваются (в любом поперечном сечении сосуда число частиц, опускающихся вниз, равно их числу, поднимающемуся вверх). Установившееся состояние системы носит название **седиментационно-диффузионного равновесия**.

Если приравнять друг другу скорости потоков:

$$J_c = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} C = J_d = -D \frac{dC}{dh}, \quad (7.24)$$

вместо D подставить его выражение из (7.7), принять, что частицы имеют сферическую форму, и проинтегрировать полученное уравнение, то можно получить закон распределения частиц по высоте в равновесном состоянии, аналогичный известной барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере:

$$C_h = C_0 \exp \left[-\frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho_a - \rho_c) N_A}{RT} h \right] = C_0 \exp \left[-\frac{K}{RT} h \right]. \quad (7.25)$$

Здесь C_h — концентрация частиц фазы на высоте сосуда h ; C_0 — концентрация частиц у дна сосуда.

Историческое значение этого уравнения заключается в том, что с его помощью впервые в истории науки была найдена численная величина важнейшей константы молекулярно-кинетической теории — числа Авогадро. В своих классических опытах с дисперсией частиц гуммигута с известным размером частиц Ж. Б. Перрен подсчитал под микроскопом число частиц на двух различных уровнях и вычислил по уравнению (7.25) значение $N = 6,7 \cdot 10^{23}$, весьма близкое к современному. Это еще раз показывает, что для коллоидных систем справедливы законы молекулярно-кинетической теории.

Следует отметить, что седиментационно-диффузионное равновесие устанавливается очень медленно: время его установления пропорционально $1/r^2$. В опытах Перрена постоянные значения C_h/C_0 устанавливались лишь в течение недели.

Способность дисперсных систем сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по высоте (объему) сосуда называют **седиментационной устойчивостью**. Из уравнения (7.25) можно получить выражение для количественной характеристики седиментационной устойчивости — **гипсометрической высоты** h_e :

$$h_e = \frac{RT}{4\pi \cdot r^3 N_A (\rho - \rho_0) g}. \quad (7.26)$$



Физический смысл h_e — это высота, в пределах которой концентрация частиц дисперсной фазы уменьшается в e раз ($e \approx 2,7$ раза). Выражение (7.26) вытекает из формулы (7.25), если принять $C_0/C_h = e$.

Для коллоидных систем наблюдается значительно более «крутое» распределение частиц по высоте, чем для молекулярных растворов. Так, h_e для систем с частицами радиусом 1 мкм измеряется несколькими метрами, в то время как для газов в атмосфере она составляет 5—5,5 км.

Для решения вопроса о том, седиментационно устойчива данная система или нет, следует вычислить по уравнению (7.26) значение h_e и сравнить его с высотой H сосуда, в котором проводят исследования. Если окажется, что $H \ll h_e$, то система седиментационно устойчива. Действительно, в этом случае можно считать, что в пределах высоты H концентрация практически постоянна (она изменяется в 2,7 раза только при h_e). Например, если для раствора полимера $h_e = 20$ м, то в пределах пробирки высотой $H = 0,2$ м концентрацию дисперсной фазы можно принять постоянной. И наоборот, если $h_e = 10^{-6}$ м, а высота пробирки 0,2 м, то система активно седиментирует.

Следует отметить, что гипсометрическая высота является мерой так называемой *термодинамической* (равновесной) *седиментационной устойчивости* (ТСУ), связанной с установлением седиментационно-диффузионного равновесия. Для систем, в которых равновесие устанавливается слишком медленно (недели — месяцы), мы можем иметь дело с *кинетической* (кажущейся) *седиментационной устойчивостью* (КСУ). Медленное установление равновесия в таких системах связано с высокой вязкостью среды или малой разностью плотностей фазы и среды. Подобные системы представляются нам седиментационно устойчивыми (седиментация практически не идет) за относительно короткое (часы — дни) время работы с ними. Однако термодинамически неустойчивые системы по прошествии времени установления седиментационно-диффузионного равновесия неизбежно расслаиваются.

Проведенное краткое рассмотрение молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем показывает, что, несмотря на все качественное своеобразие, коллоидные системы, в отношении именно этих свойств, *принципиально не отличаются* от молекулярных растворов.



Глава 8

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

8.1. Электрокинетические явления

Электрокинетические явления были открыты профессором петербургского университета Ф. Ф. Рейссом в 1808 г. Он обнаружил, что если в кусок влажной глины вставить две стеклянные трубки, заполнить их водой, опустить в воду электроды и подать на них постоянное электрическое поле, то наблюдается перемещение частичек глины к одному из электродов. В воде при этом появляется помутнение. Явление перемещения коллоидных частиц в электрическом поле было названо *электрофорезом*, или катафорезом.

В другом опыте Рейсс в указанные трубки насыпал еще и слой речного песка. При подаче разности потенциала на электроды, расположенные на границе песка и воды, наблюдалось поднятие уровня воды в трубке с катодом и понижение уровня воды в трубке с анодом. Явление переноса жидкости через капиллярно-пористое тело под действием электрического поля получило название *электроосмоса*.

В конце XIX в. были открыты явления, противоположные описанным. Так, Г. Г. Квинке установил, что при покачивании воды через пористое тело или тонкий капилляр на концах последних появляется разность потенциалов. Это явление, обратное электроосмосу, получило название *потенциала течения*.

Э. Дорн в 1980 г. наблюдал, что при осаждении дисперсных частиц в воде, возникает разность потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте сосуда, в котором происходит осаждение. Это явление, обратное электрофорезу, было названо *потенциалом седиментации*, или эффектом Дорна.

Все описанные явления получили название «**электрокинетические явления**». Они обусловлены наличием на межфазных поверхностях двойного электрического слоя (ДЭС), в результате чего поверхность со стороны одной фазы заряжается положительно, а со стороны другой — отрицательно. Ознакомимся с закономерностями образования и существования ДЭС.



8.2. Механизмы образования двойного электрического слоя

Известны следующие механизмы образования двойного электрического слоя:

1) *диссоциация поверхностных функциональных групп*, например, диссоциация поликремневых или алюмополикремневых кислот, образующихся за счет поверхностной гидратации при контакте с водой силикатов или алюмосиликатов;

2) *поверхностная ионизация*, связанная с переходом ионов или электронов из одной фазы в другую. Так, поверхность кристаллов AgI, погруженных в воду, приобретает отрицательный заряд, а прилегающий слой воды — положительный, в результате преимущественного перехода в воду ионов Ag^+ (они сильнее гидратируются, чем ионы I^-).

При погружении кристаллов AgI в водный раствор солей серебра, например, AgNO_3 происходит достройка кристаллической решетки AgI ионами Ag^+ из раствора. В результате чего твердая поверхность заряжается положительно, а прилегающий слой воды за счет избытка там ионов NO_3^- — отрицательно.

Ионы, способные таким образом достраивать кристаллическую решетку солей или металлов, называют *неиндифферентными* (потенциалоопределяющими). Согласно правилу Пескова — Фаянса, достраивать кристаллическую решетку могут следующие ионы:

- ионы, входящие в состав кристаллической решетки (как в описанном случае);
- ионы, образующие с одним из ионов кристаллической решетки труднорастворимые соли. Так, в рассмотренном случае достраивать решетку AgI могли бы и ионы Cl^- , Br^- , CNS^- и др.

1. Адсорбция ионов, не входящих в состав кристаллической решетки. Катионы и анионы в силу различия их поляризуемости, гидратируемости и т. д. адсорбируются по-разному. Преимущественная адсорбция одного из ионов на твердой поверхности приводит к образованию ДЭС. Например, в системе «металл — водный раствор NaCl» ионы Cl^- адсорбируются сильнее, чем ионы Na^+ (при одинаковом заряде ион Cl^- имеет больший радиус). В результате поверхность металла заряжается отрицательно, а прилегающий к ней слой воды — положительно.

Особо сильной адсорбционной способностью из водных растворов обладают органические ионы. Так, в лабораторном практикуме часто применяются полистирольные латексы — дисперсии частиц полистирола в воде, получаемые полимеризацией стирола в присутствии ПАВ. Стабилизирующий систему двойной электрический слой на поверхности частиц латекса образуется в результате адсорбции молекул ионогенных ПАВ, например, олеата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$.

2. Поляризация поверхности за счет внешнего электрического поля. Такая поляризация наблюдается у ртутного электрода, погруженного в раствор-электролит.



8.3. Строение двойного электрического слоя

Современные представления о строении двойного электрического слоя базируются на теории Штерна. Согласно этой теории, ДЭС состоит из заряженной поверхности с потенциалом Φ_0 и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы.

В приведенном на рис. 8.1 случае поверхность заряжена положительно, а противоионами являются анионы. Одна часть противоионов примыкает непосредственно к заряженной поверхности, образуя плотный **адсорбционный слой** (или слой Гельмгольца). Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется вглубь фазы, образуя так называемый **диффузный слой**, или слой Гуи.

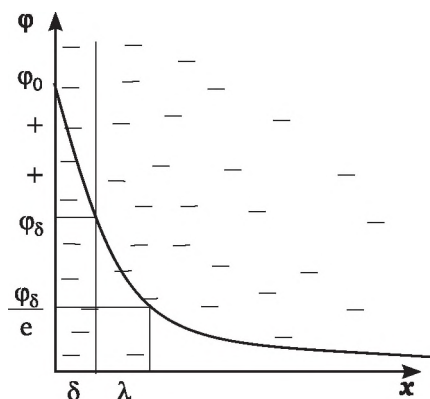


Рис. 8.1. Строение двойного электрического слоя

Толщина плотного слоя Гельмгольца принимается равной радиусу гидратированного противоиона δ . Эту часть ДЭС можно рассматривать как плоский конденсатор, в пределах которого потенциал снижается линейно. В диффузном слое противоионы распределены неравномерно — их концентрация экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от поверхности. Поэтому потенциал в диффузной части слоя снижается с расстоянием по экспоненте. Согласно теории Гуи — Чепмена, эта зависимость выражается уравнением

$$\Phi = \Phi_\delta e^{-\chi x}, \quad (8.1)$$

где Φ_δ — потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев; x — расстояние от начала диффузной части ДЭС в глубину жидкой фазы; χ — величина, обратная толщине диффузной части слоя. За толщину диффузной части слоя λ принимают расстояние, на котором Φ_δ уменьшается в e раз (Φ_δ/e). Из теории Штерна получается, что оно равно:

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2FI}}; \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2, \quad (8.2)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; F — постоянная Фарадея; I — ионная сила раствора; C_i — концентрация i -го иона в растворе; z_i — заряд иона.

Из уравнения (8.2) следует, что λ уменьшается с ростом концентрации электролита, заряда его ионов и с понижением температуры. Экспериментальных методов измерения ϕ_0 не существует.

8.4. Примеры образования двойного электрического слоя.

Строение мицелл

Для обеспечения агрегативной устойчивости коллоидных систем (см. параграф 9.1) в них вводят стабилизаторы: ионы, ПАВ или ВМС. Адсорбция стабилизаторов может приводить к образованию ДЭС на поверхности коллоидных частиц. Рассмотрим в качестве примера получение золя иодида серебра:



производят в избытке либо AgNO_3 , либо KI .

Стабилизатором частиц AgI в этом случае выступает ДЭС, образованный неиндифферентными ионами Ag^+ или I^- и противоионами K^+ или NO_3^- . Например, при избытке в растворе ионов иода последние являются неиндифферентными и потенциалопределяющими. Адсорбируясь на поверхности кристалла AgI , они достраивают кристаллическую решетку и заряжают поверхность своим знаком заряда. В роли противоионов выступают ионы калия, часть которых будет находиться в адсорбционном слое, а другая часть — в диффузном слое (рис. 8.2). Для такой системы формулу ДЭС записывают следующим образом:

$$\{[m\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-} x\text{K}^+, \quad (8.4)$$

где m обозначает количество молей AgI , образовавших твердую фазу коллоидной частицы; n — число молей I^- , адсорбированных на поверхности частицы. Тогда общий электростатический заряд поверхности будет равен $n-$ и для его нейтрализации требуется n ионов калия. Часть из них (x) уходит за счет диффузии в раствор. При этом в адсорбционном слое остается $(n-x)\text{K}^+$, а в диффузном появляется x ионов калия. Граница адсорбционного и диффузного слоя изображается фигурными скобками. При этом окружающий частицу раствор приобретает заряд x^+ , а сама частица — равный ему заряд противоположного знака: x^- .

Коллоидную частицу вместе с двойным электрическим слоем называют **мицеллой**. Мицеллы всегда электронейтральны. Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** — микрорекристалл AgI , состоящий из m пар ионов Ag^+ и I^- . Агрегат вместе с n потенциалопределяющих ионов (здесь I^-) составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы и $(n-x)$ про-



тивоионов плотной (адсорбционной) части ДЭС образуют **гранулу**, или **частицу**. Гранулу окружают х противоионов диффузного слоя.

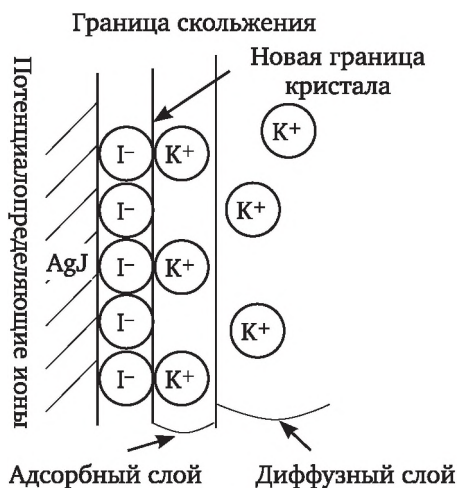
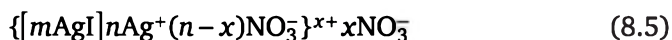


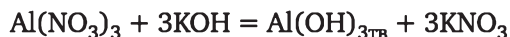
Рис. 8.2. Двойной электрический слой мицеллы AgI, полученной при избытке KI

Если же указанная система получена при избытке нитрата серебра, то неиндифферентными и потенциалопределяющими являются ионы Ag^+ , и формула мицеллы (строение двойного электрического слоя) имеет вид



При описании конденсационных процессов золеобразования и изображении двойного электрического слоя следует, безусловно, учитывать возможность гидролиза солей. Современные методы химии ионных равновесий позволяют это сделать. Зная константы комплексообразования и протонирования всех частиц-участников реакции, нетрудно, используя компьютерные программы, например, Species¹, построить диаграмму равновесий данного иона в зависимости от pH. Далее, основываясь на диаграмме и зная pH раствора, нетрудно правильно изобразить двойной электрический слой и мицеллу в целом.

Рассмотрим пример получения гидрозоля гидроксида алюминия:



Для этого предварительно следует проанализировать те изменения, которые могут происходить в системе « $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — вода» при измене-

¹ Solution Equilibria: principles and applications (for Windows 95, 98 and NT). Academic Software and K. J. Powell, UK, Release 1. 1999. Contributing Authors: R. Byrne, T. Kiss, L. Lovgren, P. M. May, C. O. Orindo, L. D. Pettit, K. I. Popov, K. J. Powell, R. W. Ramette, S. Sjoberg, R. M. Town, and L. O. Ohman.

нии pH. В базе данных ИЮПАК¹ по константам ионных равновесий находят константы образования различных комплексных соединений алюминия с ионом гидроксила и подставляют их в матрицы программы Species. В зависимости от величины исходной концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ получаются диаграммы, представленные на рис. 8.3.

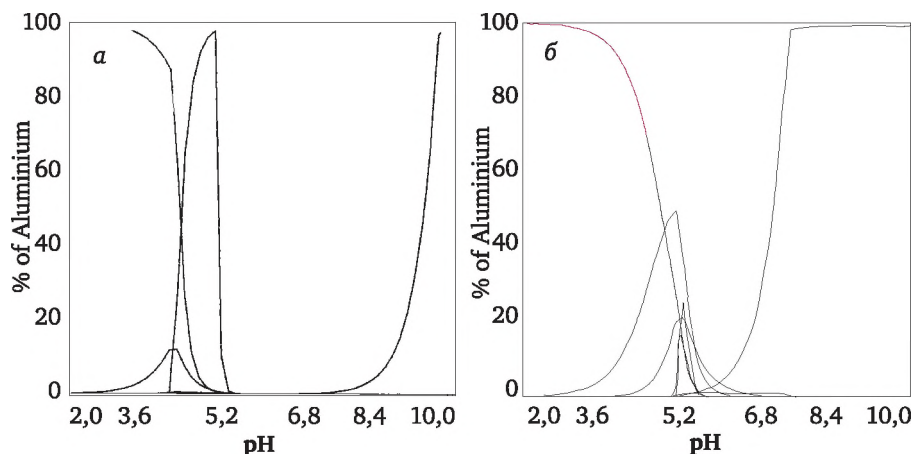
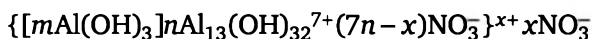


Рис. 8.3. Формы ионов алюминия, присутствующие в растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в воде при различных pH: а — 1 ммоль; б — 0,005 ммоль

Анализ этих диаграмм показывает, что для 0,001 М раствора гидроксид алюминия существует в пределах $5 < \text{pH} < 9$ (область, где концентрация алюминия близка к нулю). При этом если осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ получается при $\text{pH} \sim 5$, то единственными ионами, присутствующими в равновесии с ним, являются $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Именно они, а отнюдь не Al^{3+} или $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, будут потенциалопределяющими ионами. Таким образом, мицеллу следует записать в следующем виде:



Вместе с тем, при некотором избытке щелочи KOH ($\text{pH} \sim 9$) в растворе в равновесии с твердым $\text{Al}(\text{OH})_3$ будут присутствовать ионы OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, NO_3^- и K^+ . При этом, согласно правилу Пескова — Фаянса, специфически адсорбироваться могут только OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Поскольку в системе при $\text{pH} \sim 9$ концентрация ионов OH^- примерно равна 0,00001 моль/л, а $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, согласно рис. 8.3, — 0,0002 моль/л, то именно они, скорее всего, будут потенциалопределяющими:



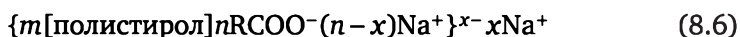
Таким образом, строение и свойства мицелл нередко зависят не только от иона, взятого в избытке, но и от pH.

¹ Международный союз теоретической и прикладной химии.



Классические неорганические золи всегда присутствуют в питьевой воде, представляя угрозу помутнений напитков. Поэтому стадия водоподготовки чрезвычайно важна при производстве пива, безалкогольных напитков и водки. Золи на основе карбоната кальция играют важную роль на стадии очистки диффузионного сока в сахароварении. Золи оксалата кальция образуются при брожении пива и выделяются со временем в виде одного из компонентов пивного камня. Стадию золеобработки проходят и осадки тарtratов в винах.

Большой адсорбционной способностью обладают молекулы ПАВ. Адсорбируясь на поверхности агрегата, эти вещества образуют адсорбционный слой, состоящий из ориентированных молекул. Если молекулы ПАВ диссоциируют при этом на ионы, то у поверхности частицы возникает двойной электрический слой. Строение мицеллы рассмотренного выше полистирольного латекса может быть изображено в виде следующей формулы:



Во всех рассмотренных случаях заряд потенциалопределяющих ионов n не полностью компенсируется зарядом противоионов адсорбционного слоя — $(n - x)$, и на границе раздела адсорбционного и диффузного слоев существует заряд — положительный (см. формулу (8.5)) или отрицательный (см. формулы (8.4), (8.6)). Этот заряд обуславливает существование всех рассмотренных электрокинетических явлений и так называемого ζ -потенциала.

8.5. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал)

Электрокинетические явления в дисперсных системах обусловлены наличием на границе раздела фаз двойного электрического слоя. При относительном перемещении фаз происходит отрыв по так называемой **плоскости скольжения** части диффузного слоя ДЭС, слабо связанной с поверхностью. Например, ДЭС разрывается при броуновском движении частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения проходит по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называют **электрокинетическим потенциалом**, или ζ -потенциалом. Плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности. Это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов. Соответственно от всех этих факторов зависит и величина электрокинетического потенциала. В отличие от ϕ -потенциала, ζ -потенциал поддается измерению.



В общем случае ζ -потенциал всегда меньше $\phi\delta$ -потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев, но для упрощения обычно принимают, что плоскость скольжения проходит именно по границе адсорбционной и диффузной частей ДЭС и $\zeta = \phi\delta$. Таким образом, все факторы, влияющие на $\phi\delta$ и толщину λ диффузного слоя, изменяют и ζ -потенциал. Так, согласно уравнениям (8.1) и (8.2), понижение температуры, введение в систему индифферентного электролита (ионы, которого не способны достраивать кристаллическую решетку) и увеличение заряда его ионов ведут к уменьшению толщины диффузного слоя, снижению $\phi\delta$ и ζ -потенциалов электрокинетического потенциала. Рассмотрим подробнее влияние этих факторов.

8.5.1. Влияние концентрации индифферентных ионов на ζ -потенциал

Различают два случая.

1. Влияние электролита, один из ионов которого является противоионом ДЭС мицелл. Влияние концентрации такого электролита на величину ζ -потенциала иллюстрирует рис. 8.4.

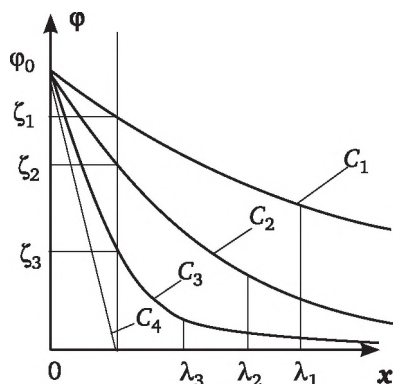


Рис. 8.4. Влияние концентрации C индифферентного электролита на ζ -потенциал мицелл

Увеличение концентрации от C_1 до C_3 уменьшает толщину диффузного слоя (ионы из него переходят в адсорбционный слой) от λ_1 до λ_3 и значение ζ -потенциала от ζ_1 до ζ_3 . При C_4 двойной электрический слой состоит лишь из слоя Гельмгольца, и ζ -потенциал равен нулю. Такое состояние коллоидной системы называют изоэлектрическим, а формула ДЭС мицеллы (8.4) в этом случае имеет вид

$$\{[mAgI]nI^{-}nK^{+}\}^0 \quad (8.7)$$

Коллоидные системы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии, не участвуют в электрокинетических явлениях.

2. Влияние электролитов, не имеющих общих ионов с противоионами ДЭС мицелл. Закономерности влияния концентрации таких элек-

тролитов на ζ -потенциал мицелл аналогичны рассмотренным: с увеличением C электрокинетический потенциал уменьшается вплоть до нуля (изоэлектрического состояния).

При этом ионы добавленного электролита могут вытеснять противоионы адсорбционного слоя ДЭС, замещая их (обменная адсорбция).

Особенно свойственно данное явление **индифферентным многовалентным ионам**, таким как Al^{+3} , Th^{+4} , $(\text{PO}_4)^{-3}$, а также органическим ионам. Они при одинаковой концентрации снижают ζ -потенциал значительно сильнее, чем рассмотренные выше однозарядные противоионы K^+ или NO_3^- (рис. 8.5).

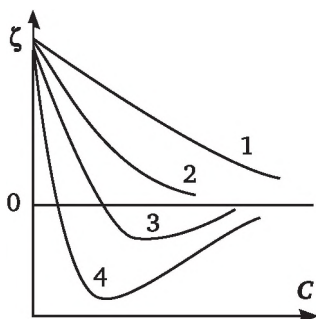


Рис. 8.5. Влияние концентрации электролитов на ζ -потенциал:
1 — KCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — FeCl_3 ; 4 — ThCl_4

Это объясняется тем, что многозарядные ионы обладают большей адсорбционной способностью, сильнее притягиваются заряженным ядром мицеллы. Войдя в адсорбционный слой ДЭС, они компенсируют сразу несколько зарядов поверхности, вызывая изоэлектрическое состояние при существенно меньших концентрациях, чем одновалентные ионы. Они способны не только полностью скомпенсировать заряд ядра, но и перезарядить коллоидные частицы (рис. 8.6).

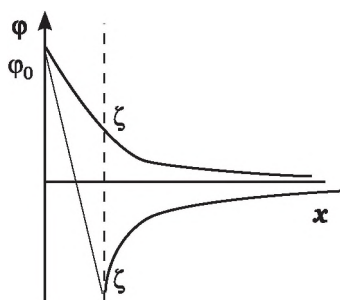
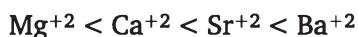
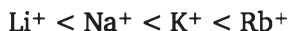


Рис. 8.6. Падение потенциала в пределах двойного электрического слоя при перезарядке частицы мицеллы

Ионы с одинаковым зарядом снижают электрокинетический потенциал в соответствии с их радиусом. Так, известны следующие ряды понижающего действия концентрации ионов на ζ -потенциал:





Ионы с малым радиусом слабее поляризуются, сильнее гидратируются и поэтому труднее входят в адсорбционную часть ДЭС (для этого им нужно сбросить часть «гидратной шубы», а этот процесс энергетически невыгоден) и в меньшей степени снижают ζ -потенциал.

8.5.2. Влияние неиндифферентных ионов на ζ -потенциал

Различают два случая влияния электролитов, содержащих неиндифферентные ионы.

1. *Влияние электролитов, содержащих неиндифферентные ионы, одинаковые с потенциалопределяющими ионами данной системы.* Например, потенциалопределяющими ионами мицеллы $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^+ x\text{NO}_3^-$ служат неиндифферентные ионы Ag^+ , и мы добавляем в систему раствор AgNO_3 .

Если у рассматриваемой мицеллы не все адсорбционные центры заполнены, то при малых концентрациях электролита с увеличением концентрации C электрокинетический потенциал растет за счет повышения потенциала поверхности ϕ_0 при адсорбции на ней неиндифферентных ионов. После заполнения адсорбционного слоя электролит становится индифферентным. При повышенных концентрациях электролита преобладающим становится влияние ионов NO_3^- , введенных вместе с неиндифферентными — противоионов ДЭС. Они сжимают диффузный слой, вызывая снижение ζ -потенциала, аналогично тому, как это показано на рис. 8.3. По этой причине в данном случае зависимость электрокинетического потенциала мицелл от концентрации неиндифферентных ионов имеет экстремум (рис. 8.7).

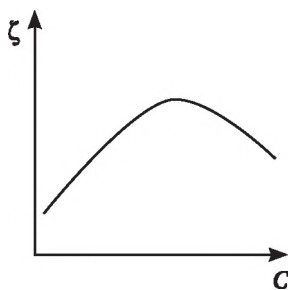


Рис. 8.7. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации неиндифферентных ионов

2. *Влияние электролитов, содержащих неиндифферентные ионы, противоположные по заряду с потенциалопределяющими ионами данной системы.* Например, потенциалопределяющими ионами мицеллы $\{[m\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^+ x\text{NO}_3^-$ служат неиндифферентные ионы Ag^+ , и мы добавляем в систему раствор-электролит KI .



В этом случае адсорбция ионов йода на поверхности агрегата приводит к снижению φ_0 потенциала поверхности и тем самым — к снижению и ζ -потенциала (рис. 8.8). На рисунке показано, что увеличение концентрации электролита от C_1 до C_3 приводит к снижению φ_0 потенциала от φ_0^1 до φ_0^3 , а ζ -потенциала — от ζ^1 до ζ^3 . В предельном случае при C_4 возможна перезарядка коллоидной частицы ζ_4 при φ_0^4 .

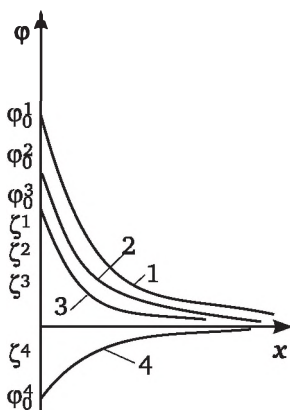


Рис. 8.8. Падение потенциала в пределах ДЭС мицелл при различных концентрациях неиндифферентных ионов: $C_4 > C_3 > C_2 > C_1$ (случай 2)

8.5.3. Влияние температуры и pH среды на электрокинетический потенциал

Влияние температуры на ζ -потенциал проявляется двояко. С одной стороны, повышение температуры «размывает» двойной электрический слой, способствуя переходу ионов из адсорбционного слоя в диффузионный. В ходе такого процесса ζ -потенциал системы увеличивается. С другой стороны, повышение температуры вызывает десорбцию потенциалопределяющих (неиндифферентных) ионов. В результате потенциал поверхности φ_0 уменьшается, что приводит к снижению ζ -потенциала. Суммарный эффект изменения электрокинетического потенциала при изменении температуры зависит от природы системы и условий ее существования.

Значительное влияние на ζ -потенциал оказывает pH среды, поскольку ионы H_3O^+ и OH^- обладают высокой адсорбционной способностью. Особенно велика роль среды в тех случаях, когда в контакте с водным раствором находится амфотерное вещество. При изменении кислотности среды в этом случае может происходить перезарядка гранулы.

8.5.4. Экспериментальное определение ζ -потенциала

Значение электрокинетического потенциала определяют, изучая электрокинетические явления (обычно электроосмос и электрофорез). Электрофорез проводят в U-образной градуированной стеклянной трубке 1 (рис. 8.9), закрепленной на вертикальной поверхности 4.

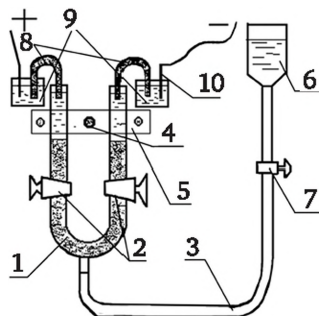


Рис. 8.9. Схема установки для электрофоретического определения ζ -потенциала

Трубку заполняют золей (затемненная часть трубки на рисунке) и контактной жидкостью. Контактная (надстиляющая) жидкость служит проводником тока между электродами и испытуемым золем. Первоначально в сосуд 6 вводят раствор золя и заполняют им, открывая кран 7, трубку 1 до уровня кранов 2 через шланг 3. Краны 2 закрывают и сверху в оба колена трубки 1 заливают контактную жидкость.

В верхние отверстия трубки 1 вводят агар-агаровые сифончики 8, один конец которых погружают в электрофоретическую трубку, другой — в небольшой стаканчик 9, наполненный раствором сернокислой меди. В стаканчики 9 опущены медные пластины 10, соединяющие трубки с электрической цепью.

Краны 2 открывают. При наложении постоянного электрического поля напряжением ~ 80 В граница золя начинает перемещаться (трубку заполняют так, чтобы граница золя и надстиляющей жидкости была четко выраженной) к электроду, противоположному по знаку заряду ядра мицеллы: если потенциалопределяющие ионы — катионы, то граница золя смещается к катоду, и наоборот. Измеряют смещение границы золя l за определенное время t .

Явление электроосмоса изучают, используя устройство, схематически изображенное на рис. 8.10.

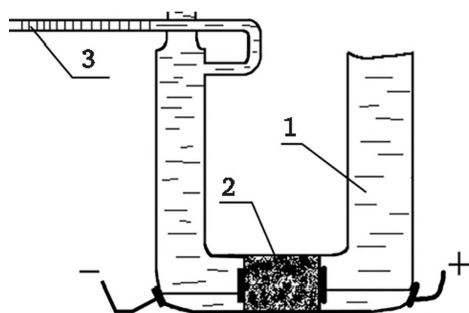


Рис. 8.10. Схема установки для изучения электроосмоса:
1 — U-образная трубка; 2 — капиллярно-пористое тело; 3 — капилляр

Капиллярно-пористое тело (молотый кварц, песок и т. п.), предварительно смоченное водой, помещают в U -образную трубку, соединенную с градуированным капилляром 3. При наложении постоянного электрического поля на электроды, расположенные на границах тела 2, вода в трубке начинает перемещаться. Измеряют смещение уровня воды в капилляре 3 за определенное время t .

Электрокинетический потенциал, возникающий при электроосмосе или электрофорезе, рассчитывают по уравнению Гельмгольца — Смолуховского:

$$\zeta = \frac{k\eta\pi U_0}{\varepsilon \cdot E}, \quad (8.8a)$$

где k — коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических частиц $k = 6$, для цилиндрических $k = 4$); η — вязкость среды; U_0 — линейная скорость движения фаз; E — напряженность электрического поля; ε — относительная диэлектрическая проницаемость.

В системе СИ ζ -потенциал вычисляют по формуле

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E} \quad (8.8)$$

или

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_{\text{эф}}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} = KU_{\text{эф}}, \quad (8.9)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная; $U_{\text{эф}}$ — электрофоретическая подвижность, она равна

$$U_{\text{эф}} = \frac{l}{t \cdot E} = \frac{l \cdot L}{t \cdot V}. \quad (8.10)$$

Здесь L — расстояние между электродами; V — разность потенциалов; l — сдвиг границы «золь — контактная жидкость» за время t .

Величину ζ -потенциала выражают в милливольтх (мВ). Абсолютные значения ζ -потенциала для коллоидных растворов обычно лежат в пределах от 1,5 до 75 мВ. Для некоторых глинистых минералов наблюдали $\zeta = -100$ мВ (частишки глины имеют отрицательный заряд).

Методы электрофореза имеют большое теоретическое и практическое значение. Знание величины электрокинетического потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора: как правило, устойчивость тем выше, чем больше абсолютное значение ζ -потенциала.

В настоящее время электрофорез является эффективным средством для изучения фракционного состава природных белков и для очистки различных биологически активных соединений.



В технологии получения пивного сусла на одной из стадий получается масса, содержащая твердую (нерастворимые частички дробленого солода и ячменя — дробина) и жидкую фазы (водный раствор экстрактивных веществ — сусло). Разделение этих двух фаз на сусло (фильтрат) и дробину (твердая фаза) осуществляют в фильтрационных аппаратах, или фильтр-прессах, где частицы отделяемой твердой фазы заторной массы сами служат фильтрующим слоем. На стенках капилляров фильтров имеется поверхностный электрический заряд, характеризующийся ζ -потенциалом. Мицеллы фильтрата также имеют ζ -потенциал. В случае противоположных знаков потенциалов мицелл и поверхности капилляров удастся интенсифицировать фильтрацию. Умение изменять потенциалы является ключевым для совершенствования технологии.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие дисперсные системы называют лиофобными, а какие — лиофильными?
2. Приведите примеры лиофильных и лиофобных дисперсных систем.
3. Что может служить мерой седиментационной устойчивости дисперсных систем?
4. Назовите причины броуновского движения? Частицы каких размеров могут участвовать в броуновском движении?
5. Запишите выражение первого закона Фика. Каков физический смысл коэффициента диффузии D ? Какие факторы влияют на его значение?
6. Перечислите и кратко охарактеризуйте электрокинетические явления. В чем причина их возникновения?
7. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно протекают в таких системах?
8. Перечислите факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.
9. Сформулируйте понятия «термодинамический потенциал», ζ -потенциал мицелл.
10. Какие опыты следует провести для определения ζ -потенциала мицелл?
11. Перечислите факторы, влияющие на ζ -потенциал мицелл.
12. Расположите ионы одинакового заряда Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ в ряд по их влиянию на ζ -потенциал
13. Нарисуйте формулу мицеллы AgI , стабилизированной избытком KI .
14. Охарактеризуйте быструю и медленную коагуляцию.
15. Объясните причины возникновения расклинивающего давления.



Глава 9

КОАГУЛЯЦИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

9.1. Устойчивость дисперсных систем

Коллоидные системы характеризуются высокой раздробленностью дисперсной фазы (дисперсностью): размер коллоидных частиц обычно составляет 10^{-7} — 10^{-9} м. Высокая дисперсность обуславливает большую поверхность раздела фаз и как следствие — большую поверхностную энергию Гиббса sG :

$$^sG = \sigma s, \quad (9.1)$$

где s — площадь поверхности раздела фаз; σ — межфазное натяжение.

Стремление систем к уменьшению энергии Гиббса приводит к самопроизвольному уменьшению s за счет укрупнения частиц или их агрегации. Такие системы называют агрегативно-неустойчивыми.

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Обеспечение устойчивости таких коллоидных систем, как краски, клеи, лаки и т. д., имеет большое значение для полиграфической технологии, устойчивости майонезов, кондитерских кремов, для пищевой промышленности и многих других отраслей. Вместе с тем нередко коллоидные растворы являются нежелательными в пищевых технологиях, например, при осветлении пива и безалкогольных напитков.

По предложению Н. П. Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы — *седиментационная устойчивость* — и устойчивость к агрегации ее частиц — *агрегативная устойчивость*. Седиментационная устойчивость (см. параграф 9.1) характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды. Седиментационной устойчивостью обладают микрогетерогенные системы, способные участвовать в броуновском движении, в результате которого частицы дисперсной фазы с размерами < 1 мкм практически равномерно распределяются по объему дисперсионной среды.



По отношению к агрегации дисперсные системы могут быть устойчивы термодинамически и кинетически. Термодинамически устойчивые дисперсные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования одной из фаз. Примерами таких систем могут служить растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и мицеллярные растворы коллоидных ПАВ. Кроме того, термодинамически устойчивыми могут быть и гетерогенные дисперсные системы в областях, близких к критическим температурам. Действительно, для двух несмешивающихся жидкостей А и В при $T \rightarrow T_{кр}$, $\sigma \rightarrow 0$, исчезает избыточная энергия Гиббса $^sG = \sigma$ и система становится устойчивой (рис. 9.1). По классификации Ребиндера такие системы называют **лиофильными**.

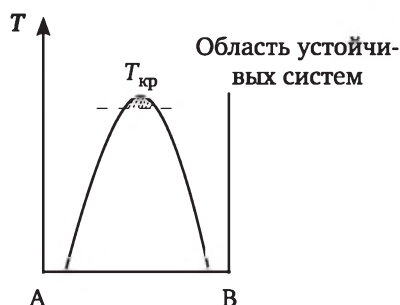


Рис. 9.1. Диаграмма растворимости ограчинно растворимых жидкостей А и В

Термодинамически неустойчивые дисперсные системы (с большой sG) получили название **лиофобных** дисперсных систем. Такие системы не могут быть получены самопроизвольным диспергированием, для их образования должна быть затрачена внешняя энергия.

Казалось бы, термодинамически неустойчивые системы не имеют права на существование, они должны быстро терять устойчивость и агрегировать. Однако агрегативная устойчивость таких систем может быть обеспечена кинетическими факторами. Действительно, из химической кинетики известно, что многие термодинамически разрешенные ($\Delta G < 0$) химические реакции не происходят по кинетическим причинам — из-за неспособности молекул реагентов преодолеть высокий потенциальный барьер отталкивания электронных оболочек — энергию активации. Аналогично термодинамически неустойчивые дисперсные системы способны существовать в течение определенного, иногда очень длительного времени при наличии достаточно высокого потенциального барьера отталкивания частиц дисперсной фазы.

Для создания потенциального барьера отталкивания коллоидных частиц и обеспечения тем самым агрегативной устойчивости в лиофобные системы добавляют стабилизаторы. Стабилизаторами коллоидных систем могут быть электролиты, ПАВ и высокомолекулярные соединения.



Получаемый при дроблении жмыха порошок какао содержит довольно большое количество жира, и его частицы гидрофобны. При размешивании такого порошка в воде получают агрегативно неустойчивые суспензии. Для повышения устойчивости суспензии какао на кондитерских фабриках какао-порошок обрабатывают щелочными растворами. В результате омыления жиров на поверхности частиц порошка образуется небольшое количество солей жирных кислот. Являясь поверхностно-активными веществами, они придают какао в воде нужную устойчивость.

Избыток ионов в растворе (дисперсные системы получают при избытке одного из реагентов) приводит к возникновению на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя (см. параграф 8.4). Образование ДЭС приводит с одной стороны к уменьшению межфазного натяжения, что повышает термодинамическую устойчивость систем, а с другой — создает на пути агрегации частиц потенциальный барьер электростатического отталкивания, обуславливая так называемый **ионный (электростатический) фактор устойчивости**.

Рассмотрим природу этого барьера. Согласно теории устойчивости гидрофобных коллоидов *Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (теория ДЛФО)*, между частицами, имеющими ДЭС, действуют силы притяжения и силы отталкивания. Силы отталкивания вызваны расклинивающим давлением: при сближении частиц происходит перекрывание диффузных частей ДЭС и концентрация противоионов между частицами становится выше, чем внутри фазы.



Дерягин Борис Владимирович (1902—1994), окончил МГУ в 1922 г., академик РАН с 1992 г. Главное направление научной деятельности — физикохимия и молекулярная физика поверхностных явлений и дисперсных систем, механоэмиссия и механохимия. Создал учение о расклинивающем давлении, один из авторов теории ДЛФО. Государственная премия СССР (1991 г.).

Возникает поток дисперсионной среды в пространство между частицами, стремящийся разъединить их. Этот поток и создает **расклинивающее давление**. Согласно теории ДЛФО энергия отталкивания частиц выражается уравнением

$$U_{\text{отт}} = \frac{k}{\chi} e^{-2\chi x}, \quad (9.2)$$

где k — константа, отражающая физические свойства среды; χ — величина, обратная толщине диффузного слоя λ ; x — расстояние между частицами. Таким образом, $U_{\text{отт}}$ носит электростатический характер



и зависит от тех факторов, которые влияют на толщину диффузного слоя и ζ -потенциал.

Представление о расклинивающем давлении – одно из фундаментальных в физикохимии дисперсных систем. Расклинивающее давление возникает всегда, когда между частицами дисперсной фазы (твердыми, жидкими или газообразными) образуется тонкая прослойка жидкости. В слое воды толщиной 1 мкм, заключенной между двумя поверхностями слюды, расклинивающее давление равно 430 Па. При толщине прослойки воды 0,04 мкм расклинивающее давление существенно выше и составляет $1,88 \cdot 10^4$ Па¹.

Силы притяжения между частицами имеют природу ван-дер-ваальсовых сил, энергия притяжения выражается уравнением

$$U_{\text{пр}} = -\frac{A^*}{12\pi x^2}. \quad (9.3)$$

Здесь A^* — константа Гамакера, объединяющая свойства молекул среды и частиц фазы. Тогда зависимость суммарной потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними x имеет вид

$$U = \frac{k}{x} e^{-2\chi x} - \frac{A^*}{12\pi x^2} \quad (9.4)$$

и графически передается кривой на рис. 9.1, а.

На рис. 9.1, а видно, что на больших ($x > 1$ мкм) и очень малых расстояниях ($x < 1$ нм) преобладает энергия притяжения частиц ($U < 0$); на средних расстояниях ($x \approx 100$ нм) преобладает энергия отталкивания ($U > 0$). Максимум потенциальной энергии соответствует барьеру электростатического отталкивания частиц ΔU , препятствующему агрегации частиц.

Первый минимум (1) на кривой соответствует непосредственному соприкосновению частиц, а второй (2) — притяжению частиц, между которыми имеются прослойки среды.

Устойчивость лиофобных систем, стабилизированных электролитами, зависит от соотношения величины электростатического барьера и кинетической энергии частиц E_k , участвующих в броуновском движении. Если $E_k < \Delta U$, то при столкновении частицы не способны подойти друг к другу на расстояние ~ 1 нм и они не слипаются. Оставаясь неустойчивой термодинамически, такая система устойчива кинетически. Кинетическая устойчивость может быть повышена также разбавлением коллоидного раствора, т. е. уменьшением числа соударений частиц системы.

¹ Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. М. : 1999.



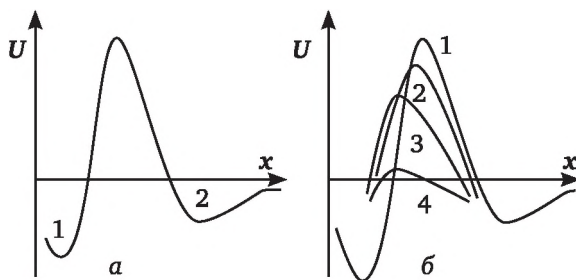


Рис. 9.1. Зависимость энергии взаимодействия двух частиц U от расстояния между ними x (а); влияние концентрации электролита на величину потенциального барьера ΔU (б)

Если $E_k > \Delta U$, то сближающиеся частицы преодолевают потенциальный барьер и агрегируют (коагулируют) друг с другом. Такая система и кинетически, и термодинамически неустойчива. Интересен случай, когда E_k меньше не только ΔU , но и глубины «потенциальной ямы» второго минимума. Сблизившиеся частицы не могут слиться и не могут отдалиться друг от друга. Именно так образуются гели, имеющие так называемые *коагуляционные структуры* (см. параграф 11.3). Их вязкость значительно превышает вязкость систем в свободнодисперсном виде. Между частицами дисперсной фазы при этом сохраняются прослойки среды.

При введении постороннего электролита в дисперсную систему уменьшается толщина диффузного слоя $\lambda = 1/\chi$ (ионы из диффузионного слоя переходят в адсорбционный) и уменьшается энергия отталкивания частиц, а следовательно, и ΔU . Кривые 1—4 на рис. 9.1, б показывают изменение формы суммарной кривой U и величины ΔU при повышении концентрации постороннего электролита в системе. При достаточно высокой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается практически до нуля (изоэлектрическое состояние), исчезает потенциальный барьер (кривая 4), частицы слипаются при всяком столкновении друг с другом (происходит так называемая быстрая коагуляция — см. параграф 9.2).

Таким образом, малые концентрации электролитов стабилизируют дисперсные системы термодинамически и кинетически, образуя на поверхности частиц двойной электрический слой. Образование ДЭС уменьшает избыточную поверхностную энергию и создает потенциальный барьер отталкивания частиц. Повышенные концентрации электролитов снижают потенциальный барьер отталкивания (в пределе до нуля), вызывая тем самым агрегацию частиц при их столкновении.

Поверхность лиофобных частиц можно лиофилизовать, адсорбируя на ней молекулы ПАВ или ВМС. Адсорбция таких веществ сопровождается сольватацией и ориентацией молекул в согласии с полярностью контактирующих фаз (правило Ребиндера). Адсорбция ПАВ приводит к снижению поверхностной энергии Гиббса и тем самым — к повыше-

нию термодинамической устойчивости системы (**адсорбционно-солевый фактор устойчивости**).

Кроме того, адсорбированные молекулы ПАВ образуют структуры, обладающие повышенной вязкостью и механической прочностью, разрушение которых требует определенной энергии и времени. Эти адсорбционные слои являются «барьером» на пути сближения частиц и их агрегации (**структурно-механический фактор устойчивости**).

На одной из стадий производства шампанского в виноматериал попадает гидролизат белков дрожжей — ПАВ. Их присутствием в вине в какой-то степени объясняется длительность выделения из жидкой фазы пузырьков диоксида углерода («игра» шампанского).

В случае микрогетерогенных систем, кроме перечисленных факторов, действует еще и так называемый **энтропийный фактор устойчивости**. Сущность его заключается в том, что вследствие броуновского движения частицы дисперсной фазы равномерно распределяются по объему системы. В результате повышается хаотичность системы (хаотичность ее меньше, если частицы находятся в виде осадка на дне сосуда), как следствие, возрастает и ее энтропия. Это приводит к увеличению термодинамической устойчивости системы, достигаемой за счет снижения общей энергии Гиббса. Действительно, если в ходе какого-либо процесса $\Delta S > 0$, то согласно уравнению

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

такой процесс идет с уменьшением энергии Гиббса, $\Delta G < 0$.

В сильновязких и плотных дисперсионных средах скорость движения частиц дисперсной фазы мала и их кинетической энергии недостаточно, чтобы преодолеть даже малый потенциальный барьер отталкивания. В этом случае мы имеем дело с **гидродинамическим фактором устойчивости**.

В реальных коллоидных системах обычно действует сразу несколько термодинамических и кинетических факторов устойчивости. Например, устойчивость мицелл полистирольного латекса (см. параграф 8.2) обеспечивается ионным, структурно-механическим и адсорбционно-солевым факторами устойчивости.

Следует отметить, что каждому фактору устойчивости соответствует свой специфический метод его нейтрализации. Например, действие ионного фактора значительно снижается при введении электролитов. Действие структурно-механического фактора можно предотвратить с помощью веществ — так называемых **деэмульгаторов** (обычно это короткоцепочечные ПАВ), разжижающих упругие структурированные слои на поверхности частиц, а также механическим, термическим и другими способами. В результате происходит потеря агрегативной устойчивости систем и коагуляция.



9.2. Коагуляция лиофобных дисперсных систем

При потере агрегативной устойчивости системы происходит укрупнение частиц дисперсной фазы. Это достигается двумя путями. Один из них, называемый изотермической перегонкой, заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, так как химический потенциал последних меньше (эффект Кельвина). В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут. Второй путь, наиболее характерный и общий для дисперсных систем, представляет собой коагуляцию, заключающуюся в *слипании* (слиянии, агрегации) частиц дисперсной фазы, и последующую седиментацию укрупненных агрегатов. В общем смысле под *коагуляцией* понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы. К процессу коагуляции относят и адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями (гетероадагуляция). Коагуляцией является и процесс слияния капель эмульсий и пузырьков пены, обычно называемый *коалесценцией*.

Внешние проявления коагуляции: помутнение раствора, изменение цвета, выпадение осадка, повышенное светорассеяние — опалесценция. В концентрированных системах коагуляция может проявляться в образовании объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. В этом случае изменяются реологические свойства системы, например, возрастает вязкость.

Коагуляция широко используется при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия и железа. Эти же коагулянты используются в процессе водоподготовки для бродильных производств. При оценке коагулирующей способности того или иного катиона следует учитывать степень гидролиза его солей (см. рис. 8.3). Очевидно, что для концентрации ионов алюминия порядка 0,1 моль/л собственно ион Al^{3+} является коагулянтом лишь при $pH < 2,5$. Воды с такими показателями pH практически не бывает. При $2,5 < pH < 4,8$ в растворе в соизмеримых количествах сосуществуют частицы Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ и $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$. Наконец, при $4,8 < pH < 5,2$ до 90 % алюминия в системе составляют ионы $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$. При $5,2 < pH < 7,0$ ионы алюминия как таковые вообще отсутствуют в виде истинного раствора (на диаграмме этой области соответствует «провал», т. е. нулевое содержание ионов алюминия). В этом интервале pH практически весь алюминий представляет собой нерастворимый в воде гидроксид $Al(OH)_3$. Очевидно, что коагулирующее действие в данном случае может вызывать именно высокодисперсный $Al(OH)_3$, адсорбируя на своей поверхности имеющиеся в воде коллоидные частицы и ионы.

Таким образом, механизм коагуляции при $pH > 5$ будет принципиально отличаться от классического случая концентрационной коагуляции. Наконец, при $pH > 6,8$ алюминий присутствует в растворе только в виде аниона $Al(OH)_4^-$. Примечательно, что изменение концентрации сульфата алюминия несколько смещает приведенные выше интервалы и составы равновесных смесей (см. рис. 8.3), но ход рассуждений остается тем же.



Различают *медленную* и *быструю коагуляции*. При медленной коагуляции рост концентрации электролита приводит к резкому изменению скорости коагуляции (рис. 9.3). Действительно, при увеличении концентрации электролита снижается потенциальный барьер отталкивания ΔU (см. параграф 9.1), доля коллоидных частиц, кинетическая энергия E_k которых превышает этот барьер, резко возрастает, что приводит к увеличению скорости коагуляции.

Быстрая коагуляция начинается при $\Delta U \approx 0$ (в изоэлектрическом состоянии системы). В этом случае каждое столкновение коллоидных частиц приводит к их слипанию (слиянию), и увеличение концентрации электролита не вызывает изменения скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения.

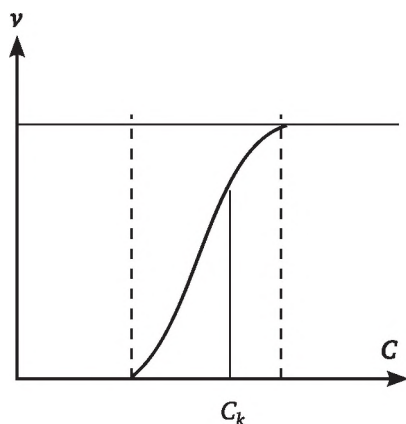


Рис. 9.3. Зависимость скорости коагуляции v от концентрации электролита

Кинетика быстрой коагуляции разработана М. Смолуховским (1916). Приняв кинетические закономерности коагуляции аналогичными реакции второго порядка, в элементарном акте которой участвуют две частицы, Смолуховский получил уравнение для расчета числа частиц, оставшихся в золе ко времени t :

$$n_i = n_0 \frac{\left(\frac{t}{\theta}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\theta}\right)^{i+1}}, \quad (9.5)$$

где n_0 — первоначальное число частиц; i — порядок частиц (одиночные, двойные, тройные и т. д.); t — время от начала коагуляции; θ — время половинной коагуляции, т. е. время, в течение которого число частиц уменьшается в 2 раза.

Суммарное число частиц $\sum n$ всех кратностей, оставшихся в золе ко времени t , выражается уравнениями



$$\sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\theta}} \text{ или } \sum n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t}, \quad (9.6)$$

где k — константа скорости коагуляции, при $t = \theta$ $\sum n = n_0 / 2$. Величины k и θ связаны между собой соотношением

$$\theta = \frac{1}{kn_0}. \quad (9.7)$$

На рис. 9.4 представлены кривые, показывающие изменение во времени относительного числа частиц различной кратности в процессе коагуляции. Из рисунка понятно, что общее число частиц непрерывно уменьшается, причем число одинарных частиц уменьшается с максимальной скоростью. Число двойных, тройных и т. д. частиц проходит через максимум (в начальных момент их не было в системе), причем высота максимума падает с увеличением кратности.

Принимая, что при $\Delta U = 0$ все соударения коллоидных частиц являются результативными, Смолуховский получил выражение для константы скорости быстрой коагуляции:

$$k_B = \frac{4RT}{3\eta N_A}, \quad (9.8)$$

где η — вязкость среды. Таким образом, k_B зависит только от температуры и вязкости дисперсионной среды.

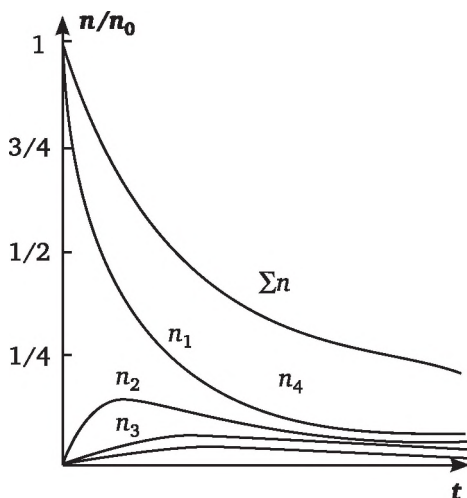


Рис. 9.4. Кинетические кривые изменения относительного числа частиц различной кратности во времени в процессе коагуляции

Если $\Delta U \neq 0$ и $P \neq 1$, то не все соударения частиц эффективны, в этом случае происходит медленная коагуляция. Кинетика медленной коа-

гуляции развита Н. А. Фуксом во время его работы в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Фуксом показано, что если $\Delta U \gg kT$, то скорость коагуляции близка к нулю и система может рассматриваться как агрегативно устойчивая. Константа скорости k в этом случае определяется соотношением

$$k = k_B \cdot P \cdot \exp(-\Delta U / RT)$$

или

$$k = \frac{4RT}{3\eta N_a} Pe^{\frac{-\Delta U}{RT}}, \quad (9.9)$$

где k_B — константа быстрой коагуляции; P — стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при их столкновении.

Вероятность слипания частиц выше, если они столкнутся сторонами, гидратированными в меньшей степени. При таком подходе быстрая коагуляция является лишь частным случаем медленной коагуляции, когда выполняется условие, что $\Delta U = 0$ и $P = 1$. Замедление коагуляции, обусловленное потенциальным барьером отталкивания, характеризуется **фактором устойчивости** W (коэффициентом стабильности):

$$W = \frac{k_A}{k} = \frac{1}{P} e^{\frac{\Delta U}{RT}}. \quad (9.10)$$

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий: при нагревании или при охлаждении, перемешивании систем, действии ультразвука и т. д. Наиболее часто коагуляцию дисперсных систем вызывают добавлением электролитов. Это так называемая **электролитная коагуляция**. Установлены следующие закономерности электролитной коагуляции (**правило Шульце — Гарди**).

1. Коагуляцию способен вызвать любой электролит, добавленный в систему в достаточном количестве. Данное количество электролита, ммоль, вызывающее коагуляцию 1 л золя, называют **порогом коагуляции** C_k (см. рис. 9.3).

Величину, обратную порогу коагуляции, называют **коагулирующей способностью** и обозначают V_k ($V_k = 1/C_k$). Коагулирующая способность равна такому объему золя, который может быть скоагулированным одним молем иона-коагулятора.

Необходимо иметь в виду, что величина порога коагуляции зависит от ряда условий: от момента его фиксирования после внесения электролита, от метода наблюдения, от концентрации исследуемого золя и др., — которые необходимо указывать при определениях C_k .

Как уже отмечалось выше, введение электролитов снижает высоту потенциального барьера отталкивания (ΔU) частиц дисперсной фазы



друг от друга. Быстрая коагуляция наступает тогда, когда кинетическая энергия большинства частиц превышает величину указанного барьера отталкивания ($\Delta U \approx 0$). Следовательно, порог коагуляции — это такая концентрация электролита, когда диффузный слой ДЭС практически отсутствует (все противоионы находятся в адсорбционном слое) — система находится в состоянии, близком к изоэлектрическому.

2. Коагуляцию вызывает ион, противоположный по знаку заряду ядра (гранулы) мицеллы (**правило значности**). Действительно, коагуляция активно протекает, когда система близка к изоэлектрическому состоянию (или находится в нем). Сжатие диффузного слоя (переход ионов из него в адсорбционный слой) осуществляют исключительно противоионы, т. е. ионы, противоположные по знаку ядру мицеллы. Именно такие ионы входят в адсорбционный слой, вызывая изоэлектрическое состояние и коагуляцию золя.

3. Порог коагуляции в сильной степени зависит от заряда иона, вызывающего коагуляцию. Установлено эмпирическое правило: порог коагуляции обратно пропорционален заряду иона z в шестой степени:

$$C_k = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (9.11)$$

Столь сильная зависимость **коагулирующей способности** от заряда ионов объясняется тем, что, с одной стороны, с увеличением заряда растет адсорбционная способность ионов (при значительно меньших концентрациях многозарядные ионы способны укомплектовать весь адсорбционный слой ДЭС). С другой стороны, адсорбировавшись, многозарядные ионы «гасят» сразу несколько зарядов поверхности мицелл, вызывая изоэлектрическое состояние при существенно меньших концентрациях.

4. При одинаковом заряде коагулирующая способность ионов повышается с ростом размера (радиуса) иона, вызывающего коагуляцию. Влияние радиуса иона на коагулирующую способность объясняется различной степенью их гидратации. Так, в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ (лиотропный ряд) сильнее всех гидратирован самый малый по размерам ион Li^+ (у него наибольшая поверхностная плотность заряда), а слабее всех — ион Cs^+ . При переходе из диффузного слоя в адсорбционный (при повышении концентрации электролита) ионы вынуждены «сбросить» часть гидратной оболочки. Наиболее «болезненно» этот процесс происходит с ионами лития, отсюда их слабая адсорбционная способность и, как следствие, — самая малая в ряду их коагулирующая способность.

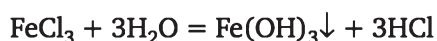
В сахарной промышленности коагуляционные процессы используются при очистке диффузионного сока, в состав которого помимо сахарозы и воды входят несахаристые вещества, часто в коллоидном состоянии. Для их удаления в диффузионный сок вводят оксид кальция (2,0—2,5 %). При этом часть несахаристых веществ, находящихся в коллоидном состоянии, коагулирует.



При производстве пива на всех стадиях происходит постепенное выделение в осадок скоагулировавших белково-дубильных веществ, хмелевых смол, дрожжей и оксалата кальция. В результате на внутренней поверхности резервуаров для брожения образуется весьма сложный и неоднородный по составу осадок («пивной камень»). Очевидно, что детальное описание этого процесса требует знаний как классических основ коагуляции зольей (оксалат кальция), так и коагуляции органических высокомолекулярных веществ.

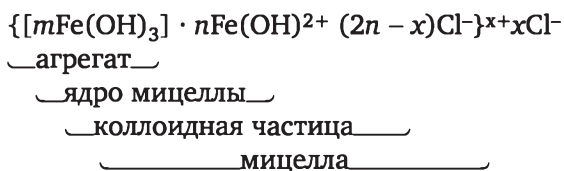
Одной из задач технологии микробных препаратов является отделение биомассы от жидкой фазы. Суспензия биомассы представляет собой гетерогенную систему, в которой собственно биомасса составляет 5—10 г на литр жидкости. Поэтому перед высушиванием суспензию необходимо сконцентрировать. Для этого ее подкисляют до $\text{pH} = 2,7\text{—}4,5$ и нагревают до 90°C . Агрегативная устойчивость системы при этом нарушается: видимо, снижаются как степень гидратации, так и ζ -потенциал. Полученные агрегаты легко отделяются от жидкой фазы фильтрованием или центрифугированием. Добиться коагуляции можно также добавлением к суспензии от 0,01 до 10 % хлорида калия.

Обычно в лабораторном практикуме для изучения закономерностей электролитной коагуляции используют гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Золь синтезируют методом химической конденсации — гидролизом хлорида железа при длительном его кипячении. При этом происходит изменение окраски раствора: желтый цвет истинного раствора FeCl_3 переходит в оранжевый — цвет коллоидного раствора (золя) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Реакция гидролиза FeCl_3 идет интенсивно с образованием высокодисперсных практически не растворимых в воде частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Агрегативная устойчивость такого золя обеспечивается ионным фактором устойчивости. Потенциалоопределяющими (неиндифферентными) ионами при данном методе получения золя являются ионы $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, противоионами — ионы Cl^- . Формула мицеллы золя имеет вид



Здесь m обозначает число молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образовавших твердую фазу отдельной частички (агрегат); n — число адсорбированных потенциалоопределяющих ионов железа(III); $2n$ — общее число противоионов, необходимое для компенсации заряда потенциалоопределяющих ионов; x — число противоионов, перешедшее из адсорбционного слоя противоионов в диффузионный слой. Таким образом, электростатический заряд, обеспечивающий ϕ_0 -потенциал, в данном случае равен $2n+$, а электрокинетический потенциал — $+x$.



В процессе коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно устойчивые агрегаты. Это приводит к повышению светорассеяния системы и, соответственно, к увеличению ее оптической плотности. Поэтому исследование коагуляции в данном случае удобнее всего проводить с помощью турбидиметрического метода, измеряя оптическую плотность растворов золя (см. параграф 10.2).

Иногда в коллоидных системах наблюдают **взаимную коагуляцию**. Взаимная коагуляция наблюдается при смешивании золь с разноименно заряженными частицами. Механизм взаимной коагуляции состоит в том, что при перекрывании двойных слоев коллоидных частиц, имеющих разные знаки, происходит не отталкивание, а электростатическое притяжение и быстрая агрегация частиц. Наиболее полно взаимная коагуляция происходит тогда, когда заряды коллоидных частиц, противоположны по знаку и равны между собой по величине.

Явление взаимной коагуляции играет важную роль в процессах образования почв, очистки воды и т. п. Так, взаимная коагуляция применяется при осветлении плодово-ягодных экстрактов. Осветление, как полагают, происходит в результате взаимодействия положительно заряженных коллоидных частичек сока с коллоидными отрицательно заряженными частицами бентонита, вводимого в систему.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите примеры лиофильных и лиофобных дисперсных систем.
2. Сформулируйте основные положения теории ДЛФО.
3. Перечислите и охарактеризуйте факторы агрегативной устойчивости.
4. От каких факторов зависит высота энергетического барьера отталкивания мицелл?
5. Напишите и проанализируйте общее уравнение теории ДЛФО.
6. Напишите реакцию гидролиза FeCl_3 и строение мицеллы получающегося золя.
7. Что называют порогом коагуляции, защитным числом? Какие факторы влияют на порог электролитной коагуляции (правило Шульце — Гарди)?
8. У какого иона в ряду $\text{Li}^+ \text{---} \text{Na}^+ \text{---} \text{K}^+ \text{---} \text{Rb}^+ \text{---} \text{Cs}^+$ самый низкий порог коагуляции?
9. Охарактеризуйте быструю и медленную коагуляцию.
10. Объясните причины возникновения расклинивающего давления.



Глава 10

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

10.1. Светорассеяние в коллоидных системах

В 1869 г. Дж. Тиндаль заметил, что если пропускать пучок сходящихся лучей света через коллоидный раствор, то происходит образование светящегося конуса. Это явление в честь автора было названо **конусом** (или эффектом) **Тиндаля**. Рассмотрим его природу.

Пусть пучок параллельных лучей света падает на поверхность какой-либо частицы. Если линейные размеры частицы велики по сравнению с длиной волны падающего света, то в согласии с законами физики будет наблюдаться отражение света (часть световой энергии при этом поглотится). От идеально гладкой поверхности отраженные лучи будут параллельны друг другу, в случае шероховатой поверхности они отразятся под различными углами. Если же частица небольших размеров ($< 1/10$ длины волны), то в ее молекулах под действием электромагнитного поля света происходит смещение электронов относительно ядер (поляризация) и образуются электрические диполи. Эта наведенные диполи ведут себя как источники вторичного светового излучения, распространяя свет во всех направлениях. Такое светорассеяние и является причиной эффекта Тиндаля. Объясняется же этот эффект тем, что рассеянный свет распространяется неравномерно в разных направлениях — вдоль направления луча проходит больше света, чем под углом 90° .

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде опалесценции — матового свечения, чаще всего голубоватого оттенка, наблюдаемого при боковом освещении золя на темном фоне. Именно благодаря светорассеянию мы видим в лучах света взвешенные в воздухе полутемной комнаты мельчайшие пылинки, в обычных обстоятельствах невидимые невооруженным глазом.

Кроме светорассеяния при падении лучей света на дисперсную систему могут наблюдаться и другие явления: прохождение света через систему, преломление света частицами дисперсной фазы и поглощение света дисперсной фазой (абсорбция) с превращением световой энергии в тепловую (внутреннюю энергию). Прохождение света характерно для прозрачных систем, преломление и отражение света проявляются



обычно как мутность гетерогенных систем, наблюдаемая в проходящем и отраженном свете.

Теория светорассеяния впервые была развита Рэлеем. В ее основе лежит уравнение для интенсивности света I_p , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами, обладающими диэлектрическими свойствами:

$$I_p = I_0 \left[F \frac{vV^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (10.1)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; F — функция показателей преломления веществ среды и фазы; v — количество частиц дисперсной фазы в единице объема системы; V — объем частицы; λ — длина волны падающего света; R — расстояние частицы от источника света; θ — угол между направлениями распространения рассеянного света и падающего света. Функция F определяется соотношением

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (10.2)$$

где n_1 и n_0 — показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно. Из уравнения (6.1) видно, что количество рассеянной энергии пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света.

Отсюда следует, что чем короче длина волны падающего света, тем интенсивнее будет рассеяние. Следовательно, если на систему коллоидных частиц падает белый свет, то наибольшее рассеяние будут испытывать синие и фиолетовые лучи. Поэтому, если пропускать через коллоидную систему белые лучи, то в проходящем свете раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом — в голубой. Голубой цвет неба и красные цвета восходов и закатов также объясняются различным светорассеянием составляющих белого света. Нетрудно понять также выбор красного цвета в сигналах предупреждения — семафорах, светофорах и т. д. — он лучше виден издали и в тумане, а также голубого — при светомаскировке в военное время.

10.2. Экспериментальные методы исследования коллоидных систем, основанные на светорассеянии

Перед исследователем и инженером-технологом часто возникает задача определения размеров частиц дисперсной фазы, их формы, удельной поверхности, а также концентрации дисперсной фазы. Например, кроющая способность красок очень сильно зависит от дисперсности частиц пигмента. Дисперсность муки во многом обуслови-



вает качество хлебобулочных и кондитерских изделий, а дисперсность сахара — их сладость. Поэтому умение измерять средний радиус частиц способствует совершенствованию технологических процессов изготовления хлеба, красок и т. д.

Для подобных измерений применяют оптические методы исследования. К ним относятся световая и электронная микроскопия, методы, основанные на рассеянии лучей, двойном лучепреломлении и др.

Информативными и поэтому широко используемыми методами определения дисперсности и формы частиц являются световая и электронная микроскопия. С их помощью можно непосредственно наблюдать и определять размеры частиц. Нижний предел световой микроскопии составляет 100 нм, электронной микроскопии — 2—5 нм. Следует иметь в виду, что электронная микроскопия имеет существенный недостаток — она применима только для исследования сухих образцов и не может быть использована для наблюдений в жидких средах. Указанный недостаток отсутствует у оптических методов, основанных на рассеянии света: ультрамикроскопии, нефелометрии и турбидиметрии.

Для детального исследования поверхности твердых тел существует много разнообразных методов. Методы, основанные на увеличении изображения с помощью оптических микроскопов, ведут свое начало с конца XVII в. Уже в XX в. были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков. В табл. 10.1 приведены сравнительные характеристики различных методов микроскопического исследования поверхности. Первые три из них основаны на использовании сфокусированного пучка частиц (фотонов, электронов, ионов и др.).

Таблица 10.1

Сравнительные характеристики различных методов микроскопического исследования поверхности твердых тел

Метод	Увеличение	Рабочая среда	Воздействие на образец	Предел разрешения, мкм
Оптическая микроскопия	10^4	Воздух, жидкость	Неразрушающее	0,5
Просвечивающий электронный микроскоп	10^9	Вакуум	Разрушающее	0,001—0,0005
Сканирующий электронный микроскоп	10^6	Вакуум	Разрушающее	0,003
Сканирующий зондовый микроскоп	10^9	Вакуум, воздух, жидкость	Неразрушающее	0,001—0,0005

Под разрешающей способностью понимают способность микроскопа обеспечивать раздельное изображение точек объекта, расположен-



ных близко друг к другу. Предел разрешения оптических микроскопов ограничен длиной волны видимого света и составляет около 0,5 мкм. У электронных микроскопов длина волны составляет приблизительно 0,0005 нм, что обеспечивает значительно большую разрешающую способность. Просвечивающие и сканирующие электронные микроскопы, работающие только в вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.), позволяют увидеть детали нанометрового масштаба, но при этом возможно повреждение образца пучком высокоэнергетичных электронов.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — недавнее изобретение, основанное на использовании механического зонда для получения увеличенных изображений поверхности. Этим методом можно получать трехмерное изображение поверхности на воздухе, в вакууме и жидкости с разрешением вплоть до долей ангстрема.

Ультрамикроскопия от обычной микроскопии отличается тем, что объект (дисперсная система) освещают сбоку и наблюдают рассеянный свет. Иными словами, в этом случае под микроскопом рассматривают конус Тиндаля. Частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, разрешающая способность микроскопа при этом резко возрастает, что позволяет наблюдать объекты с диаметром до 2—3 нм.

Нефелометрия — метод исследования, связанный с измерением интенсивности рассеянного света. Для конкретной длины волны ($\lambda = \text{const}$) соотношение (10.1) записывают в виде

$$I_p = I_0 \cdot k \cdot nV^2 = I_0 \cdot k \cdot C \cdot V, \quad (10.3)$$

где k — константа, включающая все параметры, принимаемые постоянными при измерениях; C — объемная концентрация дисперсной фазы: $C = nV$. Из уравнения (6.3) следует, что, зная концентрацию или размер частиц в стандартной системе, можно рассчитать соответственно размер частиц или их концентрацию в исследуемой дисперсной системе.

Прозрачность вина является одним из основных качественных показателей таких технологических стадий, как оклейка, фильтрация и т. д. Нефелометрические измерения позволяют обнаружить даже незаметные глазу дефекты прозрачности, указывающие на недостаточно тщательно выполненное осветление либо на присутствие загрязнений или же на начало порчи вина.

Турбидиметрия основывается на измерении интенсивности света, проходящего через дисперсную систему. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным системой и принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера — Ламберта — Беера, описывающему поглощение света веществом:

$$\lg \frac{I_0}{I_{\pi}} = D = t \cdot l, \quad (10.4)$$



где I_n — интенсивность света, прошедшего через систему; $D = \lg(I_0/I_n)$ — оптическая плотность; t — мутность системы; l — толщина поглощающего слоя. Тогда, в соответствии с уравнением (10.1), мутность и оптическая плотность системы пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определять средний размер частиц и их концентрацию, измеряя оптическую плотность системы с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК).

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если их радиус не превышает $1/10$ длины волны падающего света. При $\theta = 90^\circ$ согласно уравнению (10.1) радиус таких частиц равен

$$r = \left(\frac{3t\lambda^4}{4\pi CF} \right)^{1/3}. \quad (10.5)$$

Обязательным условием применения уравнений (10.1) и (10.5) является отсутствие поглощения света, а также вторичного светорассеяния. Поэтому описанный метод пригоден только для «белых» золей, т. е. не поглощающих свет дисперсных систем, и при очень малых концентрациях дисперсной фазы.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться, и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей, чем четвертая. В этом случае используют либо уравнения, вытекающие из общей теории светорассеяния, либо эмпирические соотношения. В частности, если диаметр частиц составляет от $1/10$ до $1/3$ длины световой волны и показатели преломления фазы и среды близки друг к другу, для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться эмпирическими уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k\lambda^{-n} \text{ и } t = k'\lambda^{-n}, \quad (10.6)$$

где k и k' — константы, не зависящие от длины волны. Зависимости $\lg D$ (или $\lg t$) от $\lg \lambda$ в соответствии с уравнениями (6.6) представляют собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n со знаком минус. Значение n в этих уравнениях зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda}. \quad (10.7)$$

С ростом Z величина n уменьшается, стремясь в пределе к двум для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях Z соблюдается уравнение Рэлея и $n = 4$. Значения n при различных Z приведены в табл. 10.2.



Показатель степени n находят на основе турбидиметрических измерений. Для этого экспериментально определяют оптическую плотность системы в зависимости от длины волны (в достаточно узком интервале λ) и строят график в координатах $\lg D$ от $\lg \lambda$. Величину n находят из тангенса угла наклона полученной прямой. По значению n из табл. 6.2 находят соответствующее значение параметра Z , а затем по уравнению (10.7) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы. Следует отметить, что этот метод, как и уравнение Рэлея, применим только для «белых» золей, т. е. для неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии).

Таблица 10.2

Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	Z	n	Z	n	Z	n	Z
3,812	2,0	3,436	3,5	2,807	5,5	2,457	7,0
3,686	2,5	3,284	4,0	2,657	6,0	2,379	7,5
3,573	3,0	3,121	4,5	2,533	6,5	2,329	8,0

Для определения оптической плотности растворов используют фотоэлектрический колориметр (КФК-2). Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока, прошедшего через растворитель (в данной работе — дистиллированную воду), и потока, прошедшего через исследуемый раствор. Световые потоки преобразуются фотоприемниками в электрические сигналы, разность которых, проградуированная как оптическая плотность среды, показывается стрелочным индикатором.

Контрольные вопросы и задания

1. Какое явление называют конусом Тиндаля? Назовите причины его возникновения.
2. Какое явление называют опалесценцией?
3. Напишите уравнение Рэлея для светорассеяния. Свет какого диапазона рассеивается сильнее всего в коллоидных системах?
4. Что собой представляют методы исследования оптических свойств дисперсных систем: нефелометрия, турбидиметрия, ультрамикроскопия?
5. В каком случае следует применять уравнение Геллера при исследовании светорассеяния дисперсных систем?



Глава 11

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

11.1. Основные понятия и определения реологии

Под структурой тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, частиц дисперсной фазы. В коллоидной химии понятия структуры и структурообразования принято связывать с коагуляцией свобододисперсных систем, в процессе которой происходят образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы и увеличение прочности системы. В результате такая система может перейти в связнодисперсную. Появление и характер структур, как правило, определяют, исследуя механические свойства систем, важнейшими из которых являются вязкость, упругость, пластичность, прочность, — их принято называть **структурно-механическими**. Изучать эти свойства позволяют методы **реологии** — науки о закономерностях развития деформаций в материальных системах.

Для характеристики свойств дисперсных систем из всех видов деформаций в данном учебнике будем использовать только **деформацию течения**. При течении величина деформации непрерывно увеличивается под действием постоянной силы F , обуславливающей **напряжение сдвига** P . Напряжение сдвига равно силе F , отнесенной к поверхности, к которой она приложена $P = \frac{F}{S}$. Сила F действует по касательной к поверхности тела, вызывая смещение одних его слоев относительно других. По этой причине P еще называют **тангенциальным напряжением** (рис. 11.1).

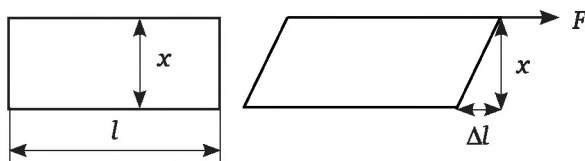
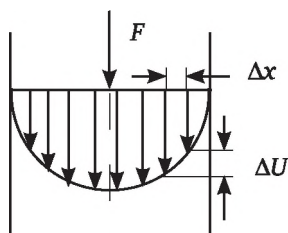


Рис. 11.1. Действие тангенциального напряжения (напряжения сдвига) и развитие деформации сдвига



Напряжение, действующее перпендикулярно поверхности тела называют **нормальным**.



Если напряжение сдвига приложить к какой-то части жидкости (газа), то жидкость будет перемещаться и в ней возникнет градиент скорости, максимум которой будет приходиться на точку приложения силы. Так, если жидкость, протекающую по капилляру, условно разделить на концентрические слои, то окажется, что они движутся с разными скоростями. Скорость движения слоя, непосредственно прилегающего к стенке (слой Прандтля), за счет сил адгезии равна нулю, тогда как центральный слой жидкости движется с максимальной скоростью.

Возникает градиент скорости $\frac{\Delta U}{\Delta x}$ в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости (при $\Delta x \rightarrow 0$ градиент равен $\frac{dU}{dx}$).

Градиент скорости возникает из-за того, что между слоями жидкости действуют силы внутреннего трения, противодействующие перемещению молекул друг относительно друга (один слой тормозит движение соседних и т. д.). Если течение жидкости таково, что градиент скорости прямо пропорционален напряжению сдвига, то такие жидкости называют **ньютоновскими жидкостями**. Для них выполняется закон течения Ньютона:

$$P = \eta \frac{dU}{dx}. \quad (11.1)$$

Здесь P — напряжение сдвига, вызывающее течение жидкости; dU/dx — градиент скорости, η — **коэффициент вязкости**, который для краткости называют **вязкостью** (динамической вязкостью). Величину η/ρ называют **кинематической вязкостью**, где ρ — плотность жидкости. Физический смысл η — это сила трения поверхности, равной 1 м^2 , при градиенте скорости, равном единице.

Вязкость, или внутреннее трение, характеризует способность тел оказывать сопротивление внешнему напряжению, вызывающему течение. Чем больше вязкость жидкости, тем «неохотнее», т. е. с меньшей скоростью она течет под действием одного и того же напряжения. Действительно (рис. 11.2):

$$U = \frac{dl}{dt}; \quad \frac{dU}{dx} = \frac{d^2 l}{dx dt} = \frac{dv}{dt} = v',$$



$\frac{dl}{dx} = v$ — относительная деформация течения; v' — скорость развития деформации течения. Тогда закон течения Ньютона можно записать в виде

$$P = \eta \frac{dv}{dt} = \eta v'. \quad (11.2)$$

В системе СИ значения η выражают в Па·с. Для газов вязкость изменяется в пределах 1—100 мкПа·с, для воды при 20°C $\eta = 1$ мПа·с. Часто используют и внесистемную единицу измерения вязкости — пуаз — [П] = [г/(см·с)]. Вязкость воды при 20°C равна 0,01 П, или одному сантипуазу (сП). Зависимость реологических свойств от различных факторов выражают в виде реологических кривых (кривые течения): $\eta = f(P)$ или $dU/dx = f(P)$.

Согласно уравнениям (11.1) и (11.2) для ньютоновских жидкостей наблюдается линейная зависимость dU/dx (см. рис. 11.2).

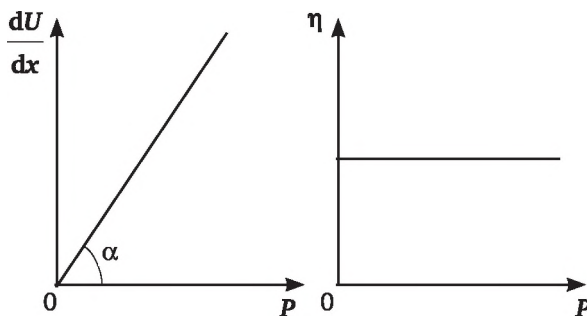


Рис. 11.2. Реологические кривые для ньютоновских жидкостей

Это означает, что вязкость ньютоновских жидкостей не зависит от напряжения сдвига и равна котангенсу угла наклона ($\text{ctg } \alpha$) прямой на рис. 11.2; при ламинарном их течении η зависит лишь от температуры и природы жидкости.

11.2. Классификация дисперсных систем по реологическим свойствам

В соответствии с реологическими свойствами все реальные тела принято делить на **жидкообразные**, текущие при любых напряжениях сдвига, и **твёрдообразные**, способные течь лишь при напряжениях, больших некоторого значения $P_{\text{т}}$, называемого **пределом текучести**. В свою очередь жидкообразные тела классифицируют на **ньютоновские** и **неньютоновские жидкости**.

Неньютоновские жидкости не подчиняются закону Ньютона, их вязкость помимо температуры зависит и от напряжения сдвига. Они



подразделяется на **стационарные**, реологические свойства которых не изменяются со временем, и **нестационарные**, для которых эти характеристики зависят от времени. Наиболее общим уравнением, описывающим течение стационарных неньютоновских жидкостей, является эмпирическое уравнение Оствальда — Вейля

$$P = k \left(\frac{dU}{dx} \right)^n, \quad (11.3)$$

где k и n — постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему. Если $n = 1$, жидкость является ньютоновской, и константа k совпадает с ньютоновской вязкостью η . Таким образом, отклонение n от единицы характеризует степень отклонения свойств неньютоновских жидкостей от свойств ньютоновских жидкостей (рис. 11.3). При $n < 1$ вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения. Такие жидкости называются **псевдопластическими**.

При $n > 1$ вязкость жидкостей растет с увеличением скорости сдвига и напряжения. Такие жидкости называют **дилатантными**.

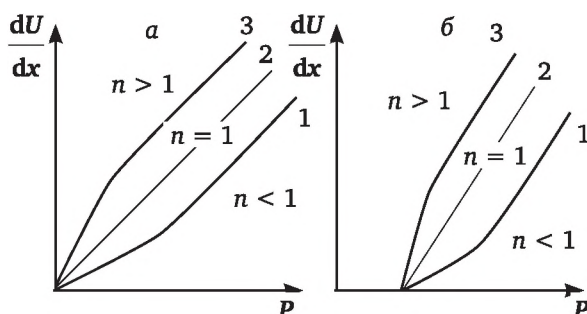


Рис. 11.3. Типичные реологические кривые жидкообразных (а) и твердообразных (б) тел

Разбавленные агрегативно-устойчивые дисперсные системы с равноосными (сферическими) частицами обычно представляют собой ньютоновские жидкости.

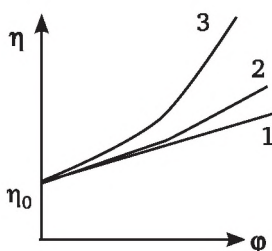


Рис. 11.4. Зависимость вязкости систем от объемной концентрации дисперсной фазы:

1 — линейная (уравнение Эйнштейна); 2 — для реальных систем с равноосными частицами; 3 — для систем с вытянутыми частицами дисперсной фазы



Однако их вязкость η выше, чем вязкость чистой дисперсионной среды η_0 , и зависит от объемной концентрации дисперсной фазы ϕ . Эту зависимость передает уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\phi) \text{ или } \eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\phi, \quad (11.4)$$

где α — коэффициент формы частиц (для сферических частиц $\alpha = 2,5$); $\eta_{уд}$ — удельная вязкость. Графическое представление уравнения (11.4) — прямая линия 1 на рис. 11.4.

С увеличением концентрации дисперсной фазы возрастает взаимодействие между частицами и обнаруживаются сильные отклонения от уравнения Эйнштейна. Вязкость концентрированных систем растет с увеличением ϕ почти по экспоненте (линия 2 на рис. 11.4), для них наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига, т. е. закон Ньютона не выполняется. Эти отклонения от закона Ньютона и уравнения Эйнштейна обычно обусловлены взаимодействием частиц и образованием структуры, в которой частицы дисперсной фазы определенным образом ориентированы друг относительно друга (структурирование систем).

Разбавленные суспензии с асимметричными частицами и растворы полимеров с вытянутыми молекулами ведут себя как псевдопластические жидкости (кривая 1 на рис. 11.2). Дело в том, что длинные макромолекулы и асимметричные частицы оказывают различное сопротивление потоку в зависимости от их ориентации в потоке. С возрастанием напряжения сдвига и скорости течения жидкости частицы постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Их хаотическое движение меняется на упорядоченное, что и ведет к уменьшению вязкости. Зависимость вязкости таких систем от объемной концентрации фазы даже при малых ϕ не подчиняется уравнению Эйнштейна (кривая 3 на рис. 11.4). Для описания зависимости η от ϕ обычно используют уравнение

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\phi) \text{ или } \eta = \eta_0(1 + \alpha\phi + \beta\phi^2 + \dots). \quad (11.5)$$

Дилатантные жидкости (кривая 3 на рис. 11.3) обычно встречаются редко. Известно, что дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При малых нагрузках дисперсионная среда при течении системы играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки частицы вступают в контакт, что приводит к возрастанию η .

Для нестационарных неньютоновских жидкостей, отличающихся зависимостью реологических свойств от времени, характерны явления **тиксотропии** и **реопексии**. Тиксотропность — способность структурированной системы восстанавливать во времени свои прочностные свойства после ее механического разрушения. Восстановление струк-



туры обычно обнаруживают по увеличению вязкости системы, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение вязкости системы во времени при наложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Реопексия — явление, обратное тиксотропии, — возникновение и упрочнение структуры во времени в результате механического воздействия.

11.3. Реологические свойства структурированных систем

Как уже указывалось выше, причиной неподчинения закону Ньютона течения концентрированных дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений является их структурирование. Тип и свойства структур зависят от характера сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Согласно теории, все структуры в коллоидных системах разделяются на два типа: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Конденсационно-кристаллизационные структуры (хрупкие гели) образуются путем непосредственного химического взаимодействия между частицами и их срастания друг с другом. Если частицы аморфные, то структуры, образующиеся в дисперсных системах, принято называть конденсационными; если частицы кристаллические, то структуры называют кристаллизационными.

Таким образом, между частицами дисперсной фазы возникают непосредственные фазовые контакты. Эти структуры жестки и хрупки. Они не способны к набуханию. В них не происходит синерезис и невозможна тиксотропия. Прочность этих структур выше, чем коагуляционных. Однако после механического разрушения химические связи самопроизвольно не восстанавливаются. У таких систем отсутствуют эластичность и пластичность. Примером подобных структур является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих материалов: цемента, извести, гипса.

Лиофобные хрупкие гели сохраняют свой каркас при высушивании. При этом образуются ксерогели. Они способны вновь впитывать жидкую среду при контакте с ней. Однако набухание при этом не наблюдается. Сухие хрупкие гели имеют сильно развитую поверхность за счет внутренних пор и являются прекрасными адсорбентами (силикагель, алюмогель).

Коагуляционные структуры возникают за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения частиц и образуются в результате коагуляции их на расстояниях, отвечающих второму минимуму на потенциальной кривой взаимодействия частиц, когда между ними имеются прослойки среды (см. теорию ДЛФО, параграф 9.1). Наличие таких прослоек в местах контакта между частицами обуславливает относительно небольшую прочность и ярко выраженные пластические свойства структур. Поэ-



тому им могут быть присущи такие специфические свойства, как тиксотропия и реопексия.

Тесто для мучных кондитерских изделий представляет собой сложный многокомпонентный, многофазный коллоидный комплекс, обладающий определенной структурой и специфическими физико-химическими свойствами. В самом начале его приготовления оно относится к структурам с коагуляционными контактами. К этой же группе относится и вафельное тесто, являющееся простейшей рыхлой дисперсной слабо структурированной системой.

Сахарное и затяжное тесто относятся в компактным коагуляционным дисперсным структурам. В отличие от пластичного сахарного теста, хорошо воспринимающего и сохраняющего любую придаваемую ему форму и рисунок, затяжное тесто обладает упруго-эластичными свойствами и хорошо восстанавливает свою форму после снятия нагрузки.

При транспортировке шоколадной массы по трубопроводам, при заливке массы в формы необходимо предельно уменьшить ее вязкость, т. е. разрушить структуру. Это достигается наложением вибрации с частотой 33 Гц на вибропорттере.

Перемешивание яблочно-сахарной смеси при варке предотвращает образование студня. После варки формируется структура и, как следствие, формируется студень («садка» мармелада).

Образованию коагуляционных структур благоприятствует неоднородность сольватации поверхности, приводящая к возникновению на поверхности частиц лиофобных участков, по которым они контактируют. Асимметричность частиц также способствует структурообразованию, так как на концах вытянутых частиц из-за большой кривизны поверхности двойные электрические и сольватные слои, препятствующие коагуляции, менее развиты. Например, частицы каолина, имея вытянутую форму, мало сольватированы на концах. При столкновении они слипаются именно этими местами, образуя пространственную сетку, в промежутках которой находится дисперсионная среда.

Уменьшению сольватации поверхности частиц и, следовательно, их коагуляции также способствует увеличение концентрации дисперсной фазы. При достаточно высокой концентрации дисперсной фазы агрегаты частиц, разрастаясь, образуют сплошную структуру во всем объеме коллоидной системы, т. е. твердообразное тело. Течение такой системы начинается лишь тогда, когда напряжение сдвига превысит какое-то определенное критическое значение P_T , необходимое для разрушения структуры. Такое течение Бингам назвал *пластическим*, а напряжение сдвига P_T — *пределом текучести*. С точки зрения реологии такие системы называют пластично-вязкими, закономерности их течения описываются эмпирическим уравнением Бингама:

$$P - P_T = \eta' \frac{dU}{dx} \text{ или } \frac{dU}{dx} = \frac{P - P_T}{\eta'}, \quad (11.6)$$



где η' — вязкость, отвечающая пластическому течению (пластическая вязкость). При отсутствии структурной сетки значение $P_T = 0$ и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость — в истинную вязкость ньютоновской жидкости. Графическое изображение уравнения Бингама представлено на рис. 11.5, а.

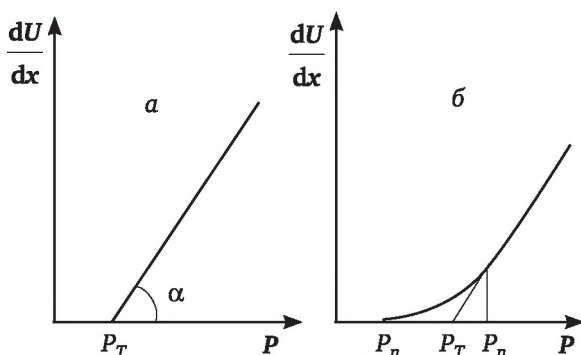


Рис. 11.5. Фрагмент кривых течения бингамовской (а) и реальной пластично-вязкой системы (б)

Согласно рис. 11.5, при нагрузках, превышающих P_T , происходит скачкообразное разрушение структуры, и пластическая вязкость принимает постоянное значение:

$$\eta' = \frac{P - P_T}{\frac{dU}{dx}} = \operatorname{ctg} \alpha. \quad (11.7)$$

Примером систем, хорошо подчиняющихся уравнению Бингама, могут служить пасты из глины и консистентные смазки. Однако для большинства структурированных систем зависимость dU/dx от P выражается не прямой, а кривой (рис. 11.5, б). Причина этого явления заключается в том, что при достижении предела текучести структура разрушается не сразу, а постепенно по мере увеличения P и dU/dx . На кривой можно выделить три критических напряжения сдвига: 1) P_n — минимальный предел текучести, соответствующий началу течения; 2) P_T — предел текучести по Бингаму, отвечающий отрезку на оси абсцисс, отсекаемому продолжением прямолинейного участка кривой; 3) P_m — максимальное напряжение сдвига, соответствующее значению P , при котором кривая переходит в прямую линию. В области кривой (P_n — P_m) вязкость не является постоянной величиной и по мере увеличения P уменьшается. При $P > P_m$ макроструктура дисперсной системы в основном разрушается, обеспечивая течение, но вязкость продолжает постоянно изменяться за счет дальнейшего дробления «осколков» первоначальной структуры на более мелкие фрагменты.

Кривые течения хлебного теста обычно описывают уравнением Гассона



$$\left(\frac{dU}{dx}\right)^{1/2} = \frac{1}{\eta_{\infty}}(P^{1/2} - P_0^{1/2}),$$

где P_0 — так называемый условный предел текучести; P — напряжение сдвига; η_{∞} — константа.

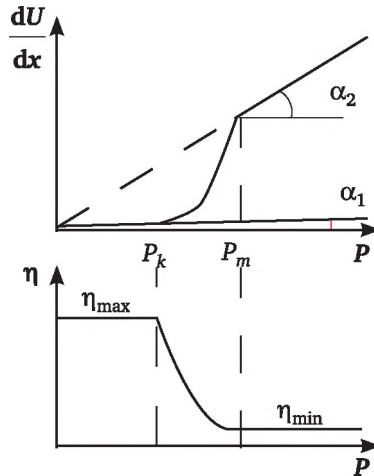


Рис. 11.6. Кривая течения и соответствующая ей зависимость вязкости η от напряжения сдвига P для реальной структурированной жидкости (по П. А. Ребиндеру)

В работах П. А. Ребиндера, а также других авторов было установлено, что даже в области $P < P_n$ наблюдается медленное течение (ползучесть) без видимого разрушения структуры, и кривые течения имеют вид, изображенный на рис. 11.6. На участке OA эта система ведет себя подобно ньютоновской жидкости с большой вязкостью $\eta_{\max} = \operatorname{ctg} \alpha_1$. Однако ничего общего с ньютоновской исследуемая на данном этапе система не имеет. Такое ее поведение объясняется тем, что при малых скоростях течения структура, разрушаемая приложенным напряжением, успевает восстанавливаться либо просто обратимо деформируется. Такое медленное течение с постоянной вязкостью без прогрессирующего разрушения структуры называют *ползучестью*¹.

Замечено, что оконные стекла древних замков и монастырей имеют утолщение в нижней части. Это можно объяснить ползучестью за многовековое их стояние в рамах. Правда, специалисты утверждают, что в средние века технология производства стекол была такова, что равномерную толщину их по всей площади получить было нельзя. Один конец должен был быть толще другого изначально. Но тогда непонятно,

¹ В более широком смысле под ползучестью понимают явление постепенного нарастания деформаций во времени при постоянном напряжении.



почему эти утолщения всегда внизу? Если не учитывать ползучесть, то должно быть равновероятное их расположение вверху и внизу рам.

Если влить пробку в гудрон и оставить стоять, то, как утверждают литературные источники, по прошествии нескольких десятков лет она «выплывет» на поверхность. Это также пример течения без видимого разрушения структуры, т. е. ползучести.

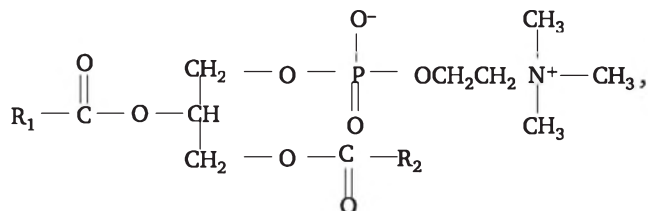
Для слабоструктурированных систем начальный прямолинейный участок кривой обычно небольшой, и его практически невозможно обнаружить. Для сильно структурированных систем область значений P , при которых наблюдается ползучесть, может быть весьма значительной. Напряжение P_k соответствует началу разрушения структуры. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига (участок AB) зависимость $dU/dx = f(P)$ теряет линейный характер, при этом вязкость уменьшается, что является следствием разрушения структуры. В точке B кривой течения структура системы практически разрушена. Напряжение сдвига, отвечающее этой точке, называют предельным напряжением сдвига P_m . При $P > P_m$, когда структура разрушена, система течет подобно ньютоновской жидкости, имеющей вязкость $\eta_{\min} = \text{ctg } \alpha_2$ (ньютоновская вязкость).

Подсолнечное масло представляет собой жидкообразную структурированную систему. Ее вязкость зависит от напряжения сдвига, вызывающего течение (от скорости течения)¹:

Скорость деформации, с^{-1} :	0,4	10,4	200,4	3255,0
Вязкость, Па·с	35,6	1,7	0,11	0,03

Другими словами, при увеличении скорости течения масла вязкость его уменьшается (при разрушении структуры) в 10^4 раз.

В производстве шоколада получаемая по обычной рецептуре суспензия сахара, какао и других ингредиентов в какао-масле имеет довольно высокую вязкость, что затрудняет ее перемешивание и отливку в формы. Для снижения вязкости этой массы в нее добавляют фосфатидный концентрат, основным компонентом которого является ионогенный ПАВ — лецитин:



где R_1 и R_2 — радикалы жирных кислот. Молекулы этого ПАВ адсорбируются на поверхности частиц сахарозы, препятствуют структурообразованию и резко снижают вязкость. Введение 0,5 % фосфатидного концентрата в шоколадную массу эквивалентно по влиянию на вязкость добавлению 3 % какао-масла. Для еще большего снижения вязкости шоколадная масса перед заполнением подвергается вибрации.

¹ Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. М. : ВЛАДМО, 1999.



Поведение твердообразных дисперсных систем описывается общим уравнением

$$P - P_T = \eta' \cdot (\dot{\gamma})^n, \quad (11.8)$$

где η' — пластическая вязкость. При $n = 1$ уравнению соответствует бингамовское тело, при $n > 1$ — пластическое дилатантное тело и при $n < 1$ — псевдопластическое твердообразное тело.

Необходимо отметить, что твердообразные и жидкообразные тела отличаются не только наличием или отсутствием предела текучести, но и определенным поведением при развитии деформации. Если для структурированных жидкостей (см. рис. 11.5, б и 11.6) с ростом нагрузки характерен переход к ньютоновскому течению, отвечающему предельно разрушенной структуре, то для твердообразных тел увеличение P может приводить к разрыву тела и его разрушению.

11.4. Измерение вязкости

Для измерения вязкости маловязких жидкостей (мясокостного бульона, топленого жира, крови, подсолнечного, соевого, миндального и арахисового масел, кондитерского жира, крахмала обычной и воско-видной кукурузы и т. п.) обычно применяют **капиллярные** или **шариковые вискозиметры**.

Капиллярные вискозиметры представляют собой U-образные трубки, в одном из колен которых помещен капилляр (рис. 11.7). Исследуемую жидкость заливают в вискозиметр через широкую трубку 3, затем ее засасывают через капилляр выше метки А. Измеряют время (время истечения), за которое жидкость опустится от метки А до метки В.

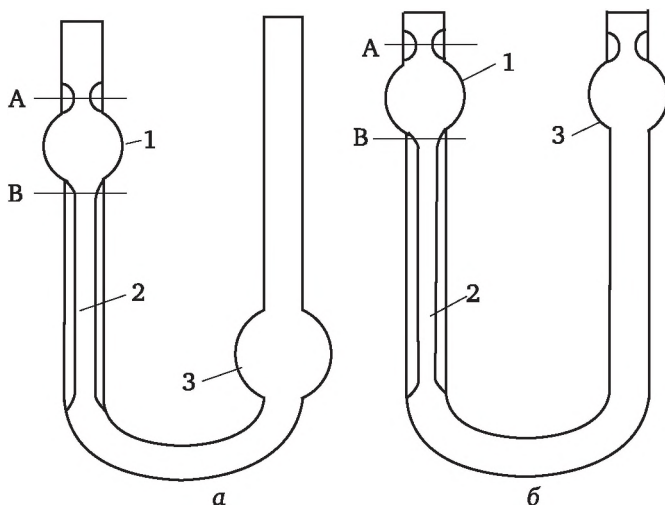


Рис. 11.7. Капиллярные вискозиметры:
а — вискозиметр Оствальда; б — вискозиметр Уббеллоде



Наиболее широкое применение получили вискозиметры Оствальда и Убеллоде. В приборе Оствальда (см. рис. 11.7, а) перетекание жидкости из одного колена в другое происходит за счет гидростатического давления столба жидкости. В приборе же Убеллоде (см. рис. 11.7, б) для истечения жидкости в одном из колен создают давление или разрежение.

Для определения вязкости масел часто применяют **вискозиметр Энглера**. С этой целью измеряют время истечения через специальную трубку 200 см³ масла. Для этого случая ввели понятие так называемой **условной вязкости** — отношение времени истечения 200 см³ испытуемой жидкости ко времени истечения 200 см³ дистиллированной воды при одинаковой температуре. Условную вязкость выражают в градусах Энглера и обозначают °Е или ВУ, она связана с кинематической вязкостью соотношением $1^\circ\text{Е} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

В **шариковом вискозиметре Гепплера** исследуемую жидкость заливают в наклонную трубку, внутри которой перемещается шарик. Измеряют время падения шарика от одной метки трубки до другой (расстояние между метками обычно 100 мм). Далее трубку переворачивают и вновь измеряют время падения, и так несколько раз. Вязкость вычисляют по уравнению

$$\eta = \tau(\rho_1 - \rho_2) \cdot K,$$

где τ — среднее время падения шарика; ρ_1 и ρ_2 — плотность материала шарика и испытуемой жидкости; K — константа (значения ρ_1 и K находят по прилагаемой к прибору таблице).

Для измерения вязкости сильновязких жидкостей (мучного теста, мясного фарша, конфетных масс, полиграфических красок, почвенной суспензии и т. п.) применяют **ротационные вискозиметры**. Известно несколько конструкций ротационных вискозиметров: вискозиметры Шведова, Воляровича и др.

Вискозиметр Воляровича (рис. 11.8) состоит из двух соосных цилиндров разного диаметра. Внутренний цилиндр вращается с помощью грузов, подвешенных на нити, перекинутой через блок. Нить намотана на двойной шкив, закрепленный на оси цилиндра. Наружный цилиндр закрепляется жестко. Число оборотов внутреннего цилиндра определяется по шкале с помощью стрелки, связанной с осью цилиндра.

В наружный цилиндр заливают исследуемую жидкость, затем надевают его на внутренний цилиндр, в результате чего жидкость заполняет зазор между цилиндрами. Глубину погружения h внутреннего цилиндра в исследуемую жидкость определяют после опыта по шкале на внутреннем цилиндре. Затем получают зависимость скорости вращения внутреннего цилиндра N от веса груза P , вызывающего вращение. Для этого измеряют время t нескольких оборотов n (три-четыре) внутреннего цилиндра при заданной нагрузке. Скорость вращения рассчитывают как $N = n/t$.



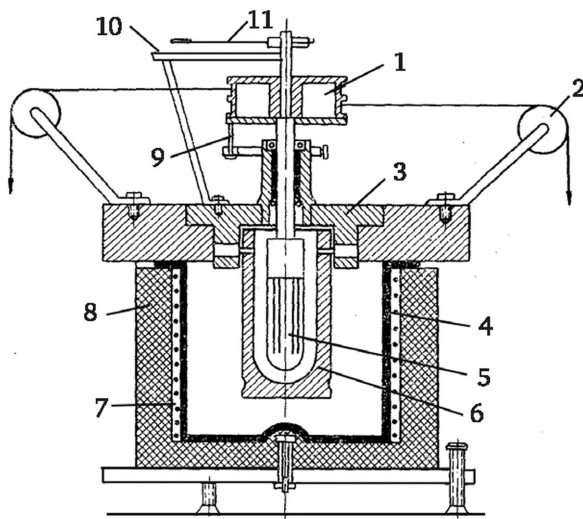


Рис. 11.8. Схема ротационного вискозиметра РВ-8 системы Воларовича:

1 — шкив; 2 — блоки; 3 — установочная гайка; 4 — стакан для термостатирующей жидкости; 5 — ротор; 6 — стакан; 7 — спираль электронагрева; 8 — изоляция; 9 — стопор; 10 — шкала; 11 — стрелка

В ньютоновской жидкости (глицерин) стационарный поток устанавливается практически мгновенно, поэтому определение N можно производить сразу после начала вращения цилиндра. В неньютоновских системах до измерения N необходимо выждать, когда установится стационарный поток, при котором скорость вращения не изменяется во времени. Полагают, что такой поток устанавливается после двух оборотов внутреннего цилиндра.

На рис. 11.9 представлена зависимость скорости вращения внутреннего цилиндра ротационного вискозиметра РВ-8 от величины груза для бубличного теста из муки первого сорта (а) и сахарного бараночного теста из муки высшего сорта (б)¹. Нижние ветви графиков получены при постепенном увеличении массы грузов, верхние — при уменьшении. На графиках видны петли гистерезиса, показывающие, что разрушенная структура за время опыта не успевает восстанавливаться до первоначальной величины. Это свидетельствует о тиксотропии теста.

При полностью разрушенной структуре обратная ветвь представляет собой прямую, проходящую через начало координат, т. е. вещество в этом состоянии обладает свойствами ньютоновской жидкости. В представленных опытах ветви незначительно удалены друг от друга, верхняя (обратная) ветвь — криволинейна; аналогичные данные были получены для ириса «Золотой ключик» и для фарша свиных и русских сосисок.

¹ Реология пищевых масс / К. П. Гуськов [и др.]. М. : Пищевая промышленность. 1970.

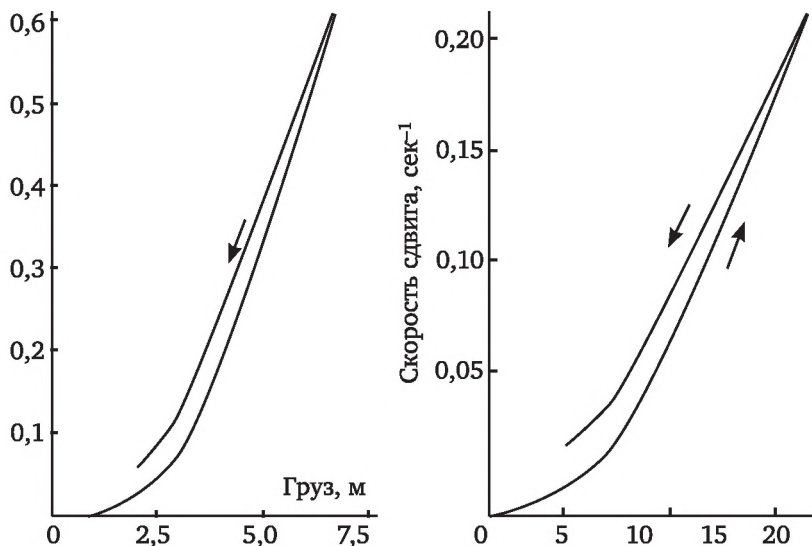


Рис. 11.9. Кривая течения бубличного теста (а) и бараночного сахарного теста (б) на ротационном вискозиметре

Контрольные вопросы и задания

1. Какие свойства дисперсных систем принято называть структурно-механическими?
2. Какие жидкости (системы) называют ньютоновскими, а какие — неньютоновскими?
3. Нарисуйте графики зависимости вязкость от напряжения сдвига для ньютоновских и неньютоновских жидкостей.
4. Напишите уравнение Оствальда — Вейля. Как называются жидкости, для которых $n < 1$? Приведите примеры.
5. Как называются жидкости, для которых n уравнения Оствальда — Вейля больше единицы? Приведите примеры.
6. Что называют пределом текучести, бингамовскими телами?
7. Перечислите методы измерения вязкости дисперсных систем.
8. Изобразите кривую течения по Ребиндеру. Что называют минимальной и максимальной ньютоновской вязкостью?
9. Какие структуры дисперсных систем называют коагуляционными и конденсационно-кристаллизационными?



Глава 12

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

12.1. Эмульсии

Эмульсиями называют дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда являются жидкостями. Эмульсии — это микрогетерогенные системы, состоящие из практически нерастворимых друг в друге жидкостей, сильно различающихся по полярности. Независимо от их химической природы более полярную жидкость в эмульсиях называют «вода» (В)¹, а менее полярную — «масло» (М). Различают два основных типа эмульсий: «*масло в воде*» (М/В) и «*вода в масле*» (В/М). Первые также называют эмульсиями *прямого типа*, вторые — эмульсиями *обратного типа*. Примерами эмульсий прямого типа могут служить сливки, молоко, водно-эмульсионная краска и т. п., примерами обратных эмульсий — косметические кремы, сырая нефть, сливочное масло и т. п.

На практике тип эмульсии определяют следующими методами:

1) наносят каплю эмульсии на поверхность пластинки, покрытой слоем парафина. Если капля растекается по поверхности, то эмульсия обратного типа В/М, если не растекается, то — прямого типа М/В;

2) по методу разбавления каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, то это эмульсия М/В. Капля эмульсии В/М смешиваться с водой не будет. Метод осуществляют и по-другому. Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло и стекло наклоняют так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсионной средой является вода, если не сольются — масло;

3) по методу окрашивания к небольшому объему эмульсии добавляют краситель, растворимый в одной из жидкостей. Получают окрашивание либо капелек фазы, либо дисперсионной среды. Если краситель растворим в воде (конго красный, метиленовый синий и т. п.), то он в эмульсии М/В окрашивает дисперсионную среду, а капельки масла остаются бесцветными; в эмульсии В/М — наоборот. Это видно при наблюдении пробы эмульсии на предметном стекле микроскопа.

¹ Очень часто эмульсии образуются с участием воды, поэтому (В) чаще всего обозначает именно воду.



Жирорастворимый краситель окрашивает дисперсионную среду эмульсии обратного типа (В/М);

4) методом электропроводности. Стабилизатором эмульсий прямого типа обычно являются ионогенные ПАВ (например, олеат натрия), диссоциирующие в водной среде на ионы. Они обуславливают достаточно высокую электропроводность эмульсий М/В. Малые значения электропроводности указывают на образование обратной эмульсии В/М. Таким образом, если опустить в эмульсию электроды, соединенные с аккумулятором и амперметром, то отклонение стрелки последнего будет означать, что дисперсионной средой является вода, а эмульсия относится к типу М/В;

5) на фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля быстро впитывается в бумагу, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии В/М не впитывается.

В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируют на **разбавленные** (содержание дисперсной фазы менее 1 об. %), **концентрированные** (до 74 об. %) и **высококонцентрированные** (свыше 74 об. %).

Несколько необычный выбор значения концентрации (74 %), отделяющего концентрированные и высококонцентрированные эмульсии, обусловлен следующими соображениями. Из математики известно, что шары при плотной их упаковке занимают 74 % объема системы, а остальные 26 % объема приходятся на промежутки между шарами (в случае эмульсий — на дисперсионную среду). Таким образом, 74 % — это объемная концентрация, когда капельки дисперсной фазы, плотно прижатые друг к другу, еще сохраняют сферическую форму. При дальнейшем увеличении содержания фазы капельки деформируются.

Высококонцентрированные эмульсии часто называют **желатинированными**. По своим реологическим свойствам они принципиально отличаются от обычных эмульсий. Действительно, разбавленные и концентрированные эмульсии — жидкообразные тела, текущие при любых напряжениях сдвига. Их вязкость возрастает с повышением концентрации в согласии с уравнением Эйнштейна (11.4) или уравнением (11.5). Желатинированные эмульсии, подобно гелям и студням, твердообразны и имеют вполне определенный предел текучести. Примерами таких эмульсий могут служить сливочное масло, маргарин, густые косметические кремы и т. п.

Эмульсии, как и любые дисперсные системы, могут быть получены как конденсационными (конденсация паров, например, углеводородов, в воде, или замена растворителя), так и диспергационными методами. Чаще получают эмульсии диспергационными методами. В лаборатории наиболее простым приемом диспергирования является энергичное встряхивание пробирки или колбы с несмешивающимися жидкостями. При этом одна жидкость в виде мелких капелек (их радиус 10^{-5} — 10^{-7} м) распределяется в объеме другой.



Взаимодействия на границе несмешивающихся жидкостей — слабые, по этой причине эмульсии — типичные лиофобные дисперсные системы (за исключением самопроизвольно возникающих «критических» эмульсий). По мере диспергации эмульсии суммарная поверхность раздела фаз «жидкость — жидкость» резко возрастает, что приводит к увеличению поверхностной энергии Гиббса ΔG . Приготовленные без стабилизаторов эмульсии термодинамически и кинетически неустойчивы и быстро коагулируют. Процесс слияния капель дисперсной фазы называют **коалесценцией**. В отличие от коагуляции, коалесценция необратима.

Коалесценция эмульсий сопровождается непрерывным увеличением диаметра капелек дисперсной фазы, что в итоге приводит к потере системой седиментационной устойчивости и расслаиванию жидкостей. Размеры частиц дисперсной фазы обычно превышают 1 мкм, т. е. в таких эмульсиях не наблюдается броуновского движения, и они изначально седиментационно неустойчивы. При длительном стоянии подобных (даже термодинамически устойчивых) эмульсий может происходить полное или частичное расслоение фаз. Так, в цельном молоке при его стоянии образуется слой сливок — всплывают наиболее крупные капельки жира. Для предотвращения этого процесса эмульсии (молоко) гомогенизируют — пропускают их через специальные устройства, диспергирующие капли до нужного размера.

Коалесценция лежит в основе деэмульгирования сырых нефтей, рафинирования растительных масел в маслоделии, пеногашения, пленкообразования при нанесении лакокрасочных покрытий, микрокапсулирования и других процессов. Коалесценция капель воды — одна из причин выпадения атмосферных осадков (дождя, росы) из облаков и тумана. Коалесценция лизосом и эндосом является важным элементом жизнедеятельности клеток живых организмов.

Устойчивость эмульсий повышают введением в систему стабилизаторов (в случае эмульсий их называют эмульгаторами), в качестве которых чаще всего используют ПАВ и ВМС. Агрегативная устойчивость эмульсий определяется теми же факторами, которые обуславливают устойчивость к коагуляции других лиофобных дисперсных систем.

Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, образующие на поверхности капелек дисперсной фазы структурированные адсорбционные слои. Эти слои обладают определенной упругостью и механической прочностью, на их разрушение требуются определенная энергия и время (структурно-механический фактор устойчивости). Адсорбция указанных веществ приводит также к уменьшению межфазного натяжения и, следовательно, — поверхностной энергии Гиббса (адсорбционно-сольватный фактор устойчивости).

Основными видами пищевых эмульгаторов являются неионогенные ПАВ. Среди немногочисленных исключений — цвиттер-ионные лецитины.



По химической природе они относятся к производным одноатомных спиртов, моно- и дисахаридов, структурными компонентами которых являются остатки кислот различного строения. Примерами, искусственных эмульгаторов является пищевой фосфатид (для затяжных сортов печенья) и натриевая соль альфа-стеарилмолочной кислоты (для сортов сахарного печенья). Липидные ПАВ (моно- и диглицериды, фосфолипиды) как правило, выступают стабилизаторами эмульсий типа В/М, к которым относится масло, некоторые виды мороженого.

Белки служат стабилизаторами пищевых эмульсий типа М/В в таких продуктах, как заменители молока, колбасные изделия, бутербродное масло, молоко, майонезы, заправки для салатов и всевозможные десертные продукты. Обычно используются белки молока, молочных подсырных и кровяных сывороток, а также белки сои. Примером природного эмульгатора является казеин в молоке.

Устойчивость эмульсий, стабилизированных белками, определяется концентрацией белка в растворе. Эффективная стабилизация обеспечивается лишь при содержании белка на межфазной поверхности, превышающем плотное монослойное заполнение поверхности глобулами белка. Межфазные слои обнаруживают при этом специфические реологические свойства. Они ведут себя как упруговязкие тела.

При диспергировании возникают эмульсии обоих типов, но «выживает» из них та, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость, определяемую природой эмульгатора. Выбор эмульгатора определяется следующим эмпирическим правилом: эмульсии прямого типа (М/В) стабилизируют растворимыми в воде высокомолекулярными соединениями (например, белками) или водорастворимыми мылами (например, олеатами щелочных металлов). Эмульсии обратного типа (В/М) стабилизируют высокомолекулярными соединениями, растворимыми в углеводородах (например, полиизобутиленом), олеофильными смолами и мылами с поливалентными катионами (олеатом кальция). Следовательно, эмульгатор должен иметь большее сродство к той жидкости, которая станет в эмульсии дисперсионной средой.

Понятно, что способность эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсий того или иного типа определяется энергетикой взаимодействия его молекул с полярной и неполярной жидкостями. В случае ПАВ энергию такого взаимодействия обычно характеризуют с помощью полуэмпирической характеристики — **гидрофильно-липофильного баланса** (ГЛБ) ПАВ. ГЛБ вычисляют как алгебраическую сумму так называемых **групповых чисел** — условных чисел, характеризующих взаимодействие с водой отдельных частей молекулы ПАВ.

Групповые числа гидрофильных (полярных) групп считаются положительными, а гидрофобных (неполярных) групп — отрицательными. ПАВ, имеющие низкие значения ГЛБ (2—6), лучше растворимы в неполярных средах. Они стабилизируют эмульсии обратного типа В/М. ПАВ с ГЛБ = 12—18 лучше растворяются в воде и стабилизируют эмульсии прямого типа. Отсюда следует, что щелочные соли жирных кислот сред-



ней молекулярной массы (олеат или стеарат натрия) всегда образуют прямые эмульсии типа М/В, а соли многовалентных металлов, например, магния, — обратные эмульсии В/М. Стабилизирующее действие указанных ПАВ при образовании структурированных слоев на поверхности частиц дисперсной фазы иллюстрирует рис. 12.1.

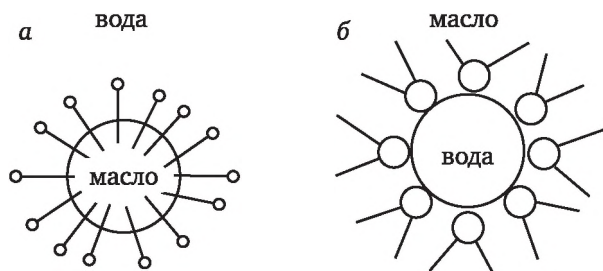


Рис. 12.1. Защитные адсорбционные слои при образовании эмульсий:
а — М/В, стабилизатор $C_{17}H_{35}COONa$; б — В/М, стабилизатор $(C_{17}H_{35}COO)_2Mg$

Особый случай представляет стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками. Такая стабилизация возможна при избирательном смачивании порошков. Они должны лучше смачиваться той жидкостью, которая станет дисперсионной средой. Так, для получения эмульсий М/В применяют порошки с гидрофильной поверхностью: мел, кварц, $BaSO_4$ и др. Частицы порошка прилипают к поверхности капелек дисперсной фазы (рис 12.2, а), причем большая часть поверхности частиц будет находиться с внешней стороны капелек, так как порошок лучше смачивается водой. При столкновении капелек, «бронированных» порошком, коалесценция не происходит, так как масло не может преодолеть слой порошка.

Если же твердый эмульгатор лучше смачивается неполярной жидкостью (сажа, сульфиды, парафин и др.), то по тем же причинам образуется эмульсия В/М (рис. 12.2, б). Попытка же стабилизировать эмульсию М/В гидрофобным порошком, а эмульсию В/М — гидрофильным порошком не достигнет цели. Частицы порошка в этих случаях почти полностью втянуты внутрь капелек (рис. 12.2, в): при столкновении таких капель будет происходить коалесценция.

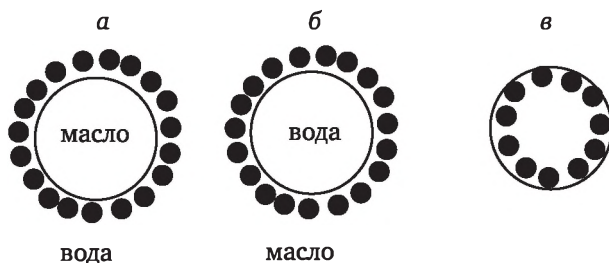


Рис. 12.2. Стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками



Пользуясь эффективными, правильно выбранными эмульгаторами, можно получить эмульсии требуемого типа с концентрацией дисперсной фазы вплоть до 99 %.

Если эмульгатор недостаточно эффективен, то тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, зависит главным образом от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой.

Эмульсию одного типа можно превратить в эмульсию противоположного типа, изменив природу эмульгатора. Это явление получило название «**обращение эмульсий**» (обращение фаз в эмульсиях). Например, эмульсию бензола в воде, стабилизированную олеатом натрия, легко превратить в эмульсию воды в бензоле. Для этого следует добавить в эмульсию соль многовалентного иона, например хлористый кальций. В результате реакции образуется нерастворимый в воде олеат кальция, который, однако, способен растворяться в бензоле и стабилизировать обратную эмульсию воды в бензоле.

Часто в практической деятельности человека возникает обратная задача: не стабилизировать эмульсии, а разрушать их. Например, сырая нефть — эмульсия воды в углеводородах, стабилизированная смолами и асфальтенами. Содержащаяся в нефти вода способствует коррозии трубопроводов, да и перекачивание воды вместе с нефтью экономически нецелесообразно.

Обычно в таких случаях применяют так называемые **деэмульгаторы** — короткоцепочечные ПАВ. Они, обладая более высокой поверхностной активностью, чем эмульгаторы, способны адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы эмульсий и вытеснять молекулы эмульгаторов. Однако деэмульгаторы не способны образовывать механически прочных адсорбционных пленок. При достаточно высокой концентрации деэмульгаторы разжижают упругие структурированные слои на поверхности частиц (устраняют структурно-механический фактор устойчивости систем), вызывая коагуляцию эмульсий.

Эмульсии в пищевых производствах. Многие продукты пищевой промышленности представляет собой эмульсии. Это молоко, сливки, сливочное масло, сметана, маргарин и другие жиросодержащие продукты питания.

Дисперсная фаза молока (эмульсия М/В) представляет собой жидкие и отчасти твердые жиры, суспендированные в водной дисперсионной среде. Белки выступают в роли стабилизаторов эмульсии. В водной фазе растворены также различные соли и сахара. При стоянии или центрифугировании молока происходит седиментация частиц фазы жиров и получается более концентрированная эмульсия — сливки. Из сливок сбиванием получают сливочное масло — структурированную систему, в состав которой входят прямая (В/М) и обратная (М/В) эмульсии. Здесь в процессе механического воздействия прямая концентрированная эмульсия (сливки) превращается в разбавленную обратную эмульсию — масло.

Маргарин представляет собой концентрированную эмульсию типа В/М, в которой в качестве дисперсной фазы выступает вода, а дисперсионной сре-



дой является очищенный от примесей пищевой жир — смесь саломаса и растительных и животных жиров. Саломас получают путем жидкофазного гидрирования растительных масел (подсолнечного, соевого, хлопкового или кукурузного) на никелевых гетерогенных катализаторах. Кроме того, в состав маргарина добавляют витамины, красящие и консервирующие вещества.

Майонез является концентрированной эмульсией растительного масла в воде (эмульсия М/В). Водная фаза майонеза содержит также растворенные или суспендированные яичный желток, уксус, горчицу, сахар и специи.

Указанные эмульсии широко используют в пищевых производствах. Так, жиры добавляют в тесто, что значительно улучшает качество хлеба и хлебобулочных изделий. Майонез служит обязательным компонентом при производстве многих салатов, кондитерских изделий, полуфабрикатов.

Кремовые конфеты, получаемые сбиванием шоколадной массы со сливочным или кокосовым маслом, представляют собой высококонцентрированные эмульсии (трюфели).

12.2. Суспензии

Суспензии — это дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой (кристаллической) дисперсной фазой. Отличаются они от других подобных дисперсных систем большими размерами частиц. В зависимости от дисперсности суспензии подразделяют на **грубые** (диаметр частиц более 100 мкм) и **тонкие** (от 100 до 1 мкм). Системы с размером частиц от 0,5 мкм до 100 нм называются **мути**. Примерами суспензий могут служить глинистые, цементные и известковые растворы, глины, масляные густотертые краски, крахмальное молоко, абразивные пасты и т. п.

В зависимости от относительного содержания дисперсной фазы суспензии подразделяются на три типа: **разбавленные**, **концентрированные** и **высококонцентрированные**. Последние обычно называются **пастами**.

Суспензии могут быть получены диспергационными или конденсационными методами. При простом смешении порошка с жидкостью получается суспензия, и наоборот — при испарении жидкости суспензии получается порошок.

Вследствие крупных размеров частиц в суспензиях отсутствует броуновское движение, поэтому в них не наблюдаются такие молекулярно-кинетические явления, как осмос и диффузия. Седиментационно-диффузионное равновесие смещено в сторону седиментации (гипсометрическая высота составляет доли миллиметра). По этой причине седиментационная устойчивость суспензий крайне мала. В разбавленных суспензиях происходит быстрая седиментация или всплывание частиц дисперсной фазы (обратная седиментация) с образованием концентрированной суспензии и слоя осветленной жидкости. На явлении седиментации основан седиментационный анализ дисперсности, задачами которого являются определение минималь-



ного, максимального и наименьшего радиуса частиц суспензии (см. параграф 7.4).

Суспензии, в которых седиментация идет медленно из-за малой разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, называют **взвешями**.

При достаточно длительном стоянии суспензии могут уплотняться, образуя пасты. Процессу агрегации частиц в суспензиях способствуют силы притяжения между ними различной природы: силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, а также связывание частиц макромолекулами (флокуляция).

В суспензиях проявляется также и агрегативная неустойчивость, характерная для всех лиофобных золей. Для обеспечения агрегативной устойчивости добавляют стабилизаторы, препятствующие слипанию частиц (действуют ионный и адсорбционно-сольватный факторы устойчивости). Особенно успешно стабилизацию суспензий осуществляют полимерами. При этом не только повышается агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация, так как повышается вязкость дисперсионной среды.

Так же, как и для других дисперсных систем, для суспензий характерны электрокинетические свойства. Следует заметить, что электрофорез и электроосмос впервые были обнаружены Рейсом в опыте с влажной глиной.

Частицы дисперсной фазы суспензий хорошо видны в обыкновенный микроскоп. Поэтому лишь в сильно разбавленных взвешах можно наблюдать светорассеяние, подобное эффекту Тиндаля, а в концентрированных суспензиях и, тем более, в пастах наблюдать это явление невозможно. По той же причине дифракция света в суспензиях не имеет места во всех случаях.

Наиболее значительным свойством суспензий является так называемое **структурирование**, заключающееся, согласно Ребиндеру, в образовании из частиц дисперсной фазы некоторой пространственной сетки, между узлов которой находится дисперсионная среда. Внешне это выражается в чрезмерно большой вязкости системы, уменьшающейся при ускорении взаимного движения ее слоев, а также — переходом системы при длительном стоянии в твердообразное состояние (**гелеобразование**).

Процесс структурирования объясняется действием ван-дер-ваальсовых или электростатических сил между частицами дисперсной фазы. В концентрированных системах расстояние между частицами дисперсной фазы небольшое, поэтому и структурирование в них более эффективно. Если структурирование произошло лишь в результате действия ван-дер-ваальсовых сил, то образуются эластичные или пластичные гели. Структуру такого геля можно разрушить встряхиванием или перемешиванием, тогда система вновь приобретет текучесть. Но если такую систему оставить в покое, то через некоторое время она теряет текучесть, переходя в твердообразное состояние, т. е. превращается вновь в гель. Наблюдается явление **миксотропии**.



Тиксотропия играет большую роль в природе, промышленности и быту человека. Например, для предотвращения гелеобразования при бурении нефтяных скважин в пласт вводят специальные добавки, образующие с глиной тиксотропные системы, которые при движении инструмента остаются текучими. Краски и белила также должны быть тиксотропными: оставаться текучими при нанесении их на поверхность и быстро «схватываться» после покраски. Только в этом случае будут отсутствовать натеки краски.

Катастрофические провалы некоторых песчаных грунтов, пропитанных подпочвенной водой (зыбучие пески), также объясняются тиксотропией суспензий. Пески остаются неподвижными до нарушения их покоя и приобретают текучесть при механическом воздействии на них. По этой же причине строительные растворы доставляют на стройку в специальных машинах с перемешивающим устройством, предупреждающим преждевременное схватывание раствора. Высококонцентрированные гелеобразные суспензии стареют, при этом наблюдается явление синерезиса.

Примерами пищевых суспензий являются напиток какао (твердые частички какао-порошка диспергированы в воде или молоке) и шоколадная масса (сахарная пудра и твердые частички тертого какао диспергированы в какао-масле).

При осветлении виноматериалов бентонитом он образует суспензию, частицы которой очень плохо осаждаются, замедляя технологический процесс. Суспензия карбоната кальция, образующаяся при очистке сахарного сока, также кинетически очень устойчива. Для ускорения осаждения частиц этих суспензий применяют флокулянты — полиакриламид, модифицированные крахмалы. Флокулянты также применяют при получении растительных масел.

На крахмало-паточных заводах после измельчения кукурузного зерна получают «крахмальное молоко» — суспензию, которая состоит из воды, зерен крахмала и частиц белка (глютена). Отделение крахмала от воды и глютена — одна из основных стадий производства крахмала. Обычно ее проводят на дорогих, мощных и энергоемких сепараторах. Однако в последнее время для этой цели стали применять флотацию: при пропускании через «крахмальное молоко» пузырьков воздуха частицы белка прилипают к ним и всплывают, образуя на поверхности суспензии легко удаляемую пену.

12.3. Порошки

Порошки представляют собой свободнодисперсные системы с газобразной средой и твердой дисперсной фазой. Размеры частиц порошков изменяются в широком диапазоне, и в зависимости от размера частиц порошки имеют разные названия: при диаметре частиц 10^{-3} — 10^{-5} м — песок; 10^{-5} — 10^{-6} м — пыль; менее 10^{-6} м — пудра. В зависимости от свойств материала и назначения порошки получают диспергационными или конденсационными методами.



Порошки характеризуются такими свойствами, как насыпная плотность, слипаемость, сыпучесть, гигроскопичность, смачиваемость, абразивность, удельное электрическое сопротивление, горючесть и взрываемость.

Под насыпной плотностью понимают массу единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость. Сюда входит объем внутренних пор частицы и промежуточное пространство между ними.

Под слипаемостью имеют в виду склонность частиц порошка к образованию агрегатов. Это свойство обусловлено адгезионным взаимодействием частиц порошка друг с другом.

Сыпучестью называют подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера и формы частиц, влажности и степени уплотнения.

Гигроскопичность и смачиваемость порошков — это способность порошка поглощать влагу из окружающей среды. Поглощение влаги приводит к изменению многих свойств. Гигроскопичность обусловлена растворимостью порошка в воде, однако она присуща и некоторым водонерастворимым порошкам. В этом случае поглощение влаги идет вначале как адсорбция молекул воды поверхностью частиц, а затем — как капиллярная конденсация в порах. Очевидно, что для протекания этих процессов поверхность частиц должна быть гидрофильной. Гигроскопичность порошка можно изменить путем обработки поверхностно-активными веществами.

Абразивность порошков и пылей, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчета времени износа оборудования.

Электрическая проводимость порошков связана с величиной удельного электрического сопротивления. Электрическая проводимость порошков зависит от влажности, температуры, химического состава, размера и плотности упаковки частиц.

Горючесть и взрываемость порошков определяется температурой самовоспламенения в слое порошка, температурой вспышки, максимальным давлением взрыва и т. д. Эти характеристики зависят от условий теплоотвода, подвода окислителя и др. и определяются экспериментальным путем. Мука, крахмал, какао, сахарная пудра — все эти продукты пищевой промышленности относятся к порошкам. Их транспортировка по технологическому циклу осуществляется или самотеком, используя их текучесть, или по аэрожелобам, в которых порошок в псевдоожиженном состоянии легко перемещается по наклонной плоскости, или в виде достаточно концентрированного аэрозоля по трубопроводам.

Большая удельная поверхность порошков позволяет интенсифицировать один из самых распространенных технологических процессов пищевой про-



мышленности — сушку. Молоко, экстракт кофе, различные отвары высушивают в распылительных сушилках. Подлежащая сушке жидкость распыляется в виде мельчайших капель в сухом горячем воздухе. При большой площади раздела фаз сушка заканчивается за 15—20 с.

Высушенный кормовой белок (дрожжи) хранится в виде тонкого порошка в бункерах. Склад и упаковочное отделение из-за большой запыленности относятся ко взрывоопасным помещениям. Аэрозоль сухих дрожжей взрывоопасен. Запыленность можно снижать путем гранулирования препарата. При этом также упрощаются процедуры фасовки, транспортировки и дозирования.

Сахарная пудра во избежание комкования должна использоваться сразу после измельчения сахарного песка.

12.4. Аэрозоли

Аэрозолями называют свободнодисперсные системы с газообразной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых или жидких частиц. Аэрозоли делят на туманы — системы с жидкой дисперсионной средой и дымы — системы с твердыми частицами. К дымам следует отнести и пыли — системы с твердыми, но более крупными частицами. Образующийся в результате сгорания топлива «дым» содержит часто наряду с частицами твердой фазы и жидкие частицы перегонки топлива и капли воды. Дымы, в которых частицы дисперсной фазы адсорбировали значительное количество влаги из атмосферы, являются одновременно и дымами, и туманами. Такого рода системы часто образуются при большом содержании влаги в задымленной атмосфере над большими промышленными городами, их называют особым термином — «СМОГ».

В зависимости от метода получения аэрозоли делят на диспергационные, образующиеся при измельчении и распылении веществ, и конденсационные, получаемые конденсацией из пересыщенных паров, а также — в результате реакций, протекающих в газовой фазе.

По степени дисперсности аэрозоли с твердой дисперсной фазой принято делить на дымы с частицами (в основном конденсационного происхождения) размером от 1 нм до 10 мкм и на пыли, размер частиц которых обычно больше 10 мкм. Туманы, как правило, имеют довольно крупные капельки: размер их от 0,1 до 10 мкм.

Аэрозоли — сравнительно сильно разреженные системы с низким коэффициентом внутреннего трения дисперсионной среды. Седиментация и диффузия частиц аэрозолей протекают очень быстро. Аэрозоли получают обычно в отсутствие ПАВ, поэтому они крайне агрегативно неустойчивы. Их длительное существование связано с высокой дисперсностью (участием в броуновском движении) и малой концентрацией дисперсной фазы. Следовательно, устойчивость аэрозолей является, в основном, кинетической.

По ряду свойств аэрозоли подобны коллоидным растворам: для них характерны термодинамическая неустойчивость, броуновское движе-



ние, диффузия, седиментация, эффект Тиндаля, избирательное светорассеяние, электрофорез и т. д. Газовая дисперсионная среда вносит некоторые особенности в поведение этих систем: светорассеяние в аэрозолях значительно сильнее, чем в коллоидных растворах, броуновское движение и диффузия — более интенсивны. Электрический заряд дисперсных частиц аэрозолей ничтожно мал, а поскольку воздух является плохим проводником электрического тока, электрофорез в них протекает очень слабо.

К нарушению устойчивости аэрозолей приводят следующие факторы: седиментация частиц, коагуляция, протекающая в газовой среде благодаря броуновскому движению с большой скоростью, которая еще более возрастает с увеличением концентрации аэрозоля. На устойчивость туманов особенно влияет изменение температуры, так как их равновесное состояние возможно только при условии, когда давление насыщенного пара дисперсных жидких частиц (P) равно давлению насыщенного пара жидкости, из которой они образованы (P^0) жидкости. При $P > P^0$ идет испарение капель, а при $P < P^0$ — конденсация.

К особенностям физических свойств аэрозолей относятся термофорез и термопреципитация, т. е. удаление дисперсных частиц аэрозолей от нагретой и осаждение их на холодной поверхностях. Этими явлениями объясняется, например, осаждение пыли на стенах и потолке около обогревательных устройств.

Другое специфическое свойство аэрозолей — фотофорез, т. е. направленное движение частиц дисперсной фазы к источнику света или от источника света. Этот эффект обусловлен неравномерным нагревом частиц и среды, главным образом из-за различной их способности отражать и поглощать свет. Особенно интенсивен фотофорез окрашенных дисперсных частиц. Явления термофореза и фотофореза чрезвычайно сильно проявляются в атмосферных аэрозолях при образовании и перемещении облаков и туманов.

Аэрозоли имеют большое практическое значение. Облака и туманы в атмосфере, связанные с ним дождь, снег, гроза. Туманы, получаемые механическим диспергированием, применяют для опыления, опрыскивания, увлажнения, создания защитных завес. Устойчивые туманы образуются в производстве серной, соляной и фосфорной кислот, во многих химических процессах. Вследствие высокой дисперсности и часто сильной агрессивности частиц разрушение таких туманов является весьма сложным и дорогостоящим процессом. Аэрозоли в виде дыма и пыли сопутствуют практически каждому производству.

Для разрушения аэрозолей и улавливания дисперсной фазы применяют различные методы. Крупные частицы осаждаются в пылевых камерах. При изменении направления газовых потоков на частицы действуют силы инерции, они резко меняют скорость и оседают. Это явление используется в инерционных пылеуловителях и циклонах. Широко применяют мокрые уловители — скрубберы. Для улавливания мелких частиц эффективна очистка в электрофильтрах, в которых



частицы приобретают при столкновении с генерируемыми в аппарате отрицательными ионами заряд и осаждаются на положительно заряженном электроде. Широкое распространение получили методы фильтрования аэрозолей. Однако эффективность всех указанных методов уменьшается с увеличением дисперсности аэрозолей.

12.5. Пены

Пены — дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является газ, а дисперсионной средой — жидкость (в случае жидких пен) или твердое тело (в случае твердых пен). Поскольку твердые пены получают из жидких (при их затвердевании), остановимся лишь на рассмотрении свойств жидких пен.

Разбавленные дисперсные системы Г/Ж, содержащие менее 0,1 % дисперсной фазы, обычно называют газовыми эмульсиями. Для них характерен процесс обратной седиментации — всплытие газовых пузырьков. То, что мы обычно понимаем под термином «пена», являются концентрированными или высококонцентрированными дисперсными системами, в них пузырьки газа плотно прижаты друг к другу, разделены лишь тонкими перегородками дисперсионной среды и не способны свободно перемещаться.

Обычно состав дисперсных систем выражают через концентрацию дисперсной фазы, пены же характеризуют содержанием дисперсионной среды. Это происходит потому, что масса и объем газовой дисперсной фазы непостоянны и быстро изменяются в процессе стояния пены. Для выражения состава пены ввели понятие **кратности пены** β , показывающее, во сколько раз объем пены $V_{\text{п}}$ превышает объем жидкости $V_{\text{ж}}$, из которой эта пена получена:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}} = 1 + \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}},$$

где $V_{\text{п}}$, $V_{\text{г}}$, $V_{\text{ж}}$ — объем пены, газа и жидкой дисперсионной среды соответственно. С увеличением кратности пены увеличивается объем газовой дисперсной фазы $V_{\text{г}}$. Пены называют влажными (низкократными), если $\beta < 10$, для сухих (высокократных) пен значение β превышает 100; если $10 < \beta < 100$, то пены называют полусухими.

Пленки жидкости, находящиеся между пузырьками, образуют так называемые **треугольники Плато**. В каждом из них сходятся три жидкие пленки, которые являются стенками пузырьков. Эти пленки образуют между собой углы, близкие к 120° . В местах стыков пленок образуются утолщения, которые называют **каналами**. Четыре канала сходятся в одной точке, образуя **узлы**. Каналы и узлы образуют структуру пены.

В тонких пленках пузырьков пены возникает капиллярное давление, вызывающее отток жидкости из пленок в каналы. В результате пленки



утончаются. Силы гравитации усугубляют этот процесс: жидкость по узлам стекает в нижнюю часть пены. В результате размер и число пузырьков уменьшаются — *пена гасится*.

Эксперименты в космосе показали, что в условиях невесомости время жизни жидких пен возрастает в десятки и даже в сотни раз. Это объясняется тем, что в условиях невесомости исключается отток жидкости по каналам и узлам пены. В земных же условиях следует применять дополнительные меры по приданию устойчивости пенам.

Пены — грубодисперсные системы: пузырьки пены обычно видны невооруженным глазом. При этом их размеры неодинаковы, т. е. пены — полидисперсные системы.

Для получения пен чаще используют диспергационные методы: продавливание газов через узкие отверстия в жидкость или интенсивное перемешивание жидкостей в присутствии газов. Иногда пены получают конденсационными методами в результате образования газобразных продуктов реакции или выделения растворенного в жидкости газа (например, вспенивание теста при дрожжевом брожении или в результате разложения бикарбоната натрия (соды), образование пены при изготовлении пенопластов).

Пены — наиболее неустойчивая разновидность дисперсных систем. Стабильность пен определяют по времени «жизни» свободной пленки или пузырьков различных фракций. Совершенно чистые жидкости практически не образуют пен, т. е. время жизни пен в таких случаях ничтожно мало.

Для стабилизации пен используют различные ПАВ, называемые пенообразователями или пеностабилизаторами. Пенообразователи подразделяются на два типа: первого рода (низшие спирты, кислоты) — они находятся в объеме раствора и в адсорбционных слоях в виде молекул (эти пенообразователи малоэффективны); и второго рода (мыла, мицеллярные растворы ПАВ). Пены с такими ПАВ устойчивы, поскольку на поверхности раздела образуются прочные гелеобразные пленки. Кроме того, эффективными стабилизаторами пен являются белки. Все водные растворы белков легко вспениваются даже при слабом встряхивании. Нередко белки используют в композициях с низкомолекулярными ПАВ различной природы, в том числе в пищевых технологиях и композициях моющих средств.

Для пен характерны электроосмос и потенциал течения. Пены способны поглощать и рассеивать свет. В слое жидкости, разделяющем пузырьки пены, возникает расклинивающее давление, а внутри пузырьков — капиллярное давление. Кроме того, пены могут обладать определенной электропроводностью. Для применения пен большое значение приобретает их вязкость.

Стабильность пен обеспечивают структурно-механические свойства адсорбционно-сольватных слоев и расклинивающее давление в тонких пленках, препятствующее их утончению.

Пены имеют разнообразное применение. Их используют при обогащении полезных ископаемых флотацией, при интенсификации про-



изводственных процессов, при стирке и мойке, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений, в производстве высокопористых строительных и изоляционных материалов.

Несмотря на обширность случаев применения пен, существует немало случаев, когда процесс пенообразования нежелателен. Особенно большой урон окружающей среде наносят пены в сточных водах. Для предотвращения их образования применяют пену, «гасят» (процесс пеногашения). Обычно это достигается применением так называемых пеногасителей (химическое пеногашение). Пеногасители — вещества (ПАВы), обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные стабилизировать пену. Они разрушают адсорбционные слои, стабилизирующие пену.

Помимо химического пеногашения в практике применяют также механическое, термическое, ультразвуковое и другое пеногашение.

Пены в пищевых производствах. Пенообразование мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей в ряде технологий пищевой промышленности. Так, при получении томат-пасты упариванием жидкой протертой томатной массы в открытых чанах вспенивание может быть настолько интенсивным, что томатная паста переливается через край, несмотря на то, что чан загружают не более чем на одну треть. Сточные воды картофельно-крахмального производства образуют очень стойкую пену, разрушение которой связано с большими трудностями.

Снижение пенообразования требуется на стадии концентрирования дрожжевой суспензии перед высушиванием выпариванием при 85°C. Для этого дрожжи необходимо плазмолитизировать нагреванием их до 100°C.

К числу пеногасителей, применяемых в пищевой промышленности, относятся Е900 (полидиметилсилоксан), альгинат кальция, жирные кислоты. Эффективный химический пеногаситель должен иметь более высокую поверхностную активность, чем пенообразователь.

В сбраживаемом сусле производства пива имеется значительное количество веществ, обладающих поверхностной активностью: белки, пектин, хмелевые смолы. Адсорбция этих веществ на поверхности пузырьков диоксида углерода способствует образованию пены, внешний вид и устойчивость которой постепенно изменяются в процессе брожения в связи с различной интенсивностью выделения CO_2 .

В производстве кормовых дрожжей концентрирование суспензии осуществляется флотацией. При пропускании через дрожжевую суспензию диспергированного воздуха вместе с пеной удаляют и дрожжи. Можно предполагать, что пена образуется и стабилизируется за счет ПАВ, находящихся в жидкой фазе и сорбирующихся на поверхности клеток, придавая им гидрофобность. Гидрофобные частицы сорбируются на границе «раствор — воздух» и уносятся с пеной.

В кондитерской промышленности применяют следующие пенообразователи: отвар мыльного корня (производство халвы), яичный альбумин (бисквитное тесто), куриный белок (пастила, зефир, суфле). Сравнительно новый способ хранения очищенного и нарезанного картофеля предполагает хранение его в пенных средах.

Для характеристики пенообразующих свойств виноматериалов пользуются методами, основанными на регистрации кинетики разрушения опреде-



ленного объема пены или измерения устойчивости отдельных элементов пены (пленок или пузырьков). В последнем случае определяют время существования газовых пузырьков до момента их слияния (коалесценции).

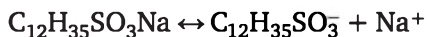
12.6. Растворы коллоидных ПАВ (лиофильные дисперсные системы)

Дифильные молекулы ряда веществ при повышении концентрации растворов способны образовывать ассоциаты коллоидных размеров — **мицеллы**. Подобные мицеллы отличаются от рассмотренных выше тем, что не имеют твердого агрегата. Мицеллообразование происходит при растворении в воде некоторых красителей, танидов и других соединений. Наиболее обширна и хорошо изучена группа поверхностно-активных веществ, их называют коллоидными ПАВ (неспособные образовывать мицеллы называют истинно растворимыми ПАВ). Мицеллообразование характерно для различных видов длинноцепочечных ПАВ (число атомов углерода в радикалах — 8—20) — ионогенных (анион- и катионактивных), амфолитных и неионогенных.

Ионогенные коллоидные поверхностно-активные вещества диссоциируют в водных растворах, при этом **анионактивные вещества** образуют поверхностно-активные анионы, способные агрегировать друг с другом, образуя мицеллы, а **катионактивные** — поверхностно-активные катионы. Примером анионактивных веществ служит обычное мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот), диссоциирующее по схеме



Подобным образом диссоциируют в воде алкилсульфаты и алкилсульфонаты, являющиеся основой синтетических моющих средств (СМС):



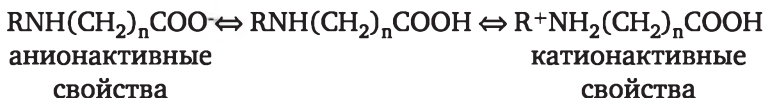
Из катионактивных веществ наибольшее распространение получили четвертичные аммониевые соли, например, бромид цетилтриметиламмония:



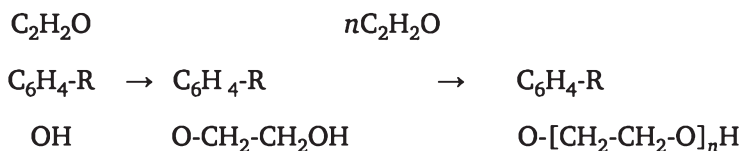
при диссоциации дает поверхностно-активный катион и поверхностно-инактивный анион (Br^- , может быть Cl^- , I^- и т. д.)

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая — основной характер. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают анионактивными или катионактивными свойствами:



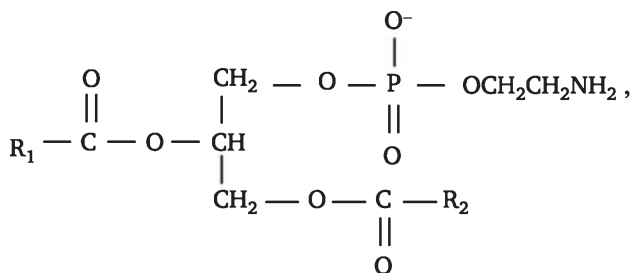


Неионогенные коллоидные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы, их получают взаимодействием оксида этилена C_2H_2O со спиртами, фенолами, жирными кислотами и другими соединениями, содержащими полярные группы:

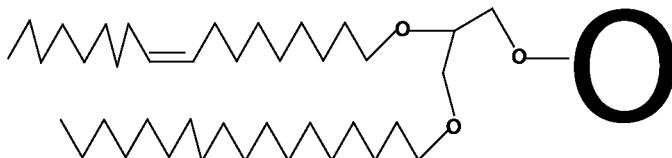


В промышленном продукте ОП-7 радикал -R содержит 8—10 атомов углерода, 6—7 присоединенных молекул оксида этилена ($n = 6—7$).

К природным ПАВ относятся этанол, уксусная кислота, фосфолипиды, белки, некоторые углеводы, смолы, воски (первые два представителя этого класса не образуют мицелл). Примером фосфолипидов являются фосфатидилэтаноламины (кефалины):



где R_1 и R_2 — радикалы жирных кислот. В данном случае гидрофильная полярная часть представляет собой фрагмент $-O_3POCH_2CH_2NH_2$, неполярная часть — радикалы жирных кислот, а глицеридный фрагмент с двумя карбонильными атомами является неким соединительным звеном:



Примером синтетических ПАВ являются моноглицериды и их производные. Следует помнить, что применяемые в пищевой промышленности ПАВ, как правило, не являются индивидуальными веществами, а представляют собой многокомпонентные смеси. Химическое название препарата при этом соответствует лишь основной части продукта.

Механизм мицеллообразования в принципе аналогичен механизму адсорбции ПАВ на границе раздела фаз «вода — воздух»: силы взаи-

модействия между сильно полярными молекулами воды значительно интенсивнее, чем между молекулами воды и углеводородными радикалами. Молекулы ПАВ как бы растворены в «чужеродной» среде. По этой причине при малых концентрациях молекулы или ионы ПАВ преимущественно выталкиваются молекулами воды на поверхность, где они адсорбируются и ориентируются (в соответствии со своей дифильной природой), устанавливается адсорбционное равновесие между фазой воды и поверхностью. При дальнейшем повышении концентрации поверхностный слой становится насыщенным, и гидрофобные углеводородные радикалы ПАВ выталкиваются молекулами воды в мицеллы, т. е. в жидкую «псевдофазу». Последняя отделена от воды гидрофильной оболочкой полярных групп ПАВ. Любой процесс, связанный с переходом углеводородных цепей из фазы воды в близкую по полярности фазу, является энергетически выгодным: перевод одной группы $-\text{CH}_2-$ из воды в мицеллу сопровождается выигрышем энергии 1,08 кДж/моль, который лишь немного меньше работы адсорбции звена $-\text{CH}_2-$ на поверхности «жидкость — газ». Следует отметить, что образование мицелл происходит при значительно меньших концентрациях, чем насыщение молекулами ПАВ поверхностного слоя «вода — воздух». Поэтому величина Γ_∞ лимитируется не степенью заполнения поверхности, а величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Число молекул ПАВ, образующих мицеллу, называют числом агрегации; по аналогии с молярной массой мицеллы характеризуют мицеллярной массой. Обычно числа агрегации составляют 50—100, а мицеллярные массы равны 10^3 — 10^5 дальтон. Образующиеся мицеллы полидисперсны и характеризуются распределением по размерам (или числам агрегации).

Мицеллообразование происходит в определенном для каждого ПАВ интервале температур, важнейшими характеристиками которого являются точка Крафта и точка помутнения.

Точка Крафта — нижний температурный предел мицеллообразования ионогенных ПАВ, обычно она равна 283—293 К; при температурах ниже точки Крафта растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл.

Точка помутнения — верхний температурный предел мицеллообразования неионогенных ПАВ, обычные ее значения 323—333 К; при более высоких температурах система «ПАВ — растворитель» теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы. Мицеллы ионогенных ПАВ при высоких температурах (338—503 К) распадаются на более мелкие ассоциаты — димеры и тримеры. Такой процесс называют **демицеллизацией**.

Концентрацию ПАВ, при которой в растворе образуются в заметных количествах устойчивые мицеллы, называют **критической концентрацией мицеллообразования**. При низких концентрациях ПАВ (10^{-4} — 10^{-2} моль/л) образуются истинные растворы (молекулы ПАВ выталкиваются на поверхность «жидкость — газ»), причем ионоген-



ные ПАВ ведут себя как сильные электролиты (полная диссоциация на ионы). При достижении ККМ (молекулы ПАВ выталкиваются водой в мицеллы) образуются мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами ПАВ; при разбавлении раствора мицеллы распадаются на отдельные молекулы, а при увеличении концентрации вновь возникают:

молекулярный раствор \leftrightarrow коллоидный раствор (золь) \leftrightarrow гель (жидкие кристаллы)

Выше ККМ весь избыток ПАВ находится в растворе в виде мицелл. При очень большом содержании ПАВ в системе образуются жидкие кристаллы или гели.

Критическая концентрация мицеллообразования — важнейшая характеристика растворов коллоидных ПАВ. Ее величина зависит от многих факторов, но, прежде всего, ККМ определяется строением углеводородного радикала, природой полярной группы, добавками в раствор различных веществ и температурой.

Сильнее всего ККМ в водных растворах зависит от длины углеводородного радикала: в процессе мицеллообразования понижение энергии Гиббса системы тем больше, чем длиннее углеводородная цепь ПАВ, т. е. чем длиннее радикал, тем меньше ККМ. Таким образом, чем длиннее углеводородный радикал молекулы ПАВ, тем ниже ККМ.

Исследования мицеллообразования показали, что образование ассоциатов молекул ПАВ происходит и в случае углеводородных радикалов, состоящих из четырех — семи атомов углерода. Однако в таких соединениях недостаточно выражено различие между гидрофильной и гидрофобной частями (высокое значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)). В связи с этим энергия агрегирования недостаточна для удержания ассоциатов — они разрушаются под действием теплового движения молекул воды (среды). Способность к мицеллообразованию приобретают молекулы ПАВ, углеводородный радикал которых содержит 8—10 атомов углерода и более. В пределах одного гомологического ряда (одна и та же полярная группа) между величиной ККМ и числом атомов углерода n найдена зависимость

$$\text{ККМ} = \exp(A - B \cdot n), \quad (12.1)$$

где A , B — постоянные, изменяющиеся с переходом к другому гомологическому ряду.

Если число атомов углерода в радикале превышает 20, то мицеллы не образуются: растворимость таких веществ в воде настолько мала, что она меньше той концентрации, при которой возможно агрегирование в мицеллы.

Влияние природы полярной группы на ККМ менее значительно, чем неполярной. Чем лучше диссоциирует полярная группа вещества (при равной длине углеводородных цепей) и чем выше образующийся при



этом электростатический заряд, тем большую ККМ имеет это вещество (и тем больше константа A уравнения (12.1)). Наличие ионогенных групп увеличивает растворимость ПАВ в воде, поэтому для перехода ионогенных молекул в мицеллу выигрывается меньше энергии, чем для неионогенных молекул. По этой причине ККМ для ионогенных ПАВ обычно выше, чем для неионогенных, при одинаковой гидрофобности молекулы (числе атомов углерода в цепях). У неионогенных ПАВ при одинаковой гидрофобности ККМ тем больше, чем выше полярность (дипольный момент).

Введение электролитов в водные растворы неионогенных ПАВ слабо влияет на ККМ и размер мицелл. Для ионогенных ПАВ это влияние существенно, и добавки индифферентных ионов приводят к снижению ККМ.

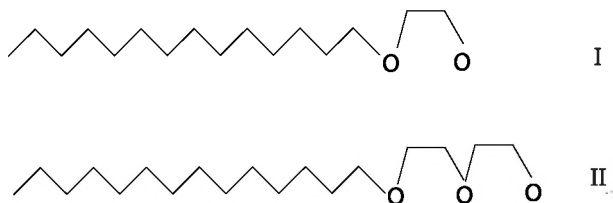
Введение неэлектролитов (органических растворителей) в водные растворы ПАВ также приводит к изменению ККМ. Дело в том, что жидкое углеводородное ядро мицеллы способно растворять нерастворимые в воде органические вещества (бензол, гептан, жирорастворимые красители и т. д.). Это явление получило название *солюбилизации*. Солюбилизация увеличивает устойчивость мицелл, т. е. ККМ при добавлении таких веществ уменьшается. Если же молекулы вещества растворяются в воде и не входят внутрь мицелл (ацетон, этанол и т. д.), то их добавление увеличивает ККМ за счет повышения растворимости ПАВ в смешанных растворителях по сравнению с чистой водой.

Склонность к формированию ассоциатов мицеллярного типа, а также другие проявления поверхностно-активных свойств, зависят от химического строения ПАВ и, прежде всего, от баланса между полярной и неполярной частями молекулы. Например, для молекул олеата натрия в воде склонность к образованию мицелл определяется балансом сил взаимного электростатического кулоновского отталкивания ионизированных групп COO^- , ион-дипольного взаимодействия карбоксилатных групп с молекулами воды и взаимного притяжения углеводородных радикалов за счет сил ван-дер-ваальса. Первые два фактора обуславливают стремление ионов олеата к выходу из мицеллы, а последний — к ассоциации. Изменяя природу полярной группы или длину углеводородного радикала, можно смещать равновесие, т. е. изменять ККМ. Например, при уменьшении длины «хвоста» в ряду натриевых солей жирных кислот уменьшаются силы ван-дер-ваальса, а остальные силы практически не изменяются. ККМ при этом увеличивается. Напротив, изменяя pH в растворе олеата натрия, можно добиться резкого уменьшения ККМ. Действительно, поскольку pH олеиновой кислоты примерно равно 7, то при $\text{pH} < 5$ полярная группа будет представлять собой недиссоциированный фрагмент $-\text{COOH}$, т. е. исчезает кулоновское отталкивание и уменьшаются силы взаимодействия с водой (вместо ион-дипольного взаимодействия появляется диполь-дипольное). При этом силы ван-дер-ваальса практически не изменяются.



При $\text{pH} > 9$ почти все карбоксилатные группы ионизированы, ККМ принимает наибольшее значение. В интервале $5 < \text{pH} < 9$ ККМ, таким образом, будет сильно зависеть от pH в соответствии с содержанием ионизированных фрагментов.

Для неионогенных ПАВ зависимость от pH не характерна. В этом случае для однотипных ПАВ сравнивают соотношение размеров полярной и неполярной частей, определяемое процентным содержанием гидрофильных групп. Например, для соединения II оно выше, чем для I:



При концентрациях ПАВ в водном растворе, несколько превышающих ККМ, образуются сферические мицеллы (рис. 12.3, а), их обычно называют *мицеллами Гартли*. Внутренняя часть мицелл Гартли состоит из переплетающихся углеводородных радикалов (капля неполярной жидкости, именно в ней растворяются неполярные органические вещества при солюбилизации), полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу и гидратированы. Диаметр таких мицелл примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ. Число молекул ПАВ в мицелле (число агрегации) растет в пределах узкого интервала концентраций (вблизи ККМ), а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется — увеличивается лишь число мицелл в растворе.

При увеличении концентрации ПАВ сферическая форма искажается, и мицеллы принимают дискообразную (рис. 12.3, б), цилиндрическую (рис. 12.3, в), палочкообразную и пластинчатую формы. При концентрациях в 10—50 раз больше ККМ молекулы ПАВ принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами воды способны образовывать жидкокристаллические структуры (жидкие кристаллы).

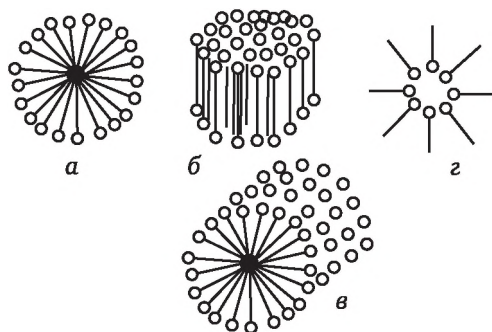


Рис. 12.3. Строение мицелл:

а — сферические; б — дискообразные; в — цилиндрические; г — обращенные мицеллы



В неполярных растворителях полярные группы ПАВ становятся лиофобными; в результате формируются мицеллы, в которых ядро образовано полярными группами, — обращенные мицеллы (рис. 12.3, 2). Числа агрегации в обращенных мицеллах малы по сравнению со сферическими мицеллами в водных растворах.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ (поверхностного натяжения σ , мутности t , эквивалентной электропроводности λ и т. д.). На кривых зависимости свойства от состава (концентрации ПАВ) в точке, соответствующей ККМ, наблюдаются перегибы, экстремумы, изломы и другие особенности. Значения ККМ для данной системы «ПАВ — растворитель» могут различаться при определении их тем или иным экспериментальным методом или при использовании того или иного способа математической обработки опытных данных. В табл. 12.1 приведены ККМ водных растворов некоторых ПАВ, определенные различными методами.

Все экспериментальные методы определения ККМ (их известно более 70) разделяют на две группы. К одной группе относят методы, не требующие введения в систему «ПАВ — растворитель» дополнительных веществ. Это построение изотерм поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ или $\sigma = f(\ln C)$; измерение электропроводности (χ и λ) раствора ПАВ; изучение оптических свойств — показателя преломления растворов, светорассеяния; изучение спектров поглощения и спектров ЯМР и др. Хорошо определяется ККМ при построении зависимости растворимости ПАВ от величины $1/T$ (обратной температуры). Просты и надежны методы потенциометрического титрования и поглощения ультразвука и др.

Таблица 12.1

ККМ водных растворов некоторых ПАВ, определенные различными методами

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	Метод определения ККМ
Миристат натрия	$C_{13}H_{27}COONa$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	Кондуктометрия
Олеат натрия	$C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$	Кондуктометрия. Измерение σ
Додецилсульфатнатрия	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	Измерение σ
Додециламмоний хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Кондуктометрия

Вторая группа методов измерения ККМ основана на добавлении в растворы дополнительных веществ и их солюбилизации (коллоидном растворении) в мицеллах ПАВ, которую можно регистрировать с использованием спектральных методов, флуоресценции, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и др. Ниже приводится краткое описание некоторых методов определения ККМ из первой группы.



Кондуктометрический метод определения ККМ применяется для ионогенных ПАВ. Если бы в водных растворах ионогенных ПАВ, например олеата натрия или калия, отсутствовало мицеллообразование, то в согласии с уравнением Кольрауша экспериментальные точки зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации C в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ ложились бы вдоль прямой (рис. 12.4, а). Это выполняется при малых концентрациях ПАВ ($\sim 10^{-3}$ моль/л), начиная с ККМ, формируются ионные мицеллы, окруженные диффузным слоем противоионов, ход зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ нарушается и на линии наблюдается излом.

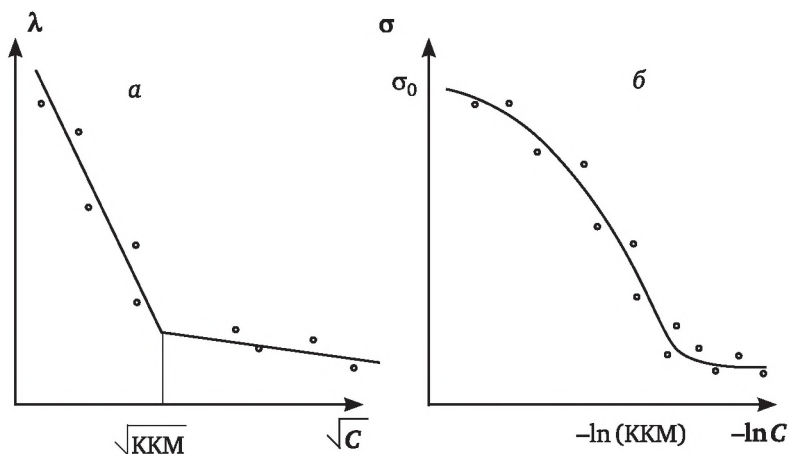


Рис. 12.4. Определение ККМ:
кондуктометрическим методом (а); методом измерения поверхностного натяжения (б)

Другой метод определения ККМ основан на измерении поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, которое уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, а затем остается практически постоянным.

Этот метод применим как для ионогенных, так и для неионогенных ПАВ. Для определения ККМ опытные данные по зависимости σ от C обычно представляют в координатах $\sigma = f(\ln C)$ (рис. 12.4, б)

График зависимости показателя преломления n от концентрации раствора ПАВ представляет собой ломаную линию из двух отрезков, пересекающихся в точке ККМ (рис. 12.5, а). По этой зависимости можно определить ККМ ПАВ в водных и неводных средах.

В области ККМ истинный (молекулярный) раствор переходит в коллоидный раствор, при этом резко возрастает светорассеяние системы (каждый мог наблюдать рассеяние света на пылинках, взвешенных в воздухе). Для определения ККМ методом светорассеяния измеряют оптическую плотность системы D в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 12.5, б), ККМ находят из графика $D = f(C)$.



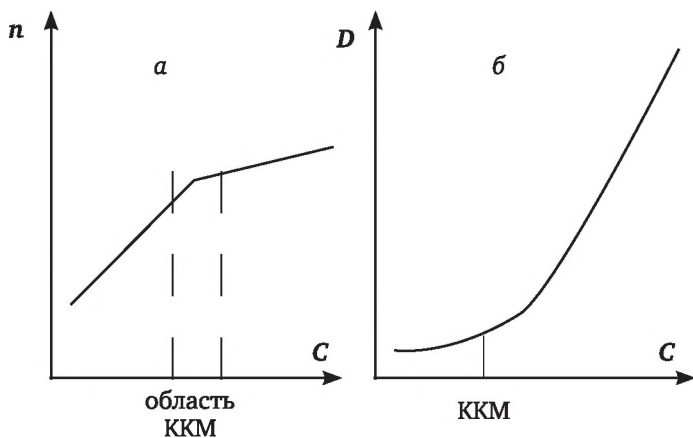


Рис. 8.6. Определение ККМ:

а — методом измерения показателя преломления n ; **б** — методом светорассеяния

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите и кратко охарактеризуйте известные вам дисперсные системы.
2. Назовите известные вам классификации дисперсных систем.
3. Перечислите типы эмульсий, методы определения типа эмульсий.
4. Перечислите виды эмульгаторов. Каков механизм их действия?
5. Что такое деэмульгаторы? Каков механизм их действия? Приведите примеры применения.
6. Что такое суспензии: разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные? Приведите примеры.
7. Что называют гидрофильно-липофильным балансом поверхностно-активных веществ?
8. Какие пены называют влажными, полусухими и сухими?
9. Что называют кратностью пены?
10. Какие пеногасители вы знаете?
11. Какие явления называют термофорезом, фотофорезом и термопреципитацией?
12. Перечислите виды коллоидных ПАВ. Каков механизм образования лиофильных систем из таких веществ?
13. Охарактеризуйте мицеллообразование в растворах ПАВ. Что такое сферические мицеллы и мицеллы Гартли? Какой процесс называют солюбилизацией?
14. Какими методами можно определить ККМ?
15. Какие факторы и как влияют на ККМ в водных средах?





Раздел III

Высокомолекулярные соединения





Глава 13

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Наряду с дисперсными системами в курсе коллоидной химии изучают свойства растворов высокомолекулярных соединений (ВМС). Эти системы нередко принципиально отличаются от коллоидных систем. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС, как и коллоидные частицы, состоят из многих тысяч атомов. С этим связана схожесть оптических свойств, скорости диффузии, осмотического давления. Многие природные ВМС (белки, крахмал) нередко образуют в пищевых продуктах самостоятельные фазы и должны рассматриваться как типичные коллоиды. В других пищевых системах они являются компонентами истинных молекулярных растворов. Синтетические полимеры широко используются при упаковке пищевых продуктов.

13.1. Классификации высокомолекулярных веществ (полимеров)

Среди многочисленных природных, искусственных и синтетических веществ выделяется группа соединений, отличающихся от других особыми свойствами. К ним в первую очередь относятся: способность испытывать упругие деформации в несколько сотен процентов — высокоэластические деформации, способность образовывать волокна, пленки, студни, растворы аномально высокой вязкости и др. Среди этих веществ: натуральный и синтетический каучуки, белки, целлюлоза, крахмал, большое число синтетических полимеров и т. п.

Было установлено, что все эти вещества состоят из макромолекул — гигантских молекул. Относительная молярная масса которых превышает 5000. Поэтому такие вещества называли **высокомолекулярными соединениями** (ВМС).

Первоначальные теоретические представления о ВМС были сформулированы в 1921 г. Ф. Поляни, К. Герцогом, а затем В. Каррером. Они создали теорию «малых блоков», согласно которой, такие вещества, как целлюлоза, крахмал, каучук и др., состоят из малых молекул, обладающих аномально высокой способностью к ассоциации в комплексы коллоидной природы.



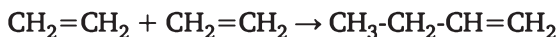
Автором принципиально нового представления о ВМС как о веществах, состоящих из макромолекул, с необычайно большой молекулярной массой явился Г. Штаудингер. Он синтезировал целые ряды полимергомологов и впервые показал, что можно, проводя химические реакции в полимерных цепях, изменить природу полимера. Однако Г. Штаудингер представлял себе макромолекулы в виде вытянутых жестких палочек, что не позволяло объяснять многие уникальные свойства ВМС.

В работах П. Д. Флори, Ч. Хаггинса, З. Штокмайера появились представления о гибкости макромолекул: благодаря вращению вокруг С–С-связей макромолекулы могут сворачиваться в молекулярные клубки различной плотности, а при внешних воздействиях — разворачиваться.

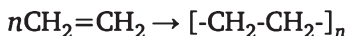
Многие принципиально новые представления о строении полимеров и их структуре развиты и в трудах российских ученых, таких как В. А. Каргин, А. А. Тагер, Н. Ф. Бакеев, Ю. К. Годовский, С. Н. Чвалун и др.

Высокомолекулярными соединениями называют вещества, в молекулах которых более или менее регулярно чередуется большое число одинаковых (или неодинаковых) атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные линейные цепи или цепи, имеющие ответвления, а также в пространственные сетки. Если в макромолекулярной цепи повторяются одинаковые звенья, то такие ВМС обычно называют полимерами (часто полимерами называют любые ВМС).

Простейшим органическим полимером является полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Рассмотрим особенности строения макромолекул на его примере. Этилен — ненасыщенный углеводород, вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество — этилен называют мономером, образующийся бутилен — димером. При соединении трех молекул этилена образуется тример, четырех — тетрамер и т. д. Если соединяется большое число (n) молекул мономера, образуется полимер («поли» — много):



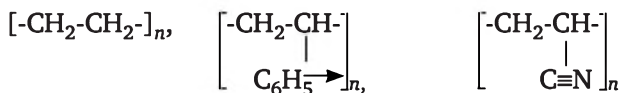
Многократно повторяющиеся группировки, являющиеся остатками мономеров, называют **звеньями**, или мономерными звеньями, а большие молекулы, составленные из звеньев, — макромолекулами, или полимерными цепями. Группы, стоящие на концах цепи, — **концевые группы**. Число звеньев в цепи — степень полимеризации — n . Относительная молярная масса полимера M равна молекулярной массе мономерного звена $M_{\text{зв}}$, умноженной на степень полимеризации:

$$M = n \cdot M_{\text{зв}}$$



(n обычно 500—10 000 и более). Полимеры с относительной молярной массой 500—5000 называют олигомерами.

Природные и некоторые синтетические полимеры имеют собственные названия: целлюлоза, коллаген, лигнин, капрон, лавсан, бакелит, тефлон и др. Название большинства синтетических полимеров обычно складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, продукт полимеризации этилена называют полиэтиленом (иногда — полиметиленом, так как повторяющееся звено — $-\text{CH}_2-$), стирола — полистиролом, метилметакрилата — полиметилметакрилатом и т. д. Общепринятая запись химических формул таких полимеров:

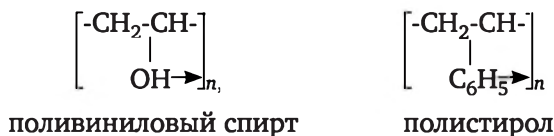


Концевые группы во внимание не принимают (как и при расчете M) и формулы записывают без них.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называют **гомополимерами**. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называют **сополимерами**. Так, гомополимером является, например, полиэтилен, а примерами сополимеров могут служить белки, в макромолекулах которых чередуются остатки нескольких типов аминокислот.

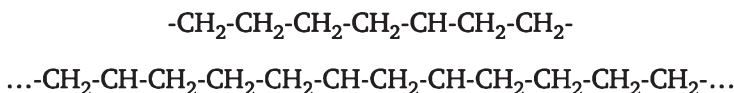
Мономеры могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного и сетчатого (пространственного) строения.

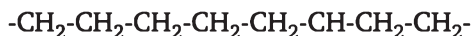
Линейными называют полимеры, молекулы которых представляют собой длинные цепи, не имеющие разветвлений или же которые имеют короткие ответвления в пределах одного мономерного звена:



Приведенные полимеры относятся к линейным.

Разветвленными полимерами называют полимеры, макромолекулы которых имеют боковые ответвления от цепи, называемой главной или основной. Число ответвлений и их размер могут изменяться в очень широких пределах. Например, молекулу полиэтилена высокого давления схематически можно изобразить так:





Сетчатыми, или **пространственными**, называют полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом поперечными химическими связями в трехмерную сетку. Примерами таких полимерных материалов являются фенолформальдегидные смолы, резины, эбонит и др. Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на **термопластические** и **термореактивные**. При нагревании термопластических полимеров их свойства постепенно изменяются и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние. Плавление происходит преимущественно в результате уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения кинетической энергии молекул. При охлаждении жидких термопластических полимеров наблюдаются обратные явления. Поскольку химическая природа полимера при этом не изменяется, то процесс плавления и процесс отвердевания можно повторить много раз. К термопластическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол и др.

При нагревании термореактивных полимеров свободные функциональные группы или неопределенные связи соседних макромолекул взаимодействуют друг с другом с образованием химических связей. Полимер приобретает сетчатую структуру — отвердевает (переходит в стеклообразное состояние). Такие полимеры не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Примером термореактивных полимеров могут служить фенолформальдегидные смолы, мочевиноальдегидные смолы и т. п.

Особенностью полимеров является их способность испытывать высокоэластические деформации. Различные полимеры проявляют это свойство при различных температурах: так, например, каучук эластичен даже при очень низких температурах ($\sim -60^\circ\text{C}$), полиметилметакрилат (органическое стекло) — лишь при температурах выше 80°C . Полимеры, которые легко деформируются при комнатной температуре, называют **эластомерами**, труднодеформируемые — **пластомерами** (пластиками).

По происхождению полимеры делятся на природные, синтетические и искусственные. **Природные**, или **натуральные, полимеры** — это полимеры, встречающиеся в окружающем нас мире: белки, целлюлоза, крахмал, натуральный каучук и др. Примерами пищевых ВМС являются пектиновая кислота, агар (полисахарид), крахмал, агароид. Яблочный пектин имеет относительную молярную массу 23 000—35 000, растворимая фракция агара — 11 000—25 000.

Синтетические полимеры получают синтезом из низкомолекулярных веществ — мономеров, это полиэтилен, полипропилен, полистирол, фенолформальдегидные смолы и т. д.



Относительная молярная масса полиэтилена находится в пределах 25 000—100 000. При комнатной температуре он нерастворим ни в одном из известных растворителей. При 100—120°C становится пластичным и легко деформируется. Благодаря водостойкости, плохой газопроницаемости полиэтилен используют в виде пленки для упаковки пищевых продуктов. Из него также изготавливают емкости для хранения жидкостей.

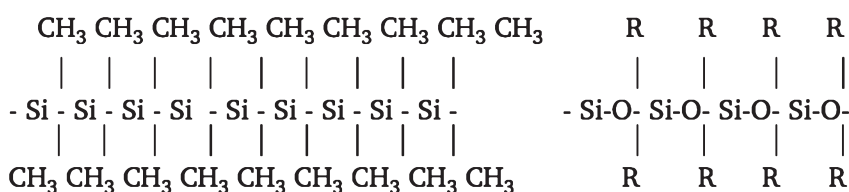
Искусственные полимеры получают из природных полимеров путем их химической модификации. Например, при обработке целлюлозы азотной кислотой получают ее эфир — нитроцеллюлозу, при дезацетилировании природного полисахарида хитина — хитозан.

Полимеры бывают **полярными** и **неполярными**. Полярность полимеров обусловлена наличием полярных групп в звеньях макромолекул, каких как -ОН, -СN, -СООН, -СNH₂ и т. п. Полярность макромолекул характеризуется величиной дипольного момента μ , который равен векторной сумме дипольных моментов всех полярных групп, распределенных вдоль цепи. При симметричном расположении полярных групп, например, полимер =СCl₂-СCl₂- является неполярным ($\mu = 0$). Наличие полярных групп в макромолекуле увеличивает межмолекулярные взаимодействия.

По химической природе полимеры делят на органические, неорганические, элементоорганические. К **органическим** относится большинство высокомолекулярных веществ, молекулы которых состоят из углерода, водорода, кислорода и азота.

Молекулы неорганических полимеров построены из атомов кремния, алюминия, германия, серы и др. Например, полисиланы, полифосфорные кислоты и др. Так, белый фосфор Р₄ (тетраэдр) при нагревании превращается в полимер. Черный фосфор образуется из белого при 200°C и давлении 12 000 атм. Это полимерное соединение, имеющее, подобно графиту, слоистую структуру. При нагревании серы происходит превращение циклов S₈ в линейный полимер.

Элементоорганические полимеры могут быть двух типов: когда главная молекулярная цепь имеет неорганическую природу, а боковые ответвления — органическую, и наоборот:

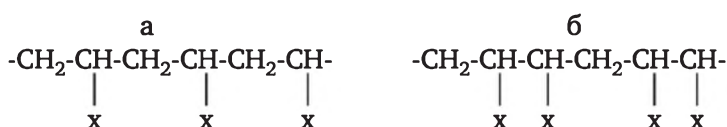


По составу главной цепи молекулы полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные. **Гомоцепные полимеры** имеют главную цепь, состоящую из одинаковых атомов. Если она состоит из атомов углерода, то такие полимеры называют карбоцепными (полиэтилен, полистирол и др.). Если главная цепь состоит из атомов кремния, то полимеры называют кремнийцепными:



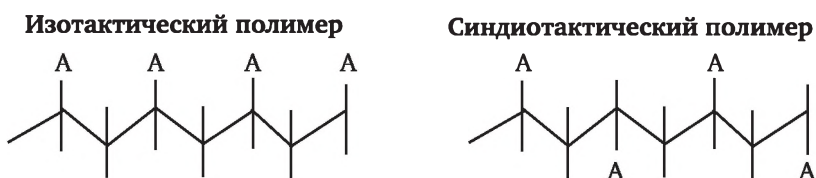
Такие полимеры называют **привитыми сополимерами**, или графтсополимерами.

Полимеры бывают **регулярными** и **нерегулярными**. Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т. е. соблюдается дальний порядок звеньев по цепи, то полимер построен регулярно. Нарушение этого порядка ведет к нерегулярности строения цепи полимера. Различают структурную регулярность и стереорегулярность. Структурная регулярность имеет место у полимеров, все звенья и все заместители которых расположены в пространстве в определенном порядке. Например, если звено полимера содержит заместитель (х), то возможны следующие варианты присоединения звеньев друг к другу, обеспечивающие структурную регулярность или нерегулярность цепи:



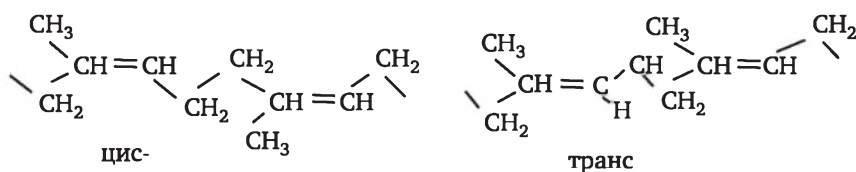
Вариант *а* называют «голова к хвосту», а вариант *б* — «голова к голове». Если звенья вдоль цепи соединены друг с другом только определенным образом (или *а*, или *б*), то полимер является структурно-регулярным, если же соединение звеньев произвольное, то полимер — нерегулярный.

Стереорегулярными называют полимеры, у которых все заместители расположены в пространстве определенным образом. Например, в полимерной цепи возможна l-d-оптическая изомерия, обусловленная наличием асимметрических (хиральных) атомов углерода. Возможно существование регулярных изотактических и синдиотактических полимеров:



Если же расположение заместителей произвольное, то полимер является нерегулярным, такие полимеры называют **атактическими**.

Другой случай стереорегулярности — существование цис- и транс-полимеров:



Иными словами, если все заместители вдоль цепи расположены в цис-положении или в транс-положении, то полимер имеет стереорегулярное строение, если же положение заместителей произвольное, то полимер — нерегулярный.

13.2. Особенности строения и свойств полимеров

Полимеров в настоящее время известно множество, их объединяют в класс полимеров следующие особенности строения и свойств.

1. Главная особенность строения полимеров — это наличие длинных цепных молекул (макромолекул), связанных между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Сама цепь образована прочными химическими связями длиной $1\text{--}1,5 \text{ \AA}$, цепи же связаны между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, радиус их действия — $3\text{--}4 \text{ \AA}$. В сетчатых полимерах химические связи имеются и между цепями. Если число таких связей мало по сравнению с числом звеньев в макромолекулах (редкая сетка), то полимер сохраняет свойства, характерные для полимеров, — способность к высокоэластическим деформациям и т. п. Если же сетка частая (практически каждое звено макромолекулы связано со звеном соседней цепи), то полимер теряет указанные свойства. Так, при вулканизации каучук превращается в эбонит — твердое вещество, не способное к высокоэластическим деформациям.

Если атомы в веществе соединены только химическими связями, то свойства его вообще не имеют ничего общего со свойствами полимеров. Так, алмаз — одна гигантская молекула — макромолекула, но полимерных свойств не проявляет. По этой же причине металлы также не могут быть отнесены к полимерам. Таким образом, наличие гигантских молекул и двух типов связей предопределяет все типичные свойства полимеров, которыми не обладают низкомолекулярные вещества.

2. Для полимеров характерна неоднородность по химическому составу. В одной и той же цепи могут присутствовать звенья различного химического состава. Например, у ацетата целлюлозы различные звенья могут быть проэтерифицированы в разной степени. Но если среднее процентное содержание ацетатных групп в различных образцах ацетата целлюлозы близко друг к другу, то и их физико-химические свойства практически не различимы (химическое строение звеньев при этом различается).

3. Для полимеров характерна неоднородность по молекулярной массе (полидисперсность). У низкомолекулярных веществ относительная молярная масса является величиной постоянной. Например, у серной кислоты $M = 98$ (без учета изотопии), т. е. вещество с $M = 102$ не может быть серной кислотой. В силу особенностей синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т. е. состоят из макромолекул различной молекулярной массы (длины).



Макромолекулы, состоящие из одинаковых химических звеньев, но имеющие разную длину, называют **полимергомологами**. С увеличением молярной массы различие в свойствах полимергомологов сглаживаются, они теряют свою индивидуальность. Поэтому разделить смесь высокомолекулярных полимергомологов на индивидуальные вещества с определенной молекулярной массой практически невозможно. По этой причине полимеры обычно характеризуют некоторой **средней молярной массой**. В зависимости от типа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молярные массы.

Для подсчета **среднечисловой молярной массы** M_n каждое значение молекулярной массы M_i следует умножить на число молекул N_i , имеющих эту молекулярную массу, и полученные произведения сложить, т. е. получить сумму молекулярных масс всех молекул и затем разделить ее на общее число молекул:

$$M_n = (N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + N_3 \cdot M_3 + \dots + N_i \cdot M_i) / \sum N_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum X_i \cdot M_i, \quad (13.1)$$

где X_i — числовая доля молекул с молярной массой M_i . Экспериментально M_n измеряют, пользуясь методами, в основе которых лежат коллигативные (т. е. зависящие от числа частиц) свойства растворов: осмометрия, криоскопия и эбуллиоскопия.

Среднемассовую молярную массу выражают соотношением

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \sum W_i \cdot M_i. \quad (13.2)$$

Здесь W_i — массовая доля молекул с молярной массой M_i . Обычно M_w измеряют методом светорассеяния.

В случае монодисперсного (все молекулы одинаковой длины) образца полимера $M_n = M_w$, для полидисперсного полимера они различны, причем $M_n < M_w$. Отношение M_w/M_n может служить мерой полидисперсности образца полимера. Например, если имеется смесь равных по массе количеств полимера с относительными молярными массами 10^3 и 10^5 , то расчет по уравнениям (13.1) и (13.2) дает: $M_n = 2000$, $M_w = 50\,500$ и $M_w/M_n = 25,2$.

При измерении характеристической вязкости (см. параграф 15.3) получают так называемую средневязкостную или среднюю вискозиметрическую молярную массу, вычисляемую по уравнению:

$$M_v = (\sum W_i \cdot M_i)^{1/\alpha}, \quad (13.3)$$

где α — показатель степени в уравнении (15.11). Практически M_v отклоняется от M_w не более чем на 20 %, а при $\alpha = 1$ $M_v = M_w$.

Таким образом, при определении молярной массы полимеров различными методами получают принципиально отличные друг от друга средние значения M .



Если разделить полимер на фракции, определить массу и молярную массу каждой фракции, то можно построить интегральную кривую распределения полимера по молярным массам. Для этого на оси абсцисс откладывают значения M фракций, а на оси ординат — интегральные массовые доли фракций W , т. е. доли всех фракций, имеющих молярную массу до заданного значения M (рис. 13.1, а).

Дифференцированием интегральной кривой можно получить дифференциальную кривую распределения (рис. 13.1, б). Основными характеристиками дифференциальной кривой является положение пика и ширина кривой. Чем шире кривая, тем шире молярно-массовое распределение. Кривую молярно-массового распределения полимера обычно получают из данных по седиментации в ультрацентрифуге.

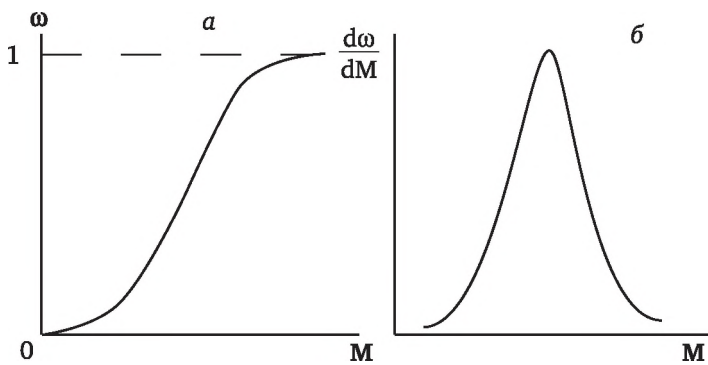
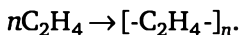


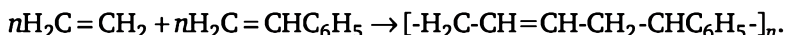
Рис. 13.1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые молярно-массового распределения (ММР)

13.3. Методы синтеза полимеров

Существует два метода получения полимеров: полимеризация и поликонденсация. **Полимеризация** — это процесс получения полимеров, при котором макромолекулы образуются путем последовательного присоединения одного или нескольких мономеров к растущему активному центру. Если в полимеризации принимают участие мономеры одного вида, то такой процесс называют гомополимеризацией, например:



Если же в процессе участвуют различные звенья, то мы имеем сополимеризацию:



Здесь приведено уравнение сополимеризации бутадиена и стирола в полибутадиенстирол. Поскольку данные реакции проходят по ради-



кальному механизму, спонтанный обрыв цепей с неизбежностью влечет за собой образование молекул различной длины и наличие в конечном продукте непрореагировавших мономеров и низкомолекулярных фракций.

Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярных соединений путем взаимодействия функциональных групп, входящих в состав различных мономеров.

Каждый акт такого взаимодействия сопровождается отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl и др.). Примером может служить поликонденсация этиленгликоля в полиэтиленгликоль:



Контрольные вопросы и задания

1. Начиная с какой молярной массы вещество можно считать полимером?
2. Как называют полимеры, построенные из одинаковых звеньев и из разных звеньев?
3. Как делятся полимеры по отношению к нагреванию?
4. Перечислите виды средних молярных масс полимеров. Как они соотносятся между собой?
5. В каком случае можно говорить о «редкой», в каком случае — о «частой» сетке?
6. Назовите регулярные и нерегулярные полимеры, стереоизомер.



Глава 14

ФИЗИКОХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

14.1. Надмолекулярная структура полимеров

Молекулярная структура (химический состав и последовательность соединения атомов в молекуле) не определяет однозначно поведение полимерного материала. Свойства полимера зависят также от его *надмолекулярной структуры*. Под этим термином понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделенных элементах, размеры и форму таких элементов, а также их взаимное расположение в материале.

Первые представления о структуре полимеров сложились сразу же после того, как было установлено, что эти вещества состоят из длинных гибких молекул. Казалось совершенно очевидным, что образование регулярных структур (кристаллических решеток), подобно тому, как они строятся в случае малых молекул, совершенно невозможно: размеры и форма макромолекул различны. Столь же очевидным казалось и предположение о том, что такие очень длинные и гибкие макромолекулы хаотически перепутаны между собой подобно нитям в войлоке (модель *молекулярного войлока*).

Однако было установлено, что если бы полимер представлял собой войлок из перепутанных макромолекул, то он должен был бы иметь плотность, значительно меньшую той, которая определяется экспериментально. Позднее основное предположение о невозможности образования высокоорганизованных структур из больших молекул различного размера и формы было опровергнуто открытием монокристаллов ВМС, имеющих геометрически правильную форму и внутреннюю структуру, приближающуюся по своему совершенству к структуре кристаллов обычных органических веществ.

Принимая представления о полимере как о совокупности хаотически переплетенных макромолекул, вообще невозможно представить себе, почему происходит их кристаллизация, да еще иногда с довольно большой скоростью.

Эти соображения, а также ряд непосредственных экспериментальных данных по исследованию структуры полимеров с помощью элек-



тронного микроскопа заставили отказаться от представления о перепутанных макромолекулах и перейти к представлениям, основанным на существовании в полимерах надмолекулярных структур.

Метод электронной микроскопии является одним из наиболее плодотворных при изучении структуры полимеров. Он позволяет рассмотреть макромолекулы, их взаимное расположение и надмолекулярные образования в виде фибрилл (волокон), глобул и различных форм кристаллов.

Сущность метода заключается в том, что слой полимера толщиной 100—200 Å просвечивают пучком электронов, играющим в электронном микроскопе ту же роль, что и луч света в обычном микроскопе. Другой путь: в электронном микроскопе просматривают слепок с поверхности полимера, так называемую *реплику*.

В первом случае используются тонкие пленки, которые получают испарением разбавленного раствора полимера, или тонкие срезы, полученные с помощью ультрамикротомов.

При получении реплики полимерный материал разрушают без изменения его структуры. Для этого полимер замораживают (в жидком азоте), а затем разрушают ударом. На образовавшуюся поверхность с помощью специальных установок напыляют слой угля или кварца. Для того чтобы изображение, видимое в электронный микроскоп, было более рельефным, на полученную поверхность напыляют металлы (платину, золото, палладий). Полимер растворяют, а полученную реплику рассматривают в электронный микроскоп.

Если растворение полимера представляет трудности, то на образовавшуюся при механическом разрушении поверхность полимера наносят слой желатина или коллоксилина. После образования достаточно прочной пленки желатина или коллоксилина, представляющей собой слепок с поверхности исследуемого полимера, пленку отрывают и на нее напыляют уголь или кварц. Получают так называемую *обратную*, или *негативную реплику*.

В первую очередь надмолекулярная структура полимера определяется его фазовым состоянием. Если в структуре полимера имеется дальний порядок расположения элементов, т. е. существует кристаллическая решетка, то полимер является *кристаллическим*. Если в структуре полимера отсутствует дальний порядок, то полимер *аморфный*.

14.1.1. Структура аморфных полимеров

Первоначально на основании рентгеноструктурных исследований была сформулирована модель аморфного полимера (модель Вайнштейна), схематически представленная на рис. 14.1.

Согласно модели, аморфный полимер состоит из участков размером 20—40 Å с почти правильной (параллельной) укладкой макромолекул. Каждая полимерная цепь может проходить через несколько таких участков, может возвращаться (и даже неоднократно) в исходный уча-



сток. В областях между участками упорядоченность в упаковке макромолекул отсутствует.

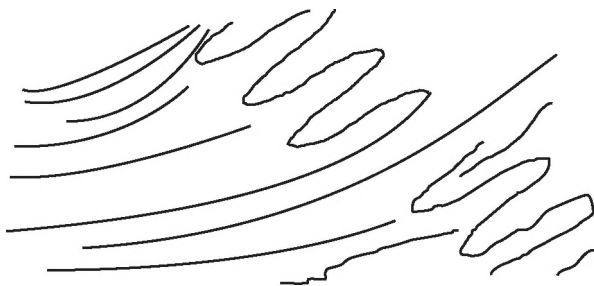


Рис. 14.1. Модель Вайнштейна структуры аморфного полимера

Позднее на основании электронно-микроскопических исследований была создана модель аморфных полимеров Иеха. Согласно данной модели аморфный полимер — это совокупность блоков (доменов, кластеров) диаметром $40\text{--}100\text{ \AA}$, в центре которых находятся наиболее упорядоченные области ($20\text{--}40\text{ \AA}$); пограничные области протяженностью $10\text{--}20\text{ \AA}$ содержат концы полимерных цепей, складки и петли. Пространство между доменами ($10\text{--}50\text{ \AA}$) заполнено проходными цепями (т. е. участками макромолекул, принадлежащих одновременно двум или более доменам) и клубками макромолекул.

Между описанными моделями имеется определенное сходство. Исходя из них, главный мотив структурной организации аморфных полимеров — наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка, и малые размеры упорядоченных участков.

Другие модели, представляющие структуру аморфных полимеров в виде *пачек* макромолекул, в которых порядок в упаковке распространяется на большую протяженность (дальний порядок), или, наоборот, в виде беспорядочных микроклубков, не согласуются с результатами рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований.

14.1.2. Структура кристаллических полимеров

Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации жидкого (раствора или расплава) полимера, макромолекулы которого имеют *регулярное строение*. Такие полимеры называют *кристаллизующимися* (т. е. они могут кристаллизоваться). Все звенья и все заместители в таком полимере расположены в пространстве в определенном порядке.

Согласно проведенным исследованиям, главный мотив структурной организации кристаллических полимеров — *пластинчатые монокристаллы — ламели*, в которых макромолекулы укладываются перпендикулярно широкой плоскости кристаллов. Толщина ламели обычно составляет $100\text{--}150\text{ \AA}$ ($1,5 \cdot 10^{-8}\text{ м}$), а ширина и длина могут достигать нескольких микрометров.



Длина кристаллизующейся макромолекулы намного превышает толщину ламели и, чтобы уложиться в кристалл, макромолекула должна многократно сложиться. В зависимости от температуры, концентрации полимера и природы растворителя (при кристаллизации из раствора), молекулярной массы полимера складывание макромолекул происходит по-разному (рис. 14.2).

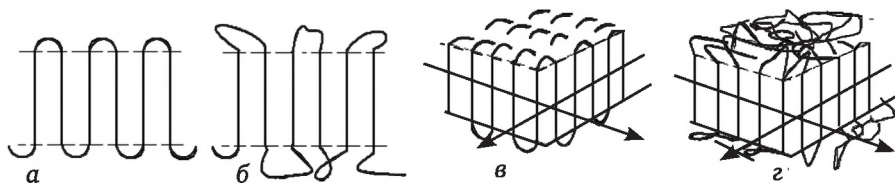


Рис. 14.2. Складывание макромолекул в ламелях:
а, в — регулярное; б, г — нерегулярное

При регулярном складывании (а) цепь макромолекулы после выхода из ламели сразу же возвращается обратно в соседнее положение, образуя на поверхности правильную петлю, содержащую пять=шесть атомов цепи. В этом случае растут идеальные (совершенные) монокристаллы (в).

Однако в реальных кристаллах складывание макромолекулы в ламелях происходит нерегулярно (б): на поверхности ламели образуются петли различной длины, возвращение молекулы в ламель происходит в любой ее точке (даже на других гранях). Часть макромолекул вообще не возвращаются в ламель, а составляют аморфную фазу на ее поверхности или переходят в соседние ламели, соединяя их между собой связками — **проходными цепями**. Связь между ламелями может осуществляться и за счет сцепления двух петель от разных ламелей.

Кристаллизация полимеров в условиях, близких к равновесным, или в условиях, когда складывание цепей подавляется, приводит к формированию монокристаллов, построенных из выпрямленных цепей — **пакетных кристаллов**. В них макромолекулы уложены «как карандаши в коробке».

В **глобулярных монокристаллах** узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых конформациях — глобулами. Обязательным условием кристаллизации таких структур является одинаковый размер свернутых молекул. По этой причине формирование глобулярных кристаллов характерно только для биополимеров, для которых характерна монодисперсность. Примером глобулярных монокристаллов может служить вирус табачной мозаики.

Монокристаллы — простейшие структурные образования с правильной молекулярной организацией. Они, в свою очередь, организуются в более крупные структурные элементы, среди которых наиболее распространены **сферолиты** и **дендриты**.

Сферолит — сферически симметричное образование из монокристаллов, чаще всего — из пластинчатых кристаллов. Ламели в сферо-



лите выстраиваются вдоль радиальных направлений от центра. Размер сферолитов намного превышает размеры монокристаллов и достигают 1 см в диаметре. Важнейшими элементами сферолита являются **фибриллы** — волокнистые структуры, начинающиеся в центре сферолита и ориентированные радиально. Именно фибриллы организуют ламели и обеспечивают их радиальную ориентацию.

Пространство между монокристаллами и между отдельными сферолитами заполнено некристаллизующейся частью полимерного вещества (петли, проходные цепи, макромолекулы, не способные складываться, и т. п.). В итоге сферолит так прочно связан с массой полимера, что его невозможно выделить, не разрушив полимерный материал, в который он «погружен».

Часто удается создать такие условия для кристаллизации, когда монокристаллы организуются в фибриллы (волокна), растущие в направлении, перпендикулярном поверхности. При таком способе кристаллизации фибриллы выстраиваются параллельно друг другу («как деревья в лесу»). Образуются анизотропные структурные образования — **дендриты**.

При кристаллизации с наложением внешних растягивающих напряжений (при вытягивании нитей) возникают структурные формы, получившие название **шиш-кебабов**. Основу таких структур образуют длинные фибриллярные стволы, состоящие из пакетных монокристаллов (с выпрямленными молекулярными цепями). На этих стволах, как на зародыше, в поперечном направлении растут ламели. По внешнему виду (под электронным микроскопом) шिश-кебабы напоминают иней.

14.1.3. Физические состояния аморфного полимера

Как уже отмечалось выше, твердому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации регулярного полимера. При охлаждении же расплавленных полимеров, макромолекулы которых имеют нерегулярное строение (некристаллизующиеся полимеры), образуется твердое аморфное состояние, которое называют **стеклообразным состоянием полимера**. Находясь в нем, полимер напоминает по виду и свойствам обычное силикатное (оконное) стекло: отсюда название — **органическое стекло**.

Стеклообразное состояние является единственно возможным твердым состоянием для некристаллизующихся полимеров. Процесс стеклования происходит не при строго определенной температуре (как кристаллизация), а в некоторой температурной области, охватывающей 5—10°C. В ней у полимера постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твердого тела. Среднюю температуру этой области называют **температурой стеклования T_c** .



Процесс кристаллизации полимеров должен происходить очень медленно, так как требуется определенное время для укладки макромолекул в ту или иную кристаллическую решетку. Если **кристаллизующийся полимер** охлаждать быстро, то он не успевает закристаллизоваться и переохлаждается. При дальнейшем охлаждении такой полимер также переходит в стеклообразное состояние, при этом $T_c < T_{кр}$.

У полимера в стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов, входящих в состав цепи (валентные и деформационные). Вращение звеньев и перемещение цепей как единого целого отсутствуют.

При нагревании полимера выше T_c начинает проявляться внутреннее вращение звеньев вокруг $-C-C-$ связей, цепи макромолекул приобретают способность под действием теплового движения или внешней нагрузки скручиваться и раскручиваться (менять свои конформации). Такое состояние аморфного полимера называют **высокоэластическим**. Полимеры в высокоэластическом состоянии (каучуки, эластомеры) способны к очень большим (до 700 %) обратимым деформациям под действием относительно небольших нагрузок — **высокоэластическим деформациям**.

При дальнейшем нагревании линейного полимера (цепи такого полимера не «сшиты» поперечными связями — сеткой) реализуется подвижность цепей как единого целого. Макромолекулы приобретают способность при действии самой малой нагрузки перемещаться друг относительно друга, т. е. течь. Полимер переходит в **вязкотекучее состояние**. Такой переход осуществляется в некоторой области температур, среднюю температуру которой называют **температурой текучести** T_T .

Указанные три состояния аморфных полимеров называют физическими состояниями, они отличаются друг от друга не характером взаимного расположения макромолекул (структурой), как отличаются друг от друга фазовые состояния, а лишь характером теплового движения частиц, составляющих полимер: атомов, звеньев, макромолекул. В стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов. В высокоэластическом состоянии, наряду с колебаниями, становится возможным и вращение звеньев вокруг σ -связей. И, наконец, в вязкотекучем состоянии реализуется возможность перемещения макромолекул друг относительно друга.

В отличие от полимеров, низкомолекулярные аморфные вещества, например, обычное стекло, могут находиться лишь в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком (вязкотекучем). Высокоэластическое состояние присуще лишь полимерам и является уникальным состоянием вещества. Как уже говорилось, оно обусловлено способностью звеньев вращаться вокруг σ -связей, т. е. гибкостью макромолекул.

14.2. Гибкость макромолекул

Гибкость макромолекул — одна из важнейших характеристик полимера, определяющая его основные макроскопические свойства. Гиб-



кость макромолекул — это способность полимерных цепей изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев (*термодинамическая гибкость*) или же под действием внешних механических сил (*кинетическая гибкость*). Гибкость макромолекул обусловлена тем, что мономерные звенья цепи при тепловом движении или при внешних силовых воздействиях вращаются вокруг одинарных (σ -) связей. Ознакомимся с ними сначала на примере простых органических соединений.

14.2.1. Внутреннее вращение в макромолекулах

Молекула любого вещества характеризуется определенным пространственным расположением атомов и наличием определенных связей между ними. Это обуславливает химическое строение молекулы. Известно, что для молекул, содержащих двойные связи, наблюдается пространственная изомерия — цис-транс-изомерия. Она обусловлена невозможностью (при обычных условиях) вращения молекулы вокруг двойной связи. У насыщенных углеводородов даже с различными заместителями у атомов углерода цис- и транс-изомеров не обнаружено. Отсутствие изомеров объясняется очень быстро происходящим вращением одних групп молекулы относительно других вокруг σ -связи. Этот вид движения одной части молекулы относительно другой получил название **внутреннего вращения**. Для наглядности рассмотрим сначала вращение в молекуле этана (по строению он аналогичен элементарной группировке полиэтилена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). В молекуле этана все атомы водорода равноценны, поэтому можно предположить, что при любом их пространственном расположении потенциальная энергия молекулы одна и та же, т. е. вращение свободно. Однако квантовохимические расчеты показали, что из-за взаимодействия между химически не связанными друг с другом соседними атомами водорода потенциальная энергия U молекулы зависит от угла поворота φ одной метильной группы относительно другой, т. е. вращение не свободное. Это видно на рис. 14.2. На нем с использованием так называемых проекционных формул Ньюмена показано, что минимальную потенциальную энергию U_1 молекула имеет в положении, когда атомы водорода соседних метильных групп максимально удалены друг от друга (положение слева). Это положение называют **заторможенным**. Расположение атомов водорода точно напротив друг друга (**заслоненное**) самое невыгодное — ему соответствует максимальное значение энергии U_2 . При вращении вокруг σ -связи молекула через каждые 60° переходит из заслоненного положения в заторможенное и наоборот. Для подобного вращения молекула этана должна обладать энергией большей $\Delta U = U_2 - U_1$. При комнатной температуре средняя кинетическая энергия молекул превышает ΔU и вращение молекулы практически свободное: переход из одного положения осуществляется $\sim 10^{10}$ раз в секунду.

Для молекул с меньшей степенью симметрии, таких как дихлорэтан, стирол и т. п., кривая $U = f(\varphi)$ имеет более сложный вид (рис. 14.3).



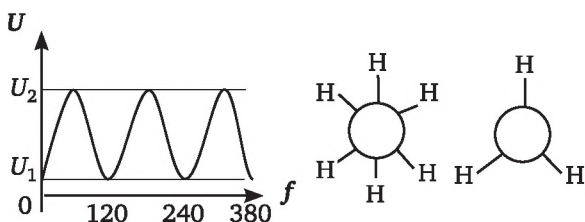


Рис. 14.2. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла вращения метиленовых групп друг относительно друга

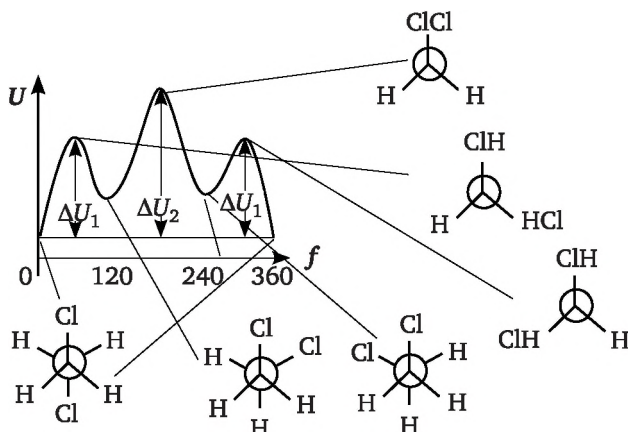


Рис. 14.3. Изменение потенциальной энергии при вращении молекулы дихлорэтана вокруг σ -связи

На кривой имеется четыре минимума, соответствующих значениям $\varphi = 0, 120, 240$ и 360° . Самые глубокие минимумы соответствуют антиположению, два других — заторможенным (скошенным или гош-формам). Они получаются при повороте анти- формы на 120° и являются зеркальным отражением друг друга. Положение молекулы при 60 и 300° — заслоненные формы. Все рассмотренные формы молекулы, получающиеся при ее вращении вокруг σ -связи, называют **конформерами**, или **конформационными изомерами**.

Энергию (ΔU_1 или ΔU_2 на рис. 14.3), необходимую для перехода молекулы из положения с минимальной энергией в положение с максимальной энергией, называют потенциальным, или **активационным, барьером вращения**.

Если кинетическая энергия звена молекулы меньше ΔU , вращения вокруг σ -связи не происходит — звенья испытывают только крутильные колебания относительно положения с U_{\min} на угол φ . Такое движение звеньев молекулы относительно друг друга получило название **заторможенного**, или **ограниченного, внутреннего вращения**.

Как уже отмечалось, для молекулы этана ΔU имеет малые значения, и при комнатной температуре происходит свободное вращение зве-

ньев CH_3 друг относительно друга. Соответственно, выделить молекулы этана с разным положением атомов нельзя. При увеличении числа звеньев CH_2 в молекуле, а также при появлении заместителей (как в рассмотренном случае дихлорэтана), ΔU возрастает и движение звеньев становится заторможенным: появляется возможность разделить конформеры.

Представление о внутреннем вращении макромолекул полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гуттом. При вращении звеньев макромолекула изменяет свою форму. Формы макромолекулы, переходящие друг в друга без разрыва химических связей, называют **конформациями**. Известно много типов конформаций макромолекул: конформация клубка, конформация вытянутой жесткой палочки, конформация спирали, конформация глобулы (самая компактная), складчатая (ламелярная) конформация (обычно наблюдается в кристаллических полимерах) и т. д.

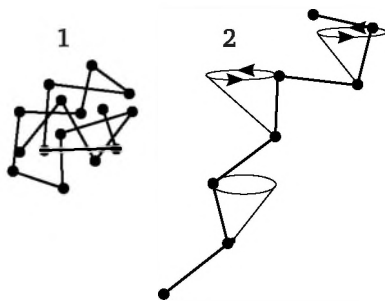


Рис. 14.4. Свободно сочлененная цепь (1) и цепь с фиксированными валентными углами (2)

Рассмотрим одну изолированную цепь полимера, атомы углерода в которой связаны только σ -связями. Предположим, что валентные углы в такой цепи не фиксированы и вращение вокруг σ -связей является свободным. Такую модельную цепь называют **свободно сочлененной** (рис. 14.4, 1). Звенья свободно сочлененной цепи могут занимать в пространстве произвольные положения независимо от положения соседних звеньев. Подобная цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой.

В реальных цепях полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, и вращение звеньев происходит без их изменения (рис. 14.4, 2). Поэтому в реальной цепи звенья располагаются не произвольно: положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Даже если предположить свободное вращение звеньев, то такая цепь может принимать меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная. Но она способна сильно изгибаться из-за вращений звеньев.

Внутреннее вращение звеньев в цепях реальных полимеров всегда заторможенное вследствие взаимодействия химически не связанных



между собой атомов. В полимерах нет изолированных цепей и возможно взаимодействие атомов как одной и той же цепи (внутримолекулярное взаимодействие), так и соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие). Для каждого звена макромолекулы можно построить график $U = f(\varphi)$, аналогичный приведенным на рис. 14.2 и 14.3. Вид кривой зависит от строения полимера: обычно это кривые с несколькими минимумами и максимумами. Чаще всего средняя энергия звеньев макромолекулы меньше ΔU и происходит лишь ограниченное внутреннее вращение — крутильные колебания относительно положения с U_{\min} . Чем интенсивнее эти колебания, тем более гибка молекула. Молекулы, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания (может происходить и полное вращение отдельных звеньев, когда их энергия превышает ΔU), называют *гибкоцепными*, а полимеры со слабыми колебаниями — *жесткоцепными*.

14.2.2. Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул

Термодинамическая гибкость (равновесная гибкость) — способность макромолекул изменять свои конформации в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев. Представим себе ситуацию, когда одна группа атомов цепи полимера получила в результате теплового движения звеньев некоторый импульс. Абсолютно жесткая молекула должна была бы под влиянием этого импульса переместиться целиком в новое положение в пространстве. В гибкой же макромолекуле перемещается только ее определенный участок. Разные по величине импульсы, приложенные к разным участкам молекулы, приведут к перемещению различных по величине участков. Среднестатистический отрезок макромолекулы, перемещающийся как единое целое в элементарном акте теплового движения, называют *сегментом* (статистическим сегментом макромолекулы или статистическим элементом Куна). Чем жестче цепь, т. е. чем больше активационный барьер вращения ΔU , тем больший отрезок цепи перемещается в элементарном акте теплового движения, т. е. тем больше по размерам сегмент. Таким образом, размер сегмента может служить мерой термодинамической гибкости макромолекул. Реальная молекула может быть представлена состоящей из N сегментов, каждый длиной A :

$$L = NA,$$

где L — длина цепи. У свободно сочлененной цепи A — длина звена, а у предельно жесткой макромолекулы $A = L$.

Представление о сегменте не является чисто формальным. Оказалось, что при измерении молярной массы полимера каким-либо физико-химическим методом, основанном на коллигативном свойстве (эбуллиоскопически, криоскопически, осмометрией и т. п.), получается, что она меньше истинной молярной массы, измеренной, напри-



мер, вискозиметрическим методом, и равна молярной массе сегмента. Это означает, что макромолекулы в растворах ведут себя не как единое целое, а как совокупность малых молекул с длиной, равной длине сегмента A .

В качестве другой оценки термодинамической гибкости может служить отношение среднеквадратических размеров макромолекулы, свернутой в статистический клубок, к размерам, которые эта же молекула бы имела при абсолютно свободном вращении звеньев:

$$\sigma = \left(\frac{\overline{h_p^2}}{\overline{h_{св}^2}} \right) = \left(\frac{1 + \cos \bar{\varphi}}{1 - \cos \bar{\varphi}} \right)^{1/2}.$$

Иными словами, чем сильнее заторможено внутреннее вращение, т. е. чем меньше угол вращения φ , тем больше σ . В качестве среднеквадратического размера обычно используют **среднее расстояние между концами цепи**¹. Процесс усреднения производится по всем возможным конформациям макромолекулы. Каждой конформации соответствует расстояние между концами цепи h и наоборот, каждому расстоянию между концами цепи соответствует свое число конформаций. При этом чем большее число конформаций соответствует данному расстоянию h , тем больше **термодинамическая вероятность** W данного состояния макромолекулы с данным h , т. е. тем больше энтропия данного состояния.

Связь W и h выражается гауссовской кривой: предельно вытянутое состояние $h = L$ (контурная длина молекулы без нарушения валентных углов) и предельно свернутое состояние $h = 0$ маловероятны, наиболее вероятным является состояние с $h = h_m$ (см. рис. 14.5), соответствующее W_{\max} .

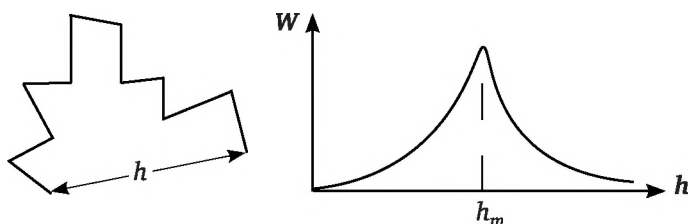


Рис. 14.5. Расстояние между концами макромолекулы и иллюстрация наиболее вероятного расстояния

Если бы мы могли проследить за поведением молекулы, то увидели бы, что большую часть времени она находится в состоянии с h_m . Если бы можно было видеть все молекулы сразу, то мы обнаружили бы, что в каждый момент времени подавляющее их большинство находится в конформациях, соответствующих h_m , и только немногие пребывают

¹ Иногда используют еще величину среднего радиуса инерции (радиус вращения) — средний квадрат расстояния всех элементов свернутой цепи от ее центра тяжести.



в конформациях с $h = 0$ и $h = L$. Расстояние h_m , соответствующее максимуму на кривой, называют **наивероятнейшим расстоянием**. Среднеквадратическое расстояние связано с наивероятнейшим соотношением:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}} h_m.$$

Теоретически было показано, что среднеквадратическое расстояние $(\bar{h}^2)^{1/2}$ больше расстояния между любыми наиболее отдаленными звеньями свернутой макромолекулы. Поэтому размер макромолекулы принято оценивать среднеквадратическим расстоянием между ее концами.

При оценке гибкости макромолекул следует исключить влияние соседних макромолекул на размеры свернутой цепи. Для этого полимер растворяют в большом объеме растворителя, в котором интенсивность взаимодействия частей макромолекулы друг с другом равна интенсивности их взаимодействия с растворителем. Такой растворитель называют θ -растворителем, в нем размеры клубка макромолекулы не зависят от присутствия растворителя, а определяются только свойствами самой макромолекулы. Статистика позволяет рассчитать размеры клубка макромолекулы с нулевым барьером вращения, т. е. со свободным вращением вокруг связей. Отношение среднеквадратического расстояния между концами цепи исследуемого полимера к аналогичной величине для цепи со свободным вращением и есть мера термодинамической гибкости полимера (σ).

Кинетическая гибкость макромолекул — это способность макромолекул изменять свои конформации в результате воздействия внешних механических сил. В зависимости от соотношения энергии этих внешних воздействий и потенциального барьера вращения звеньев ΔU цепь полимера может в той или иной степени разворачиваться, т. е. проявлять кинетическую гибкость.

По аналогии с термодинамической гибкостью в качестве меры кинетической гибкости может выступать длина кинетического сегмента. Действительно, если в результате внешнего воздействия (например, мы потянули на концы полимерной ленты) одна группа атомов цепи полимера получит некоторый импульс, то в случае гибкой макромолекулы переместится только ее определенный участок. Разные по величине импульсы, приложенные к разным участкам молекулы, приведут к перемещению различных по величине участков. **Кинетический сегмент** — это среднестатистический отрезок макромолекулы, перемещающийся как единое целое в элементарном акте внешнего воздействия. Чем короче сегмент, тем выше кинетическая гибкость макромолекулы.

Чаще всего в качестве меры кинетической гибкости принято рассматривать температуру стеклования — температурный интервал перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние.



Чем выше температура стеклования полимера, тем ниже кинетическая гибкость его макромолекул.

Наиболее гибкоцепные полимеры характеризуются малыми величинами термодинамических и кинетических сегментов, а у наиболее жесткоцепных — оба эти параметра велики. В то же время для таких полимеров, как полистирол, поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат и др. термодинамическая и кинетическая гибкость различны. Эти полимеры обладают высокой термодинамической (свертываются в плотные клубки) и низкой кинетической гибкостью (они не склонны изменять конформации под действием внешних сил и имеют высокую температуру стеклования).

Из рассмотренного выше материала можно сделать вывод, что гибкость цепей (кинетическая и термодинамическая) зависит от потенциального барьера вращения ΔU , молярной массы полимера, частоты сетки (для сетчатых полимеров) и температуры. Рассмотрим, как влияют эти факторы на гибкость цепей.

А. Зависимость от потенциального барьера вращения. Полимеры с малым потенциальным барьером вращения ΔU , обладают большей гибкостью. К ним относятся:

- 1) высокомолекулярные углеводороды (полиэтилен, полипропилен);
- 2) карбоцепные полимеры, у которых полярные заместители расположены редко по цепи и практически не оказывают влияния на ΔU (полихлоропрен, нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40);
- 3) карбоцепные полимеры, у которых заместители больших размеров редко расположены вдоль цепи (сополимеры стирола и бутадиена);
- 4) гетероцепные полимеры, в цепи которых имеются атомные группировки $-C-O-C-$, $-C-O-C-N-$, разделенные большим числом метиленовых групп (простые и сложные эфиры, полиуретаны и т. д.)¹;
- 5) полимеры, имеющие в цепях чередующиеся одинарные и двойные связи (природные и синтетические каучуки).

Увеличение числа полярных групп или больших по размеру заместителей либо уменьшение числа метиленовых групп между эфирными, амидными или уретановыми группировками приводит к уменьшению кинетической гибкости полимера. Так, с увеличением числа групп $-C\equiv N$ в ряду нитрильных каучуков или с увеличением числа фенильных заместителей в ряду сополимеров бутадиена и стирола кинетическая гибкость снижается.

Наличие в цепи небольших по размеру заместителей (например $-CH_3$) не приводит к существенному уменьшению ее гибкости, но если два заместителя присутствуют при одном атоме углерода, то цепь становится жесткой. Примером может служить полиметилметакрилат — в нем у атома углерода находятся заместители $-CH_3$ и $-OCH_3$. Кинети-

¹ Барьеры вращения у таких полимеров невелики, но гибкость цепей мала из-за возникновения водородных связей между соседними макромолекулами, например, целлюлоза и полиамиды — жесткоцепные полимеры.



чески жесткими являются макромолекулы целлюлозы и ее эфиров, крахмала, ароматических полиамидов и других полимеров, содержащих циклы.

Б. Зависимость от молекулярной массы полимера. Молярная масса практически не оказывает влияния на величину потенциального барьера вращения ΔU , так как последний определяется в основном взаимодействием соседних звеньев. Поэтому звенья полимеров одного гомологического ряда (полимергомологи) имеют близкие потенциальные барьеры вращения. Однако степень свернутости молекулы, а следовательно, и ее гибкость (термодинамическая и кинетическая) зависят от M : чем больше молярная масса, тем больше число конформаций, которые может принять макромолекула, тем выше гибкость полимергомолога. Молекула полимера имеет в поперечнике диаметр $\sim 10^{-10}$ м и длину 10^{-4} — 10^{-7} м. Она эквивалентна в отношении гибкости волокну диаметром 1 мм и длиной 10 м. Гибкость такого образования очевидна даже при очень высоком значении модуля упругости¹.

В. Зависимость от частоты пространственной сетки. Пространственная сетка, образованная химическими связями между макромолекулами сетчатых полимеров, всегда снижает гибкость макромолекул. Однако, если *сетка редкая*, т. е. когда длина отрезков между ее узлами превышает длину сегмента, то увеличение числа поперечных связей приводит лишь к слабому снижению подвижности звеньев. Такой полимер способен испытывать большие упругие деформации, т. е. находится в высокоэластическом состоянии. Наличие сетки улучшает прочностные и эксплуатационные свойства полимера.

Если же отрезки между узлами сетки меньше длины сегмента (*частая сетка*), то макромолекулы не могут проявлять гибкости: полимер не способен находиться в высокоэластическом состоянии. Примером может служить натуральный каучук: его вулканизация (сшивка макромолекул сульфидными связями) дает резину — полимер с редкой сеткой, кинетическую гибкость его цепей лишь незначительно уступает исходному каучуку. Дальнейшая вулканизация резины приводит к получению эбонита — полимера с частой сеткой, не способного находиться в высокоэластическом состоянии, т. е. его цепи не могут проявлять гибкости.

Г. Зависимость от температуры. С повышением температуры возрастает средняя кинетическая энергия звеньев макромолекулы, увеличивается интенсивность их крутильных колебаний, т. е. повышается вероятность преодоления звеньями потенциального барьера вращения ΔU . Все это приводит к росту гибкости макромолекул.

¹ Наглядное представление о зависимости гибкости макромолекул от их длины (молярной массы) может дать следующий пример. Короткий отрезок проволоки (например, гвоздь) кажется нам жестким — не каждый человек сможет его согнуть руками, но длинная проволока из того же материала легко сгибается в руках, т. е. кажется гибкой.



Кинетическая гибкость макромолекул связана с температурой стеклования полимера. Полимеры, цепи которых имеют высокую кинетическую гибкость, характеризуются низкими температурами стеклования (табл. 14.1). При комнатной температуре это каучукоподобные эластичные материалы.

Полимеры со средним значением кинетической гибкости цепей имеют температуры стеклования 80—100°C. Жесткоцепные полимеры характеризуются очень высокими температурами стеклования — выше 200°C. Ниже приведены температуры стеклования некоторых ВМС.

Таблица 14.1

Температуры стеклования некоторых полимеров

Полимер	T_g , °C	Полимер	T_g , °C
Натуральный каучук	–70	Полистирол	100
Полибутадиен (каучук СКБ)	–40	Поливинилхлорид (ПВХ)	80
Фторопласт-4	–150	Полиметилметакрилат (органическое стекло)	100

14.2.3. Релаксационные явления и термомеханический метод исследования полимеров

1. Релаксационные явления. Всякий самопроизвольный процесс, совершающийся в системе, в конечном счете приводит ее в состояние равновесия, определяемое заданными внешними условиями. В этом состоянии система может находиться сколь угодно долго, пока какое-либо внешнее воздействие не выведет ее из равновесия. После этого в системе сразу же начнется процесс перехода ее в новое состояние равновесия, отвечающее изменившимся внешним условиям. Как именно будет происходить такой переход и какое для этого потребуется время, зависит от природы системы и величины ее отклонения от состояния равновесия. Например, в случае приложения деформирующего напряжения к образцу полимера равновесие образца нарушится, и то распределение конформаций, которое до сих пор было равновесным, теперь окажется неравновесным. Поэтому результатом действия напряжения явится переход макромолекул из более свернутых конформаций в менее свернутые (при растяжении образца). Другими словами, будет происходить распрямление макромолекул в линейных полимерах или отрезков макромолекул, заключенных между узлами сетки, в пространственных полимерах.

Для установления нового равновесного распределения конформаций, а осуществляется оно в результате теплового движения звеньев, требуется время. По этой причине высокоэластическая деформация возникает не мгновенно, как в случае упругой деформации в обычных телах, а развивается во времени. Также во времени происходит восстановление формы полимера после снятия нагрузки.



Явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате теплового движения кинетических единиц (молекул, сегментов, звеньев), называют **релаксационными**. Релаксационные явления для всех процессов имеют общую природу, так как в основе их лежит тепловое движение частиц, образующих систему. Так, если мгновенно увеличить объем, в котором находится газ, то газ заполнит свободное пространство. Однако это произойдет в течение определенного промежутка времени, пока молекулы в результате теплового движения равномерно распределятся по всему объему. Чем выше температура, тем больше средняя скорость движения молекул газа и тем быстрее система придет в состояние равновесия. При этом чем крупнее молекулы газа, тем медленнее они движутся (при одинаковой температуре), тем дольше будет устанавливаться новое равновесие.

Обобщая сказанное, можно заключить, что при одном и том же отклонении от состояния равновесия быстрее к новому равновесию придет та система, у которой:

- выше температура;
- меньше размер кинетических единиц (молекул, атомов, сегментов);
- меньше энергия взаимодействия между частицами (система, у которой меньше вязкость).

Воздействуя на систему, мы можем задать лишь ее начальное и конечное состояния. Ход процесса, в данном случае — время его протекания, независимо от нас определится той интенсивностью теплового движения, которой обладают частицы системы.

В разных системах время достижения состояния равновесия различно. В обычных низкомолекулярных жидкостях длительность релаксационных процессов составляет 10^{-8} — 10^{-10} с, тогда как в полимерах равновесие иногда не достигается в течение многих суток и даже месяцев. По этой причине релаксационные процессы обычно характеризуют не полной продолжительностью процесса, а величиной **времени релаксации** τ — времени, в течение которого измеряемая величина, например деформация, изменяется в e раз ($e \sim 2,72$ раза). Это следует из того факта, что отклонения величин от равновесных значений обычно уменьшается с течением времени по экспоненциальному закону:

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где Δx_0 и Δx — отклонения измеряемой величины от равновесного значения, взятые для начального и данного момента времени. Скорость релаксации тем больше, чем меньше τ . При этом τ тем меньше, чем больше скорость теплового движения сегментов, т. е. время релаксации уменьшается с ростом температуры. Чем больше гибкость макромолекул, тем короче кинетический сегмент, тем с большей скоростью он перемещается при данной температуре и, значит, меньше время



релаксации. Обычно с ростом полярности полимера снижается гибкость макромолекул и, следовательно, увеличивается τ .

Упругое последствие (ползучесть). Если взять полоску полимера и подвесить на нее груз (механическое растягивающее напряжение), то длина полоски будет постепенно увеличиваться при одновременном уменьшении ее поперечного сечения. Этот процесс медленного удлинения образца под действием растягивающей силы может продолжаться очень долго (в отдельных случаях годы). Можно предположить, что явление обусловлено непрерывным возрастанием механического напряжения из-за уменьшения площади сечения образца. Опыт, однако, показывает, что и при поддержании постоянного напряжения наблюдается медленное возрастание удлинения образца со временем.

На рис. 14.6 представлена зависимость относительного удлинения γ от времени воздействия нагрузки на образцы линейного (1) и сетчатого (2) полимеров. На рисунке видно, что в случае сетчатого полимера удлинение, возрастая, достигает предельного значения и далее не изменяется. При этом предельное удлинение тем значительнее, чем больше действующее механическое напряжение и чем реже пространственная сетка полимера.

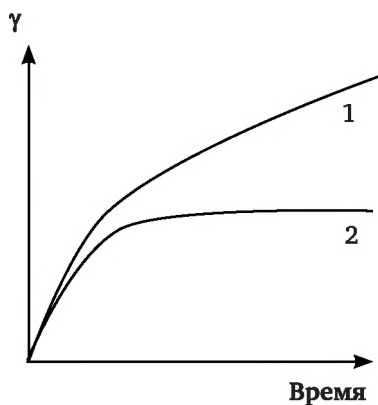


Рис. 14.6. Зависимость относительного удлинения образца полимера от времени при действии постоянного механического напряжения:
1 — линейный полимер; 2 — сетчатый полимер

В случае линейного полимера (линия 1) удлинение образца возрастает со временем неограниченно (вплоть до разрушения материала), но скорость изменения удлинения стремится к определенному постоянному значению: прямой линии с определенным наклоном.

Описанное явление получило название **упругого последствия**, так как упругие свойства материала проявляются не сразу, а постепенно, в течение длительного времени с момента начала воздействия напряжения.

Как уже отмечалось, воздействие внешней растягивающей силы на эластомер приводит к распрямлению свернутых молекул и их пере-



мещению (как единого целого) в направлении действия сил, т. е. к развитию деформации. Внутримолекулярные взаимодействия препятствуют обоим этим процессам и приводят к тому, что для развития деформации требуется определенное время.

Скорость перегруппировок гибких молекул зависит не только от величины механического напряжения, но также и от соотношения энергии их взаимодействия и энергии теплового движения. Повышение температуры увеличивает энергию теплового движения и ускоряет распрямление и перемещение гибких молекул, находящихся в напряженном состоянии. Поэтому с повышением температуры упругое последствие развивается быстрее, а при достаточном охлаждении замедляется настолько, что может оказаться совсем незаметным.

Для линейного полимера через некоторое время устанавливается равновесие между действием механического напряжения, выпрямляющего скрученные молекулы и стремящегося их переместить относительно друг друга, и действием теплового движения, стремящегося их скрутить. В результате частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, не меняя уже в дальнейшем средней степени своей свернутости. Развивается процесс стационарного вязкого течения в напряженном образце.

Легко представить себе, что удлинение образца *линейного полимера* должно состоять из двух составляющих. Первая составляющая удлинения обусловлена распрямлением макромолекул под действием внешней растягивающей силы, а вторая — развитием вязкого течения. При этом чем дольше будет действовать напряжение, тем больше по величине будет вторая слагающая; первая же слагающая, достигнув определенного значения, будет оставаться постоянной. Естественно, что первая составляющая удлинения должна быть тем больше, чем больше величина механического напряжения.

Таким образом, пока будет происходить постепенный процесс распрямления цепных молекул, приращение длины образца будет иметь нестационарный характер; дальнейшее же удлинение осуществляется по законам течения вязких систем. Действительно, рост изменения относительного удлинения стремится со временем к постоянному значению.

После прекращения действия внешних сил, т. е. после разгрузки образца, удлинение, вызванное перемещением макромолекул в процессе вязкого течения, останется неизменным, так как отсутствуют силы, которые стремились бы вернуть переместившиеся макромолекулы в их исходные положения. Иными словами, вязкое течение приводит к необратимым изменениям формы.

Иначе обстоит дело с той частью удлинения, которая обусловлена некоторым распрямлением макромолекул. Как только прекращается действие сил, распрямляющих макромолекулы, начинается процесс их обратного скручивания под влиянием теплового движения звеньев, т. е. процесс возвращения к наиболее вероятному распределению кон-



формаций макромолекул, обусловленный энтропийным фактором. Вследствие постепенного скручивания ранее выпрямленных макромолекул должно произойти некоторое сокращение длины образца. Таким образом, эта часть удлинения оказывается обратимой, причем скорость восстановления равновесия тем больше, чем выше температура. Опыт подтверждает все изложенное. На рис. 14.7 изображены зависимости относительного удлинения от времени при действии растягивающего постоянного напряжения и после прекращения его действия.

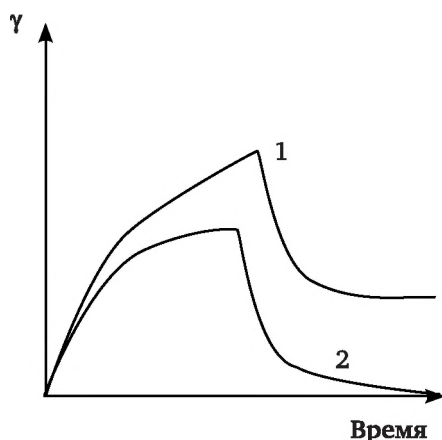


Рис. 14.7. Зависимость относительного удлинения образца полимера от времени при действии постоянного механического напряжения и после прекращения его действия:

1 — линейный полимер; 2 — сетчатый полимер

Релаксационный процесс сокращения образца после прекращения механического воздействия также называют упругим последствием, так как происходит тот же процесс установления равновесного значения деформации (относительного удлинения), осуществляющийся в обоих случаях благодаря тепловому движению звеньев. Иногда эти медленные процессы изменения формы полимеров называют **крипом**, что означает «ползучесть».

На рис. 14.7 показано также поведение *сетчатого полимера* (2). Вследствие наличия сетки, связывающей все макромолекулы в единое целое, возможность их независимого взаимного перемещения исключена, и вязкое течение при сохранении целостности структуры невозможно.

Развивающееся удлинение обусловлено только выпрямлением свернутых участков пространственной молекулярной сетки под действием растягивающего напряжения. Поэтому после установления равновесия между выпрямляющим действием напряжения и скручивающим действием теплового движения дальнейшая деформация образца прекращается и удлинение остается постоянным, т. е. устанавливается равновесное напряженное состояние. После прекращения действия



напряжения удлинение уменьшается до нуля, так как линейные участки сетки вновь сворачиваются, и восстанавливается исходное распределение конформаций.

Чем чаще сетка полимера (короче участки между узлами сетки), тем меньше величина равновесной деформации. Последнее обстоятельство позволяет определять с помощью подобного механического исследования частоту сетки пространственных полимеров, что очень важно для изучения ряда химических превращений полимеров.

Релаксация напряжения. Растянем быстро образец эластомера до какой-то определенной длины и закрепим в этом положении в динамометре. Оказывается, что значения напряжения, показываемые динамометром, с течением времени будут уменьшаться. Это уменьшение напряжения обусловлено следующими причинами. При быстром растяжении цепные молекулы образца не успевают выпрямиться до равновесных конформаций и тем более переместиться друг относительно друга. Поэтому происходит лишь частичное выпрямление макромолекул, а наряду с этим — также деформация валентных углов, изменение межатомных расстояний (валентных связей) в макромолекулах. Такие изменения требуют очень большого деформирующего усилия, значительно превышающего усилие, необходимое для раскручивания цепных молекул. Чем быстрее растянут образец полимера, тем меньше успевают выпрямиться или перегруппироваться отрезки цепных молекул, а следовательно, тем выше напряжение в образце при одном и том же значении удлинения. Поскольку модуль упругости — отношение напряжения к деформации, то чем больше скорость деформации, тем выше модуль упругости, т. е. образец при увеличении скорости его растяжения становится как бы более жестким.

Если после растяжения оставить образец под напряжением, то вследствие теплового движения звеньев цепей происходит постепенное выпрямление и перемещение гибких макромолекул, т. е. образец должен постепенно удлиняться (развивается упругое последствие). Если же величина деформации (длина полоски) зафиксирована (как в нашем опыте), то тогда должно уменьшаться приложенное напряжение. В растянутом образце под действием теплового движения постепенно происходит перегруппировка сегментов макромолекул в равновесное состояние, соответствующее новым внешним условиям. Если в момент приложения деформирующего напряжения расстояние между группами атомов, образующих молекулярную цепь, увеличилось и валентные углы деформировались, то с течением времени происходят обратные изменения.

Значения межчастичных расстояний и валентных углов в деформированном образце с течением времени изменяются, приближаясь к тем значениям, которые были характерны для недеформированного образца. Это становится возможным вследствие того, что происходит постепенный (слагающийся из большого числа элементарных актов) переход от более свернутых к более вытянутым конформациям макро-



молекул. Деформация связей (энергетический фактор) постепенно заменяется новым расположением кинетических единиц, новой формой макромолекул (энтропийный фактор).

При деформировании линейного полимера одновременно с рассмотренным идет процесс необратимого перемещения макромолекул друг относительно друга. Происходит «рассасывание» напряжений в растянутом образце. Вследствие происходящего распрямления и взаимного перемещения макромолекул напряжение через более или менее длительный промежуток времени упадет до нуля (рис. 14.8, линия 2).

При деформировании сетчатого полимера напряжение будет уменьшаться не до нуля, а лишь до определенной величины, определяющей значение равновесного модуля упругости E и зависящей от числа узлов пространственной сетки в единице объема образца (рис. 14.8, линия 1). Очевидно, что чем чаще сетка, тем больше предельное значение напряжения.

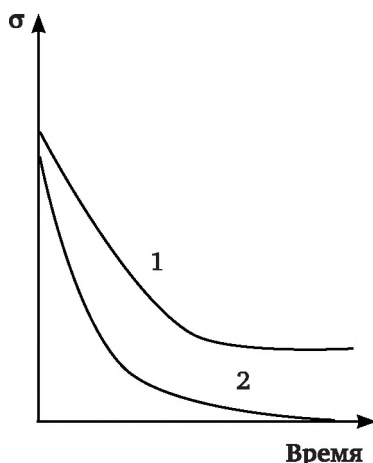


Рис. 14.8. Релаксация напряжения σ :
1 — сетчатого полимера; 2 — линейного полимера

Вследствие отсутствия вязкого течения образцы пространственных полимеров после разгрузки полностью восстанавливают с течением времени свою исходную форму независимо от длительности предварительного процесса релаксации напряжения.

Если образец линейного полимера освободить из зажимов до того, как закончится процесс релаксации, он, сократившись, частично восстановит свою форму, однако не до конца. Восстановление будет тем более полным, чем меньше успели развиваться процессы вязкого течения во время действия напряжения. Пространственный полимер не способен к необратимому перемещению своих макромолекул, поэтому после освобождения образца из зажимов он рано или поздно восстановит первоначальную форму, хотя для этого может потребоваться длительный промежуток времени.



Следует отметить, что процесс релаксации напряжения, подобно упругому последствию и всем другим видам релаксационных явлений, развивается тем быстрее, чем выше температура и чем слабее межмолекулярные взаимодействия.

Упругий гистерезис. Если прилагать к образцу постепенно увеличивающееся механическое напряжение, а затем уменьшать его с той же скоростью, то образец будет сначала деформироваться, а затем восстанавливать исходную форму. Если бы развитие деформации происходило одновременно с приложением напряжения, то при одних и тех же значениях напряжения величины деформации при возрастании и при убывании напряжения были бы одинаковы. Однако вследствие релаксационных процессов они оказываются различными¹. При быстром возрастании напряжения приращения деформации меньше, чем они могли бы быть при более медленном увеличении напряжения. Таким образом, изменение деформации всегда отстает от изменения напряжения, что естественно, поскольку для всякой перегруппировки гибких цепных молекул необходимо определенное время. Поэтому зависимости деформации от напряжения при возрастании и убывании напряжения не совпадают. При одних и тех же значениях напряжения деформация, развивающаяся при возрастании напряжения, всегда меньше, чем при его убывании. График, выражающий эти зависимости, имеет форму петли (рис. 14.9), которая называется **петлей гистерезиса**.

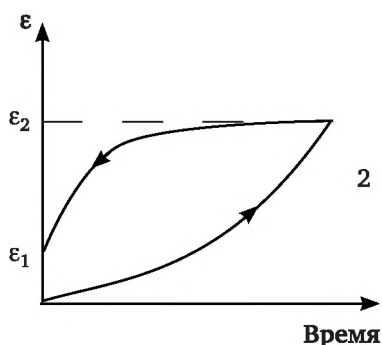


Рис. 14.9. Явление гистерезиса при возрастании и убывании напряжения

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при убывании напряжения (верхняя ветвь петли) деформация при полной разгрузке образца остается равной некоторой конечной величине ϵ_1 (отрезок, отсекаемый на оси деформаций). Проследив за таким разгруженным образцом некоторое время, можно убедиться, что эта «остаточная»

¹ Чтобы процесс деформации осуществить квазистатически (термодинамически обратимо), время воздействия (наблюдения) должно быть много больше времени релаксации. Отношение времени релаксации τ ко времени наблюдения t называют критерием Дебора: $D = \tau/t$. Чем меньше D , тем быстрее релаксирует система, тем более она податлива.



деформация постепенно убывает. Ясно, что если за время действия нагрузки успело развиться заметное вязкое течение, то образец уже никогда не восстановит полностью своей исходной формы (будет наблюдаться *истинная остаточная деформация*). Если же действие напряжения было настолько быстрым, что вязкое течение не успело развиться, то практически вся «остаточная» деформация впоследствии исчезнет. Здесь мы имеем дело с *кажущейся остаточной деформацией*. Совершенно очевидно, что в сетчатых полимерах возможна только кажущаяся остаточная деформация. Истинная остаточная деформация имеет место лишь при разрушении химической структуры полимера.

Если в полимерах можно пренебречь процессами вязкого течения (сетчатые полимеры, линейные полимеры при достаточно кратковременных воздействиях), то степень отставания изменения деформации от изменения напряжения, а следовательно, форма и площадь петли гистерезиса, зависят от соотношения между скоростями приложения напряжения и развития деформации. Чем меньше скорость нагружения и разгрузки полимера, тем меньше различаются величины деформации при возрастании и убывании напряжения. При этом чем быстрее нарастает напряжение, тем меньше величина, развивающейся деформации (как говорят, материал жестче при более быстрых воздействиях).

Поэтому при малой скорости нагружения ветви петли упругого гистерезиса располагаются близко друг к другу, и площадь петли мала; при очень больших скоростях приложения нагрузки резко убывает величина деформации, и площадь петли вновь оказывается малой. Таким образом, площадь петли упругого гистерезиса при одинаковой абсолютной величине действующего напряжения максимальна при определенных промежуточных скоростях приложения напряжения.

Аналогичное влияние оказывает *изменение температуры*. Повышение температуры при сохранении неизменной скорости приложения и снятия напряжения приводит к тому, что изменение деформации происходит быстрее и при достаточно высокой температуре почти не отстает от изменения напряжения. В этом случае ветви петли гистерезиса располагаются близко друг к другу, и площадь петли мала. При понижении температуры скорость перегруппировки молекул уменьшается и при достаточно низкой температуре становится настолько малой, что деформация практически не успевает развиться за время действия возрастающего напряжения. Поэтому площадь петли гистерезиса снова оказывается малой. Только при промежуточных температурах, когда деформация образца происходит с заметной скоростью, но с запаздыванием по отношению к изменению напряжения, площадь петли гистерезиса достигает максимальной величины.

Таким образом, скорость приложения напряжения и температура оказывают сходное влияние на явление гистерезиса. Это понятно, так как при упругом гистерезисе существенным является соотношение ско-



ростей внешнего воздействия и молекулярных перегруппировок и не существенно, каким способом достигнуто это соотношение: изменением скорости внешнего воздействия или изменением температуры.

Одинаковое влияние повышения скорости внешнего воздействия и понижения температуры — характерная черта всех механических релаксационных процессов, частным случаем которых является упругий гистерезис.

Как уже отмечалось, универсальным и распространенным методом исследования деформационных свойств полимеров, в частности определения температуры стеклования (T_c) и температуры текучести (T_f) полимеров, является **термомеханический метод**. Метод состоит в измерении зависимости деформации ϵ от температуры T , графическое изображение этой зависимости называют **термомеханической кривой**.

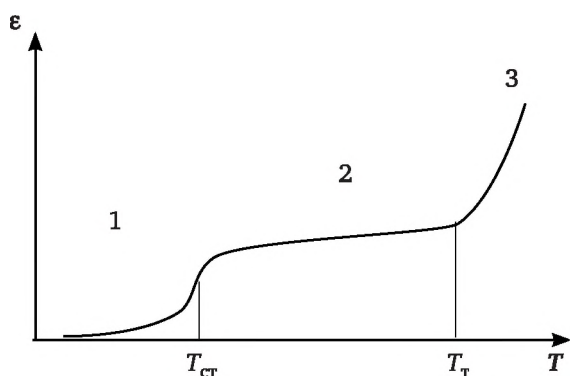


Рис. 14.10. Термомеханическая кривая аморфного линейного полимера

2. Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера.

Для аморфных линейных полимеров высокой молярной массы термомеханическая кривая имеет три участка (рис. 14.10), соответствующие трем физическим состояниям.

Первый участок (1) соответствует стеклообразному состоянию, для которого характерны малые деформации, второй (2) — высокоэластическому состоянию с большими обратимыми деформациями. На эти деформации накладывается (при длительном действии нагрузки) деформация течения, которая с повышением температуры увеличивается. При достаточно высоких температурах перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает истинное течение полимера. Полимер переходит в вязкотекучее состояние. Этот переход сопровождается резким увеличением деформации (участок 3).

Температуры T_c и T_f соответствуют средним значениям интервалов температуры, при которых происходит переход от одного физического состояния полимера в другое.

3. Влияние молекулярной массы полимера на температуру стеклования и температуру текучести полимеров. Термомеханические



кривые полимеров одного полимергомологического ряда представлены на рис. 14.11. На рисунке видно, что низкомолекулярные полимергомологи (M_1 и M_2) могут находиться только в двух состояниях — стеклообразном и вязкотекучем (T_c и T_T совпадают).

При некотором значении молекулярной массы (M_3) температура перехода «расщепляется» на T_c и T_T — на кривой появляются три участка. Дальнейшее повышение молекулярной массы не приводит к изменению T_c , а температура текучести продолжает увеличиваться. Действительно, чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого (заставить их течь), по мере увеличения M необходимо нагревать полимер до все более высокой температуры. Следовательно, разность ($T_T - T_c$), характеризующая температурный интервал высокоэластического состояния, тем больше, чем выше молярная масса полимера.

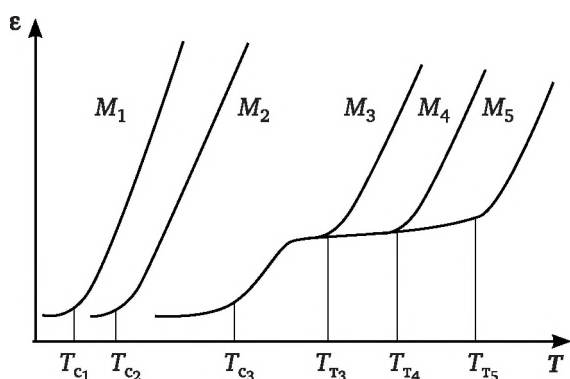


Рис. 14.11. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$)

Молярная масса, начиная с которой температура перехода «расщепляется» на T_c и T_T , зависит от кинетической гибкости цепей: чем жестче цепи, тем выше указанная M . Так, у полибутадиена участок высокоэластической деформации появляется уже при $M = 1000$, а у полистирола — только при $M = 40\,000$. Таким образом, ВМС с кинетически гибкими цепями характеризуется низкими значениями T_c и высокими — T_T , т. е. широким интервалом высокоэластического состояния ($\sim 200^\circ\text{C}$ у натурального каучука). Полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал высокоэластического состояния ($\sim 60^\circ\text{C}$ у полистирола).

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения T_c , и разность $T_T - T_c$ у них настолько мала, что эти полимеры практически не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о *размягчении полимера*, т. е. о его переходе из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние.

Полярность макромолекул существенно влияет на температуру текучести полимера. Поскольку взаимодействие между полярными цепями



обычно сильнее, чем между неполярными, то вязкость полярных полимеров выше. Поэтому для того чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого (заставить их течь), полярный полимер необходимо нагреть до более высокой температуры, т. е. он обладает более высокой температурой текучести.

Термомеханические кривые имеют вид, представленный на рис. 14.10 и 14.11, только для полимеров, цепи которых имеют близкую молекулярную массу (мономолекулярные полимеры). Для полимолекулярных полимеров кривая приобретает «размытый» характер. Это объясняется тем, что фракции полимера с различными значениями M переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах. Поэтому для реальных (полидисперсных) полимеров часто не существует четкой границы между стеклообразным и вязкотекучим состояниями.

4. Термомеханические кривые кристаллических полимеров. При малых нагрузках деформация кристаллических полимеров очень мала. Выше температуры плавления полимер переходит в аморфное состояние — высокоэластическое (кривая 1 на рис. 14.12) или сразу в вязкотекучее (кривая 2 на рис. 14.12), при этом деформация резко возрастает.

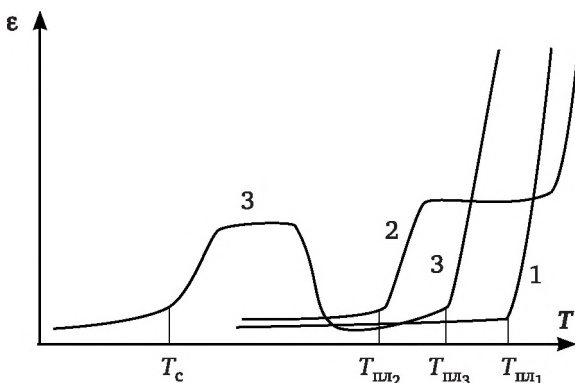


Рис. 14.12. Термомеханические кривые кристаллических (1, 2) и кристаллизующегося (3) полимеров

Кристаллизующиеся полимеры могут иметь и иную термомеханическую кривую. Так, если расплав такого полимера быстро охладить, то он не успевает закристаллизоваться и переходит в стеклообразное состояние. Термомеханическая кривая такого полимера представлена кривой 3 на рис. 14.12. При T_c наступает высокоэластическое состояние, деформация при этом сильно возрастает. При дальнейшем нагревании в высокоэластическом состоянии, вследствие увеличения подвижности звеньев, реализуется способность к кристаллизации, и полимер начинает кристаллизоваться, что сопровождается уменьшением ϵ . Далее, вплоть до $T_{пл}$, он остается в кристаллическом состоянии. При $T_{пл}$ полимер расплавляется, и деформация снова резко возрастает.

5. Термомеханические кривые сетчатых полимеров и термоактивных смол. Макромолекулы линейных полимеров могут быть



«сшиты» поперечными химическими связями. Такие полимеры называют сетчатыми. Так, вулканизация каучука серой приводит к образованию связей $-S-$ между макромолекулами. При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) из каучука получается резина; по мере увеличения связей (частая сетка) жесткость полимера повышается, и из каучука получается эбонит.

Полимеры с частой сеткой могут находиться только в стеклообразном состоянии, так как частые поперечные связи не позволяют макромолекулам проявлять кинетическую гибкость (вырождается высокоэластическое состояние) и перемещаться друг относительно друга как единое целое (исчезает способность течь). При сильном нагреве таких полимеров происходит их термодеструкция (кривая 1 на рис. 14.13). Полимеры с редкой сеткой способны проявлять высокоэластические свойства (кривая 2 на рис. 14.13), но не могут течь.

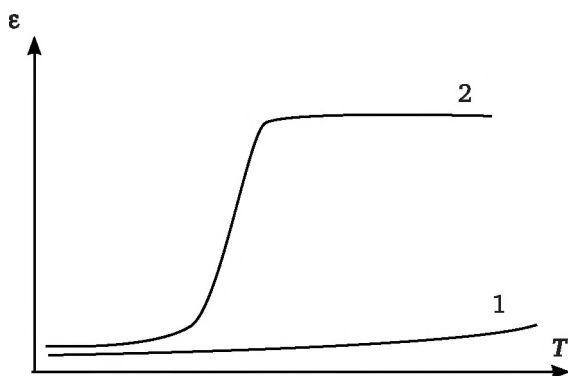


Рис. 14.13. Термомеханические кривые сетчатых полимеров:
1 — полимера с частой сеткой; 2 — полимера с редкой сеткой

Образование поперечных связей между макромолекулами может происходить в процессе нагревания полимера (термореактивные смолы), т. е. в процессе снятия термомеханической кривой. На рис. 14.14 приведены термомеханические кривые полимеров, у которых образование сетки происходит при достижении высокоэластического состояния (кривая 1) или вязкотекучего состояния (кривая 2). Образование частой сетки переводит полимеры в стеклообразное состояние, и ϵ падает.

6. Термомеханические кривые пластифицированных полимеров. Одним из методов структурной модификации полимеров является пластификация — введение в полимер различных жидкостей или твердых тел — пластификаторов, улучшающих эластичность и морозостойкость материалов, а также облегчающих их переработку.

Обычно введение пластификатора вызывает снижение и T_g , и T_f , т. е. вся термомеханическая кривая смещается влево (к началу координат). При небольшом содержании пластификатора T_g снижается в большей мере, чем T_f , и разность $(T_f - T_g)$ возрастает. При дальнейшем увеличе-

нии концентрации пластификатора более резко начинает снижаться T_g , т. е. область высокоэластического состояния сокращается.

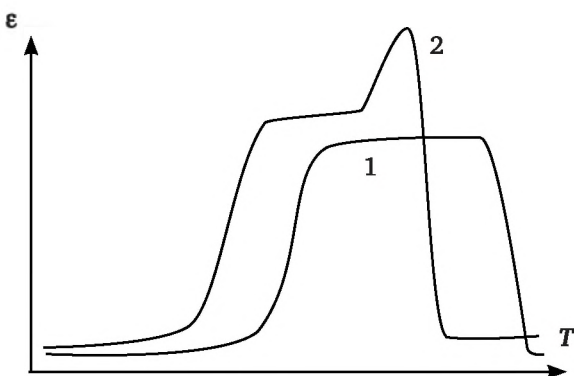


Рис. 14.14. Термомеханические кривые термореактивных смол

Эффективность пластифицирующего действия количественно оценивается по величине разности ΔT_g между T_g пластифицированного и непластифицированного полимеров. Чем больше ΔT_g , тем эффективнее пластификатор. Следует помнить, что величина ΔT_g зависит от концентрации пластификатора: сравнивать эффективность пластифицирующего действия следует при одинаковом содержании пластификаторов в полимере.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте понятия «гибкость макромолекул», «кинетическая гибкость макромолекул», «термодинамическая гибкость макромолекул».
2. Что может служить мерой кинетической гибкости макромолекул?
3. Что называют «кинетическим сегментом», или «сегментом Куна»?
4. Какие фазовые состояния характерны для полимеров? Каков главный мотив структурной организации аморфных полимеров?
5. Что называют ламелями?
6. Чем отличаются друг от друга физические состояния полимеров?
7. Какую температуру называют температурой стеклования?
8. Какую температуру называют температурой текучести?
9. Перечислите факторы, влияющие на температуру стеклования.
10. Что называют временем релаксации?



Глава 15

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

15.1. Термодинамика взаимодействия полимеров с растворителями

Размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц (1 нм — 1 мкм). Поэтому растворы ВМС обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных систем: светорассеяние (эффект Тиндаля), замедленную диффузию, тиксотропию и др. Однако в отличие от коллоидных золей растворы ВМС являются молекулярно-дисперсными системами и удовлетворяют основным критериям истинных растворов: самопроизвольность образования (термодинамически устойчивые системы), постоянство концентрации во времени, однофазность и др.

Однако следует иметь в виду, что самопроизвольное растворение (диспергирование) и термодинамическая устойчивость присущи не только истинным молекулярным растворам. Лиофильные коллоидные системы термодинамически устойчивы и могут образовываться в результате самопроизвольного диспергирования. Это дает основания считать, что растворы полимеров сочетают в себе свойства истинных молекулярных растворов и типичных коллоидных систем. Причем соотношение между этими составляющими зависят от концентрации полимера, температуры, природы растворителя и полимера.

Сильно разбавленный раствор полимера небольшой молекулярной массы в очень хорошем растворителе представляет собой гомогенный молекулярный раствор. С увеличением концентрации или с ухудшением растворяющей способности растворителя макромолекулы полимера могут либо сворачиваться в относительно плотный клубок (глобулу), либо образуют агрегаты из нескольких макромолекул. Оба этих процесса приводят к возникновению новой фазы, т. е. к образованию мицелл. Раствор полимера, содержащий мицеллы, приобретает свойства обычного золя. Агрегативная устойчивость такого золя обусловлена тем, что при образовании мицеллы полярные или неполярные группы полимера определенным образом ориентируются на границе «мицелла (глобула) — среда» и оказываются сольватированными. Этот процесс аналогичен процессу ориентации при образовании мицелл из молекул ПАВ.



Так же, как и в коллоидных растворах ПАВ, в реальных растворах ВМС в равновесии находятся макромолекулы и их ассоциаты — мицеллы. Крайними случаями этого равновесия являются идеальный молекулярный раствор и лиофобный золь. Между ними возможны различные переходные системы, обладающие одновременно свойствами коллоидных систем и молекулярных растворов. Для таких систем предложен термин «молекулярные коллоиды». При обычных условиях растворы ВМС по своим свойствам ближе к коллоидным системам и являются термодинамически устойчивыми лиофильными коллоидными системами.

Критерием термодинамической устойчивости системы служит, в частности, подчинение ее правилу фаз Гиббса. Выражением подчинения системы правилу фаз является диаграмма состояния, или фазовая диаграмма, которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости в координатах «температура — состав» (см. ч. 1 учебника). В любой точке диаграммы свойства системы не зависят от пути достижения равновесия: разбавление, концентрирование, охлаждение или нагревание.

Фазовые диаграммы, известные для систем «ВМС — растворитель», приведены на рис. 15.1. Поскольку молярная масса ВМС значительно превышает молярную массу растворителя, состав на этих диаграммах обычно выражают в массовых или объемных, но не в молярных долях. Известны системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР), выше которой полимер полностью растворяется в низкомолекулярной жидкости при любой его концентрации. Область выше кривой соответствует однофазной гомогенной системе, область ниже кривой — двухфазной гетерогенной системе. Например, в точке C (см. рис. 15.1, а) система расслаивается на две равновесные фазы составов N_1 (насыщенный раствор полимера B в растворителе A) и N_2 (насыщенный раствор растворителя в полимере).

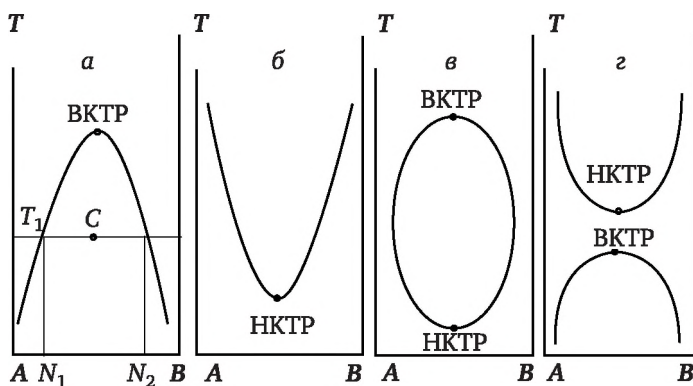


Рис. 15.1. Диаграммы фазового равновесия систем «ВМС — растворитель»:

а — система с ВКТР; б — система с НКТП; в — система с ВКТР и НКТП; г — система с ВКТР < НКТП

Системами, имеющими ВКТР, являются: «ацетат целлюлозы — хлороформ», «полиизобутилен — бензол», «полистирол — циклогексан» и др. На рис. 3.1, б приведена диаграмма системы с нижней критической температурой растворения (НКТР), ниже которой полимер и растворитель неограниченно растворимы друг в друге. Например, системы «полиэтиленоксид — вода», «метилцеллюлоза — вода», «нитрат целлюлозы — этанол» обладают НКТР. Для некоторых систем («полипропиленоксид — вода») реализуются замкнутые кривые растворимости с НКТР и ВКТР (см. рис. 15.1, в).

Известен еще один вид фазовых диаграмм, для которых НКТР находится выше ВКТР и выше температуры кипения растворителя (см. рис. 15.1, г). Такие диаграммы характерны для систем, полимер и растворитель которых близки по химическому строению. При этом НКТР повышается при увеличении размеров молекул растворителя. Расслоение системы в данном случае принято объяснять большой разницей в термических коэффициентах расширения компонентов. Диаграммы состояния, соответствующие изображенной на рис. 15.1, г, получены для систем «полиэтилен — алканы», «поливинилацетат — этилацетат», «поливиниловый спирт — вода» и др.

Термодинамика растворов объясняет существование диаграмм, изображенных на рис. 15.1, следующим образом. Поскольку растворы полимеров образуются самопроизвольно, их образование, как и всякий самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т. е.

$$\Delta_{\text{см}}G_{\text{м}} = (G_{\text{р-ра}} - \sum G_{\text{комп}}) < 0, \quad (15.1)$$

где $\Delta_{\text{см}}G$ — изменение энергии Гиббса при растворении; $G_{\text{р-ра}}$ — энергия Гиббса раствора; $\sum G_{\text{комп}}$ — сумма энергий Гиббса компонентов до растворения.

Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии процесса уравнением

$$\Delta_{\text{см}}G = \Delta_{\text{см}}H - T \cdot \Delta_{\text{см}}S, \quad (15.2)$$

где $\Delta_{\text{см}}H = H_{\text{р-ра}} - \sum H_{\text{комп}}$ и $\Delta_{\text{см}}S = S_{\text{р-ра}} - \sum S_{\text{комп}}$ — энтальпия и энтропия смешения, соответственно.

Из условия $\Delta_{\text{см}}G < 0$ следует, что самопроизвольное растворение полимера без расслоения системы реализуется в нескольких вариантах.

1. $\Delta_{\text{см}}H < 0$ и $\Delta_{\text{см}}S > 0$. Растворение сопровождается выделением энергии в форме теплоты и возрастанием энтропии системы. Этот случай имеет место, когда энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными (в расчете 1 моль растворителя и 1 моль звеньев цепи полимера). Как видно из формулы (3.2), энергия Гиббса в процессе убывает и неограниченное растворение полимера в растворителе происходит при любых T .



2. $\Delta_{\text{см}}H < 0$ и $\Delta_{\text{см}}S < 0$ при условии $|\Delta_{\text{см}}H| > |T \cdot \Delta_{\text{см}}S|$. Растворение также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии системы. Такой случай реализуется, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет упорядочения структуры растворителя в сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. При достижении определенной температуры реализуется соотношение $|T \cdot \Delta_{\text{см}}S| > |\Delta_{\text{см}}H|$ и $\Delta_{\text{см}}G$ становится положительной. Система расслаивается, т. е. такие системы обладают НКТР: ниже НКТР $\Delta_{\text{см}}G < 0$, выше НКТР $\Delta_{\text{см}}G > 0$.

3. $\Delta_{\text{см}}H > 0$ и $\Delta_{\text{см}}S > 0$ при условии $|\Delta_{\text{см}}H| < |T \cdot \Delta_{\text{см}}S|$. Этот случай реализуется в неполярных растворителях, энергия взаимодействия макромолекул с которыми мала. Расслаивание в таких системах происходит при понижении температуры, т. е. они обладают ВКТР.

4. $\Delta_{\text{см}}H = 0$ и $\Delta_{\text{см}}S > 0$. Растворение атермическое (без теплового эффекта) и сопровождается возрастанием энтропии. Это наблюдается при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере, например, поливинилацетата в этилацетате и др.

Диаграммам (в) и (г) на рис. 15.1 соответствуют случаи сложной зависимости $\Delta_{\text{см}}H$ и $\Delta_{\text{см}}S$ от T : при одних температурах $\Delta_{\text{см}}H$ и $\Delta_{\text{см}}S$ больше нуля, при других — меньше.

При образовании идеальных растворов (подчиняющихся закону Рауля) $\Delta_{\text{см}}H = 0$, $\Delta_{\text{см}}V = 0$ (объем раствора равен сумме объемов компонентов). В этом случае растворение обусловлено лишь возрастанием энтропии. Энтропия же увеличивается за счет увеличения в процессе смешения числа энергетически эквивалентных микросостояний. Такую энтропию растворения называют комбинаторной и обозначают $\Delta_{\text{см}}S^0$. Поскольку $\Delta_{\text{см}}S^0 > 0$, $\Delta_{\text{см}}H = 0$, то $\Delta_{\text{см}}G < 0$.

Растворы полимеров всегда обнаруживают существенные отклонения от идеального поведения, даже если $\Delta_{\text{см}}H = 0$. Это обусловлено тем, что за счет гибкости макромолекул и большой разницы размеров молекул ВМС и растворителя $\Delta_{\text{см}}S > \Delta_{\text{см}}S^0$. Иными словами, даже атермический раствор полимера обнаруживает отрицательное отклонение от идеальности $\Delta_{\text{см}}G < \Delta_{\text{см}}G^0$.

На самом деле при растворении полимеров обычно $\Delta_{\text{см}}H \neq 0$ и $\Delta_{\text{см}}V \neq 0$, наблюдаемые отклонения от идеальности велики. Флори и Хаггинс для учета отклонения от идеальности в выражение для $\Delta_{\text{см}}G$ атермального раствора ввели дополнительный член, содержащий некоторый безразмерный параметр χ (параметр Флори — Хаггинса). Они получили уравнение для вычисления $\Delta_{\text{см}}G$ реальных растворов:

$$\Delta_{\text{см}}G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi).$$

Здесь n_1 , n_2 — число моль растворителя и полимера; ϕ_1 , ϕ_2 — объемные доли растворителя и полимера соответственно.

Различают хорошие и плохие растворители. Хороший растворитель, интенсивно взаимодействующий с высокомолекулярным соединением,



образует растворы со значительным понижением давления пара (отрицательные отклонения от закона Рауля). В плохом растворителе понижение давления пара невелико. Согласно теории Флори и Хаггинса, для растворителя, дающего идеальный раствор $\chi = 1/2$, для хороших растворителей $\chi < 1/2$, для плохих растворителей $\chi > 1/2$. Например, параметр χ раствора натурального каучука в бензоле — 0,42, в толуоле — 0,39, ацетоне — 1,40. Таким образом, χ — мера термодинамического сродства растворителя к полимеру, или мера качества растворителя (для очень хороших растворителей он может быть меньше нуля).

Применимость правила фаз к системам «полимер — растворитель», как уже отмечалось, означает, что это термодинамически устойчивые, равновесные системы. Однако из-за большого размера молекул ВМС равновесие в таких системах обычно устанавливается значительно медленнее, чем в растворах низкомолекулярных веществ. Скорость установления равновесия определяется скоростью взаимной диффузии и сильно зависит от природы полимера и растворителя, молярной массы и концентрации полимера, а также от его исходного физического состояния и исходной степени дисперсности полимерных частиц. Медленность установления равновесия обуславливает существование характерной только процессов растворения полимеров стадии — стадии набухания.

Растворы полимеров агрегативно устойчивы в хорошо растворяющих их жидкостях. Нарушить устойчивость растворов ВМС можно путем ухудшения растворимости, вводя жидкости, плохо растворяющие данный полимер. Например, для белков и полисахаридов такими жидкостями являются этанол и ацетон. Для водорастворимых полимеров устойчивость нарушается также введением электролитов.

Под влиянием электролитов и «плохих» растворителей происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый **высаливанием**. Внешне такой процесс похож на коагуляцию. Однако если для коагуляции золь требует малое количество электролита, а сам процесс коагуляции необратим, то для разрушения раствора ВМС требуется большая концентрация высаливателя, а процесс коагуляции является обратимым. В основе механизма высаливания лежит процесс дегидратации (пересольватации). Ионы или молекулы введенного вещества сами начинают сольватироваться, отбирая часть молекул растворителя у полимера.

Возникающие в концентрированных растворах ВМС ассоциаты могут становиться зародышами новой фазы. Выделение новообразующейся фазы в виде мельчайших капелек называют **коацервацией**. При этом одна из фаз представляет собой концентрированный вязкий раствор полимера, а другая — разбавленный раствор того же полимера. Коацерват — термодинамически неравновесная система, близкая по свойствам к эмульсиям. Процессу коацервации способствуют, помимо высокой концентрации ВМС, низкая температура, изменение pH среды, введение электролитов.



Если в систему в момент коацервации ввести твердые, жидкие или газообразные дисперсные фазы целевых продуктов, то они приобретают оболочку из адсорбирующихся капелек коацервата полимера. Капли сливаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние. В результате, таким образом, получают микрокапсулы лекарственных веществ. Этот прием применяется для защиты лекарственных препаратов от окружающей среды и носит название *микрокапсулирования*.

Высаливание спиртом используют для фракционирования белков, т. е. для разделения их на фракции с относительно одинаковой молекулярной массой. Для этого в исследуемый водный раствор последовательно добавляют новые порции спирта. Растворимость белков, как и других полимеров, зависит от молекулярной массы: чем она больше, тем растворимость хуже. Поэтому при увеличении концентрации спирта в растворе сначала выделяются фракции с наибольшей молекулярной массой, а затем — более низкомолекулярные.

15.2. Набухание полимеров

Набухание — это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости или ее пара, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций (формы) его макромолекул.

Коэффициенты диффузии макромолекул полимера и молекул растворителя различаются в тысячи раз. Поэтому при соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы быстро проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает. Иными словами, набухание — это как бы одностороннее смешение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает, — растворенного вещества.

При набухании молекулы растворителя проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутриструктурное набухание). При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель не только заполняет пустоту между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая сплошности полимерного тела. Это приводит к увеличению объема и массы полимерного тела по сравнению с исходным. При этом объем всей системы (полимер + растворитель) обычно уменьшается — явление **контракции**. Контракция системы при набухании полимера объясняется ориентацией молекул растворителя вдоль макромолекул: система становится более компактной.

Принято процесс набухания представлять происходящим в две стадии:



1) проникновение молекул растворителя в фазу полимера, сопровождающееся сольватацией макромолекул. В ходе этой стадии набухания выделяется энергия в форме теплоты: ($\Delta_{\text{H}}H < 0$), а $\Delta_{\text{H}}S \approx 0$ (или даже $\Delta_{\text{H}}S < 0$). Но при этом $|\Delta_{\text{H}}H| > |T \cdot \Delta_{\text{H}}S|$ и $\Delta_{\text{H}}G < 0$;

2) дальнейшее поглощение растворителя полимером с увеличением его объема, при этом $\Delta_{\text{H}}H \approx 0$, а $\Delta_{\text{H}}S > 0$, $\Delta_{\text{H}}G \approx -T \cdot \Delta_{\text{H}}S < 0$.

Различают **ограниченное** и **неограниченное набухание**. Неограниченное набухание — это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта. Так неограниченно набухает каучук в бензине (образуется резиновый клей).

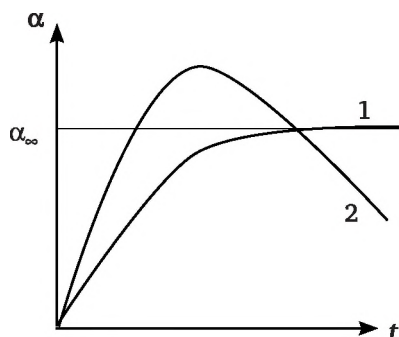


Рис. 3.2. Кинетические кривые набухания полимеров:
1 — ограниченное набухание; 2 — неограниченное набухание

При ограниченном набухании самопроизвольного растворения полимера не происходит, т. е. макромолекулы полностью не отделяются друг от друга. Образуются две сосуществующие фазы: раствор низкомолекулярной жидкости в полимере и чистая низкомолекулярная жидкость (если полимер совсем не растворяется) или разбавленный раствор полимера в жидкости. Эти фазы отделены друг от друга ясно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Следует различать ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температура, концентрация компонентов) набухание ограниченное, но при изменении условий оно может стать неограниченным. Например, желатин при комнатной температуре ограниченно набухает в воде, а при нагревании до 35°C растворяется в воде неограниченно.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то макромолекулы не могут быть разделены (без деструкции) друг от друга. Поэтому сетчатые полимеры могут набухать лишь ограниченно, образуя студни и гели (см. параграф 15.6).

При набухании полимеров их объем увеличивается во много раз, и если на пути процесса встанет механическое препятствие, мешающее увеличению объема, то набухающий полимер способен оказывать



на него огромное давление (сотни атмосфер) — **давление набухания**. Известны случаи, когда набухающее в трюмах зерно разрывало корабль. Давление набухания π — это давление, которое необходимо приложить к полимеру, чтобы остановить процесс его набухания. В литературе известны эмпирические уравнения, позволяющие рассчитать π , например, уравнение вида

$$\pi = k \cdot C^n \text{ или } \ln \pi = \ln k + n \cdot \ln C,$$

где k и n — константы, определяемые природой полимера и растворителя; C — концентрация полимера в набухающем студне.

В производстве спирта одной из важнейших технологических операций является разваривание сырья — картофеля или зерен злаков. Основная цель заключается в разрушении клеточной структуры сырья, освобождении крахмала и его растворении. Для лучшего разваривания сырье предварительно прогревают водяным паром, при этом оно интенсивно набухает. При 50°C крахмал набухает незначительно, но при 60°C степень набухания крахмала резко увеличивается, а при 90°C давление набухания возрастает настолько, что оболочки зерен крахмала разрываются, и частично клейстеризованный крахмал освобождается.

Состояние набухающего полимера характеризуют степенью набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (15.3)$$

где m — масса набухшего образца полимера; m_0 — масса исходного образца до набухания. Следовательно, α равна массе жидкости, поглощенной одним граммом полимера.

Для определения степени набухания необходимо измерить массу жидкости g , поглощенную полимером массой m_0 :

$$\alpha = \frac{g}{m_0} 100\% = \frac{\rho V}{m_0} 100\%. \quad (15.4)$$

Здесь V — объем поглощенной жидкости; ρ — плотность жидкости.

В процессе набухания значение α изменяется во времени. На рис. 3.2 приведены типичные кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания полимеров.

Максимальная или равновесная степень набухания α_∞ определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и частотой пространственной сетки полимера (если она имеется). О влиянии природы растворителя на равновесную степень набухания позволяют судить данные о набухании полистирола, сшитого дивинилбензолом, в различных растворителях: в хлороформе — 1100 %, в толуоле —



1000 %, в циклогексане — 100 %, в гексане — 20 % и в н-гексаноле — 4 %.

Скорость набухания лимитируется скоростью диффузии растворителя в фазу полимера и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, может быть описана кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\infty} - \alpha), \quad (15.5)$$

где k — константа скорости набухания; α — степень набухания в момент времени t .

Интегрирование уравнения (15.5) дает

$$\ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha} = kt. \quad (15.6)$$

Таким образом, экспериментальные точки зависимости α от времени в координатах $\ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}$ и t должны группироваться вдоль прямой с тангенсом угла наклона, равным k (рис. 15.3).

Как уже отмечалось, в результате набухания полимеров образуются студни. Это твердообразные структурированные системы. В случае ограниченного набухания линейных полимеров силы сцепления между макромолекулами сравнительно слабы. Интенсифицируя тепловое движение, можно разрушить студень. Иными словами, при нагревании студни плавятся, после охлаждения их структура медленно восстанавливается. Имеет место равновесие «раствор ВМС ↔ студень».

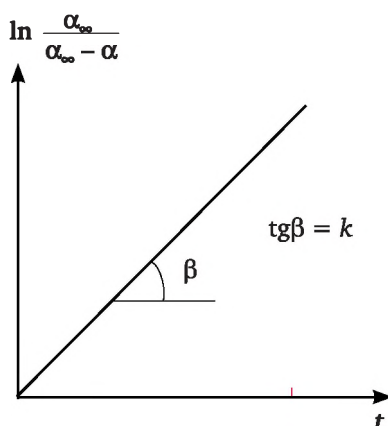


Рис. 15.3. Графическое установление первого кинетического порядка набухания полимеров

При извлечении студня из растворителя система переходит в неравновесное состояние. Процесс установления нового равновесия сводится



к постепенному сжатию каркаса студня с выделением растворителя. Так, при хранении студней на их поверхности сначала появляются отдельные капли жидкости; со временем они увеличиваются и образуют отдельную жидкую фазу. Сам студень сокращается в объеме и становится менее эластичным. Такой процесс самопроизвольного расслаивания студней получил название «синерезис». Примером синерезиса могут служить процессы черствения хлеба, разжижение киселя, крахмального клейстера, «отмокание» кондитерских изделий (мармелада, желе, джемов). Для студней ВМС процесс синерезиса часто можно остановить и вернуть студень в исходное состояние, нагревая его.

Главные составные части муки (белок и крахмал) являются типичными высокомолекулярными веществами. При смешивании муки с водой частицы ее набухают и слипаются в относительно однородную массу — тесто. При этом набухание белка и крахмала протекает различно. Нерастворимый в воде белок, образующий клейковину, набухает в две стадии. На первой происходит гидратация макромолекул белка, а на второй — осмотическое поглощение воды. При этом масса поглощенной белком воды вдвое превышает массу муки. Основная часть этой воды (свыше 70 %) связывается осмотически. В отличие от белков, зерна крахмала связывают воду только в результате гидратации, и их объем увеличивается незначительно.

Способность белков муки к набуханию определяет физические свойства теста. Если белок набухает ограниченно, связывая достаточно большое количество воды, то образуется эластичное и плотное по консистенции тесто. При неограниченном набухании белков, когда часть их переходит в растворенное состояние, тесто получается жидким по консистенции, липким, т. е. физические свойства теста ухудшаются.

Поверхностно-активные вещества, введенные в тесто (до 0,5 %), способствуют равномерному распределению в нем жиров и обеспечивают получение объемного, рассыпчатого и долго не черствеющего хлеба. Полагают, что черствение хлеба вызвано процессом синерезиса крахмала, кристаллизующегося в процессе выпечки, и постепенным агрегированием (кристаллизацией) макромолекул крахмала. Вводимое в тесто ПАВ образует комплексы с линейным компонентом крахмала — амилазой и тем самым препятствует агрегации. Для эфиров дикарбоновых кислот установлено, что качество хлеба возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала от C_{12} до C_{18} . Смесь эфиров с различной длиной радикала обладает синергическим действием.

На стадии замачивания зерна в технологии пива происходит набухание высокомолекулярных веществ зерна: клеточных оболочек, протоплазмы, белков, крахмала. Основная цель стадии замачивания зерна — обеспечение его вегетационной влагой, т. е. содержанием воды сверх конституционной влаги, составляющей примерно 14 %. Это необходимо для активизации биохимических процессов и его проращивания.

При производстве спирта на стадии разваривания зерна происходит набухание крахмала при температуре вплоть до 120°C. Повышение температуры приводит к интенсивному растворению крахмала (неограниченное набухание).

Скорость набухания высокопористого картофеля является важным показателем сухого картофеля, выпускаемого в виде хлопьев, гранул или крупы.



При прогреве хлебного теста в процессе выпечки зерна крахмала ограниченно набухают, впитывая влагу. Их структура размягчается и теряет упорядоченность. Это обуславливает утрату зернами крахмала их «кристаллической» структуры.

«Сила» муки является одним из решающих факторов ее хлебопекарного достоинства. Для оценки «силы» муки используют определение набухаемости муки в растворе органических кислот. В некоторых странах (Чехия, Словакия, Германия) принято определять набухаемость клейковины в 0,002 М растворе молочной кислоты.

Существенной особенностью белковых веществ ржаной муки является ее способность к весьма быстрому и интенсивному набуханию. Значительная часть белка при этом набухает неограниченно и пептизуется, переходя в вязкий коллоидный раствор. Набухание водорастворимых белков теста приводит к образованию губчато-сетчатой основы «каркаса», который в значительной мере обуславливает свойства пшеничного теста (растворимость и упругость).

Температура теста в процессе замеса самопроизвольно повышается. Причиной этого является выделение теплоты гидратации частичек муки и переход части механической энергии замеса в тепловую.

Следует отметить, что у многих синтетических полимеров имеются низкомолекулярные фракции (непрореагировавшие мономеры, олигомеры), которые в процессе набухания вымываются из полимерной матрицы. Поэтому наряду с диффузией молекул растворителя вглубь полимера нередко наблюдается процесс диффузии низкомолекулярных фракций в растворитель. Последний процесс несколько «запаздывает» относительно первого. Соответственно на кривых ограниченного набухания может появляться максимум.

15.3. Вязкость растворов полимеров

Одним из наиболее простых методов определения молярной массы полимеров M является вискозиметрический метод. Помимо M этот метод позволяет получить такие важные характеристики макромолекул, как размеры и коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул и т. п. Метод основан на измерении вязкости разбавленных растворов полимеров.

Вязкость характеризует силы внутреннего трения жидкостей, т. е. способность жидкости сопротивляться силе, вызывающей ее течение. Она обусловлена взаимодействием молекул жидкости друг с другом и проявляется при течении жидкости. Вязкость также можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями: даже в разбавленном растворе макромолекулы, находясь в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказываются в слоях, движущихся с разными



скоростями. В результате молекулярные клубки испытывают действие момента сил, который заставляет их вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии и к повышенной вязкости.

Измерение вязкости маловязких жидкостей (сильно разбавленные растворы полимеров) чаще всего проводят в капиллярных вискозиметрах. Этот метод измерения основан на использовании уравнения Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l}, \quad (15.7)$$

которое, в свою очередь, выведено из закона течения Ньютона. Здесь Q — количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ; r , l — радиус и длина капилляра соответственно; ΔP — разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственного веса, то $\Delta P = \rho h g$ (здесь h — высота столба жидкости в капилляре ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения). Решая уравнение (3.7) относительно η , получаем:

$$\eta = A \rho t, \quad (15.8)$$

где $A = \frac{\pi r^4 h g}{8 Q l}$ называют постоянной вискозиметра и находят, измеряя время истечения жидкости с известной вязкостью и плотностью.

При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, т. е. отношение вязкости раствора полимера η к вязкости чистого растворителя η_0 , которое при условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя практически совпадают, равно

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (15.9)$$

где t и t_0 — время истечения раствора и чистого растворителя. Отношение $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ показывает относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}}$. Отношение $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ называют приведенной вязкостью $\eta_{\text{пр}}$. Если бы вязкость растворов с увеличением концентрации полимера увеличивалась пропорционально C , то $\eta_{\text{пр}}$ для растворов любой концентрации была бы постоянной величиной.

На самом деле вязкость с увеличением концентрации растет в большей степени, чем C , и величина $\eta_{\text{пр}}$ увеличивается с ростом C . Это происходит в результате взаимодействия макромолекул друг с другом, т. е. из-за образования структуры. Зависимость приведенной вязкости от



концентрации раствора полимера может быть описана уравнением Хаггинса

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = h_{пр} = [\eta] + K'[\eta]^2 C = [\eta] + B \cdot C. \quad (15.10)$$

Здесь K' — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул друг с другом в данном растворителе, в хороших растворителях $K' = 0,2—0,3$, в плохих — $K' > 0,5$; $[\eta]$ — характеристическая вязкость, она равна отрезку (рис. 3.4), отсекаемому на оси ординат при экстраполяции (продолжении) прямой $\eta_{пр} = f(C)$ к $C = 0$, т. е. $[\eta] = \lim(\eta_{уд} / C)_{C \rightarrow 0}$.

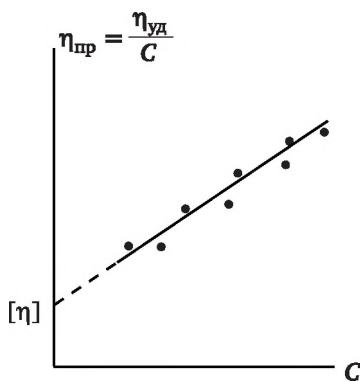


Рис. 15.4. Графическое изображение уравнения Хаггинса

Характеристическая вязкость может служить мерой потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в потоке жидкости с градиентом скорости, отличным от нуля. Характеристическая вязкость зависит от размеров макромолекул в растворе, от природы растворителя и температуры раствора.

В хорошем растворителе макромолекулярный клубок набухает и вязкость такого раствора больше, чем в случае плохого растворителя. Для систем с ВКТР повышение температуры приводит к улучшению качества растворителя, и вязкость возрастает; в системах с НКТР с повышением температуры качество растворителя ухудшается и вязкость раствора полимера уменьшается.

Зависимость $[\eta]$ от размера макромолекул полимера, т. е. от молярной массы M , передается уравнением Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}. \quad (15.11)$$

Постоянная $K = 10^{-2}—10^{-5}$ зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель α связан с конформацией (формой) макромолекул в растворе, он зависит от природы полимера и растворителя. Для компактных непроницаемых для растворителя клуб-



ков макромолекул (растворы глобулярных белков) $\alpha = 0$. Для гибких макромолекул в хороших растворителях в зависимости от плотности клубков α может изменяться от 0,6 до 0,8; для жесткоцепных макромолекул, т. е. проницаемых клубков $\alpha = 1,0—1,5$; для предельно жестких — палочкообразных частиц $\alpha = 2$. Таким образом, в общем случае α изменяется в пределах 0—2. Значения K и α для ряда полимеров при 298 К в различных растворителях приведены ниже:

Полимер	Растворитель	K	α
Полистирол	Бензол	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,77
Полиизобутилен	Толуол	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,56
Поливиниловый спирт	Вода	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67
Каучук	Толуол	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,67
Желатин	Вода (308К)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,88

На зависимости $[\eta]$ от размеров макромолекул в растворе основан вискозиметрический метод определения молярной массы полимеров M_v (средневязкостной). Очевидно, что для расчета молекулярной массы полимера по уравнению (15.11) необходимо предварительное определение констант K и α . Поэтому вискозиметрический метод определения M является относительным. Поскольку константы K и α одинаковы для всего полимергомологического ряда данного полимера в данном растворителе, их находят следующим образом. Разделяют полимер на узкие фракции по молярной массе, для каждой фракции полимера определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.) молекулярную массу, измеряют вязкость каждой такой фракции и решают уравнение (15.11). Нередко фракционирование произвести не удастся. Тогда синтетически получают низкомолекулярные полимергомологи с известной M . Для каждого гомолога измеряют $[\eta]$ в используемом растворителе. Представляют уравнение (15.11) в линейной форме:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M. \quad (15.12)$$

Откладывают полученные данные по зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы в координатах $\lg[\eta] = f(\lg M)$, через точки проводят прямую до пересечения ее с осью ординат, из тангенса угла прямой и отсекаемого на оси отрезка находят K и α .

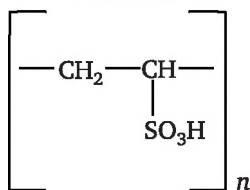
15.4. Влияние pH среды на вязкость растворов полиэлектролитов

Полиэлектролиты — это полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы). В зависимости от природы ионогенных групп

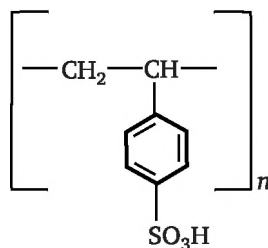


полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми. К числу сильных поликислот относятся, например,

Поливинилсульфовая
кислота

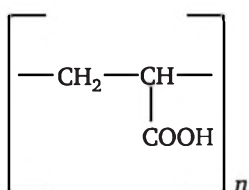


Полистиролсульфовая
кислота

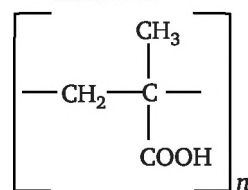


Примером слабых поликислот могут служить:

Полиакриловая
кислота

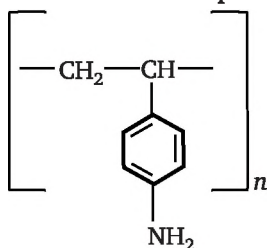


Полиметакриловая
кислота

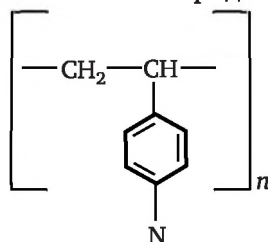


Слабые полиоснования:

Поли-*n*-аминостирол



Поли-4-винилпиридин



Соли поликислот и полиоснований, как правило, представляют собой сильные полиэлектролиты.

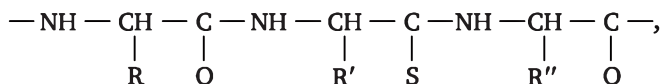
Полиэлектролиты, содержащие как кислотные, так и основные группы, называют амфотерными, или **полиамфолитами**. Типичный пример полиамфолита — сополимер 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты. Природными полиамфолитами являются белки.

Линейные полиэлектролиты широко используются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов дисперсных систем, например, для осветления отработанных и мутных вод, для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен, для структурирования почв и грунтов. Они находят применение при крашении и отделке волокон, при отделке и упрочнении бумаги, используются как загустители в пищевой и фармацевтической промышленности. Сшитые поли-



электролиты служат ионообменными материалами и комплексонами и т. д.

К полиамфолитам относят такие биологически важные высокомолекулярные соединения, как белки, протеины и нуклеиновые кислоты. Белки представляют собой сополимеры различных (до 20 видов) α -аминокислот и имеют общую формулу



где R, R', R'' — заместители, некоторые из них содержат кислотные и основные группы.

Полиэлектролиты сочетают некоторые важнейшие свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время реологические и электрохимические свойства полиэлектролитов в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов неионогенных (незаряженных) полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, когда их макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. Эти свойства в основном определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Поэтому наибольший интерес для практики представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные, и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования (рис. 3.5). В кислой среде (при низких значениях pH) диссоциация кислотных групп подавлена, а в результате протонизации основных групп макромолекула превращается в поликатион, т. е. приобретает положительный заряд. В щелочной среде (при высоких значениях pH), наоборот, диссоциируют кислотные группы и макромолекула приобретает отрицательный заряд. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы.

Эти превращения могут быть проиллюстрированы схемой (рис. 15.5).

Значение pH раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд на цепях макромолекул равен нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ). Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является одной из характеристик свойств полиамфолита.



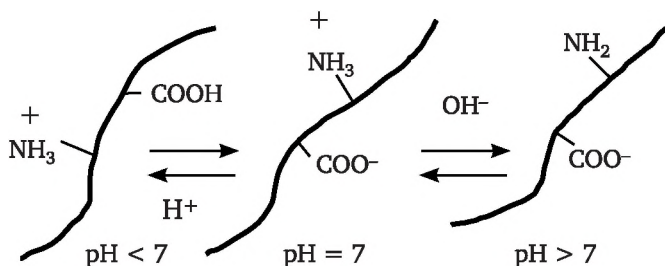


Рис. 15.5. Ионные равновесия в растворах полиамфолита при различных pH среды

На различии в величине ИЭТ основано фракционирование смесей белков методом электрофореза: молекулы в изоэлектрическом состоянии не участвуют в электрофорезе, так как их суммарный заряд равен нулю.

Обычно ИЭТ определяют с помощью электрокинетических методов (например, электрофореза), иногда косвенным путем по изменению свойств, связанных с зарядом макромолекул. Так, значения степени набухания макромолекул, растворимости полиамфолитов, осмотического давления и вязкости их водных растворов в ИЭТ проходят через минимум. Вязкость в ИЭТ минимальна (рис. 3.6), поскольку вследствие взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп полимерная цепь принимает форму плотного клубка, менее всего препятствующего течению жидкости.

При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный заряд (в кислой среде) или отрицательный (в щелочной) заряд и из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев разворачивается. Распрямленная макромолекула разными своими частями оказывается в слоях жидкости, движущихся с разными скоростями. Молекула полимера при этом испытывает действие момента сил, который заставляет ее вращаться, что приводит к дополнительной затрате энергии, а следовательно, к увеличению вязкости раствора (рис. 15.6).

При очень больших и очень малых значениях pH из-за увеличения ионной силы раствора происходит экранирование электростатических взаимодействий ионов, макромолекулы снова могут сворачиваться в относительно плотные клубки, что приводит к уменьшению вязкости растворов.

В лабораторном практикуме студенты обычно исследуют влияние pH среды на вязкость водных растворов желатины (полиамфолита) с целью определения изоэлектрической точки. Диссоциация функциональных групп желатины отвечает схеме, приведенной на рис. 15.5.

В кислой среде, при $\text{pH} < 3$ (например, в разбавленном растворе HCl), подавлена диссоциация групп $-\text{COOH}$, а группы $-\text{NH}_2$ протонируются с образованием $-\text{NH}_3^+$. Молекулы желатина приобретают положи-

тельный заряд. В щелочной среде (например, в разбавленном растворе NaOH) происходит диссоциация групп $-\text{COOH}$ с образованием $-\text{COO}^-$, а групп $-\text{NH}_3^+$ — с образованием $-\text{NH}_2$.

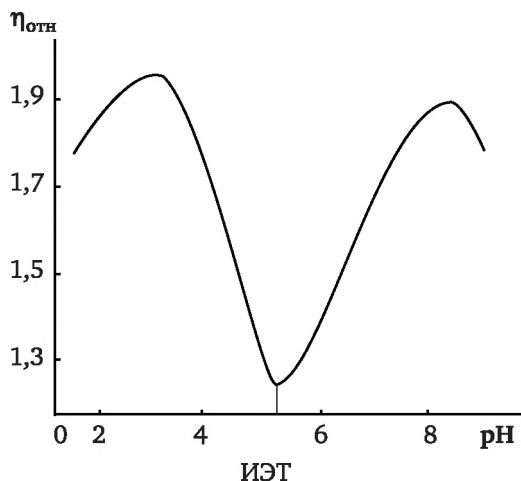


Рис. 15.6. Зависимость относительной вязкости водного раствора полиамфолита от pH среды

Молекулы желатина приобретают суммарный отрицательный заряд. Как было описано выше, изменение заряда макромолекул приводит к изменению их конформаций и тем самым — к изменению вязкости растворов. В нейтральных растворах группы присутствуют $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ -группы. Их взаимное притяжение обуславливает сворачивание макромолекулы. Наименьшая вязкость растворов полиамфолитов наблюдается в ИЭТ, для желатины ИЭТ соответствует $\text{pH} = 4,8$ (кислая среда). Это объясняется тем, что группы $-\text{COOH}$ имеют большую склонность к диссоциации, чем группы $-\text{NH}_2$ к протонированию, т. е. белки — более сильные кислоты, чем основания. Это означает, что для достижения ИЭТ в растворе желатина требуется избыток кислоты ($\text{pH} < 7$) для подавления ионизации карбоксильных групп.

15.5. Осмотическое давление растворов ВМС

В отличие от неорганических солей, осмотическое давление растворов ВМС довольно велико, хотя и многократно уступает по величине истинным низкомолекулярным растворам. Оно может быть измерено с достаточной точностью. Для разбавленных растворов оно описывается уравнением Вант-Гоффа $\pi = CRT/M$, где C — массовая концентрация, M — молярная масса полимера. С повышением концентрации ВМС осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа и растет интенсивнее, чем предсказывает прямолинейная зависимость. Причиной отклонений является гибкость цепей ВМС, которые в кон-

центрированных растворах ведут себя как несколько более коротких молекул. А. Галлер предложил более общее уравнение для осмотического давления реальных растворов ВМС:

$$\pi = CRT / M + bC^2, \quad (15.13)$$

где b — эмпирическая константа, определяемая графически как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс на графике зависимости π/C от C . Она определяется природой растворителя и растворенного вещества, но не зависит от M .

Метод осмометрии является наиболее точным и широко применяемым для измерения средней молекулярной массы полимеров — неэлектролитов.

15.6. Гели, студни и студнеобразование

Как уже отмечалось выше, в результате ограниченного набухания полимеров образуются студни.

Студни — это нетекучие системы «полимер — растворитель», которые способны к большим обратимым деформациям при практически полном отсутствии вязкого течения. Для таких систем иногда применяют и термин «гель», которым в коллоидной химии обычно называют скоагулировавшие золи¹. Исторически термин «гель» впервые появился при исследовании водных растворов желатина (т. е. полимерной системы). Однако в настоящее время для систем «полимер — растворитель» чаще используют термин «студень», а термины «гель» и «гелеобразование» обычно относят к переходу лиофобных дисперсных систем (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние.

Отсутствие текучести при большом избытке растворителя можно объяснить образованием пространственной сетчатой структуры, построенной из макромолекул или агрегатов макромолекул, соединенных достаточно прочными нековалентными связями.

В отличие от структур, образованных мицеллами лиофобных золей, эти связи могут возникать между любыми частями гибких макромолекул, а не только между концевыми группами. В ячейках такой пространственной структуры находится низкомолекулярная жидкость. Связи между макромолекулами могут иметь различную природу. Как правило, они возникают между несольватированными участками макромолекул и являются результатом взаимодействия полярных групп, например, за счет водородных связей. В случае ионогенных ВМС возможно кулоновское взаимодействие.

Студни отличаются от жидкообразных растворов полимеров одинаковой концентрации структурными особенностями, которые и приво-

¹ Иногда в учебниках даже можно прочитать, что гели — это общее название подобных систем.



дят к тому, что вместо течения развиваются обратимые деформации. Эти особенности структуры разнообразны, что позволяет провести классификацию студней по отдельным типам. Возможны два принципиально различных способа получения студней. Студень можно получить при ограниченном набухании полимера и в студень можно превратить раствор полимера.

К студням *первого типа* относят набухшие в растворителях сетчатые полимеры, например, полистирольный студень с поперечными дивинилбензольными «мостиками», или резина — каучук, макромолекулы которого сшиты сульфидными мостиками. Их обратимая деформация обусловлена распрямлением и восстановлением свернутых конформаций макромолекул. Поскольку энергия химической связи очень велика, такие студни обратимо деформируются в широком интервале температур от точки кристаллизации растворителя до начала термического распада растворителя или полимера при высоких температурах.

Разновидностью студней первого типа являются системы, в которых устойчивые контакты между макромолекулами обеспечиваются локальной кристаллизацией группы цепей. Отрезки макромолекул между кристаллическими «узлами» способны к таким же конформационным превращениям под действием внешних механических нагрузок, как и химически сшитые полимеры, но верхний предел области обратимой деформации ограничивается температурой плавления кристаллических узлов. Выше этой температуры студни превращаются в обычный раствор полимера. Примером студня такого типа могут служить растворы поливинилхлорида с невысокой степенью кристалличности. Локальная кристаллизация в этом случае ответственна за обратимую деформацию высокопластифицированных изделий из поливинилхлорида. Аналогичные студни часто образуются из растворов сополимеров, у которых в результате неоднородного распределения сомономеров в цепи возникает возможность локальной кристаллизации последовательности одинаковых мономеров. Локальная кристаллизация наблюдается у полимеров, образующихся при частичных полимераналогичных превращениях, например, при неполном омылении производных целлюлозы.

Студнеобразное состояние систем «полимер — растворитель», сходное с описанным выше, возникает и в случае полимеров, имеющих сверхвысокую молекулярную массу. Свойства сетки межмолекулярных «зацеплений» (переплетений) цепей аналогичны свойствам сеток с химическими или кристаллизационными узлами. Даже при продолжительном механическом воздействии в такой системе развиваются большие, практически полностью обратимые деформации, хотя такое студнеобразное состояние неустойчиво из-за постепенной перестройки межмолекулярных контактов (зацеплений). Эти системы занимают промежуточное положение между студнями и растворами полимеров.

Все студни первого типа можно условно рассматривать как однофазные системы, даже в случае локальных кристаллизационных узлов, число которых мало по сравнению со всей массой полимера.



Студни *второго типа* отличаются от студней первого типа отчетливо выраженной двухфазностью. Они возникают в результате распада однофазных растворов полимеров на две фазы, первая из которых, содержащая большое количество полимера, образует преимущественно непрерывный каркас, а вторая с очень низкой концентрацией полимера включена в каркас в виде дисперсии. Механические свойства такой системы определяются каркасной полимерной фазой, которая во многих случаях приближается по свойствам к твердому телу и поэтому способна к упругим деформациям. При этом общая относительно высокая деформация системы складывается из суммы малых деформаций отдельных элементов пространственной сетки, образующей эту структуру. Кроме того, вклад в обратимую деформацию вносит изменение формы и протяженности межфазной границы (межфазная энергия имеет небольшое, но все-таки конечное значение).

Студни второго типа часто образуются из растворов белковых веществ, при осаждении полимеров в ходе их переработки в изделия (например, в химические волокна, в частности при созревании вискозы) из водных растворов метил- и оксиэтилцеллюлозы. Основным условием образования студня из раствора является снижение его растворимости. Поэтому все факторы, определяющие растворимость полимера, влияют на процесс студнеобразования. К таким факторам относятся резкое понижение температуры или введение «нерастворителя».

Процесс застудневания начинается при определенной критической концентрации раствора полимера, характерной для конкретной системы «полимер — растворитель». При концентрации ниже критической студень не образуется. Понижение температуры способствует возникновению и упрочению межмолекулярных контактов вследствие снижения растворимости полимера и уменьшения кинетической энергии молекул. Переход раствора полимера в студень при охлаждении осуществляется непрерывно и не характеризуется какой-то определенной температурой. Среди добавок, ухудшающих растворяющую способность растворителя, следует отметить более высокомолекулярные фракции того же полимера. Они являются лучшим студнеобразователем, так как с увеличением молярной массы уменьшается растворимость.

На процесс студнеобразования в водных растворах полиэлектролитов большое влияние оказывает pH раствора. Застудневание наиболее эффективно протекает в области pH изоэлектрического состояния. При этом по всей длине макромолекулы равномерно распределены противоположно заряженные группы, которые, взаимодействуя со своими противоионами в составе соседних макромолекул, способствуют установлению межмолекулярных связей.

Наличие у студней пространственной сетчатой структуры подтверждается результатами наблюдений за скоростью диффузии в студне низкомолекулярных веществ. В студнях с невысокой концентрацией ВМС



диффузия низкомолекулярного вещества идет практически с такой же скоростью, что и в чистом растворителе. Это возможно только при достаточно больших промежутках между макромолекулами, образующими трехмерную структуру. С увеличением концентрации студня или с ростом размера диффундирующих частиц скорость диффузии уменьшается. Если размеры низкомолекулярного соединения так велики, что частицы вообще не могут пройти через отверстия макромолекулярной сетки, то диффузии вообще не наблюдается. На этом эффекте основано применение полупроницаемых мембран, обычно являющихся типичными студнями, для разделения жидких или газовых смесей. Примером использования таких мембран является диализ, при котором небольшие молекулы или ионы легко диффундируют через мембрану, а крупные коллоидные частицы или макромолекулы задерживаются.

Диффузия в студнях лежит в основе гель-фильтрации — эффективного метода разделения молекул по их размеру. Этот метод позволяет отделять от макромолекул низкомолекулярные вещества, например, от полисахаридов — моносахариды, а от белков — аминокислоты. При гель-фильтрации раствор, содержащий разделяемые вещества, пропускают через колонку, заполненную зернами набухшего полимера. Вещества, которые имеют большой размер и не могут проникать внутрь этих зерен, выходят из колонки вместе с растворителем. Меньшие по размеру молекулы других веществ диффундируют внутрь этих зерен и задерживаются ими.

В молочной промышленности с помощью мембран выделяют из отхода производства сыворотки такие ценные вещества, как белки и лактозу.

Электропроводность студней мало отличается от электропроводности раствора, из которого они получены. Ионы свободно перемещаются в жидкой среде, легко проходя через макромолекулярную сетку.

Механические свойства студней (эластичность, упругость) зависят от концентрации полимера. Чем выше концентрация студня, тем больше вероятность возникновения межмолекулярных связей и тем лучше прочностные свойства студня. При комнатной температуре растворы желатины образуют достаточно прочные студни при концентрациях 0,7—0,9 %. Для агара эта концентрация составляет 0,2 %, а для агароида — 0,8—1,0 %.

Некоторые студни обладают *тиксотропными* свойствам. Обычно тиксотропия проявляется у студней в начальной стадии образования, когда между макромолекулами еще мало контактов.

Среди многообразных свойств студней следует выделить явление *синерезиса* — отделения части жидкости при изменении термодинамических параметров системы. При этом размеры студня уменьшаются при сохранении его формы. Способность к синерезису зависит от способа получения студня. Если студень получен в результате набухания полимера, то синерезис практически не наблюдается.



В случае студней первого типа, в которых набухание исходного химически сшитого полимера происходит до установления равновесия между энергией Гиббса смешения компонентов и возвратным действием растягивающей сетки, синерезис наблюдается только при последовательном изменении температуры или состава растворителя. Он прекращается полностью после достижения нового равновесия. Для студней, в которых узлы сетки образованы локальной кристаллизацией, могут наблюдаться процессы дополнительной кристаллизации, что приведет к новому частичному выделению синерезитической жидкости.

Студень, полученный охлаждением раствора полимера (студни второго типа), почти всегда подвержен синерезису. Очевидно это связано с тем, что при образовании студня из раствора процесс установления связей между макромолекулами осуществляется медленно. С течением времени количество контактов возрастает, объем студня уменьшается, а избыток жидкости выделяется в виде отдельной фазы.

Для студней второго типа характерна нестабильность, обусловленная термодинамической неравновесностью системы. Это выражается, прежде всего, в самопроизвольном выделении фазы с низкой концентрацией полимера. Теоретически синерезис должен протекать до установления единой границы раздела между двумя фазами, но практически он замедляется во времени из-за сложности диффузионных процессов в гетерогенных системах. При переработке полимеров в промышленности остаточные количества растворителя отделяют испарением.

Проявления синерезиса на практике обычно нежелательны. Так, одной из причин черствения хлеба, выражающегося в изменении физических свойств его мякиша, считают синерезис крахмала, клейстеризованного в процессе выпечки. Нежелателен синерезис при получении мармелада. В результате синерезиса мармелад «намокает» и теряет свои товарные качества. Однако при отделении жидкости от творога в процессе созревания сыров синерезис играет положительную роль.

Из других свойств студней имеют значение их механические и оптические характеристики. Прочность студней первого типа определяется прочностью исходного полимера и зависит от его доли в системе. Прочностные свойства студней второго типа относительно низки. Это объясняется наличием протяженных дефектов (каналов, или «трещин») в массе студня из-за действия больших внутренних напряжений, возникающих при фазовом распаде системы. Через эти каналы и происходит синерезитическое отделение низкоконцентрированной (относительно полимера) фазы.

Оптические свойства студней первого типа мало отличаются от таковых для обычных растворов полимеров. Лишь при изменении параметров состояния набухшего студня (например, температуры) может появиться дополнительное рассеяние света за счет микрокапель синерезитической жидкости. В студнях с локальной кристаллизацией появление избыточной мутности (помимо той, которая обусловлена



наличием небольшого количества кристаллизационных областей) может быть связано с продолжающейся кристаллизацией полимера. Студни второго типа характеризуются интенсивным светорассеянием из-за двухфазности системы и наличия разрывов сплошности (трещин) в массе студня.

Практическое значение студнеобразного состояния очень велико. Кроме случая формования изделий из растворов полимеров образование студней играет исключительно важную роль в процессах переработки пищевых продуктов, в частности для придания готовым продуктам конечной формы. В биологии студнеобразное состояние составляет основу процессов превращения веществ в организмах. Многие составные части организмов находятся в состоянии подвижного равновесия с водной средой, и их поведение в значительной степени подчиняется закономерностям, типичным для студней. В частности, некоторые патологические изменения живых организмов сопровождаются явлениями синерезиса.

В последнее время большое внимание уделяют студнеобразным полимерным водным системам (гидрогели), способным к интенсивному набуханию в десятки и сотни раз и коллапсу под действием электролитов, при изменении температуры и при наложении электрических полей. Примером таких систем служат слабосшитые студни, получаемые на основе сополимеров акриловой кислоты и акриламида. Они используются, в частности, для создания мембран с регулируемой проницаемостью лекарственных веществ, в качестве сорбентов, а также как модели при анализе биологических процессов.

На образовании студней основаны многие процессы пищевой промышленности. Студнями являются хлебопекарное тесто, многие кондитерские изделия (например, мармелад — студень, в который добавлен сахар, пищевые кислоты и ароматизаторы). В качестве студнеобразователей чаще всего используют агар, агароид, пектин и окисленный крахмал. Они довольно хорошо растворяются в горячей воде, а при охлаждении таких растворов формируются студни. Для получения достаточно прочного студня требуется около 1 % агара, 3 % агароида, 1,5 % пектина и 8 % окисленного крахмала.

Пектин образует прочный студень только в присутствии кислоты и сахара. Макромолекула пектина содержит карбоксильные группы, и для ослабления деионизации необходима кислая среда. Сахароза, уменьшая гидратацию пектина, способствует образованию трехмерной структуры студня. Агар, агароид и окисленный крахмал образуют прочные студни и без добавления кислоты или сахара.

В производстве пастилы и зефира сбитую холодную пенообразную массу, состоящую из сахаро-паточного сиропа с пенообразователем, смешивают с горячим агаросахарным сиропом. При остывании происходит застуднение агарового раствора и образуется студнеобразный каркас, окружающий воздушные пузырьки пены.



15.7. Применение ВМС для защиты золей и при флокуляции

Коллоидные золи легко коагулируют при добавлении к ним даже очень небольших количеств электролита. Растворы высокомолекулярных веществ более устойчивы к действию электролитов. Для их разрушения необходима значительно более высокая концентрация электролита (эффект высаливания). При прибавлении раствора ВМС к коллоидному раствору последний приобретает устойчивость к действию электролитов. Это явление получило название *коллоидной защиты*.

Защитным действием по отношению к коллоидным растворам в воде обладают белки, полисахариды, пектиновые вещества. Механизм защитного действия сводится к адсорбции молекул ВМС на поверхности частиц золя. В случае гидрозолой водорастворимые полимеры адсорбируются таким образом, что их гидрофильные группы обращены к воде. Благодаря этому усиливается гидратация частиц и снижается поверхностное натяжение. Если в состав молекул полимера входят ионогенные группы, то золь приобретает и довольно высокий электрокинетический потенциал. В результате золь приобретает повышенную устойчивость. Для разрушения такого золя необходимо прибавить к нему такое же большое количество электролита, как и для высаливания полимера из раствора.

Однако некоторые полиэлектролиты с линейными макромолекулами, будучи добавленными в раствор золя в количествах, недостаточных для коллоидной защиты, существенно снижают устойчивость золя. Это явление объясняется тем, что макромолекула адсорбируется своими концами сразу на нескольких коллоидных частицах и связывает их в один крупный агрегат. В результате образуются легко осаждаемые хлопья — флокулы. Соответственно процесс осаждения коллоидных частиц под влиянием полиэлектролитов получил название *флокуляция*.

Флокулянты применяют для очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности. Сточные воды заводов, выпускающих растительные масла, рекомендуется обрабатывать сульфатом алюминия (10—30 мг/л) и флокулянтом — полиакриламидом (0,5 мг/л). Обработке флокулянтами подвергаются сточные воды в рыбо- и мясоперерабатывающих предприятиях. В сахарной промышленности флокулянты используют для ускорения осаждения взвешенных частиц сахарного сока и получения осадка с хорошими фильтрационными свойствами.

Контрольные вопросы и задания

1. Напишите термодинамические условия образования растворов полимеров.
2. Перечислите все возможные фазовые диаграммы систем «полимер — растворитель в координатах « T — состав».



3. Какой процесс называют набуханием полимеров? Перечислите этапы процесса.
4. Какова кинетика процесса набухания? Как можно определить константу скорости набухания?
5. Какое состояние полимера называют студнем? Перечислите виды студней.
6. Что такое вязкость растворов полимеров? Назовите способы ее измерения.
7. Напишите уравнение Хаггинса. Каков физический смысл констант уравнения?
8. Что называют характеристической вязкостью растворов полимеров? Напишите уравнение Марка — Куна — Хаувинка. Каков физический смысл констант уравнения?
9. Какие полимеры называют полиамфолитами? Приведите примеры.
10. Нарисуйте график зависимости вязкости растворов полиамфолитов от pH раствора. Объясните ход кривой.



Глава 16

ПИЩЕВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

16.1. Белки

Общие сведения о строении. Белки представляют собой полипептидные цепи, состоящие из большого числа ковалентно связанных между собой аминокислот. Природа использует в белках 20 аминокислот *L*-конфигурации. Связь -CO-NH- называется пептидной связью. С химической точки зрения полипептидную цепь можно рассматривать как сополимер вида $(\text{-CH(R)CONH-})_n$. Порядок расположения аминокислот в полипептидной цепи называется аминокислотной последовательностью, которая характерна и постоянна для каждого белка и определяет его *первичную структуру*.

Впервые аминокислотная последовательность была расшифрована в 1954 г. дважды лауреатом Нобелевской премии Ф. Сэнгером в белке инсулине. Теперь эта работа автоматизирована и выполняется на приборах — аминокислотных анализаторах. Белок в количестве 0,001 мкг предварительно подвергают полному кислотному гидролизу. Самая длинная из известных полипептидных цепей содержит около 5000 аминокислот, однако большинство белковых цепей имеет менее 2000 аминокислотных звеньев. Короткие цепи принято называть *пептидами* или *олигопептидами*. Под полипептидом обычно понимают цепь из 80 и более аминокислот. Полипептидная цепь может свертываться в виде α -спирали, в виде β -складчатых слоев либо находиться в менее упорядоченных петлях, причем только в α -спирали и β -структурах пептидные связи участвуют в образовании водородных связей. Все эти три типа укладки распределены вдоль полипептидной цепи, занимая ее отдельные участки и составляя *вторичную структуру* белка.

Определенный вклад вносят ионные и водородные связи между боковыми цепями аминокислотных остатков, но главную роль играют гидрофобные силы, которые определяют локализацию гидрофобных цепей в центральной части молекулы. Дальнейшая укладка вторичных структур в компактную структуру белка называется *третичной структурой*. Третичная структура белков своим существованием обязана в основном слабым взаимодействиям между боковыми цепями; образование дисульфидных связей между остатками цистеина стабилизирует



белковую структуру. В трехмерной структуре больших белков иногда обнаруживается не одна, а несколько в той или иной степени независимо образованных компактных областей, соединенных малоструктурированными полипептидными участками. Эти компактные области, сходные по своим свойствам с самостоятельными глобулярными белками, называются белковыми модулями, или доменами. Домен всегда автономен. Белки могут состоять из нескольких одинаковых или разных полипептидов, которые в этом случае называют субъединицами, образуя сложный мультимерный белок. Субъединицы могут быть связаны в мультимерном белке как слабыми связями, так и посредством прочных ковалентных непептидных связей.

Под **четвертичной структурой** понимают расположение в пространстве взаимодействующих между собой субъединиц, образованных отдельными полипептидными цепями белка.

Белки бывают глобулярные и фибриллярные. Полипептидная цепь в глобулярных белках в естественном состоянии свернута в компактную сферическую структуру — глобулу; в отличие от фибриллярных белков, длинные цепи которых вытянуты вдоль одной оси, они имеют небольшое осевое отношение.

Из водных растворов белков возможно выделение кристаллической фазы. Основной признак кристаллического состояния — наличие дальнего порядка, т. е. трехмерной периодичности в расположении глобул белка. Молекулы белка располагаются в узлах кристаллической решетки. В отличие от кристаллов низкомолекулярных веществ, кристаллы белков на 50% состоят из воды и при дегидратации теряют кристалличность. Кристалл белка состоит из двух фаз: твердой, составленной из молекул белка, которые соприкасаются друг с другом в немногих точках и образуют рыхлую решетку, и заполняющей ее жидкой фазы. Молекулы растворителя, находящиеся вблизи молекул белка, часто довольно упорядочены и образуют прочные водородные связи с полярными группами, расположенными на поверхности молекул белка. Молекулы растворителя, заключенные внутри каналов решетки кристаллов белков, обычно разупорядочены в той же степени, что и в объеме жидкости.

Общие сведения о свойствах белков. Чрезвычайно важна роль белков как биологических объектов. Белки, обладающие каталитической активностью, — ферменты являются биокатализаторами всех химических реакций, протекающих в живой природе: регуляторы метаболизма, гормоны и антитела, обеспечивающие иммунитет к инфекциям. Белки являются компонентами биологических мембран, а также обеспечивают адгезию клеток и формирование тканей, защитных пленок и многие другие функции, нарушение которых приводит к патологии. Для функциональных свойств биологических систем немалое значение имеет поверхностная активность белков, определяющая вклад поверхностных явлений в биохимических процессах.

К фибриллярным белкам относятся белки мышечных тканей и кожных покровов, белки волос, шерсти, шелка. При комнатной темпера-



туре эти белки нерастворимы в воде, но могут в ней набухать. При повышенной температуре некоторые из них (желатин) растворяются с образованием очень вязких растворов. Глобулярные белки хорошо растворимы в воде, причем вязкость их растворов невелика. К глобулярным относятся белки крови, молока.

Наличие в макромолекулах белков двух свободных ионогенных групп: основной — NH_2 и кислотной $-\text{COOH}$ — сообщает белкам амфотерные свойства. В кислой среде макромолекула белка приобретает положительный заряд, в щелочной — отрицательный. Очевидно, что должна существовать такая концентрация ионов водорода, при которой суммарный заряд макромолекулы равен нулю. Такое состояние называется *изоэлектрическим состоянием*, а значение pH, которое соответствует изоэлектрическому состоянию, называется *изоэлектрической точкой* белка. Для большинства природных белков изоэлектрическая точка находится ниже pH 7.

Свойства белковых растворов зависят, таким образом, от pH. В изоэлектрическом состоянии молекулы белка свернуты в плотный клубок и занимают небольшой объем. При этом вязкость раствора становится минимальной, а оптическая плотность — максимальной. С увеличением или уменьшением pH молекулы частично распрямляются и объем клубка увеличивается. Чем больший объем занимает макромолекула, тем в большей степени она препятствует течению жидкости и тем в большей степени увеличивается вязкость.

Аналогичный характер имеет также зависимость степени набухания белка от pH среды. Степень набухания минимальна в изоэлектрической точке.

Белки в растворе существуют в ряде различных конформационных состояний, зависящих от окружающих условий: температуры, pH и ионной силы. Некоторые из этих состояний конформационно различимы, другие могут отличаться только отдельными деталями молекулярного расположения небольшого числа групп. Критерием для выделения главных конформационных состояний белка служит степень свертывания макромолекулы. Одновременно с конформационными изменениями белков в растворе происходит и перестройка его водной оболочки, т. е. система «биомacroмолекула — растворитель» является кооперативной системой. Температурная денатурация белков происходит в результате разрушения уникальной пространственной структуры.

При введении в белковые водные системы электролитов или органических осадителей (спиртов, ацетона и др.) происходит «высаливание» или «коагуляция», и, как правило, формируются частицы с высокой упорядоченностью. Выделение новых фаз и новых поверхностей из лабильных и метастабильных растворов приводит к формированию высокомолекулярных конденсационно-кристаллизационных структур, отличающихся значительной прочностью и способностью лишь необратимо разрушаться при механических воздействиях. Лабильные и метастабильные дисперсные системы глобулярных белков, суспензии



и эмульсии, стабилизированные белками, могут превращаться также в более термодинамически стабильные коагуляционные структуры, обладающие тиксотропными свойствами.

Все физико-химические представления о фазах, поверхностях раздела фаз, дисперсных фазах и поверхностных явлениях, разработанные для дисперсных систем низкомолекулярных веществ, полностью применимы и к системам, содержащим и высокомолекулярные компоненты. Вместе с тем протекание процессов фазовых превращений в высокомолекулярных системах отличается рядом особенностей, связанных со спецификой макромолекул. Для них характерны большие времена достижения равновесного состояния и наличие сопутствующих процессов релаксации, агрегации, конформационных переходов и т. д. Кроме того, при фазовых превращениях в высокомолекулярных растворах могут образовываться гелеобразные структуры, т. е. системы с незавершенным разделением фаз, содержащих большое количество иммобилизованного растворителя. Это, в свою очередь, обуславливает неопределенность состава фаз при фазовом разделении.

Фазовое разделение в белковых системах может сопровождаться коацервацией — выделением аморфных жидких фаз. Новая фаза (коацерват) остается в маточной среде в виде капель или образует сплошной слой. Коацервация происходит при изменении температуры или состава системы и обусловлена понижением взаимной растворимости компонентов раствора или продуктов их взаимодействия.

Фазовое разделение в системе, содержащей белки, может привести к образованию пространственных структур (гелей, студней). Гелеобразование всегда связано с конформационными изменениями макромолекул, приводящими к уменьшению растворимости белка, в том числе вследствие денатурации (казеин, яичный альбумин) или ренатурации — образования коллагеноподобных спиралей (желатина). В результате большого числа межмолекулярных связей в пересыщенных растворах образуются агрегаты макромолекул, т. е. частиц новой лиофилизированной фазы. При накоплении их выше критической концентрации возникают пространственные структуры геля с реологическими свойствами, характерными для твердых тел.

Прочностными свойствами белковых дисперсных систем можно управлять, меняя природу макромолекул, например, методами химической модификации, а также путем изменения pH среды, концентрации, ионной силы раствора и температуры. Например, гелеобразование казеина лежит в основе различных технологических процессов переработки молока. Гели казеина формируются при $\text{pH} = 9$ и довольно высоких концентрациях белка (15 %). В этом случае гелеобразование в системе с постоянным приобретением прочности образующегося материала протекает в течение многих суток и сопровождается различными процессами: конформационными изменениями, ассоциацией, реакцией гидролиза и пространственной сшивкой полипептидных цепей.



Белки способны электростатически взаимодействовать с фосфолипидами, образуя при значениях pH ниже изоэлектрической точки прочные комплексы. В результате формируются бислойные липидные мембраны, способствующие стабилизации жировой фазы молока путем формирования пленки на поверхности глобулы. Выше изоэлектрической точки взаимодействие «белок — липид» пренебрежимо мало. Взаимодействие с ионами кальция способствует ослаблению комплекса «белок — липид».

С физико-химической точки зрения белковые системы можно рассматривать в качестве ПАВ, а растворы белков — как лиофильные коллоиды. Безусловный интерес представляют тонкие слои и пленки белков, формирующиеся в результате поверхностных явлений. Особый случай представляют дисперсные системы, стабилизированные белками.

К белковым поверхностно-активным веществам (БПАВ) относятся природные нативные белки с молекулярной массой 10—300 кДа и полипептиды, синтезируемые в организмах, а также производные белков, например, вещества промышленной переработки природного белкового (возобновляемого) сырья. Типичным представителем последних является желатина — продукт денатурации фибриллярного белка коллагена, который состоит из частично разрушенных в технологических условиях индивидуальных и «сшитых» полипептидных цепей коллагена. БПАВ являются высокомолекулярными природными ПАВ. Все свойства, включая поверхностную активность, определяются уникальной, энергетически идеально сбалансированной за счет оптимизации водородных связей, дисперсионных, электростатических и гидрофобных взаимодействий пространственной (третичной) структурой белка. Примерно половина поверхности белка имеет гидрофобный характер и находится в контакте с водой. Поверхность нерастворимых в воде белков (мембранные) белки еще более гидрофобна (70—80 %). В результате адсорбции БПАВ, как и в случае низкомолекулярных ПАВ, снижается свободная поверхностная энергия системы. По классификации Ребиндера БПАВ относятся к структурообразующим ПАВ. Это означает, что в результате адсорбции БПАВ на поверхностях различной природы формируются адсорбционные слои, обладающие определенным набором реологических параметров, позволяющих отнести их к твердообразным телам (гелям, двумерным кристаллам и др.). Такие адсорбционные слои являются причиной эффективной стабилизации БПАВ различных дисперсий (пен, эмульсий, суспензий и т. д.) — так называемый структурно-механический барьер по Ребиндеру. БПАВ всех групп широко используются в промышленности, особенно в композициях с низкомолекулярными ПАВ различной природы, в том числе в пищевых технологиях, в композициях моющих средств.

Свойство белков понижать поверхностное натяжение при растворении их в воде известно давно. Все растворы белков легко вспениваются даже при слабом встряхивании. Для измерения поверхностного натяжения растворов белков чаще всего используют методы Вильгельми, висяз-



щей капли или сидящего пузырька. Предельные значения поверхностного натяжения растворов белков, близкие к равновесным, достигаются при формировании поверхностного слоя в течение 1 ч. Для γ -глобулина получены значения $\sigma = 47,5$ мН/м (метод Вильгельми, формирование слоя за 1 ч до измерения), при тех же условиях для сывороточных альбуминов человека и быка значения σ составляют 51,5 и 47,5 нМ/м соответственно. Для растворов белков снижение поверхностного натяжения лимитируется процессом диффузии из объема на начальной стадии и при малых концентрациях белка в растворе. Одновременно идут процессы переориентации адсорбированных молекул белка и поверхностное структурообразование или фазовое разделение. Поверхностная активность белков не обязательно сопровождается поверхностной денатурацией. В отличие от низкомолекулярных ПАВ для многих глобулярных белков (яичный альбумин, сывороточный альбумин человека, лизоцим, миозин и др.) величина наименьшей контактной площади — $1,0 \div 1,75$ нм² в конденсированном адсорбционном слое гораздо меньше сечения глобул белков, спиральных структур и больше сечения полностью вытянутых цепей. Доступная поверхность белка пропорциональна величине $\sim M^{2/3}$, гидрофобная неполярная область, необходимая для адсорбции, также пропорциональна этой величине.

Поверхностные явления с участием белков часто сопровождаются структурообразованием или фазовыми переходами. Необходимо различать гомогенные растворы высокомолекулярных соединений и высокомолекулярные дисперсные системы, нередко носящие характер молекулярный (дисперсность на уровне макромолекул) или субмолекулярный (образовании агрегатов макромолекул). Системы, содержащие белки, — как растворы, так и дисперсные системы — могут быть термодинамически стабильными, метастабильными или лабильными и характеризуются соответствующими диаграммами состояния.

Размеры белковых молекул составляют порядка нескольких нанометров. Такие размеры характерны для коллоидных частиц, т. е. отдельные макромолекулы можно рассматривать как фазовые частицы. Межфазное натяжение на границе молекулы белка казеина и воды оказалось равным 0,2 Дж/м². Такое малое значение избытка поверхностной энергии на границе раздела фаз «белок — вода» дает основание отнести белки в растворе к лиофильным термодинамически устойчивым дисперсным системам. Критерием отнесения коллоидных систем к лиофильным является малое значение поверхностного натяжения $0,1 \div 0,01$ Дж/м², что совпадает с измеренным значением для белка. Изобарно-изотермический потенциал для водных растворов глобулярных белков $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \sigma\Delta s$ уменьшается в результате увеличения энтропии системы в связи с включением белковых глобул в броуновское движение несмотря на то, что избыток удельной свободной энергии (поверхностное натяжение на границе раздела «белок — вода») хотя и малая, но всегда положительная величина. Этом случае положительный член $\sigma\Delta s$ компенсируется отрицательным значением $T\Delta S$.



На границе раздела фаз (твердых, жидких, газообразных) вследствие дифильного строения поверхности белков и их адсорбции на этих границах раздела фаз возможны гетерогенное зародышеобразование и рост кристаллов белков.

Стабилизация пищевых эмульсий белками. Выпускаемые формы большинства готовых пищевых продуктов представляют собой эмульсии. Кроме того, эмульгирование лежит в основе методов приготовления пищи из многих продуктов. Роль пищевых эмульгаторов обычно выполняют липидные компоненты — моно- и диглицериды, фосфолипиды. Эти компоненты, как правило, выступают стабилизаторами эмульсий типа В/М, к которым относятся, например, масло, некоторые виды мороженого. Пищевые эмульсии типа М/В в основном стабилизированы белками. Стабилизация капель эмульсий происходит за счет адсорбции ПАВ из дисперсионной среды. Однако в многокомпонентных системах, к которым принадлежат пищевые эмульсии, ПАВ содержатся и в водной, и в органической фазах, поэтому стабилизация осуществляется за счет образования смешанных межфазных слоев. Белки служат стабилизаторами пищевых эмульсий типа М/В в таких продуктах, как заменители молока, колбасные изделия, бутербродное масло, молоко, майонезы, заправки для салатов и всевозможные замороженные десертные продукты. Обычно используют белки молока, молочных, подсырных и кровяных сывороток, а также белки сои.

К устойчивым эмульсиям относят дисперсные системы, время жизни которых велики (порядка десятков часов), а их дисперсность не изменяется во времени или не происходит заметного выделения в виде макрофазы в течение многих суток. Устойчивость эмульсий, стабилизированных белками, определяется концентрацией белка в растворе. Эффективная стабилизация обеспечивается лишь при содержании белка на межфазной поверхности, превышающем плотное монослойное заполнение поверхности глобулами белка. Конденсированные межфазные слои обнаруживают специфические реологические свойства, при постоянной скорости деформирования они ведут себя как упруговязкие тела. По мере увеличения концентрации белка (10^{-5} — 10^{-2} % казеина) ингибируется контакт капель эмульсий с поверхностью твердых тел, и гетерокоагуляция не лимитирует устойчивость эмульсий. На константы скорости разрушения эмульсий оказывают влияние практически все факторы, приводящие к разрушению межфазных адсорбционных слоев или препятствующие их образованию. Например, при диспергировании неполярной фазы в растворах казеина с введением этанола (6 %) образуются неустойчивые эмульсии. Причиной резкого снижения устойчивости состоит в изменении реологических свойств межфазных стабилизирующих слоев.

Важной характеристикой, влияющей на свойства готовых пищевых продуктов, является эмульгирующая способность белков. Чаще всего за меру эмульгирующей способности принимают максимальный объем жидкости, которая при диспергировании в другой, не смешивающейся



с ней жидкостью, превращается в дисперсную фазу, образуя устойчивую эмульсию. Эмульгирующая способность зависит от концентрации ПАВ и способа диспергирования.

16.2. Крахмал

Крахмал является главной составной частью всех злаков (кукуруза, рожь, пшеница, ячмень, рис и др.) и картофеля. Он является полисахаридом $(C_6H_{10}O_5)_n$, мономеры которого представляют собой фрагмент глюкозы. Число мономеров может достигать нескольких десятков тысяч. При этом он состоит из двух полисахаридов, амилозы и амилопектина. Амилоза — линейный полимер, построенный из остатков глюкозы. Молярная масса амилозы измеряется сотнями тысяч. Амилопектин — разветвленный полимер, также построенный из остатков глюкозы. Его молярная масса может достигать нескольких миллионов.

Существуют методы разделения крахмала на амилозу и амилопектин. Амилоза лучше растворима. Она рекомендуется как пленкообразователь, поскольку в растворе ее линейные молекулы быстро объединяются в ассоциаты из параллельно ориентированных молекул. Разветвленные молекулы амилопектина склонны к образованию студней, но студнеобразование происходит замедленно. Варьируя соотношение амилозы и амилопектина, можно подбирать составы, при которых пространственные каркасы обеспечивают заданные структурно-механические свойства студня.

Содержание крахмала в растительном сырье может достигать до 70 %. В процессе приготовления пищевых продуктов (варка и последующее охлаждение) меняется их структура, что обусловлено способностью крахмала набухать, клейстеризоваться и формировать пространственный каркас. От вида крахмала и его структуры зависят не только внешний вид получаемых из него продуктов, но и их вкусовые качества.

По сравнению с зерновыми крахмалами картофельный клейстеризуется легче, образуя довольно прозрачный клейстер с высокой вязкостью. Это объясняется условиями произрастания. В отличие от зерновых, клубень картофеля формируется в почве в условиях более высокой влажности. Поэтому его макромолекулы гидратированы, а структура гранулы имеет больше аморфных участков.

При обычных условиях для крахмала характерно упруго-кристаллическое состояние. Упруго-эластическое состояние для амилопектина не наблюдается, но оно возможно у амилозы. При повышенных температурах крахмал переходит в вязко-текучее состояние. Современная промышленность позволяет выделять крахмал из крахмалсодержащих растений в виде гранул (зернышек), хорошо различимых под микроскопом. Размеры гранул колеблются в пределах 4—8 мкм (рисовый крахмал), 9—14 мкм (кукурузный крахмал), 60—80 мкм (картофельный крахмал). Гранулы, как показали рентгенографические исследо-



вания, представляют собой сферические кристаллические образования с линейными цепями и линейными сегментами, расходящимися в радиальном направлении от центра. Такая структура обусловлена условиями роста зерен: постепенное накопление вещества с внешней части, подобно формированию жемчуга.

В холодной воде гранулы не набухают. При смешивании с водой получается суспензия. Однако при механическом нарушении внешних оболочек зерен некоторое ограниченное набухание становится возможным. Заметное набухание наблюдается только при нагреве воды до 60—70°C. Однако вследствие наличия прочных межмолекулярных связей полного растворения не наблюдается даже при кипячении. Поэтому получаемая в результате мутная жидкообразная система получила название «клейстер», но не раствор. При охлаждении клейстера могут образовываться студни.

Способность крахмала к набуханию, клейстеризации и структурообразованию заметно различается в зависимости от его происхождения.

Наиболее распространенным и дешевым крахмалом является кукурузный. Его широко используют в пищевой промышленности для загущения соусов, подливок, пудингов. Он хорошо себя проявляет как добавка к муке для обеспечения прочностных свойств вафель и стаканчиков для мороженого. Но он не рекомендуется, когда необходима повышенная прозрачность клейстера и недопустимо образование студня в результате его охлаждения. Кроме того, кукурузный крахмал непригоден для продуктов, подвергающихся заморозке-разморозке, так как при этом заметно отделяется жидкая фаза (синерезис).

Рисовый крахмал имеет мелкие зерна и обычно используется в неклеястеризованном виде. Полученные из него клейстеры мутны и слабо структурированы.

Клейстеры пшеничного крахмала имеют низкую вязкость и образуют непрозрачные студни. Неклеястеризованный пшеничный крахмал добавляют в больших количествах (до 30 %) к муке для придания мягкости кондитерским изделиям.

Картофельный крахмал широко используется для приготовления киселей и рыбных студней.

Мутность клейстеров дешевого кукурузного крахмала и их неустойчивость побудила технологов к разработке методов его модификации. Промышленностью выпускаются кислотно-модифицированный крахмал, окисленный гипохлоритом, диальдегидный, поперечно-связанный, крахмалофосфат, ацетаты крахмала, оксиэтилированный крахмал, предварительно клейстеризованный крахмал. При этом решаются задачи: повысить способность к набуханию, улучшить растворимость крахмала, увеличить прозрачность клейстера и изменить его вязкость, повысить эластичность и другие структурно-механические свойства студней. Все воздействия так или иначе направлены на ослабление внутренней структуры крахмальной гранулы.



Список рекомендованной литературы

Литература основная

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхности : пер. с англ. / А. Адамсон. — М. : Мир, 1979.
2. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков. — СПб. : Лань, 2015.
3. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. — М. : Химия, 1975.
4. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2017.
5. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. — М. : Высшая школа, 1990.
6. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. — М. : Владмо, 1999.
7. Лукьянов, А. Б. Физико-химические и коллоидные аспекты пищевых технологий / А. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : МГАПП, 1994.
8. Пищевая химия / А. П. Нечаев [и др.] ; под ред. А. П. Нечаева. — СПб. : ГИОРД, 2001.
9. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. — М. : Химия, 1987.
10. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. — СПб. : Лань, 2010.
11. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. — М. : Химия, 1987.
12. Хохлов, А. Ф. Физика твердого тела. Ч. 1. Методы получения твердых тел и исследование их структуры / А. Ф. Хохлов. — М. : Высшая школа, 2001.
13. Эллиот, В. Биохимия и молекулярная биология / В. Эллиот, Д. Эллиот. — М. : МАИК Наука/Интерпериодика, 2002.
14. Hunter, R. J. Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications / R. J. Hunter. Academic Press. London et al. 1981. 386 p.
15. Izmailova, V. N. Properties of protein layers at liquid-fluid interfaces / V. N. Izmailova, G. Yampolskaya // In book «Proteins at liquid interfaces» ed. D. Mobius and R. Miller. Elsevier. — Amsterdam-Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapoer-Tokyo, 1998. — P. 103—147.
16. Solution Equilibria: principles and applications (for Windows 95, 98 and NT). Academic Software and K. J. Powell, UK, Release 1. 1999. Contributing Authors: R. Byrne, T. Kiss, L. Lovgren, P. M. May, C. O. Orindo, L. D. Pettit, K. I. Popov, K. J. Powell, R. W. Ramette, S. Sjoberg, R. M. Town and L. O. Ohman.



17. Stability Constants Database for Windows 95/98. IUPAC and Academic Software. Timble, UK, 1999.

Литература дополнительная

1. Ауэрман, Л. Я. Технология хлебопечения / Л. Я. Ауэрман. — М. : Пищевая промышленность, 1985.

2. Бартенев, Е. Н. Технология ликеро-водочного производства / Е. Н. Бартенев. — М. : Химия, 1985.

3. Бугаенко, И. Ф. Технохимический контроль сахарного производства / И. Ф. Бугаенко. — М. : Агропромиздат, 1989.

4. Грачева, И. М. Технология микробных белковых препаратов, аминокислот и жиров / И. М. Грачева, Н. Н. Гаврилова, Л. А. Иванова. — М. : Пищевая промышленность, 1980.

5. Егоров, Г. А. Влияние тепла и влаги на процессы переработки и хранения зерна / Г. А. Егоров. — М. : Колос, 1973.

6. Кишковский, З. Н. Химия вина / З. Н. Кишковский. — М. : Химия, 1982.

7. Лукьянов, А. Б. Физическая и коллоидная химия / А. Б. Лукьянов. — М. : Химия, 1988.

8. Лурье, И. С. Технология и технологический контроль кондитерских производств / И. С. Лурье. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981.

9. Маршалкин, Г. А. Технология кондитерского производства / Г. А. Маршалкин. — М., 1980.

10. Мосичев, М. С. Общая технология микробиологических производств / М. С. Мосичев, А. А. Складнев, В. В. Котов. — М. : Пищевая промышленность, 1982.

11. Нечаев, А. П. Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев. — М. : Колос, 2001.

12. Покровская, И. В. Биологическая и коллоидная стойкость пива / Покровская И. В., Каданер Я. Д. — М. : Пищевая промышленность, 1978.

13. Сапронов, А. Р. Технология сахара и крахмала / А. Р. Сапронов. — М. : Пищевая промышленность, 1985.

14. Смирнов, В. А. Технология спирта / В. А. Смирнов. — Л.: Пищевая промышленность, 1975.

15. Трегубов, Н. Н. Технология крахмала / Н. Н. Трегубов. — М. : Пищевая промышленность, 1980.

16. Фертман, Г. И. Физико-химические основы производства спирта / Г. И. Фертман. — М. : Химия, 1962.

17. Хмельницкий, Р. А. Современные методы исследования агрономических объектов / Р. А. Хмельницкий. — М. : Высшая школа, 1981.

18. Яровенко, В. Д. Технология спирта / В. Д. Яровенко, В. А. Маринченко, В. А. Смирнов. — М. : Колос, 1996.



Новые издания по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» и смежным дисциплинам

1. Гавронская, Ю. Ю. Коллоидная химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

2. Дерябин, В. А. Физическая химия дисперсных систем : учеб. пособие для вузов / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова ; под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. Коллоидная химия. Примеры и задачи : учеб. пособие для вузов / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева ; под науч. ред. В. Ф. Маркового. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

4. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 2. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под ред. В. Ю. Конюхова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для академического бакалавриата / Е. И. Степановских [и др.] ; отв. ред. Е. И. Степановских; под науч. ред. В. Ф. Маркового. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

8. Яковлева, А. А. Коллоидная химия : учеб. пособие для вузов / А. А. Яковлева. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.

ЧАСТЬ 2.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебник для вузов

Под редакцией *В. Ю. Конюхова, К. И. Попова*

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 23,97

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

