

## ЛИОФИЛЬНЫЕ И ЛИОФОБНЫЕ ДИПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лиофильные системы отличаются сильным взаимодействием дисперсных частиц с дисперсионной средой, такая ситуация имеет место при сходной химической природе дисперсной фазы и дисперсионной среды, однако при отсутствии химических реакций между ними и условии большой взаимной растворимости. В лиофильных системах межфазная поверхностная энергия мала – ниже  $0,01 \text{ мДж/м}^2$ . Примеры: мицеллярные растворы ПАВ, микроэмульсии, критические эмульсии.

Лиофобные системы соответствуют слабому (молекулярному взаимодействию) дисперсной фазы и дисперсионной среды, поэтому удельная свободная поверхностная энергия границы раздела велика –  $1-100 \text{ мДж/м}^2$ . Примеры: частицы малорастворимых солей и оксидов в воде, капли воды в органической жидкости (нефть) и др.

Лиофильные системы образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы.

Лиофобные системы – термодинамически не устойчивы и для их получения требуются затраты энергии

**Лиофильные**

**дисперсные системы**

**Лиофобные**

$$dF_{обр} \leq 0$$

$$dF_{обр} > 0$$

Лиофильные

дисперсные системы

Лиофобные

$$dF_{обр} \leq 0$$

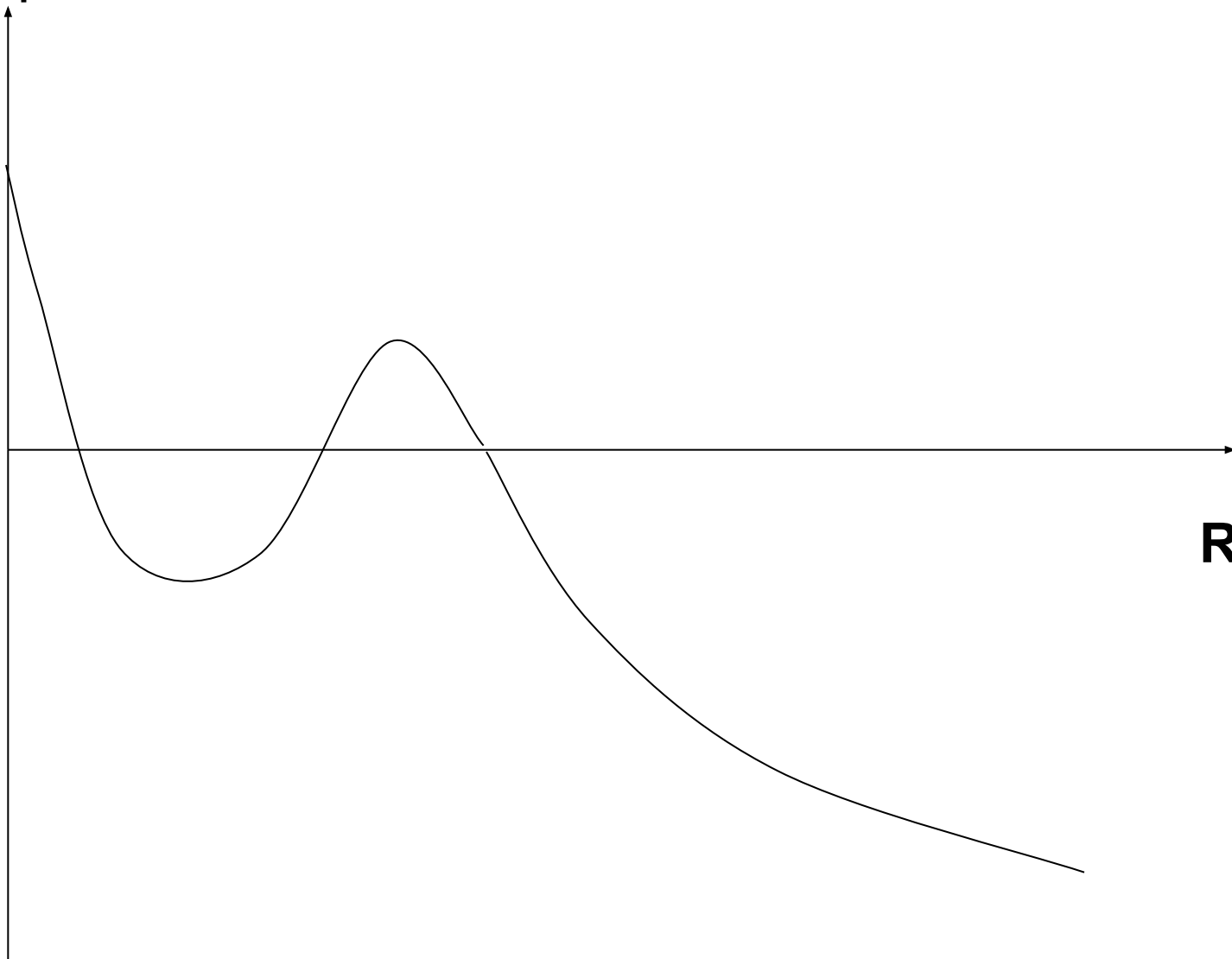
$$dF_{обр} > 0$$

$$dF = dU - TdS + \sigma dS$$

$$\text{при } dU = 0$$

$$TdS = \sigma dS$$

$dF_{обп}$



$R$

## КРИТЕРИЙ РЕБИНДЕРА - ЩУКИНА

$$\Delta S = R \left( N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) = k \left( \mathcal{N}_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 N_A \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \quad (1)$$

$$\Delta S \approx k \mathcal{N}_1 \left( \ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx k \beta \mathcal{N}_1 \quad (2)$$

$$\beta = \left( \ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 \div 30 \quad (3)$$

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{N}_1 4\pi r^2 \sigma - T \Delta S \quad (4)$$

$$\Delta \mathcal{F} \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta k T) \mathcal{N}_1 \approx (\alpha d^2 \sigma - \beta k T) \mathcal{N}_1 \quad (1)$$

$$\Delta \mathcal{F}(d) \approx \alpha d^2 \sigma \mathcal{N}_1 - \beta k T \mathcal{N}_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{\beta V_1 k T}{d^3} \quad (2)$$

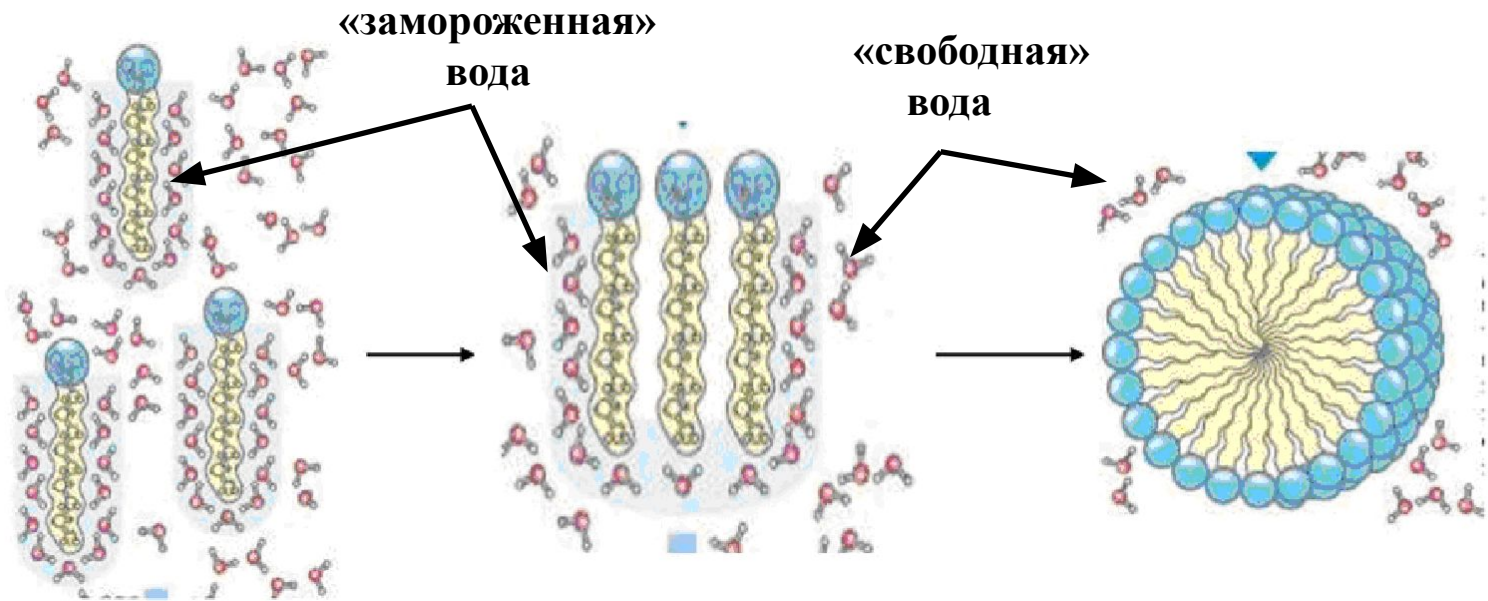
$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T. \quad (3)$$

$$\sigma \leq \sigma_c = \frac{\beta k T}{4\pi r^2} = \frac{\beta k T}{\alpha d^2} = \beta' \frac{k T}{d^2} \quad (4)$$

$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta k T}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' k T}{b^2 \sigma}} \geq 5 \div 10 \quad (5)$$

## Схема возникновения гидрофобных взаимодействий в водных растворах ПАВ

Причина гидрофобного взаимодействия – потеря энтропии молекул воды при образовании кластерных структур (замороженной) воды, контактирующей с гидрофобными молекулами (группами), которая не происходит при изоляции гидрофобных молекул (групп) на границе раздела фаз, надмолекулярных структурах (мицеллах ПАВ) или отдельной масляной фазе.

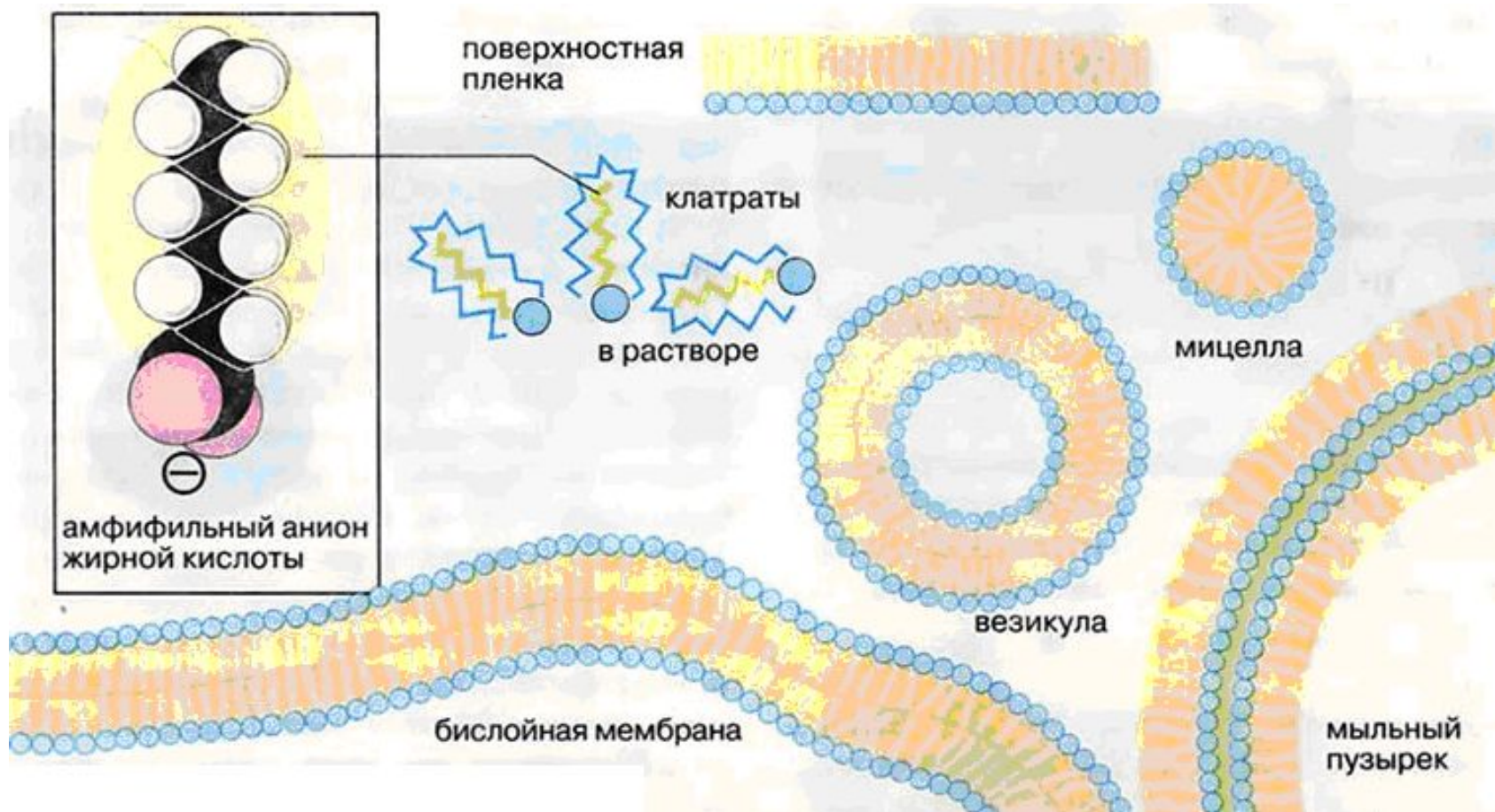


молекулярный раствор  
ПАВ в воде

ассоциаты молекул ПАВ  
в воде

надмолекулярная форма  
ПАВ в воде – прямая  
мицелла ПАВ

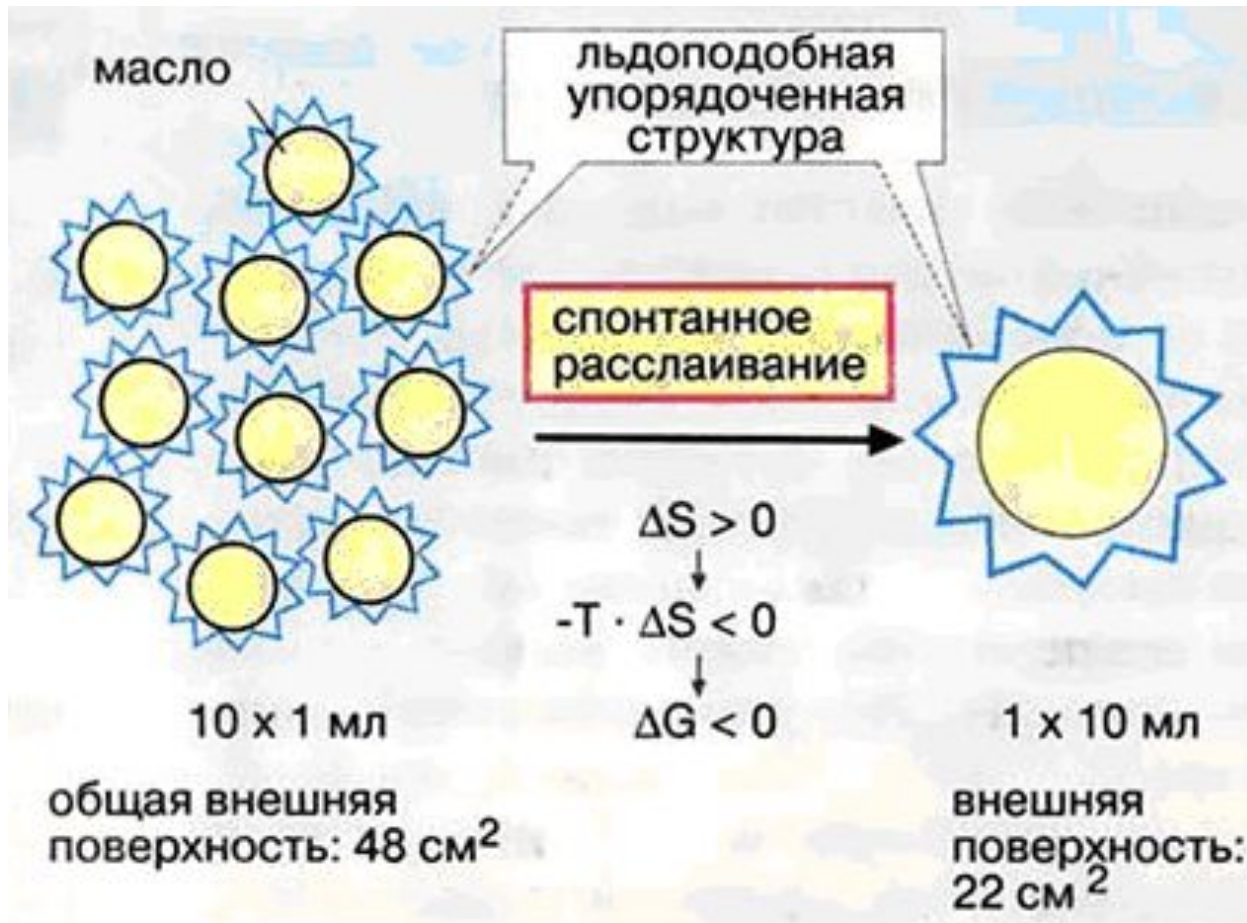
**Возможные пути, приводящие к изоляции гидрофобных молекул (групп) от воды (на примере солей высших жирных кислот – мыла)**

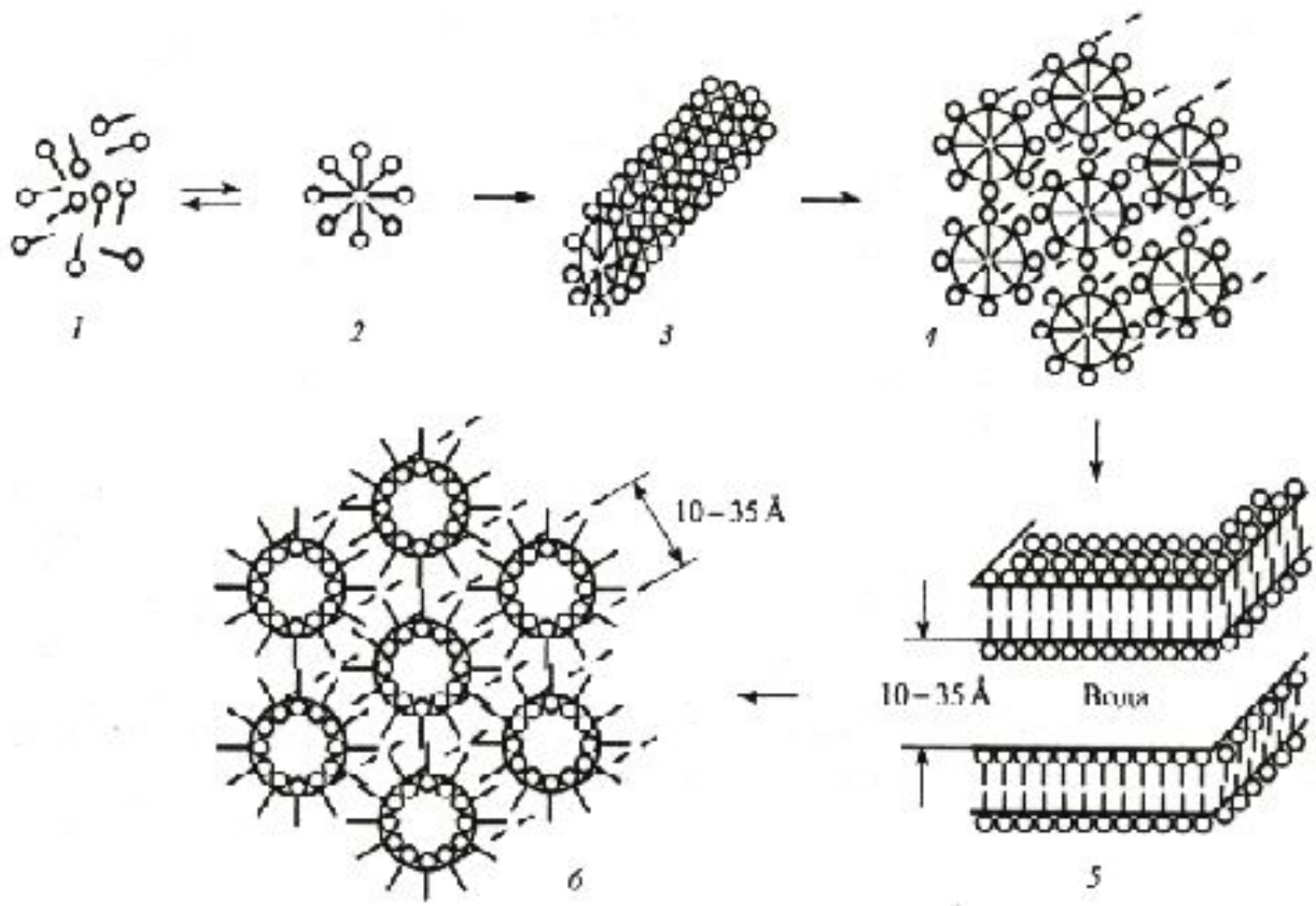




## Схема разрушения эмульсии углеводорода в воде

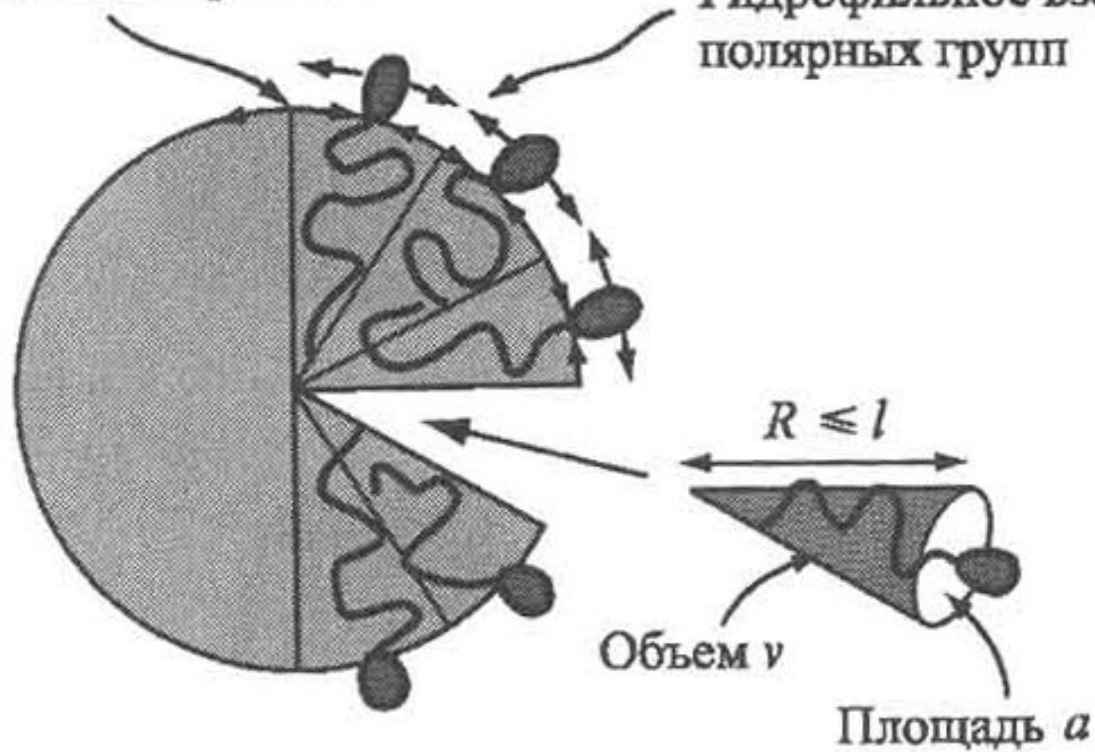
Изменение свободной энергии равно сумме изменений поверхностной энергии –  $\sigma\Delta s$  и  $\Delta S$  «размороженной» воды.





Гидрофобное притяжение  
на межфазной поверхности

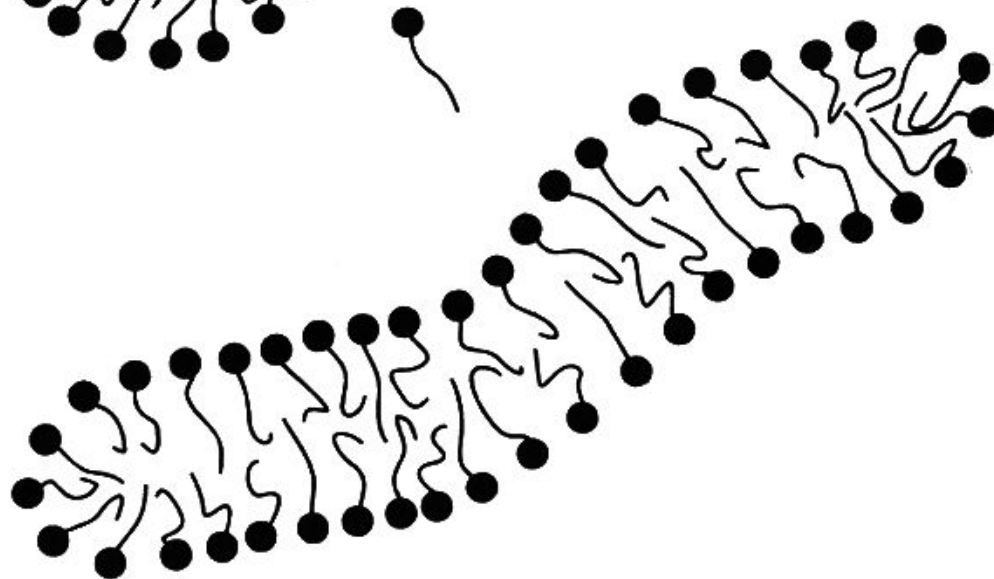
Гидрофильное взаимодействие  
полярных групп



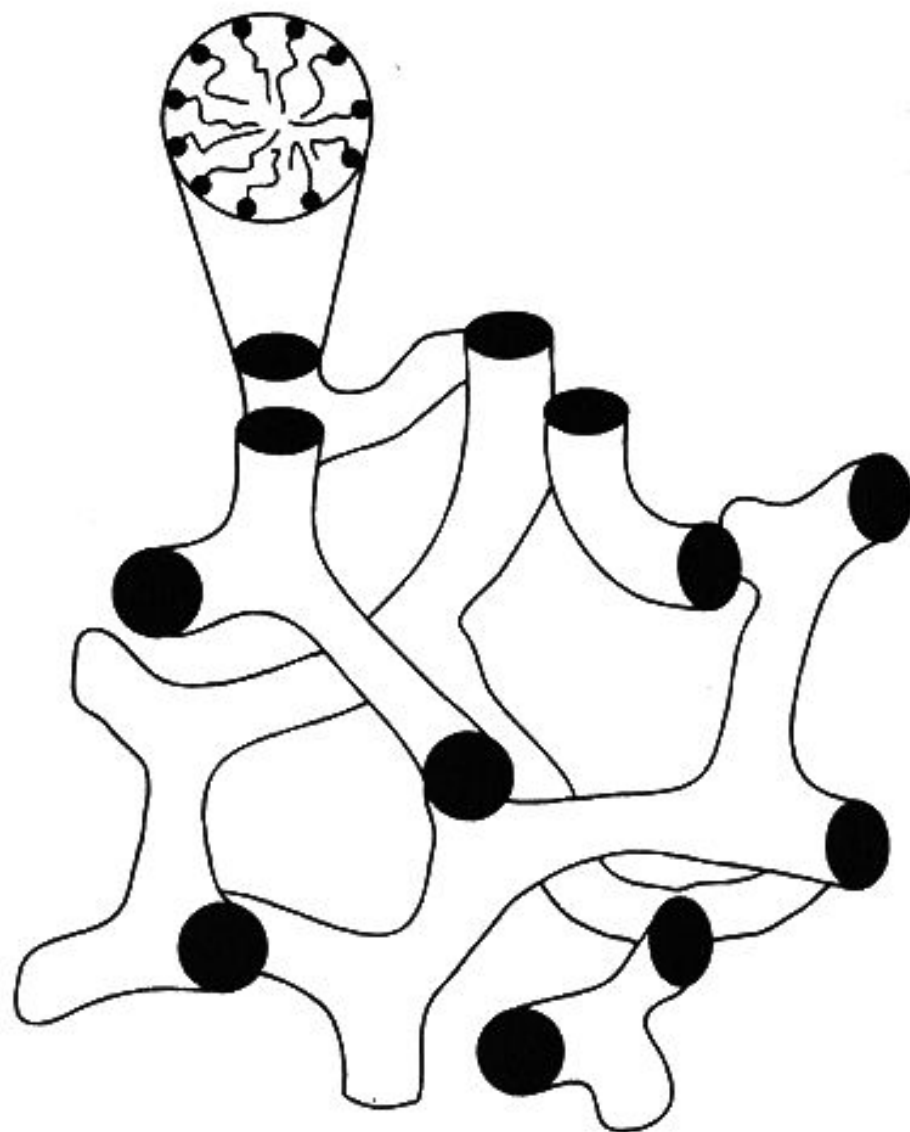
Сферическая мицелла



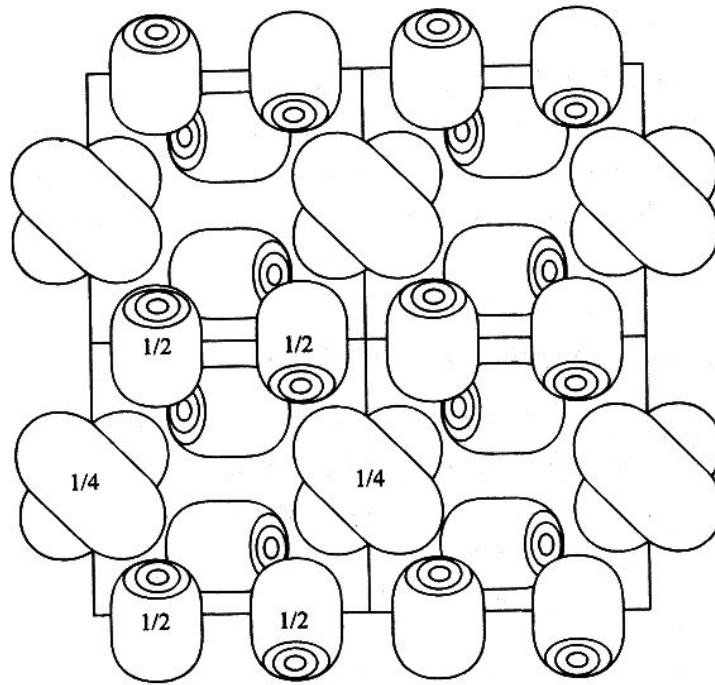
Стержнеобразная мицелла



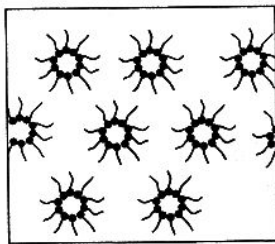
При повышении концентрации часто наблюдается переход от сферических агрегатов к длинным стержнеобразным или червеобразным мицеллам



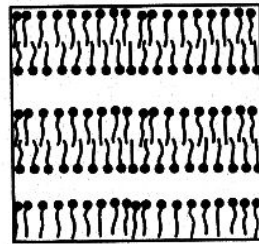
Разветвленные мицеллы



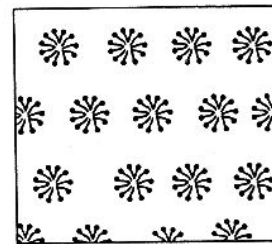
Кубическая фаза, образованная из дискретных мицелл.



Обращенная гексагональная



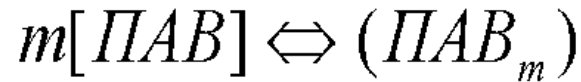
Лямеллярная



Прямая гексагональная

Схематические изображения анизотропных жидкокристаллических фаз

## Термодинамика мицеллообразования



$$c_{\text{МИЦ}} = K_{\text{МИЦ}} c_M^m$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{МИЦ}}$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} = -\frac{RT}{m} (\ln c_{\text{МИЦ}}^* - m \ln KKM) = -RT \left( \frac{\ln c_{\text{МИЦ}}^*}{m} - \ln KKM \right)$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} \approx RT \ln KKM$$

$$\Delta H_{\text{МИЦ}} = \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_{\text{МИЦ}}}{T} \right)}{\partial (1/T)} = -RT^2 \frac{d \ln KKM}{dT}$$



Диаграмма состояния  
 системы мицеллообразующее  
 ПАВ — вода



# СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Солюбилизация – способность мицелл аккумулировать внутри себя значительное количество веществ, которые не растворяются в жидкой дисперсионной среде (коллоидное растворение).

Прямые мицеллы солюбилизируют неполярные вещества, а обратные мицеллы полярные вещества.

Солюбилизат – поглощенное мицеллами вещество

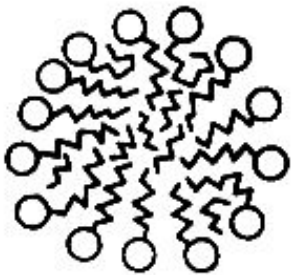
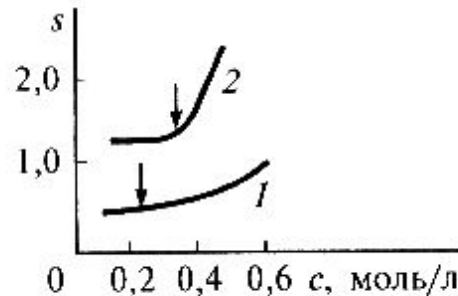
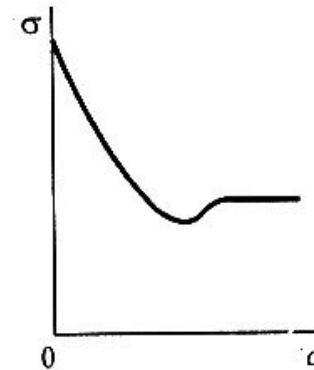


Схема солюбилизации углеводорода в прямой мицелле



Зависимость относительной солюбилизации  $s$  октана (кривая 1) и циклогексана (кривая 2) от концентрации олеата натрия выше ККМ



Изотерма поверхностного натяжения раствора мицеллообразующего ПАВ, содержащего солюбилизируемые сильно поверхностно-активные примеси

$$S = \frac{N_{\text{сол}}}{N_{\text{миц}}}$$

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сол}}}{RT^2}$$

$\Delta H_{\text{сол}}$  — энтальпия солюбилизации, определяемая энергетикой перехода углеводорода из его макрофазы в мицеллы и перестройкой самих мицелл при солюбилизации.

# МИКРОЭМУЛЬСИИ

Микроэмульсиями называют самопроизвольно образующиеся (термодинамически устойчивые) многокомпонентные, ультрадисперсные (наноразмерные) системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда-взаимно несмешивающиеся жидкости (масло и вода). термодинамическая устойчивость обеспечивается ультранизким межфазным натяжением  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  мДж/м<sup>2</sup>.

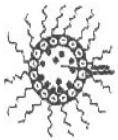
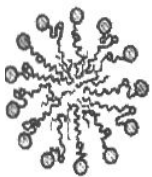
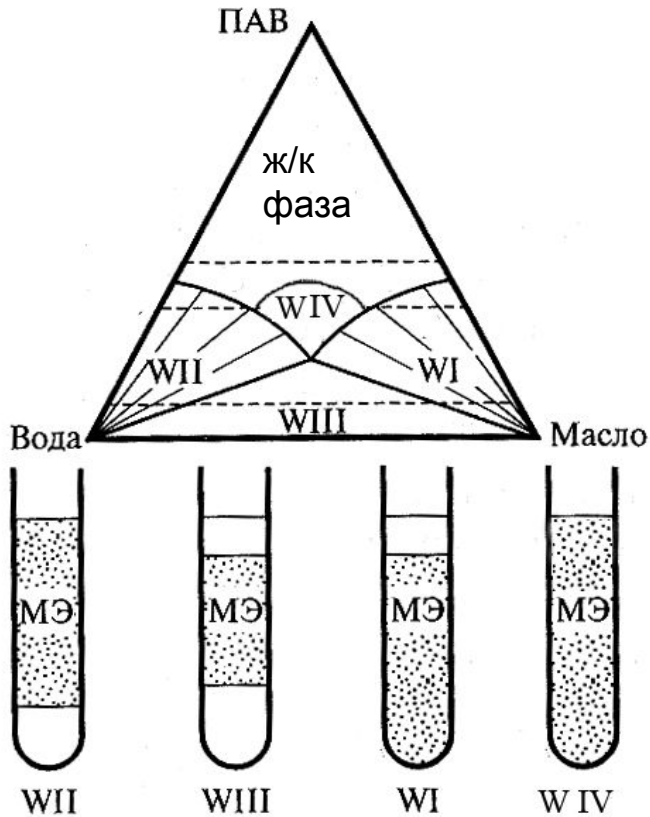
## Классификация микроэмульсий по Винзору:

W I – прямая микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком масляной фазы.

W II – обратная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком водной фазы

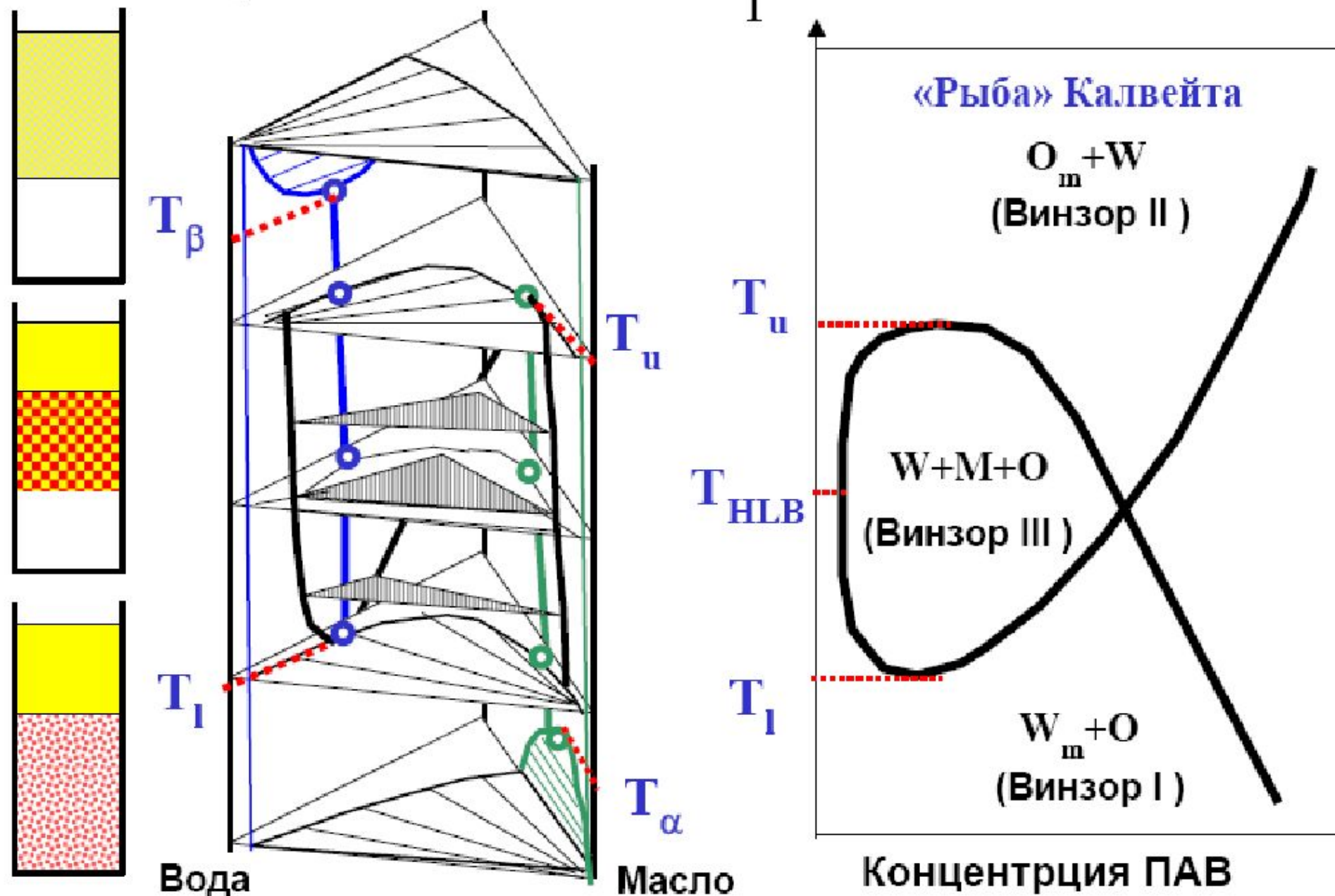
W III – биконтинуальная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком масляной и водной фазы.

W IV – макроскопически однофазная микроэмульсия, которая в зависимости от условий получения может быть прямой, биконтинуальной или обратной

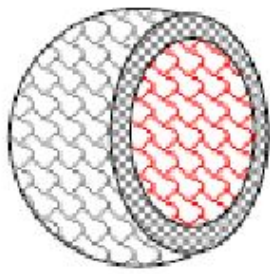
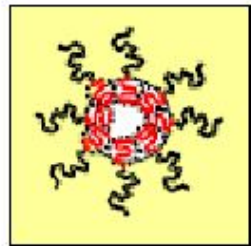
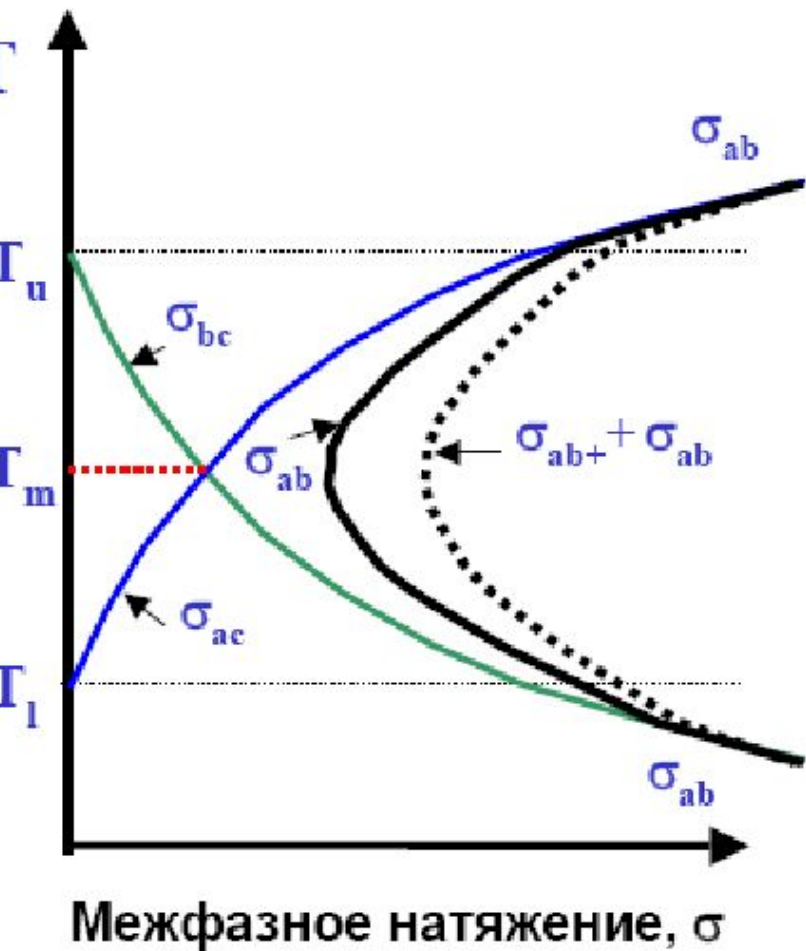


# системы вода-масло-ПАВ

Kahlweit, R. Strey, 1985



# Связь межфазного натяжения с кривизной микроэмульсионных структур

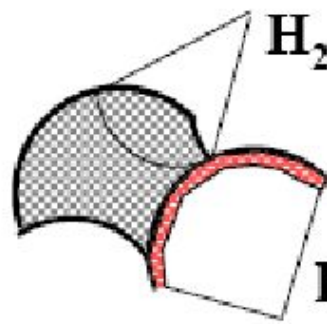
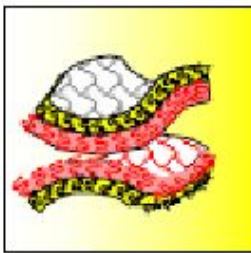


$$H_1 < 0$$

$$H_2 < 0$$

$$H < 0$$

$$K > 0$$

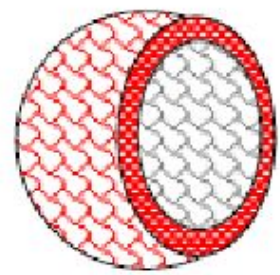
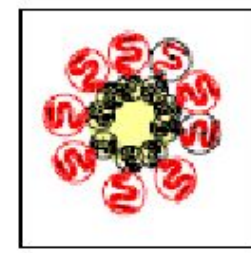


$$H_2 < 0$$

$$H_1 > 0$$

$$H = 0$$

$$K \leq 0$$



$$H_1 > 0$$

$$H_2 > 0$$

$$H > 0$$

$$K > 0$$

$$T_m = (T_u + T_l)/2$$

$T_m$  - температура инверсии фаз

$$H = (H_1 + H_2)/2$$

$$K = H_1 H_2$$

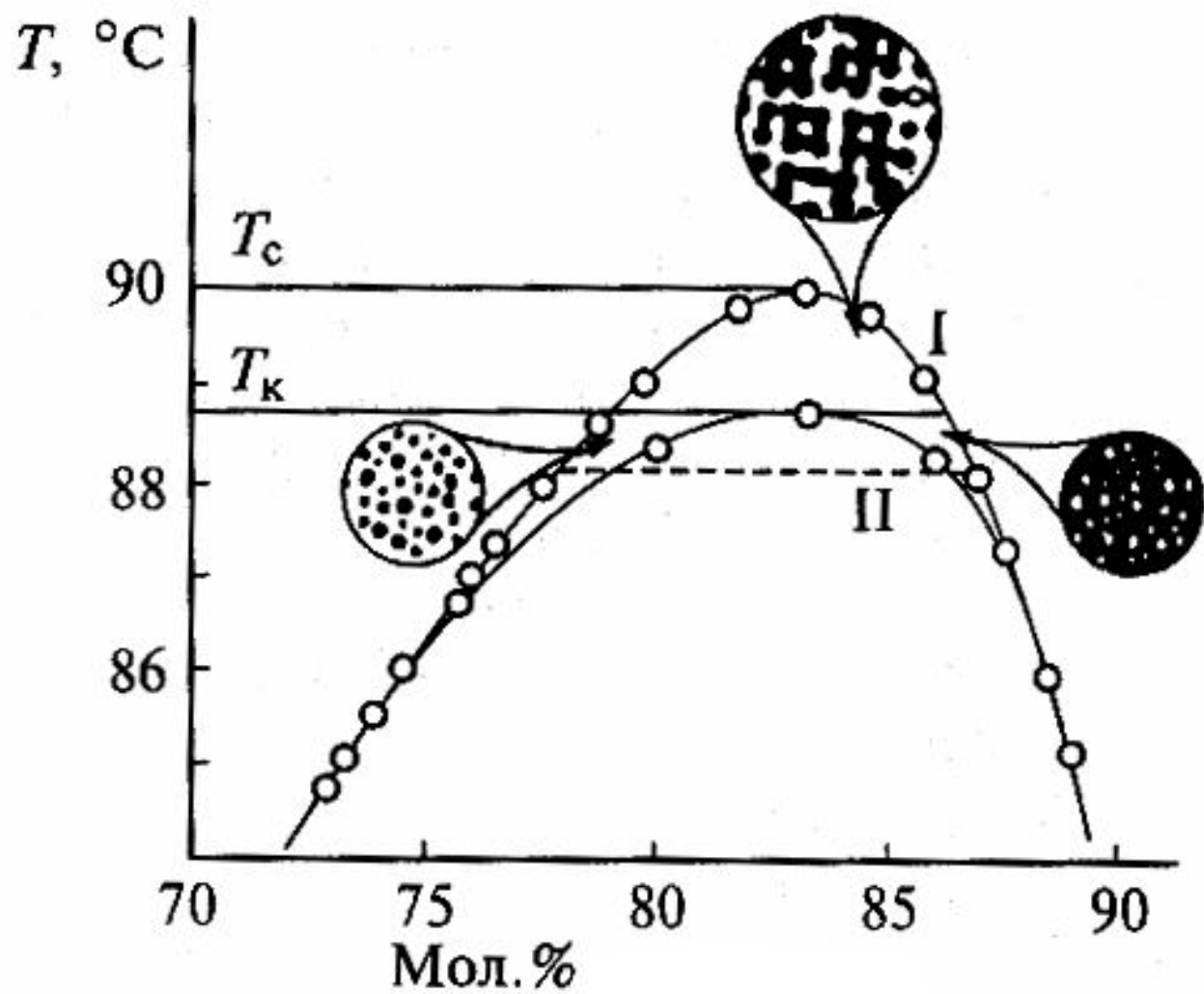


Диаграмма состояния и схема строения критических эмульсий

**Для получения дисперсных систем необходимо решить задачи:**

1. Получить дисперсные частицы
2. Распределить дисперсные частицы в дисперсионной среде до необходимой концентрации
3. Стабилизировать дисперсную систему, чтобы сохранить её структуру и свойства в течении длительного времени
4. Провести очистку дисперсных систем от различных примесей

### **Способы получения дисперсных частиц**

1. Диспергационные
2. Конденсационные

## Диспергационные методы получения дисперсных систем

Эти методы основаны на механических способах преодоления межмолекулярных сил. Накопление свободной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы, переходящей в свободную поверхностную энергию.

Диспергированием называют измельчение твердых или жидких тел. При этом очень сильно увеличивается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая развитой удельной поверхностью.

Диспергирование может происходить в результате процесса раздавливания, истирания, дробления. К диспергирующим устройствам относятся шаровые мельницы, стержневые мельницы, вальцы, краскотерки, коллоидные мельницы. При сухом помоле обычно получают частицы размером приблизительно 60 мкм. При мокром помоле получают частицы, по размеру близкие к коллоидным. Наибольшую степень диспергирования можно получить в коллоидных мельницах.

Работу диспергирования можно разделить на две части: одна часть расходуется на объемное деформирование тела:

$$W_{\text{деф}} = KV$$

где  $K$  - коэффициент пропорциональности, равный работе объемного деформирования единицы объема конденсированного тела;  $V$  - объем тела.

Другая часть работы расходуется на образование новой поверхности:

$$W_{\text{нов}} = \sigma \cdot \Delta S$$

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{нов}} = K \cdot V + \sigma \cdot \Delta S$$

Так как объемное деформирование пропорционально объему тела, а  $V \cong d^3$ , и изменение поверхности пропорционально его начальной поверхности, а  $S \cong d^2$ , то

$$W = K_1 \cdot d^3 + K_2 \cdot d^2 \cdot \sigma = d \cdot (K_1 \cdot d + K_2 \cdot \sigma)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  - коэффициенты пропорциональности.





**Принципиальные пути создания лиофобных  
дисперсных систем**

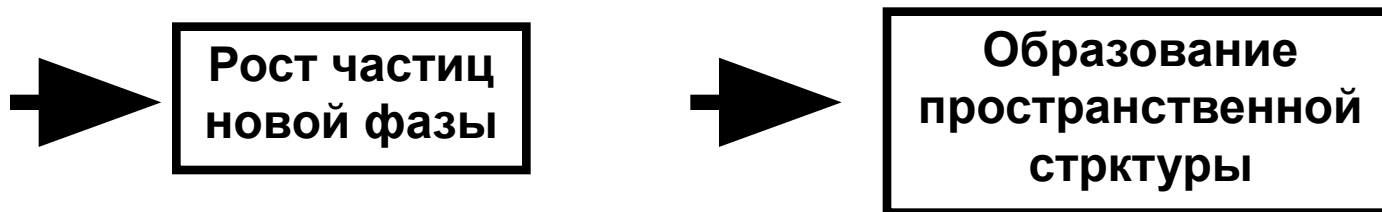
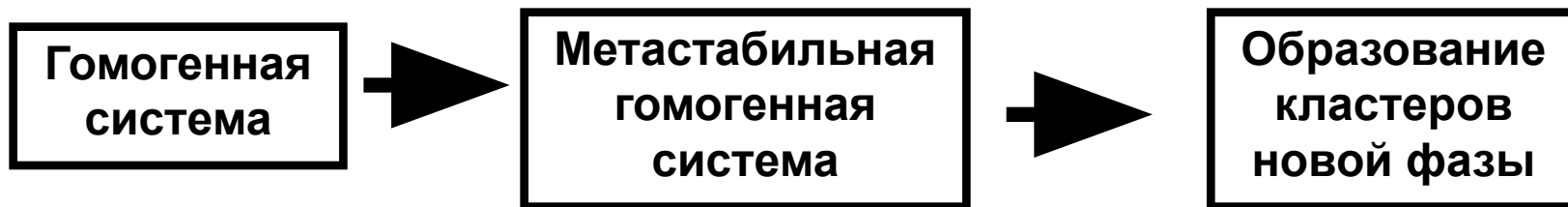


## **Принципиальные пути создания лиофобных дисперсных систем**

**«Полезная энергия» ( $\sigma\Delta S$ ) получения лиофобных дисперсных систем путем измельчения макрогетерогенных составляет**

**5-15%**

**от общих энергетических затрат технологического процесса**



## Теория гомогенного механизма образования зародышей новой фазы

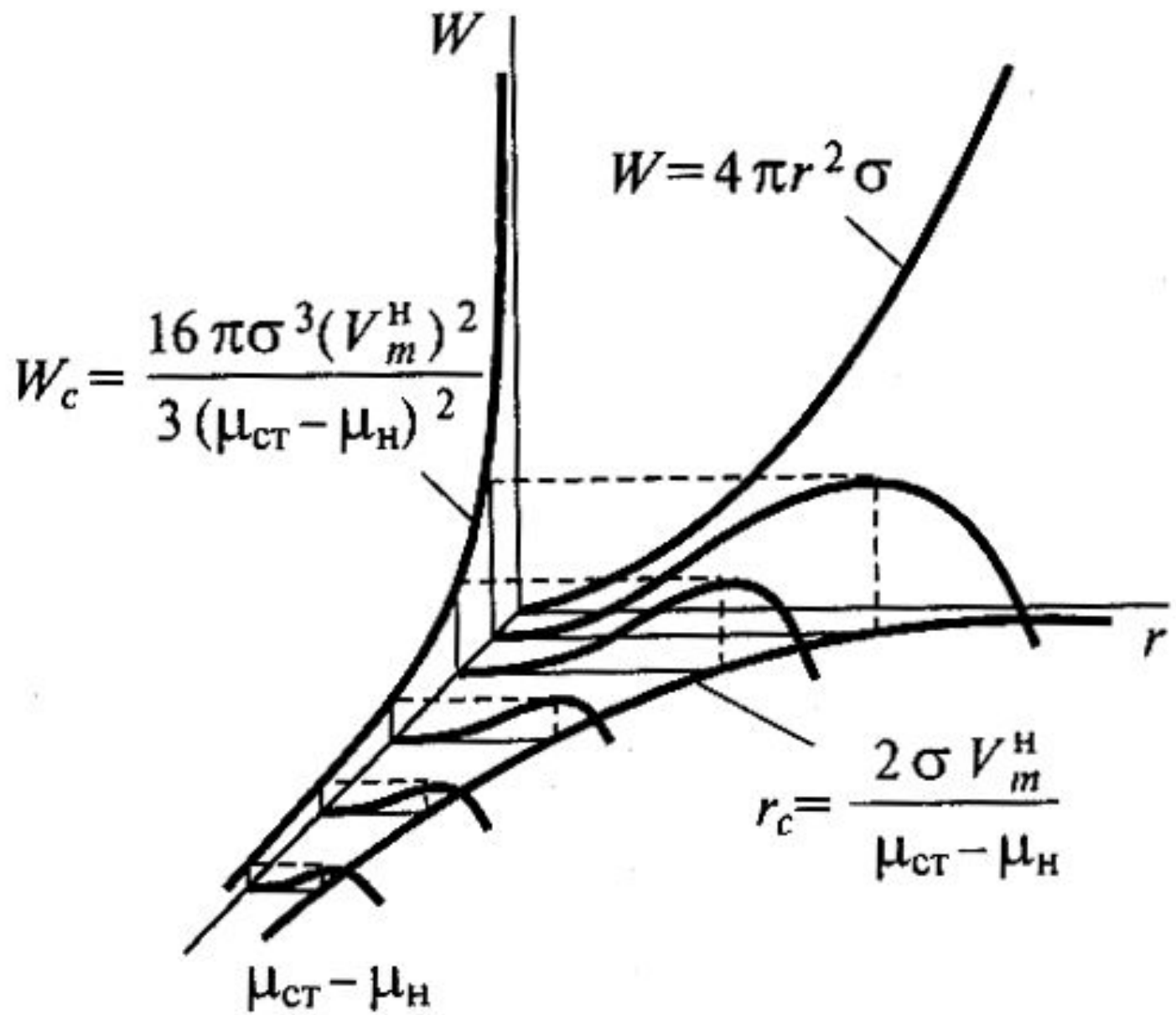
$$W = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}}{V_m} \quad (1)$$

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}} \quad (2)$$

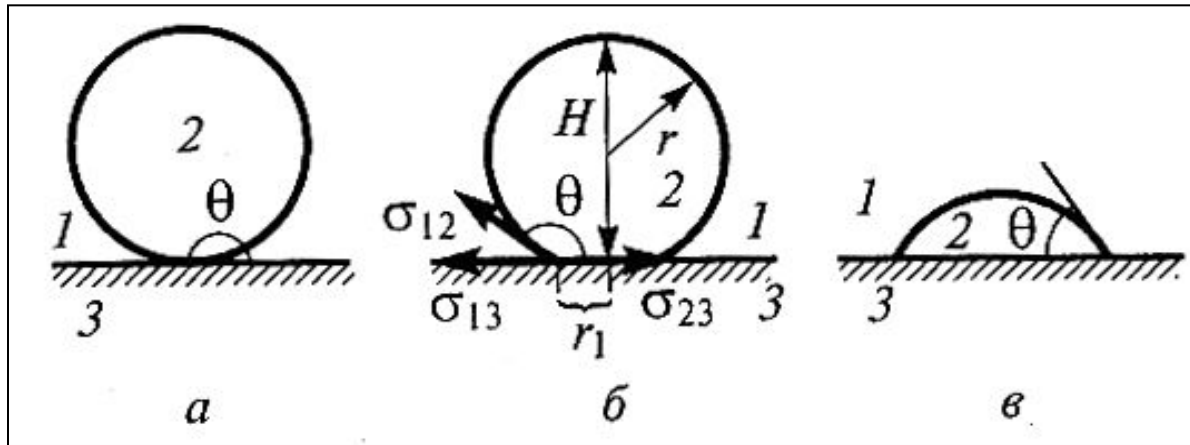
$$\mu_{\text{ст}} = \mu(r) = \mu_{\text{н}} + \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (3)$$

$$W_c = 4\pi r_c^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r_c^3}{V_m} (\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}) = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}})^2} \quad (4)$$

$$W_c = \frac{1}{3}\sigma S_c, \quad (5)$$



# Гетерогенный механизма образования зародышей новой фазы

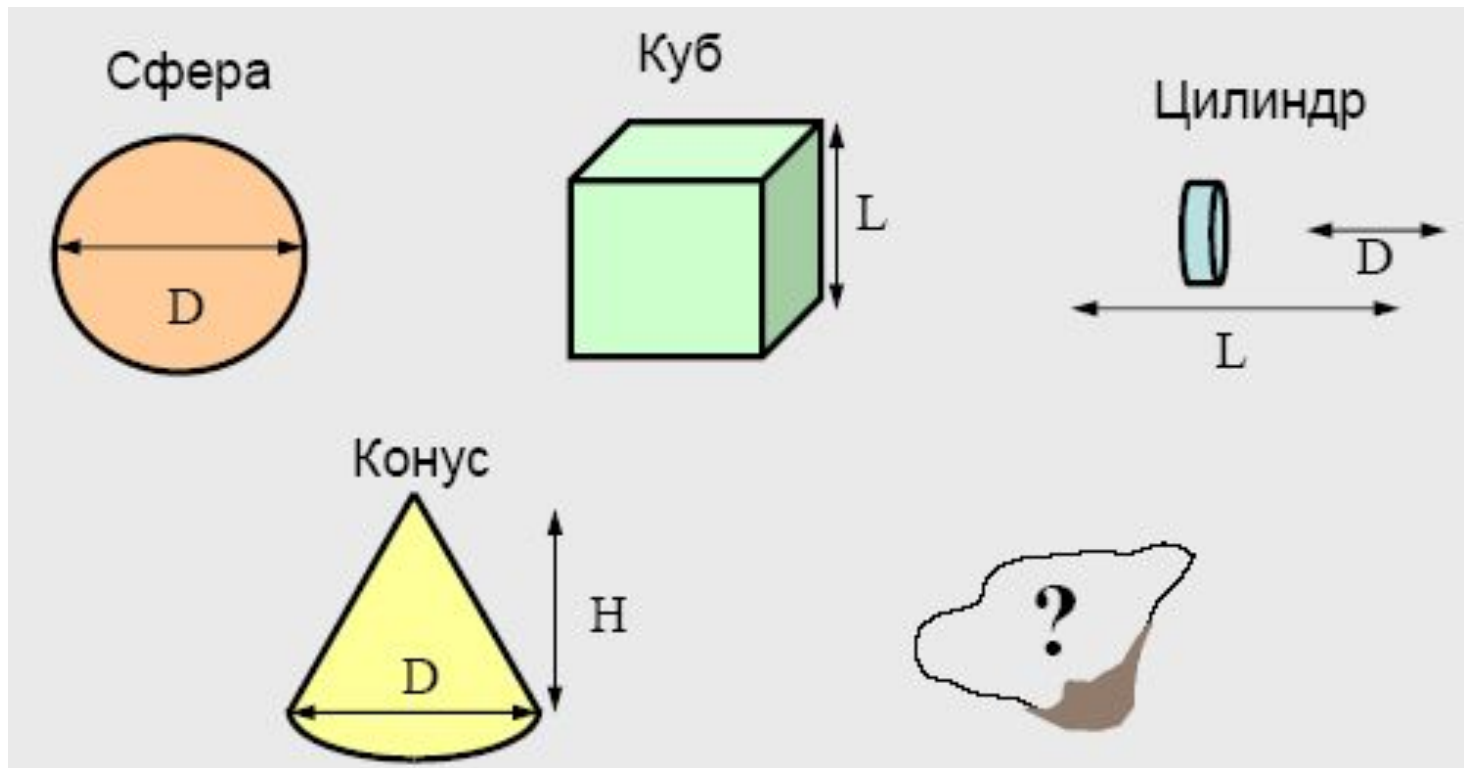


$$V(r) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta) \quad (1)$$

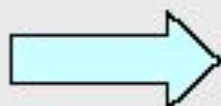
$$W_c = \frac{(\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}) V_c}{2 V_m} \quad (2)$$

$$W_c^{\text{гет}} = f(\theta) W_c^{\text{гом}} \quad (3)$$

## Определение геометрических параметров дисперсных частиц



- Как определить размер 3-х мерных несферических частиц?
- Какие Размеры необходимо брать ?



**РЕШЕНИЕ**  
**Эквивалент Сферы**



# ДИАМЕТР ЭКВИВАЛЕНТА СФЕРЫ

Сфера с той же  
Максимальной Длиной



Сфера с той же  
Минимальной Длиной



Сфера с тем же  
Весом



Сфера с тем же  
Седиментационным  
показателем



Сфера с тем же  
Объемом

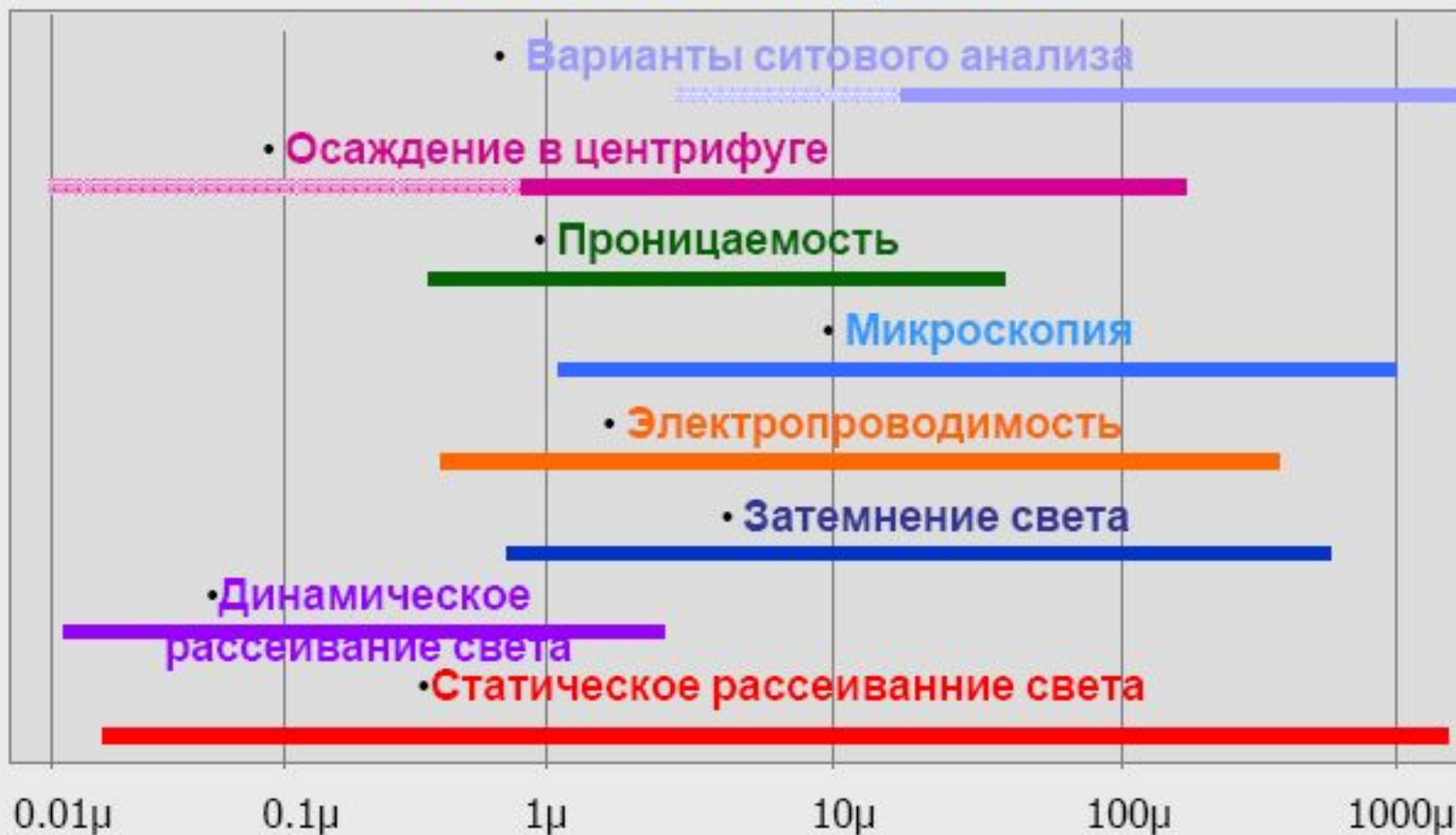


Сфера проходящая через  
ту же Апертуру Сит



Сфера с той же  
Площадью  
Поверхности

# Диапазоны размеров в зависимости от метода измерений



- **Прямое измерение размеров**
  - Ситовой анализ и микроскопия
- **Измерения в движении**
  - осаждение (гравитация, центрифуга)
- **Быстрые измерения физических характеристик**
  - зона электрической чувствительности
  - преломление/рассеивание света
  - ультразвук

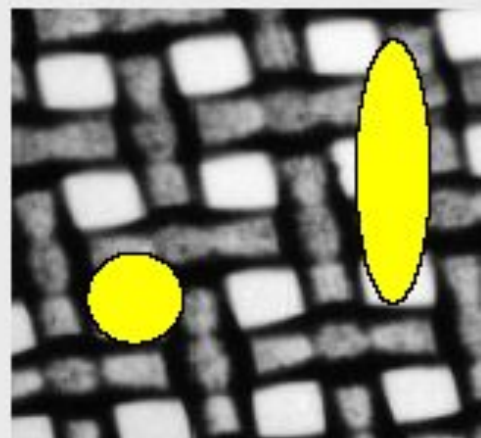
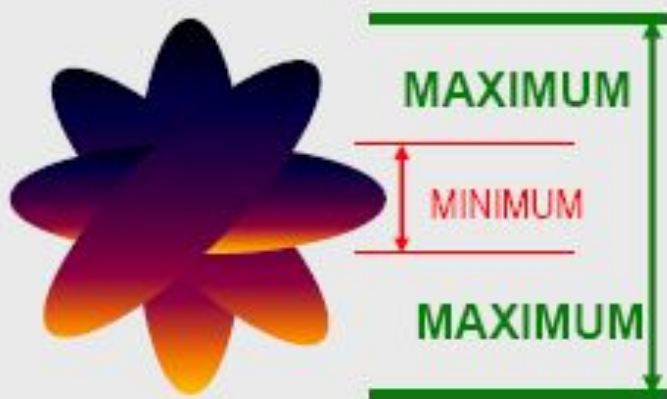
## ***МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРОБЫ***

- **Методы низкого концентрирования**
  - Электропроводимость - метод Культера
  - Затемнение света - оптическое перекрытие
  - Сканирование частиц – микроскопия
- **Методы промежуточного концентрирования**
  - Рассеивание света – статическое
- **Методы высокого концентрирования**
  - Рассеивание света - динамическое
  - Ситовой анализ
  - Акустические методы

# СИТОВОЙ АНАЛИЗ

## Недостатки по сравнению с другими методами:

- Засорение сита
- Уменьшение отверстий сита
- Смещение к наименьшим диаметрам
- Несферические частицы выглядят меньшими по сравнению с методами лазерной дифракции в зависимости от ориентации в пространстве



# МИКРОСКОПИЯ

- Измерение **поверхности с наибольшим поперечным сечением**
- Принцип: увеличение изображения частицы
- Диапазон размеров:
  - min 1мкм (оптический),
  - 1нм (сканирующий/просвечивающий
  - электронный микроскопы)
- Самый прямой метод измерения
- Информация о размере и форме
- Высокое увеличение/поле зрения для сканирующих электронных микроскопов
- Метод подсчёта



# ***МИКРОСКОПИЯ***

**Ограничения:**

## **Оптическая микроскопия**

- Специфика подготовки предметных стёкол
- Ограничения глубины поля зрения и увеличения

## **Сканирующий электронный микроскоп**

- Проводимость пробы или необходимость золотого покрытия
- Специфические и утомительные подготовки образца
- Большие частицы могут быть пропущены
- Дороговизна

## **ОСАЖДЕНИЕ В ЦЕНТРИФУГЕ**

- **Измерение с использованием силы тяжести (осаждение) или центрифуги**
- **Для измерения размеров используется закон Стокса**
- **Диапазон размеров:**
  - 0.1 - 300 мкм для осаждения от силы тяжести
  - 1нм - 1мкм для центрифуги

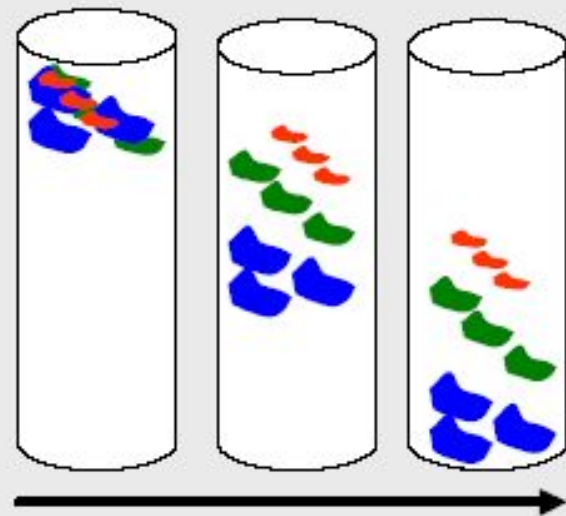


# ОСАЖДЕНИЕ

- **Принцип**

- Частицы оседают в вязкой среде.
- Степень осаждения частиц пропорциональна их размеру
- Расположение частиц различных размеров рассматривается как функция времени

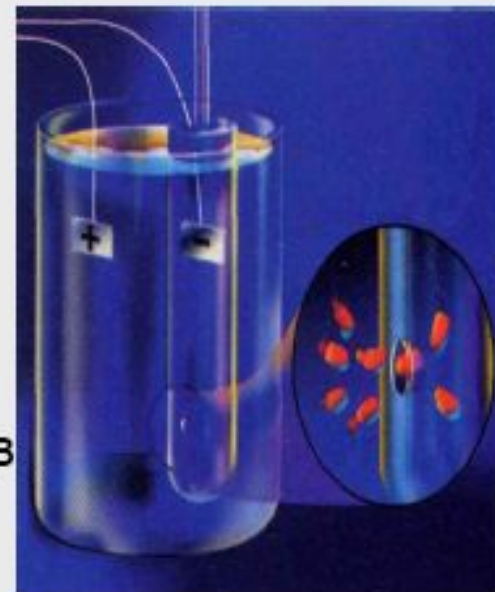
Осаждение материала с одной и той же плотностью в вязкой среде



Время

## ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЗОНА СЧЁТЧИК КУЛЬТЕРА

- **Измерение** изменения проводимости апертуры при прохождении через неё частицы
- Подсчёт
- Высокое разрешение
- Диапазон размеров:
  - 0-300  $\mu\text{м}$  для естественной грав
  - 1 нм-1 $\mu\text{м}$  для центрифуг



## **МЕТОДЫ**

- **Статическое рассеивание света (СРС = лазерная дифракция)**
  - Основано на свойствах рассеивания света
  - Диапазон измерений: от нескольких нм до нескольких мм
- **Динамическое рассеивание света (ДРС)**
  - Основано на эффекте Броуновского движения, эффекте Допплера
  - Диапазон измерений: 1нм - несколько  $\mu\text{м}$

# РАСSEИВАНИЕ СВЕТА

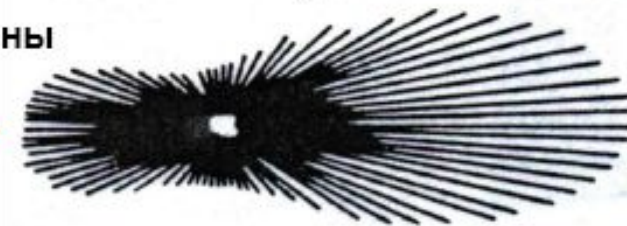
- Рассеивание света: 3 категории в зависимости от размера частиц относительно длины световой волны:
  - Рассеивание Релэя Для частиц  $\ll$  длины волны
  - Рассеивание Ми Для частиц = длине волны
  - Дифракция Фраунгофера для частиц  $> 25$  мкм

# ПОТОК РАССЕЯННОГО СВЕТА

Сфера больше длины  
волны света



Сфера размером  
примерно 0.25 длины  
волны света

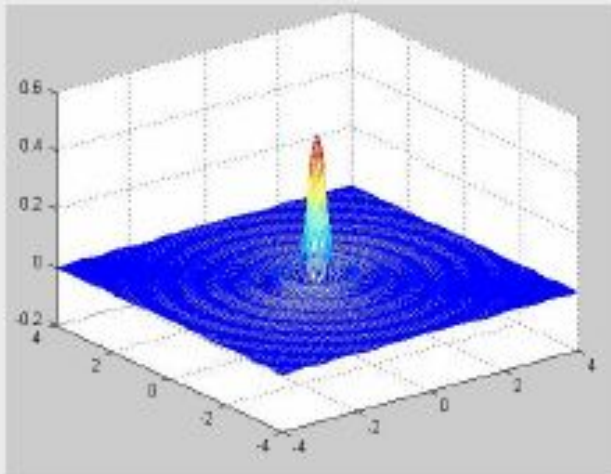


Размер сферы меньше  
0.1 длины волны света



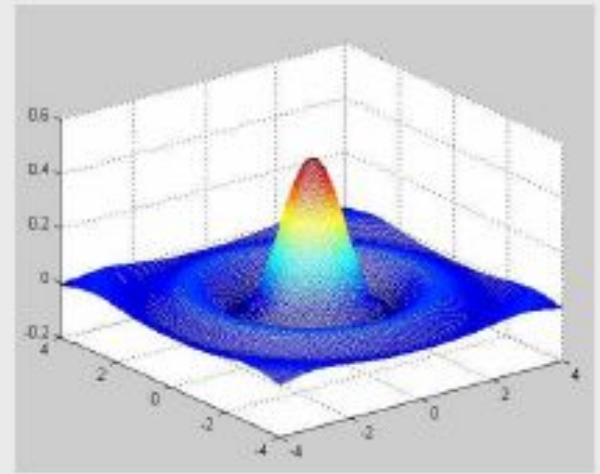
# ПРИНЦИП СТАТИЧЕСКОГО РАСSEИВАНИЯ СВЕТА

## ДИАГРАММА РАСSEИВАНИЯ



**БОЛЬШИХ ЧАСТИЦ**

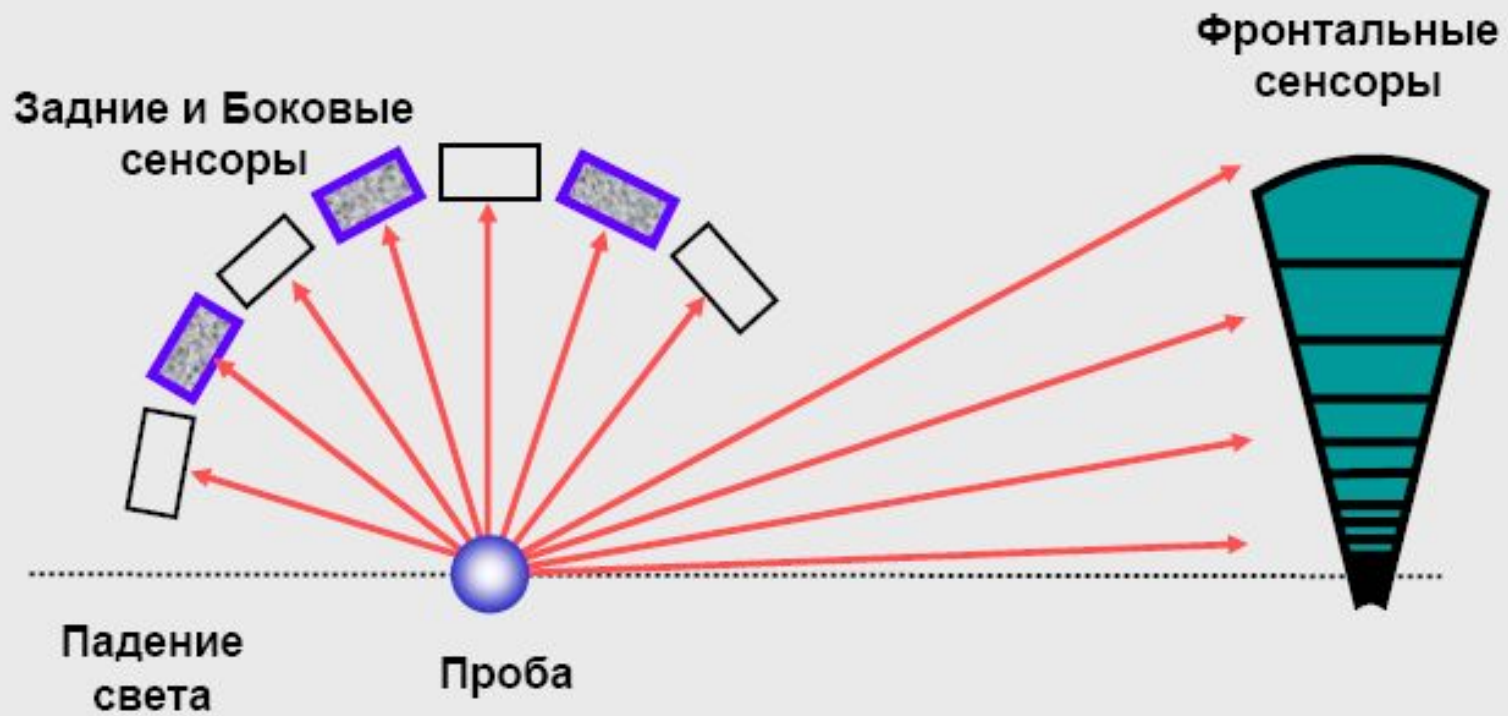
Малый угол рассеивания



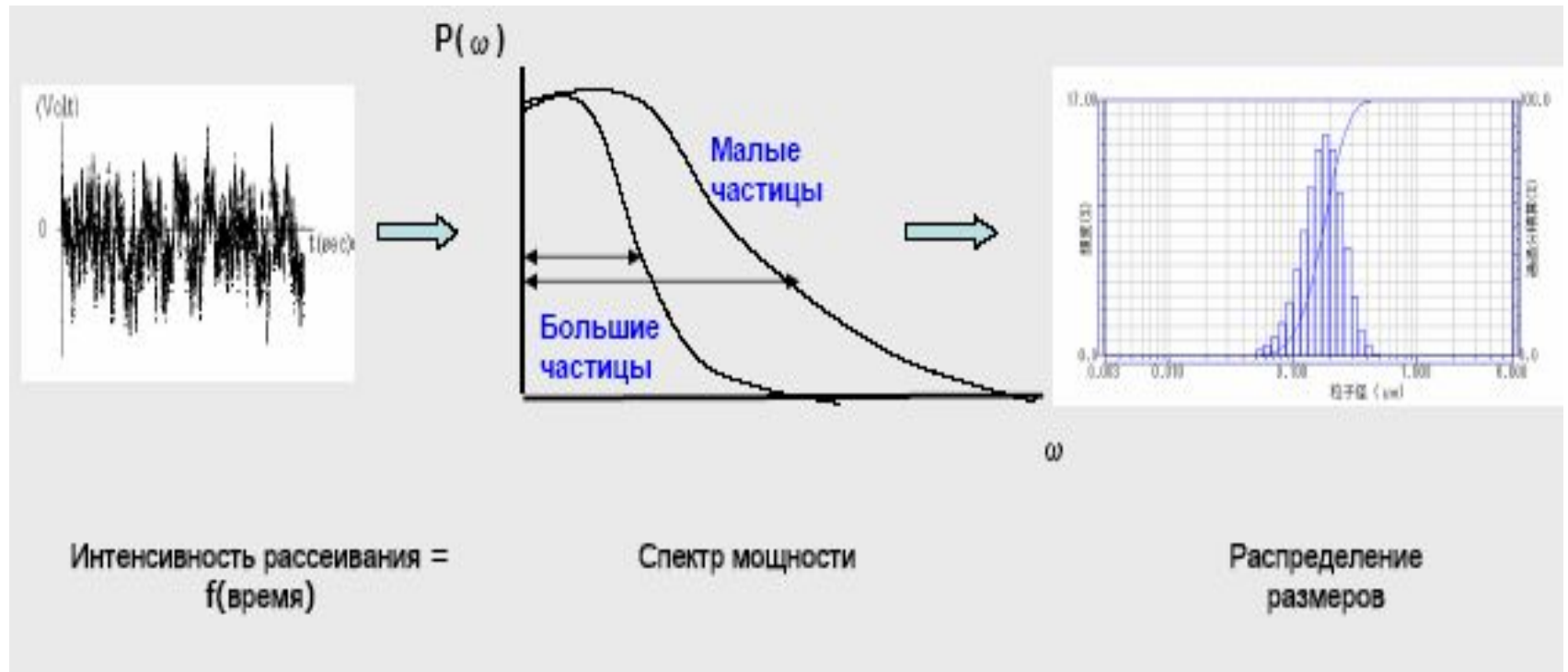
**МАЛЕНЬКИХ ЧАСТИЦ**

Большой угол рассеивания

# ПРИНЦИП

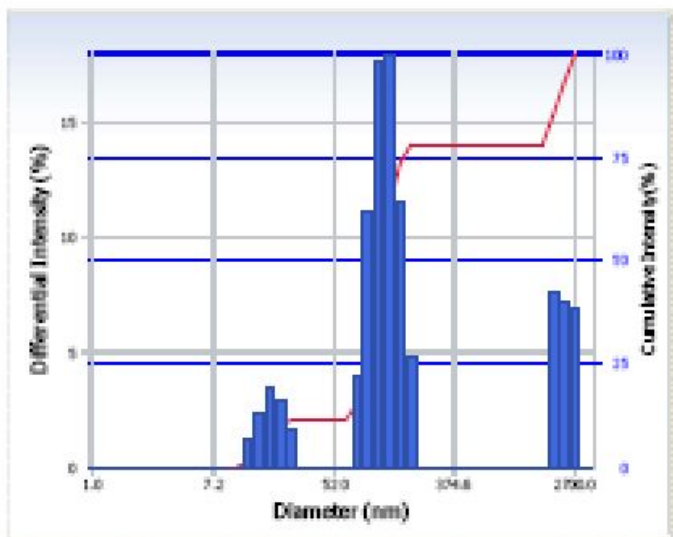


# Динамическое рассеивание света

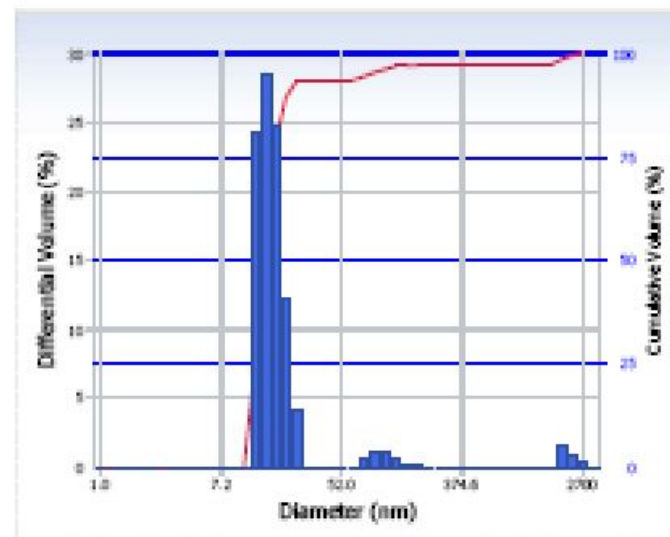




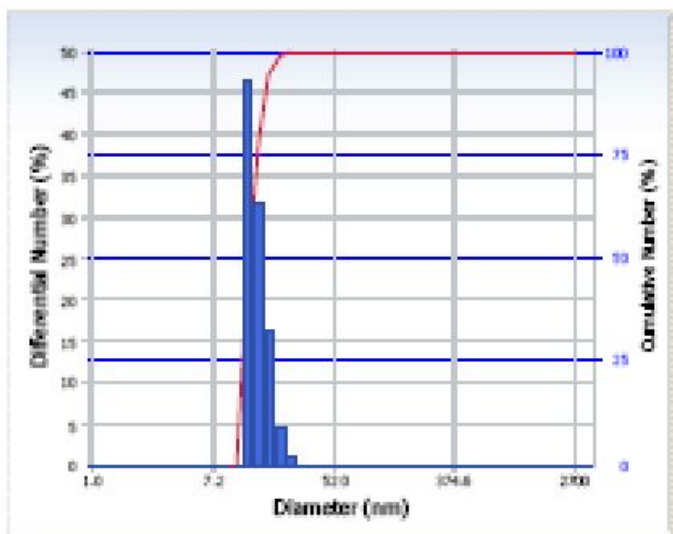
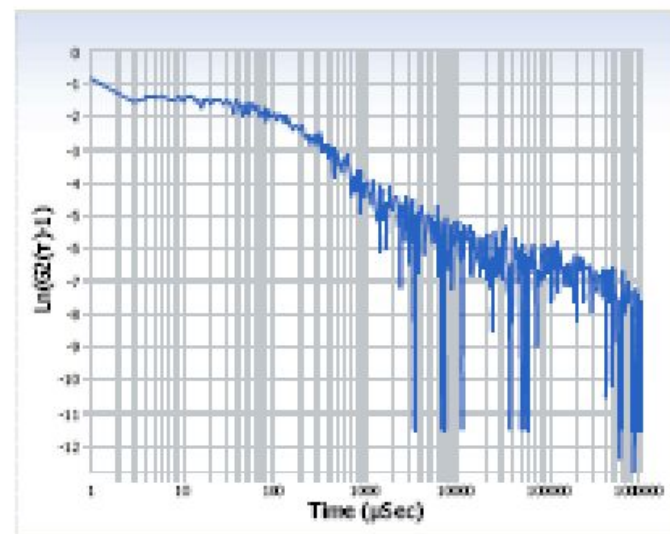
Intensity Distribution



Volume Distribution



Number Distribution

LN(G2( $\tau$ )-1) vs  $\tau$ 

## ***СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ***

- **Нет хорошей или плохой информации о размере, только различные измерения.**
- Каждый метод измеряет различные свойства частиц.
- Можно сравнивать результаты, произведённые только по одной и той же методике
- Способы измерения должны быть выбраны согласно изученным свойствам