

8 Виды дисперсных систем

ПЛАН

изучения отдельного вида дисперсной системы

1. Определение.
2. Классификация.
3. Методы получения.
4. Особенности строения частиц ДФ.
5. Особенности свойств: а) молекулярно-кинетических;
б) оптических; в) электрокинетических.
6. Методы стабилизации.
7. Методы разрушения.

8.1 Коллоидные системы

Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда частицы дисперсной фазы имеют размеры 0,001...0,1 мкм или 1...100 нм.

Классификация:

1. По интенсивности взаимодействия частиц ДФ с молекулами дисперсионной среды:
 - *лиофильные* коллоиды;
 - *лиофобные* коллоиды.
2. По интенсивности взаимодействия частиц ДФ друг с другом:
 - *золи*;
 - *гели и студни*.

8.1.1 Лиофильные золи

Лиофильные золи являются термодинамически устойчивыми системами и образуются самопроизвольно. К ним относятся:

- растворы высокомолекулярных соединений (ВМС);
- коллоидные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

А. Растворы ВМС

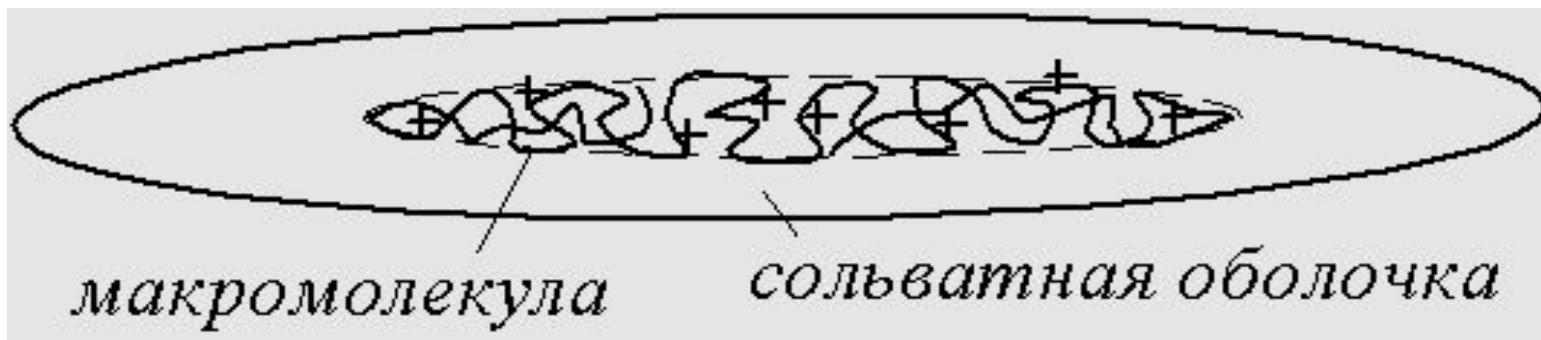
Классификация ВМС:

- 1) не содержащие функциональные группы (полиэтилен и др.);
- 2) содержащие полярные неионогенные функциональные группы (-ОН, -ОР и другие, например, поливиниловый спирт);
- 3) *полиэлектролиты* :
 - содержащие кислотные группы (- $COOH$, $-SO_3H$ и другие);
 - содержащие основные группы, например, $-NH_2$;
 - полиамфолиты, которые одновременно содержат как кислотные, так и основные группы, например, белки;

Методы получения. Растворы ВМС образуются *самопроизвольно* только методом диспергирования и весь процесс происходит в две стадии:

- *набухание* ($\Delta H < 0$ и $\Delta S \approx 0$);
- *растворение* ($\Delta H \approx 0$ и $\Delta S > 0$).

Особенности строения частиц ДФ.



Причины появления зарядов у макромолекул:

- диссоциации ионогенных функциональных групп макромолекул полиэлектролитов ;
- адсорбция на полярных неионогенных группах макромолекулы определенных ионов из раствора.

Особенности строения белковых молекул.

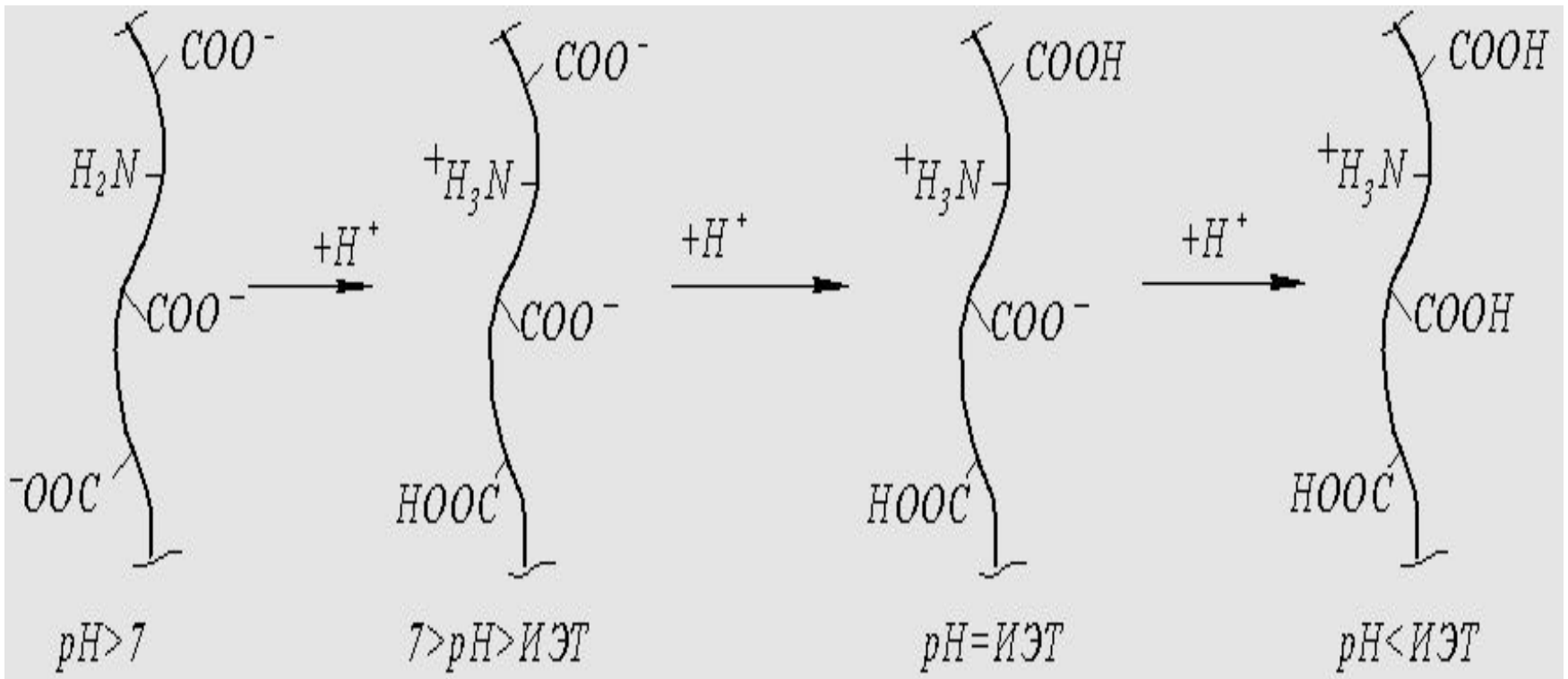
Первичная структура – это полипептидная цепь, в которой остатки аминокислот расположены в определенной последовательности.

Вторичная структура возникновение спиралевидной конформации макромолекулы белка за счет образования водородных связей между СО- и NH-группами полипептидной цепи.

Третичная структура – это глобула или фибрилла, образованная из спиралевидной макромолекулы белка.

Четвертичная структура белков образуется путем объединения одинаковых или неодинаковых молекул белка, соединенных слабыми межмолекулярными связями.

Изменение суммарного заряда в макромолекуле белка при переходе от щелочной среды в кислую среду ($n_{COOH} > n_{NH_2}$)



Особенности свойств растворов ВМС.

1. Диффузия и броуновское движение достаточно интенсивные, седиментация выражена слабо, осмотическое давление небольшое, мембранное равновесие Доннана проявляется.
2. Эффект Фарадея-Тиндаля наблюдается, опалесценция имеет место, большинство растворов не окрашены или слабо окрашены.
3. Подвергаются электрофорезу.

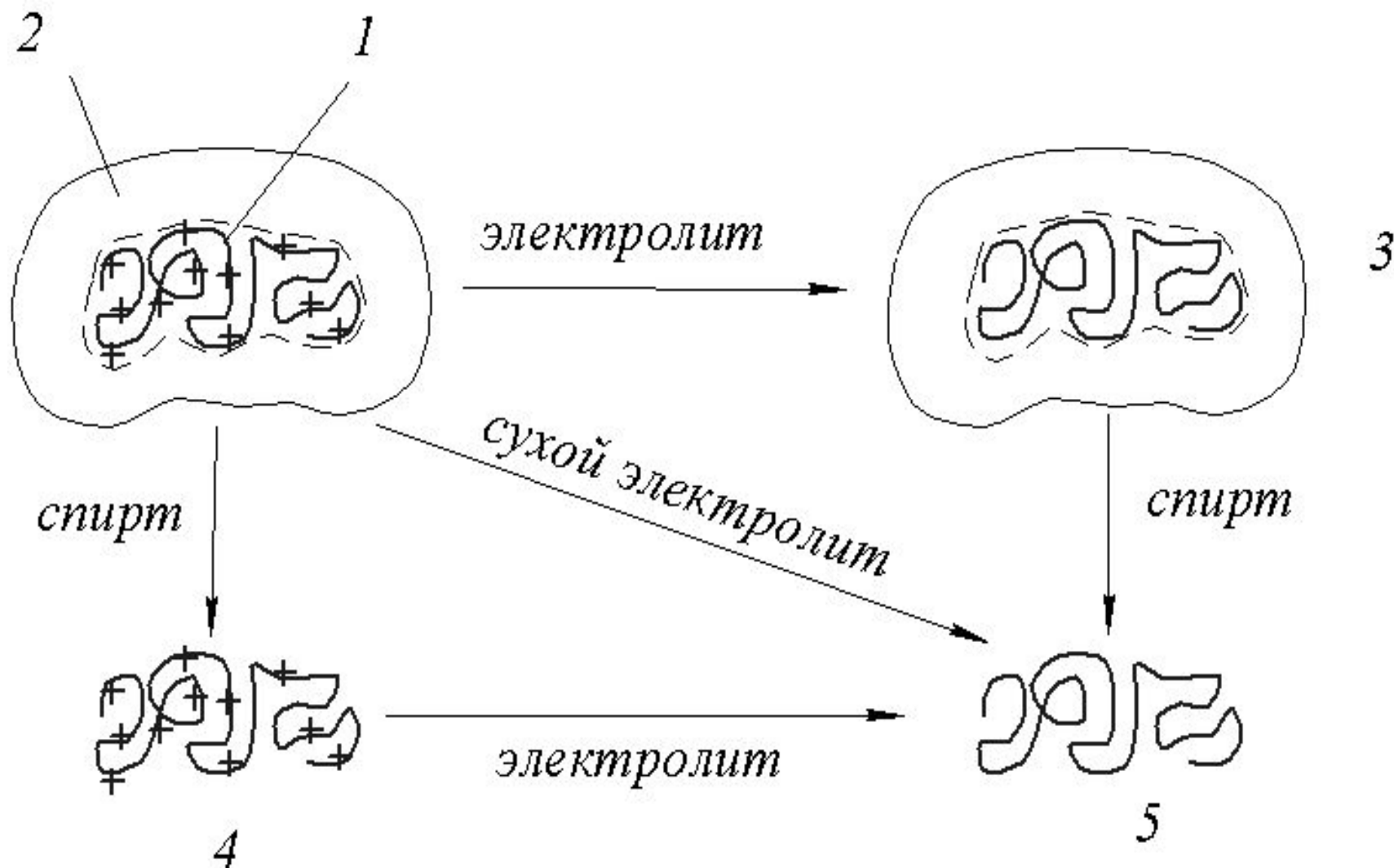
Методы стабилизации. Система термодинамически устойчива в соответствующей дисперсионной среде.

Агрегативная устойчивость обеспечена двумя факторами:

- наличием одноименных зарядов макромолекул;
- наличием сольватных оболочек вокруг макромолекул.

Кинетическая устойчивость проявляется из-за относительно небольших размеров макромолекул.

Методы разрушения. *Схема Кройта (Г.Кройт)*



Лиотропные ряды ионов Гоффмейстера:

- - ряд анионов $C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > I^- > CNS^-$
- - ряд катионов $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$

Виды разрушения устойчивости:

- 1) *коацервация* – это образование в растворе ВМС капель, обогащенных растворенным веществом, при создании условий взаимно-ограниченной растворимости компонентов раствора;
- 2) *высаливание* – это выделение ВМС из раствора в виде отдельного слоя путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества – высаливателя;
- 3) *денатурация белков* – это потеря первичных свойств белков, вызванная изменениями пространственной структуры.

Структурообразование в растворах ВМС.

Студнеобразование – это процесс появления и постепенного упрочнения в растворе ВМС пространственной сетки, состоящей из макромолекул.

Влияющие факторы:

- концентрация ВМС;
- форма и размер макромолекул;
- температура;
- время;
- электролиты;
- рН среды.

Синерезис – это процесс самопроизвольного уплотнения студней с сохранением формы пространственного каркаса, сопровождающийся отделением (выдавливанием) дисперсионной среды из ячеек структурной сетки.

Б. Коллоидные растворы ПАВ

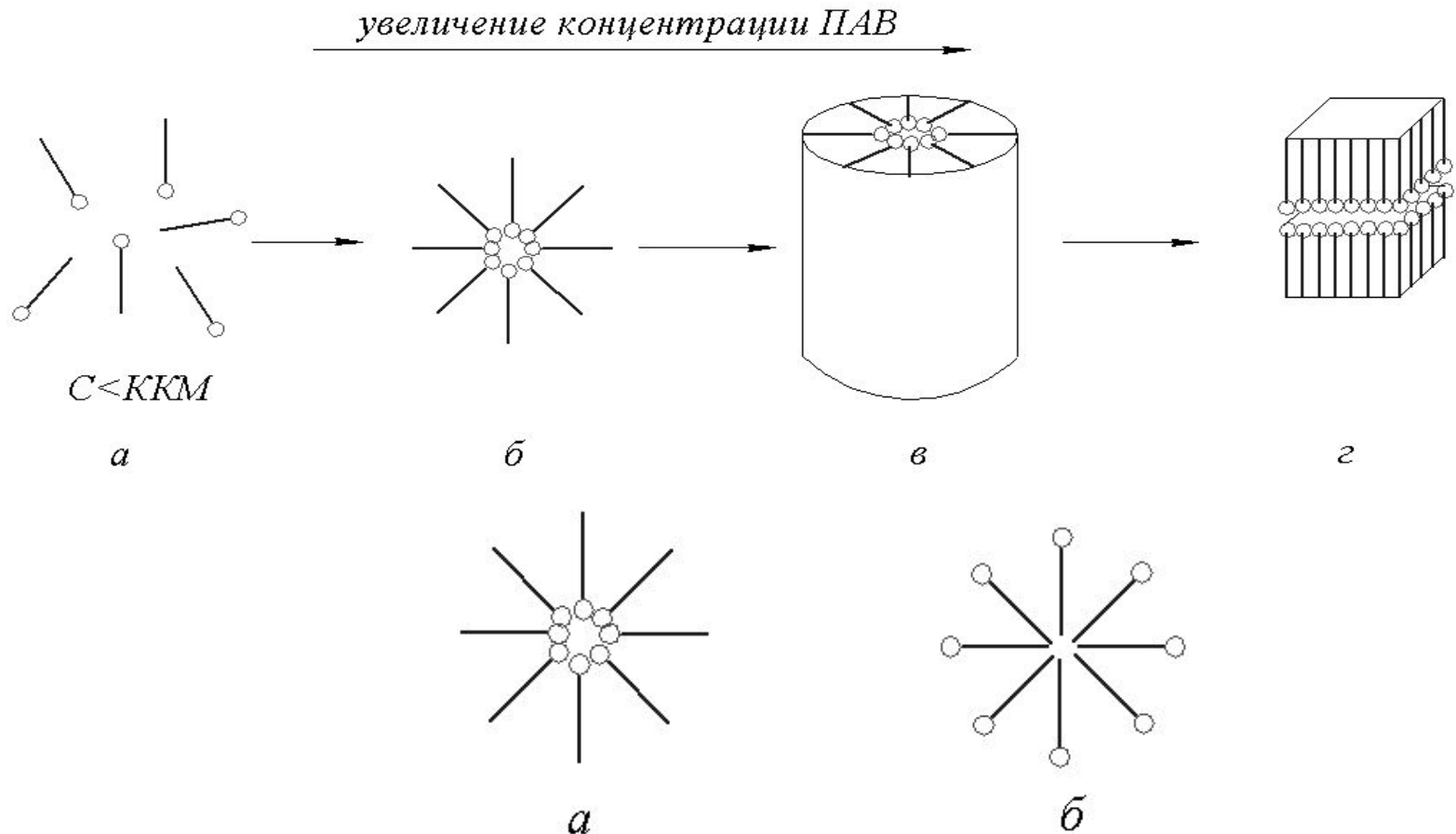
Классификация ПАВ.

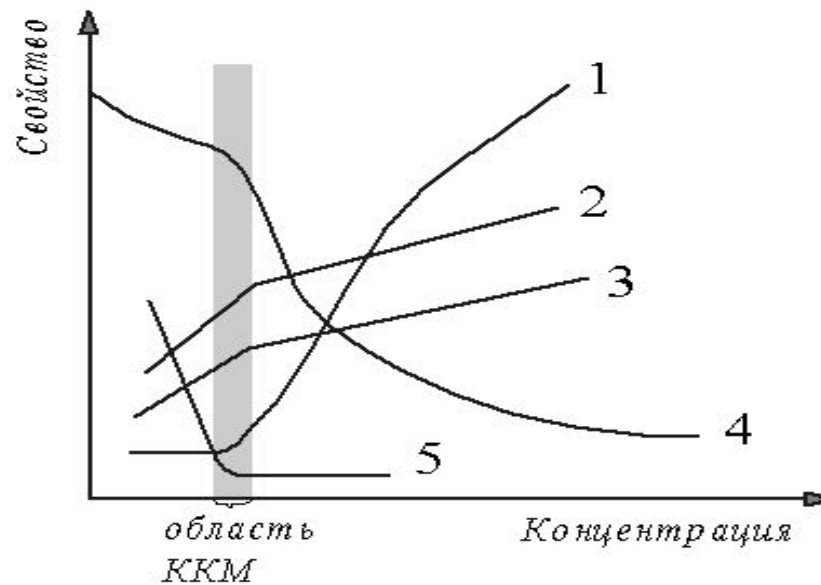
1. *Неионогенные ПАВ* в растворах не распадаются на ионы.
2. *Ионогенные ПАВ*:
 - *анионные ПАВ* – диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона;
 - *катионные ПАВ* - диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона;
 - *амфолитные ПАВ* – одновременно содержат и кислотные, и основные группы.

Методы получения. Коллоидные растворы ПАВ получают при концентрациях $C_m > 0,0001 \dots 0,001$ моль/л самопроизвольно.

Строение частицы.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – это минимальная концентрация ПАВ, при которой в растворе могут находиться мицеллы, представляющие собой агрегаты молекул.





Особенности свойств.

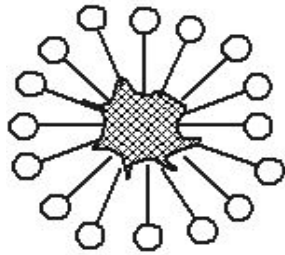
1. Молекулярно-кинетические свойства. Диффузия и броуновское движение интенсивные, седиментация слабая, осмотическое давление невысокое, в доннановском равновесии принимают участие.
2. Оптические свойства. Эффект Фарадея-Тиндаля и опалесценция наблюдаются. Растворы бесцветные с увеличением концентрации появляется белая окраска.
3. Электрокинетические свойства. В полярных растворителях наблюдаются электрофорез и эффект Дорна.

Методы стабилизации. Устойчивые системы. Основные факторы стабильности – адсорбционно-сольватный, энтропийный и гидродинамические факторы. В полярных растворителях значительную роль играет электростатический фактор.

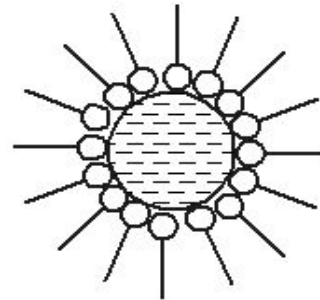
Методы разрушения. В полярных растворителях разрушить мицеллы можно ослабив электростатический фактор:

- добавление к анионным ПАВ катионных ПАВ и наоборот;
- добавление к анионным ПАВ электролита с многовалентным катионом, а к катионным ПАВ – электролита с многовалентным анионом.

Солюбилизация – это самопроизвольный процесс перехода нерастворимых или малорастворимых соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ.



a



б

Число гидрофильно-липофильного баланса ПАВ (число ГЛБ):

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{г}} - \sum (\text{ГЛБ})_{\text{л}}$$

гидрофильные группы:

$$\begin{aligned} & -SO_3Na \quad 35,7; \quad -COOK \quad 21,1; \quad NR_4^+ \quad 9,4 \\ & -COONa \quad 19,1; \quad -COOH \quad 2,1; \quad -OH \quad 1,9; \quad =O \quad 1,3; \end{aligned}$$

гидрофобные группы:

$$= CH-, -CH_2-, -CH_3 \quad 0,475$$

В зависимости от значения ГЛБ ПАВ используют в следующих областях:

- 3...6 – стабилизаторы эмульсий типа В/М (сорбитан моностеарат, глицерил моностеарат);
- 7...9 - смачиватели (силиконовые смачиватели для транспортерных лент обеспечивают легкое скольжение упаковок типа тетрапак),
- 8...13 – стабилизаторы эмульсий типа М/В (GRINDSTED® 100; GRINDSTED®CITREM)
- 13...15 –моющие средства (алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты; например, лаурилсульфат натрия или додецилсульфат натрия);
- 15...16 – солюбилизаторы (NEOPAL, RICINO, LAUROPAN T 20)

8.1.2 Лиофобные коллоиды

Характерно нерастворимость или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Классификация.

1. По характеру взаимодействия частиц ДФ:

- *золи;*
- *гели.*

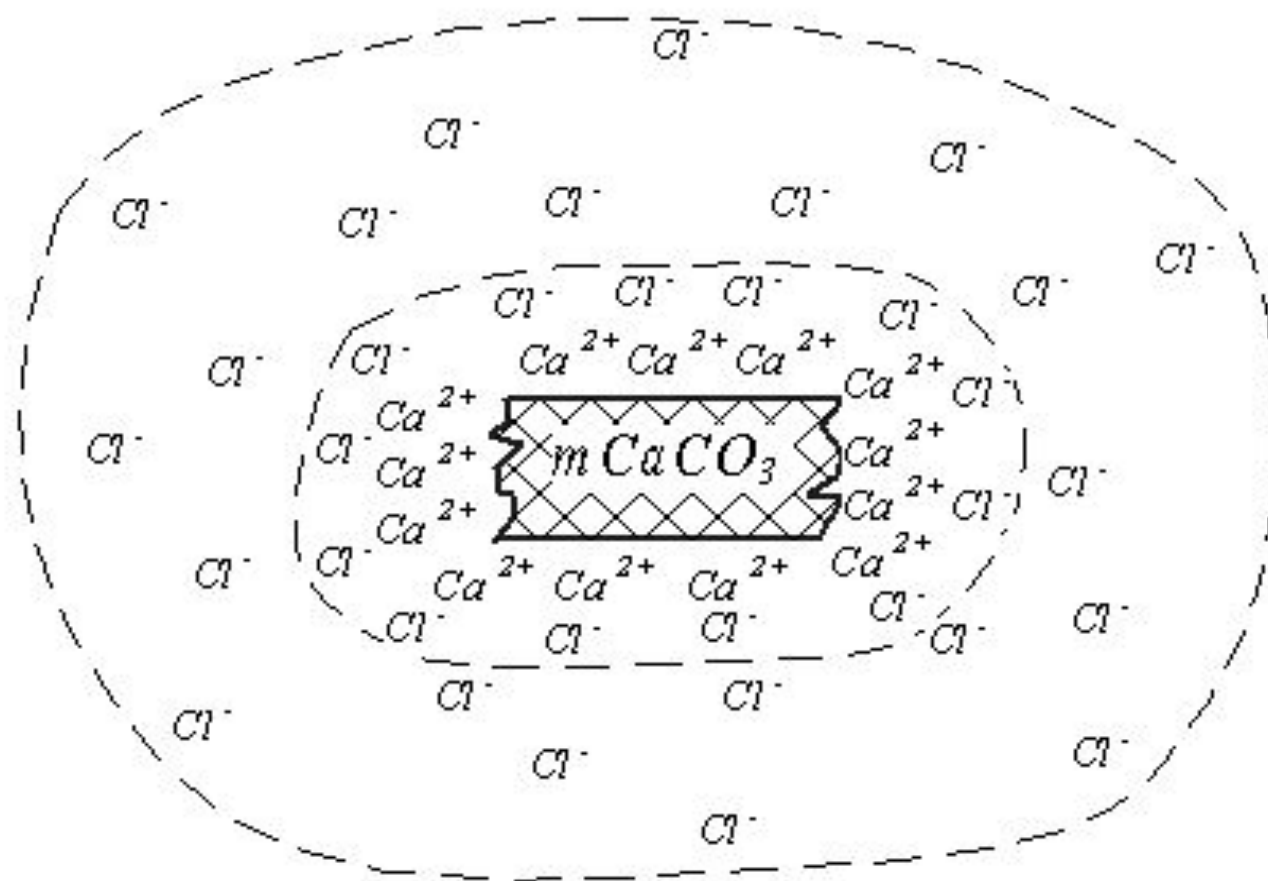
2. По природе дисперсионной среды:

- *гидрозоли;*
- *органозоли.*

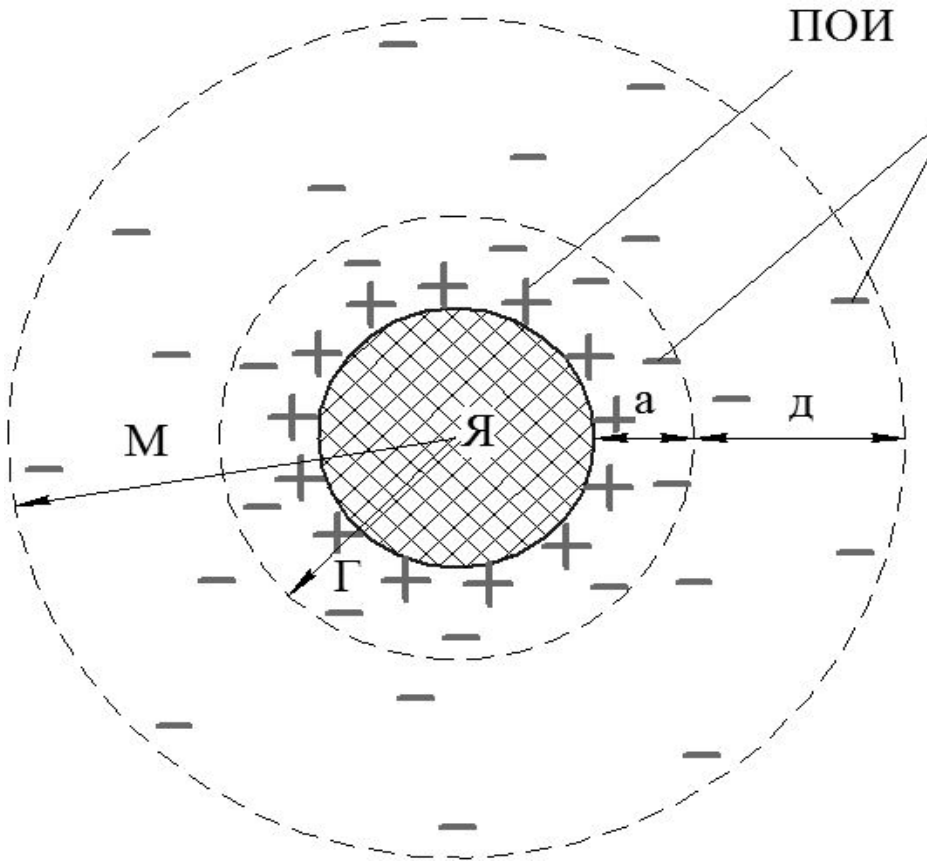
Методы получения.

1. Методы диспергирования твердых тел в присутствии электролита-стабилизатора
2. Метод конденсации в истинных растворах.

Строение мицеллы CaCO_3 , стабилизированной электролитом-стабилизатором CaCl_2



Строение частиц. Частица ДФ – *мицелла*. Представляет собой нейтральный нерастворимый микрокристалл или агрегат молекул нерастворимого вещества (20...500 ионов или молекул), окруженный ДЭС.



Я – ядро;
а – адсорбционный слой;
д – диффузный слой;
Г – гранула;
М – мицелла;
ПОИ-потенциалоопределяющие ионы;
ПИ – противоионы.

Особенности свойств.

1. Молекулярно-кинетические. Диффузия и броуновское движение интенсивные, устойчивое диффузионно-седиментационное равновесие, осмотическое давление невысокое, в доннановском равновесии принимают участие.
2. Оптические. Рассеивают свет. Эффект Фарадея-Тиндаля и опалесценция наблюдаются. Окраска от белого до черного. Имеет место полихромия.
3. Электрокинетические. Наблюдаются явления электрофореза и эффект Дорна.

Методы стабилизации.

1. Электростатический фактор создается путем образования ДЭС из ионов электролита-стабилизатора вокруг частицы ДФ. При $|\zeta| > 25$ мВ золь устойчив.
2. Адсорбционно-сольватный фактор образуется сольватированными ионами диффузного слоя мицеллы. Создание коллоидной защиты.
3. Структурно-механический фактор возникает при создании коллоидной защиты.
4. Энтропийный фактор стабилизации обусловлен высокой дисперсностью.
5. При повышении вязкости дисперсионной среды усиливается гидродинамический фактор устойчивости.

Методы разрушения. *Коагуляция* – слипание частиц ДФ с образованием более крупных агрегатов, приводящее к появлению хлопьев, которые со временем выпадают в осадок.

1. Действие электролита:

- концентрационная коагуляция;
- нейтрализационная коагуляция.

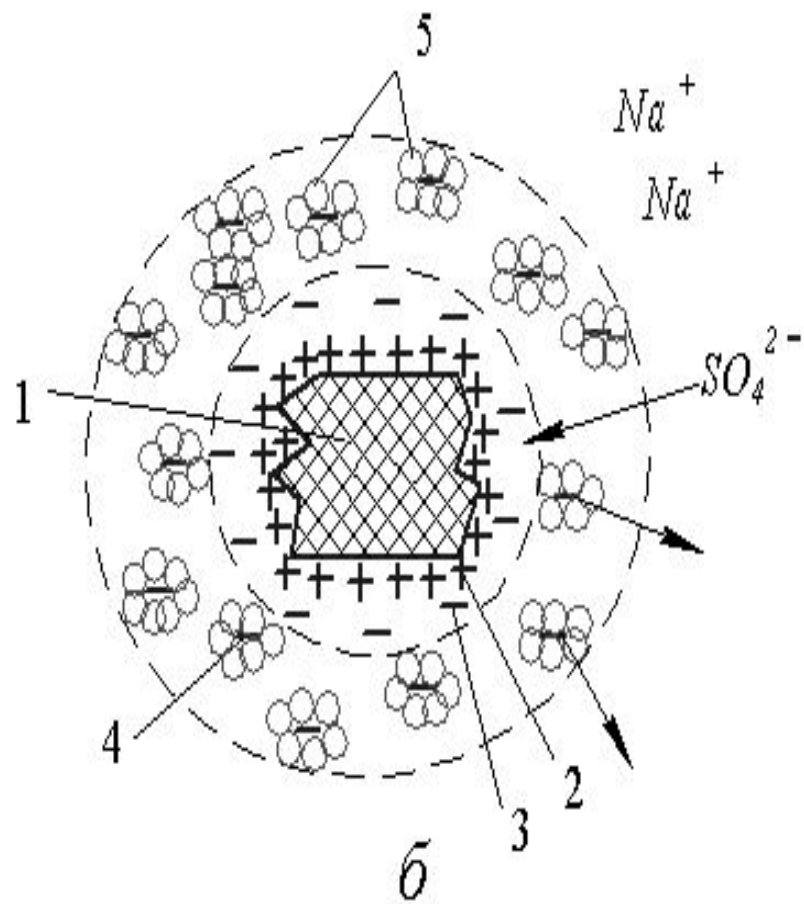
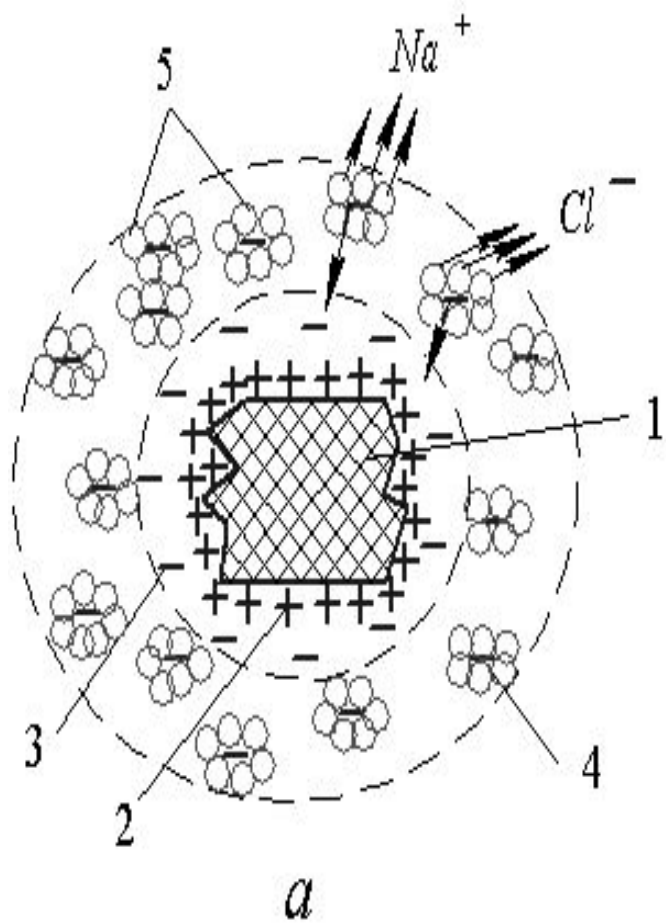
2. Действие смеси электролитов:

- аддитивность;
- синергизм;
- антагонизм.

3. Гетерокоагуляция и гетероадагуляция.

4. Гелеобразование. 5. Флокуляция.

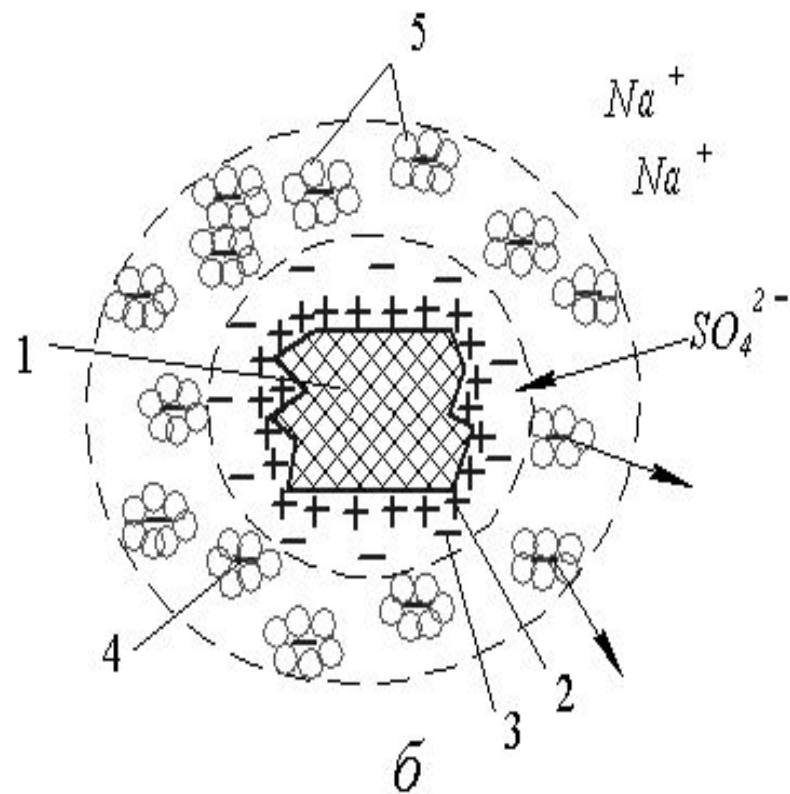
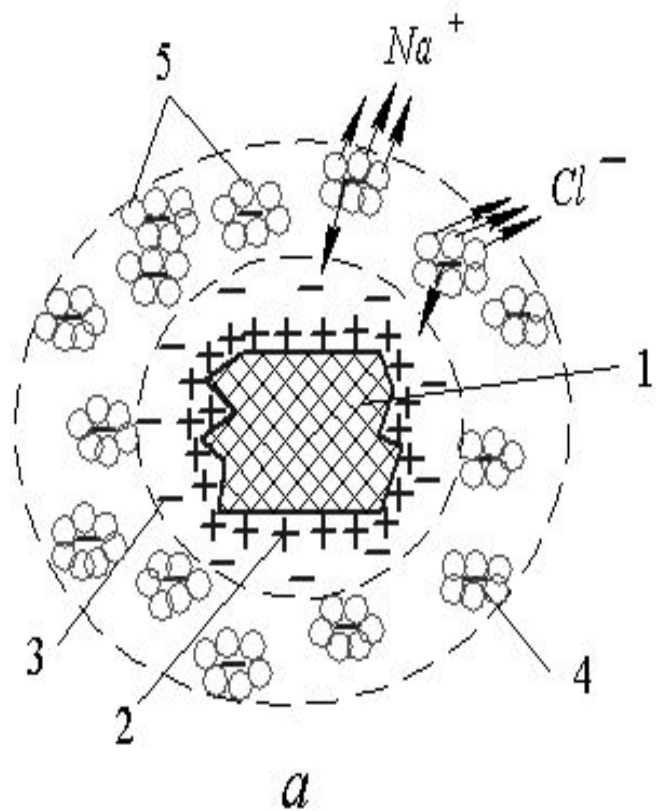
Механизм концентрационной (а) и нейтрализационной (б) коагуляции лиофобного золя



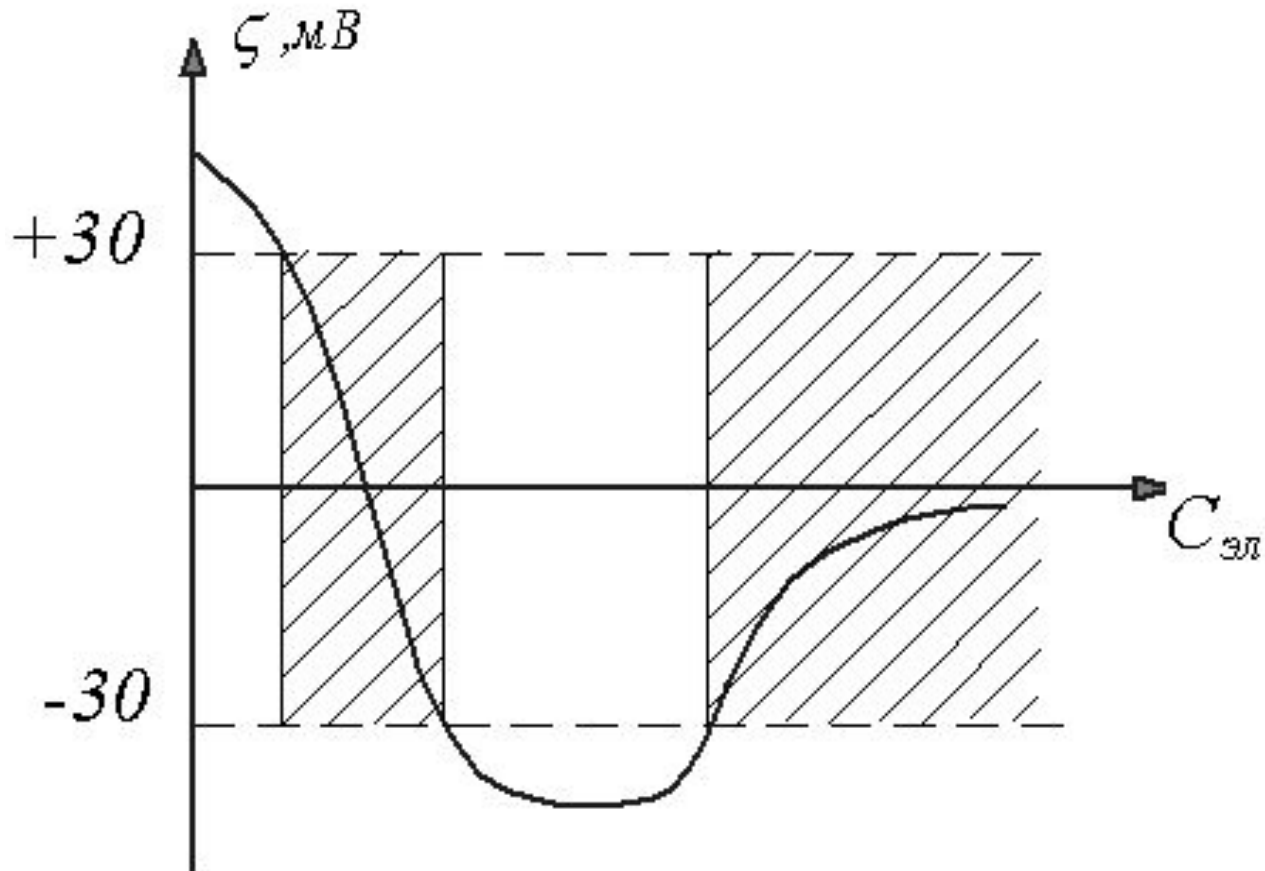
Порог коагуляции (C_k) – это минимальное количество моль-эквивалента электролита, которое вызывает явную коагуляцию 1 л золя.

Правило Шульце-Гарди: коагуляцию вызывает тот ион добавленного электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; чем выше заряд коагулирующего иона, тем выше его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции электролита.

Механизм концентрационной (а) и нейтрализационной (б) коагуляции



- Чередование зон устойчивости и неустойчивости при действии многовалентного коагулирующего иона

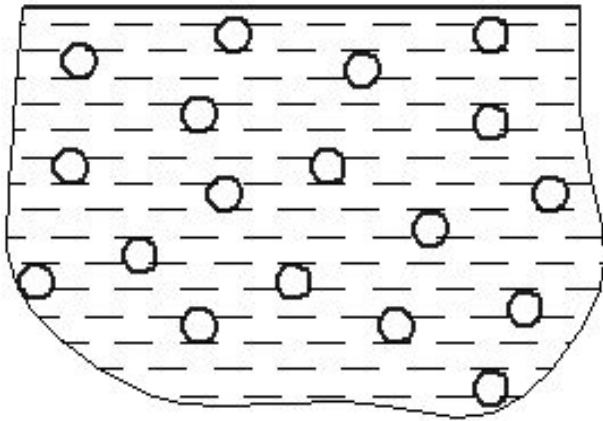


8.2 Эмульсии

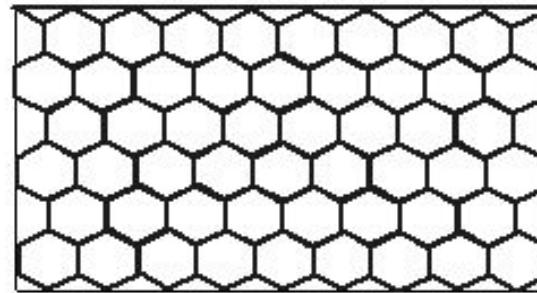
Эмульсия – это микрогетерогенная система, состоящая из взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых распределено в другой в виде капелек (система ж₁/ж₂)

Классификация. 1. По концентрации частиц ДФ различают :

- *разбавленные* $\gamma_{об} < 0,1\%$;
- *концентрированные* $0,1 < \gamma_{об} < 74\%$;
- *высококонтрированные* $74\% < \gamma_{об} < 99\%$.



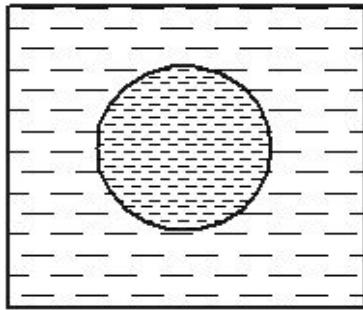
a



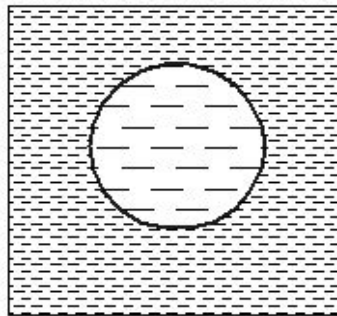
б

2. По полярности ДФ и дисперсионной среды:

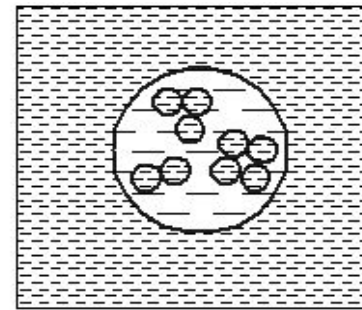
- *прямые эмульсии* - тип М/В («масло в воде»);
- *обратные эмульсии* – тип В/М («вода в масле»);
- *множественные эмульсии* могут быть как прямого, так и обратного типа;



М/В



В/М



множественная

3. По дисперсности эмульсии подразделяются на:

- мелкодисперсные - $d_{\text{ДФ}} = 0,1 \dots 10$ мкм;
- среднедисперсные – $d_{\text{ДФ}} = 10 \dots 50$ мкм;
- грубодисперсные – $d_{\text{ДФ}} = 50 \dots 300$ мкм.

Методы определения типа эмульсии.

1. Метод электропроводности
2. Метод флуоресценции.
3. Метод окрашивания
4. Метод разбавления.
5. Метод смачивания фильтровальной бумаги

Особенности свойств. 1. Молекулярно-кинетические свойства: диффузия, броуновское движение, седиментация.

2. Оптические свойства: ярко выраженная мутность; окраска – при поглощении компонентами определенной длины волны излучения; флуоресценция обратных эмульсий В/М при УФ облучении.

3. Электрокинетические свойства: электрофорез.

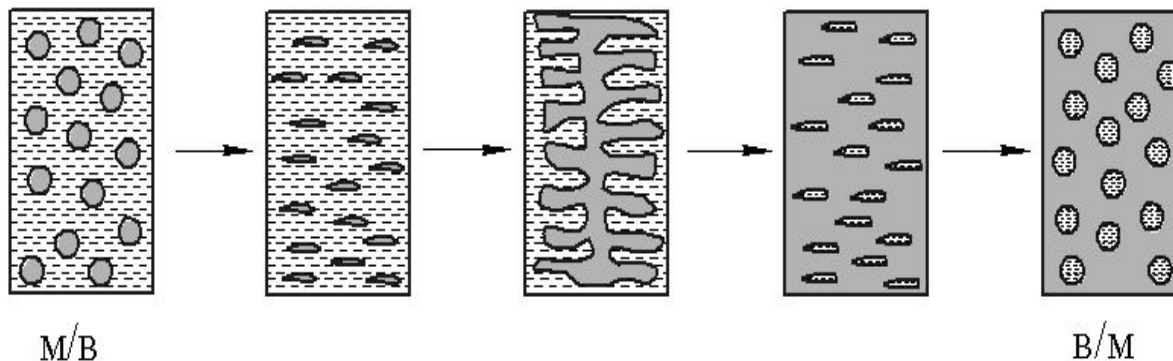
- **Методы стабилизации.** 1. Электростатический фактор создается путем адсорбции ионогенных ПАВ или полиэлектролитов.
- 2. Адсорбционно-сольватный фактор создается путем лиофилизации поверхности частиц ДФ – адсорбции ПАВ и ВМС. Действия эмульгаторов определяются *правилом Банкрофта: гидрофильные эмульгаторы (ГЛБ=10...12) стабилизируют прямые эмульсии (тип м/в), а гидрофобные (ГЛБ=3...6) – обратные эмульсии (тип в/м).*
- 3. Структурно-механический фактор создается путем применения твердых порошкообразных материалов. Гидрофильные порошки стабилизируют прямые эмульсии М/В, гидрофобные – обратные эмульсии В/М.
- 4. Вклад энтропийного фактора возрастает при увеличении степени дисперсности эмульсий . В обратных эмульсиях этот фактор создается еще хаотическим тепловым движением углеводородных радикалов адсорбированных ПАВ и ВМС.

5. Гидродинамический фактор устойчивости создается путем применения более вязкой дисперсионной среды, а также при сближении плотностей ДФ и дисперсионной среды.

Нарушение устойчивости эмульсий. Происходит путем ослабления факторов устойчивости.

Электростатический фактор: • создание электрического поля;

- удаление ионогенных ПАВ и полиэлектролитов с поверхности капель путем добавлением растворителя;
- нейтрализация зарядов путем прибавления электролитов с многовалентными ионами, добавлением ПАВ с противоположным знаком заряда, созданием среды с $pH \approx ИЭТ$.
- обращением фаз в эмульсиях



2. Адсорбционно-сольватный фактор:

- лиофобизация поверхности путем удаления эмульгатора растворением или химическим способом.

3. Структурно-механический фактор:

- растворение полимерной пленки;
- разрушение бронирующей пленки порошкообразного материала путем перемешивания или в центробежном поле;

4. Энтропийный фактор:

- укрупнение капелек из-за коалесценции при ослаблении других факторов агрегативной устойчивости;
- удаление эмульгатора из поверхности обратной эмульсии.

5. Гидродинамический фактор:

- повышение температуры;
- снижение вязкости путем прибавления менее вязкого растворителя;
- центрифугирование.

8.3 Пены

Пены – грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок (система Г/Ж).

Параметры пен. 1. *Кратность пены* (β)
$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}} = 1 + \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}}$$

2. *Относительная доля газа в пене*
$$\varepsilon = \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{п}}} = \frac{V_{\text{г}} \cdot V_{\text{ж}}}{V_{\text{п}} \cdot V_{\text{ж}}} = \frac{\beta - 1}{\beta} = 1 - \frac{1}{\beta}$$

3. *Доля жидкости в объеме пены*

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{\beta}$$

4. *Время существования пены* - это время с момента ее образования до самопроизвольного разрушения. В некоторых случаях за время существования принимают время разрушения половины объема пены.

Классификация пен. По значению кратности пен различают:

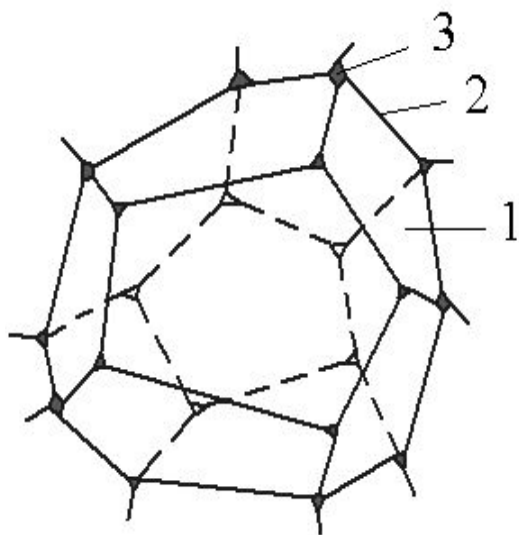
1) влажные (низкокократные) – $\beta < 10$;

2) полусухие - $10 < \beta < 100$;

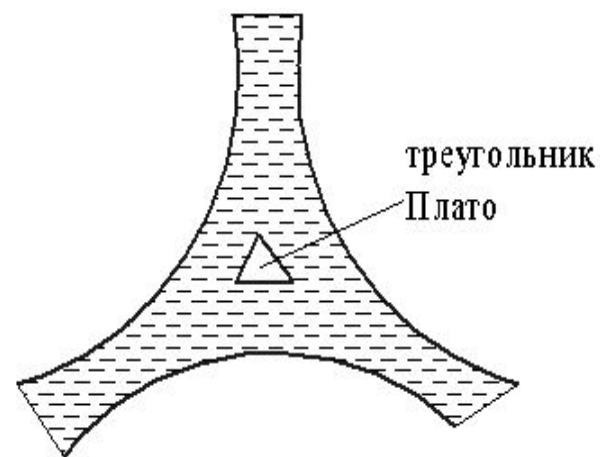
3) сухие (высокократные) – $\beta > 100$

Строение частиц.

$0 < \beta < 10$ – сферические ; $10 < \beta < 20$ – ячеистые; при $\beta > 20$
($\gamma_{об.} > 74\%$) – многогранные (полиэдрические)



a



б

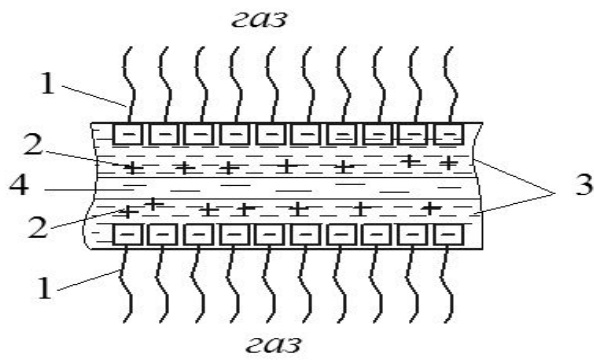
В месте соприкосновения трех пузырьков образуются каналы (*каналы Плато-Гиббса*). Место пересечения каналов, расположенное на вершине многогранника, называется *узлом*.

Первое правило Плато: *три пузырька, грани которых встречаются под углом 120^0 , образуют устойчивую систему*.

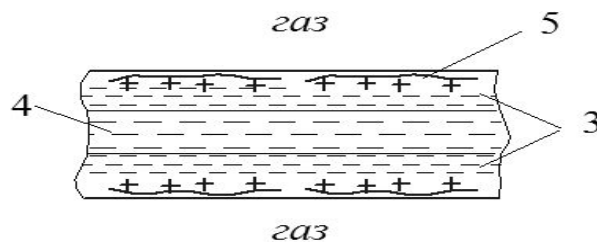
Второе правило Плато: *на вершинах додекаэдров сходятся четыре канала Плато-Гиббса, образуя между собой углы $109^028'$* .

- Свойства пен.**
1. Молекулярно-кинетические явления могут проявиться только в низкократных пенах в виде седиментации.
 2. Оптические свойства пен проявляются в результате рассеяния и поглощения света элементами структуры пен: пленками, каналами Плато-Гиббса и узлами. $d > 760$ нм – бесцветные, 760 нм $< d < 400$ нм – радужная, $d < 400$ нм – в отраженном свете на темном фоне кажутся черными.
 3. Электрокинетические свойства: электроосмос и возникновение потенциала течения (эффект Квинке)

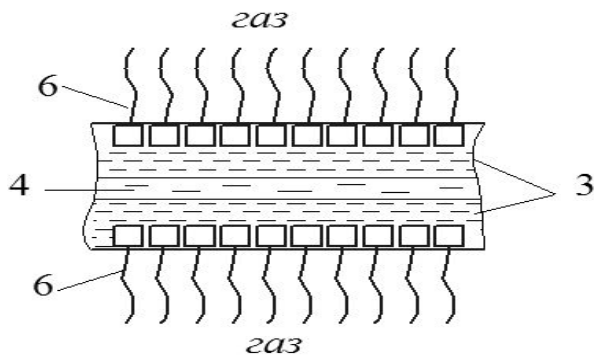
- Стабилизация пен.** 1. Электростатический фактор стабилизации создается при введении в дисперсионную среду небольших количеств (до 5%) ионогенных ПАВ или полиэлектролитов.
2. Адсорбционно-сольватный фактор играет важную роль при стабилизации пен неионогенными ПАВ и ВМС, молекулы которых не имеют заряда.



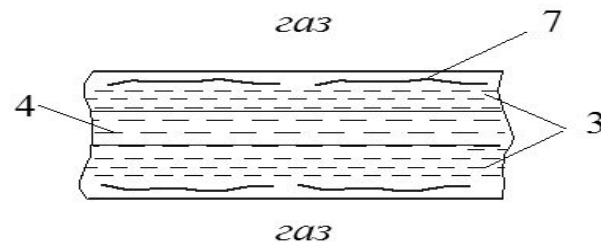
a



б



в



г

3. Структурно-механически фактор: пленки из адсорбированных ПАВ и ВМС, проведение реакции полимеризации в пленке.
4. Энтропийный фактор стабилизации создают углеводородные радикалы противоположных поверхностей, если дисперсионная среда является неполярной жидкостью.
5. Гидродинамический фактор устойчивости создают путем введения в состав пены специальных *загустителей*. Они увеличивают вязкость дисперсионной среды и снижают скорость вытекания жидкости из пленок в каналы.

Разрушение пен. 1. *Химические методы* основаны на применении пеногасителей, которые реагируют с пенообразователем и разрушают пленку, разделяющую газы в пузырьки.

2. *Физические методы* основаны на физическом воздействии на пены (термический, акустический, электрический, барометрич.)

3. *Механические методы* .

Предотвращение образования пены.

8.4 Аэрозоли

Аэрозоли (от греч. *aer* – воздух и лат. *sol(utio)* – раствор) – дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и жидкой или твердой ДФ (системы Ж/Г, Т/Г, (Ж+Т)/Г).

Классификация. 1. По методу получения: диспергационные и конденсационные.

2. По агрегатному состоянию ДФ: туман (Ж/Г), дым (Т/Г), смог (Т+Ж)/Г.

3. По размеру частиц ДФ:

- в системе Ж/Г – $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м (туман);
- в системе Т/Г - $10^{-9} \dots 10^{-5}$ м (дым), $d > 10^{-5}$ м (пыль).

Характеристика частиц. В системе Ж/Г – сферические. В системе Т/Г полидисперсные, формы частиц:

- изометричные (куб, шар, многогранники);
- два размера больше третьего (диск, чешуйки, лепестки);
- один размер больше двух других (нити, палочкообразные)

Особенности свойств. 1 Молекулярно-кинетические свойства:

диффузиофорез, термофорез, фотофорез и седиментация.

2. Оптические свойства: характерно поглощение и рассеяние света

3. Электрокинетические свойства: электрофорез.

Факторы стабилизации. Единственным фактором стабилизации является энтропийный фактор.

Разрушение аэрозолей. 1. Инерционное осаждение в циклонах.

2. Инерционное осаждение на каплях и пленках жидкости.

3. Фильтрование.

4. Электростатическое осаждение.

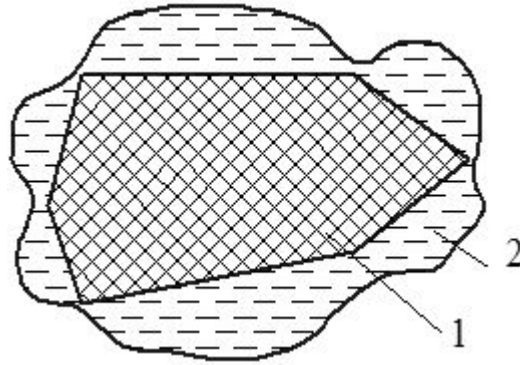
5. Конденсационный метод

8.5 Суспензии

Суспензия – это дисперсная система, в которой ДФ представлена частицами твердого вещества размерами более 1 мкм, а дисперсионная среда является жидким (система Т/Ж).

- **Классификация.** 1. По природе дисперсионной среды:
 - - органосуспензии, в которых дисперсионной средой является органическая жидкость;
 - - водные суспензии (дисперсионная среда – вода).
- 2. По концентрации ДС:
 - - разбавленные суспензии – взвеси;
 - - концентрированные суспензии – пасты.
- 3. По размеру частиц ДФ:
 - - муть (1 ...10 мкм);
 - - тонкие суспензии (10...100 мкм);
 - - грубые суспензии (> 100 мкм).

Строение частицы ДФ. Формы частиц: изометрические, пластинки, волокна.



На поверхности частиц ДФ имеется ДЭС, подобный слою в мицеллах лиофобных коллоидов. Сольватная оболочка толще на плоских гранях и тоньше на ребрах и вершинах.

- Особенности свойств.**
1. Молекулярно кинетические свойства: наиболее характерна седиментация, диффузия и броуновское движение – при размерах частиц 1-10 мкм.
 2. Оптические свойства обусловлены отражением и поглощением света. Рассеивает свет только муть.
 3. Проявляются все 4 вида электрокинетических явлений.

- Стабилизация суспензий.**
1. Вклад электростатического фактора увеличивается при удалении примеси электролитов из дисперсионной среды и если ионы диффузного слоя однозарядны . Адсорбция ионогенных ПАВ и полиэлектролитов
 2. Адсорбционно-сольватный фактор создается лиофилизацией поверхности путем добавления ПАВ и ВМС.
 3. Структурно-механический фактор создают пленки адсорбированных молекул ПАВ и ВМС.
 4. Энтропийный фактор. Более устойчивы высокодисперсные суспензии.
 5. Гидродинамический фактор создается путем применения более вязкой дисперсионной среды или путем введения загустителей.

- Разрушение суспензий.**
1. Механические методы (отстойники, фильтры, центрифуги).
 2. Термические методы.
 3. Химические методы (нейтрализация заряда добавлением электролитов, изменение рН среды, лиофобизация поверхности путем разрушения слоя стабилизатора – ПАВ или ВМС, введение *флокулянтов*).
 4. Электрические методы.
 5. Структурообразование при концентрировании.