Кейбал Н.А., Хлобжева И.Н., Крекалева Т.В.

# Лабораторный практикум по дисциплине «Коллоидная химия»

Волжский 2022 МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ) ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кейбал Н.А., Хлобжева И.Н., Крекалева Т.В.

## Лабораторный практикум по дисциплине «Коллоидная химия»

Электронное учебное пособие



Волжский 2022 УДК 544.7(07) ББК 24я73 К 338

#### Рецензенты: канд. тех. наук, начальник лаборатории химической обработки труб и материалов АО «ВТЗ» *Морозова М.С.;* генеральный директор ООО «Комед» *Володин Д.С.*

Издается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

Кейбал, Н.А.

Лабораторный практикум по коллоидной химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.А. Кейбал, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 877 КБ). – Волжский, 2022. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4190-7

Рассмотрены термодинамические закономерности для поверхностных слоев и количественные характеристики процесса адсорбции на двух границах раздела. Приводятся краткие теоретические сведения для изучения электрических явлений в дисперсных системах на примере электрофореза. Приводятся краткие теоретические сведения для изучения дисперсных системах на процессов коагуляции, стабилизации получения дисперсных систем.

Экспериментальная часть содержит руководство для выполнения лабораторных работ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Ил. 48, табл.17, библиограф.: 10 назв.

ISBN 978-5-9948-4190-7

© Волгоградский государственный технический университет, 2022 © Волжский политехнический институт, 2022

## Содержание

1. Получение дисперсных систем	4
1.1. Теоретическая часть	4
1.2. Лабораторная работа № 1. Получение дисперсных систем	14
1.3. Перечень контрольных вопросов	17
2. Поверхностные явления	18
2.1. Теоретическая часть	18
2.3. Лабораторная работа № 2. Смачивание твердых поверхностей	31
2.3. Лабораторная работа № 3. Адсорбция на границе жидкость – газ	36
2.4. Лабораторная работа № 4. Адсорбция на границе твердое тело –	
жидкость	40
2.5. Перечень контрольных вопросов	45
3. Устойчивость и разрушение дисперсных систем	46
3.1. Теоретическая часть	46
3.2. Лабораторная работа № 5. Определение порога коагуляции золя и	
защитного числа	54
3.3. Перечень контрольных вопросов	58
3. 4. Седиментационный анализ суспензий	58
3.5. Лабораторная работа № 6. Седиментационный анализ суспензии	65
3.6. Перечень контрольных вопросов	70
4. Электрические явления в дисперсных системах	71
4.1. Теоретическая часть	71
4.2. Лабораторная работа № 7. Электрофорез	76
4.3. Перечень контрольных вопросов	79
5. Исследование реологических свойств дисперсных систем	80
5.1. Теоретическая часть	80
5.2. Лабораторная работа № 8. Определение молекулярной массы высокополимеров вискозиметрическим методом	88
5.3. Перечень контрольных вопросов	91
6. Список рекоменлуемой литературы	92
er erne Perovertigen en erer gen	/ _

### 1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

#### 1.1 Теоретическая часть

Большинство веществ, находящихся в окружающем нас мире находится в раздробленном состоянии, то есть состоят из дисперсных систем. Дисперсные системы по размерам занимают промежуточное положение между молекулами (атомами, ионами) и макроскопическими объектами (фазами). Частицы таких размеров широко распространены в природе и участвуют во многих технологических процессах.

Кроме этого, дисперсные системы широко используются в различных областях промышленности, и следовательно, такие системы нужно получать с необходимым набором физических и химических свойств (состав, агрегатное состояние, размер, форма, структура, поверхностные свойства и др.).

Любая дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. *Дисперсная фаза* – фаза дисперсной системы, раздробленная до мельчайших частиц и находящаяся в непрерывной *дисперсионной среде*.

При получении дисперсных систем решают две важные задачи:

1. Получение дисперсных частиц нужного размера и формы.

Дисперсность является ОДНИМ ИЗ основных технологических параметров веществ и материалов во многих производственных процессах. При выборе аппаратов в химической технологии обязательно учитываются дисперсионные характеристики реакционной смеси Это объясняется тем, что при измельчении веществ не только возрастает поверхность между фазами, но и изменяются многие свойства системы. Например, возрастает растворимость, повышается реакционная способность веществ, снижаются температуры фазовых переходов и т.д. В связи с этим возникает необходимость нахождения количественных дисперсионных характеристик различных систем.

В зависимости от соотношения размеров частиц дисперсной фазы, дисперсные системы бывают монодисперсными и полидисперсными. Монодисперсные системы состоят из частиц одного размера. Они встречаются очень редко и реально могут быть лишь близкими к монодисперсным. Подавляющее большинство дисперсных систем являются полидисперсными, то есть состоят из частиц различных размеров, причем содержание частиц разных размеров неодинаково. Определение размеров частиц дисперсной фазы и построение кривых распределения частиц по суть дисперсионного анализа. Его размерам составляют проводят различными методами: ситовым, методом седиментации, оптическими методами. Широко распространенным методом определения дисперсности является седиментационный метод или седиментационный анализ.

2. Стабилизация дисперсных систем, т.е. сохранение размеров дисперсных частиц в течение достаточно длительного времени.

Методы получения дисперсных систем делятся на: диспергационные,

конденсационные и метод пептизации.

Методы получения дисперсных систем измельчением более крупных частиц называют *диспергационными*. Методы, основанные на образовании частиц в результате кристаллизации или конденсации, называют *конденсационными*. Оба метода в некоторых случаях применяются совместно.

## **1.1.1. Методы синтеза дисперсных систем Диспергационные методы**

Эта группа методов объединяет, прежде всего, механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причем характерно это не только для лабораторных или промышленных условий, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе (результат дробления и истирания твердых пород пол действием сил прибоя, приливноотливные явления, процессы выветривания и выщелачивания и т.д.).

Наибольший интерес представляют дисперсии с размером частиц 1·10<sup>-7</sup> ... 1·10<sup>-9</sup>м, (ультрамикрогетерогенные или коллоидные частицы).

Чтобы получить устойчивые ультрамикрогетерогенные системы необходимо соблюсти три условия:

1) малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;

2) размер частиц 1·10<sup>-7</sup> ... 1·10<sup>-9</sup> м;

3) наличие стабилизатора.

На рисунке 1.1 представлена графическая зависимость удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц.



Рисунок 1.1 – Графическая зависимость удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц: І – молекулярная степень дисперсности; ІІ – ультрамикрогетерогенная (коллоидная) степень дисперсности; ІІ – микрогегерогенная степень дисперсности; ІV – грубодисперсные системы

Таким образом, нужную степень дисперсности можно получить или диспергированием или конденсацией.

При диспергировании работа тратится на преодоление когезионных сил в веществе и состоит из двух частей – работы, идущей на объемное деформирование образца  $W_{\partial}$  и работы образования новой поверхности  $W_n$ . Таким образом, общая работа диспергирования равна:

$$W = W_{a} + W_{n} \tag{1.1}$$

Уравнение (1.1) называется уравнением Ребиндера.

Работа деформации пропорциональная объему тела V, а работа образования поверхности пропорциональна увеличению поверхности с коэффициентом энергии образования единицы поверхности δ:

$$W_{\partial} = k_1 \cdot V , \qquad (1.2)$$

где  $k_1$  – коэффициент пропорциональности

$$W_n = k_1 \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta S \,, \tag{1.3}$$

где  $\Delta S$  – увеличение поверхности системы.

В тоже время, объем тела пропорционален кубу линейных размеров тела  $lV \rightarrow l^3$ , с $\Delta S \sim l^2$  – линейным размерам тел в квадрате. С учетом уравнений (1.2) и (1.3) получаем полную работу диспергирования.

$$W = k_1 l^3 + k_2 \boldsymbol{\sigma} \cdot l^2 \tag{1.4}$$

ИЛИ

$$W = l^2 (k_1 \cdot l + k_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \tag{1.5}$$

1) При больших *l* можно пренебречь работой образования поверхности и тогда полная работа будет равна:

$$W \cong W_{\partial} \cong k_1 \cdot l^3 \tag{1.6}$$

Полная работа определяется только работой деформации или дробления тела.

2) При малых *l* можно пренебречь работой объемного деформирования и полная работа будет определяться только работой образования новой поверхности и называется работой измельчения:

$$W \cong W_n \cong k_2 \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot l^2 \tag{1.7}$$

При дроблении материалы разрушаются по местам прочностных дефектов (трещин). Для облегчения диспергирования материалов обычно используют специальные добавки, называемые *понизителями прочности*. Эффект снижения прочности твердых тел в присутствии понизителей прочности называется «эффектом Ребиндера». Понизители твердости обычно составляют 0,1 % от общей массы измельчаемых веществ и при этом снижают энергозатраты на получение дисперсных систем более чем на половину.

Действие добавок, представляющие из себя поверхностно-активные вещества, сводятся, прежде всего, к снижению поверхностного натяжения и падению  $W_n$ . Кроме того, добавки, смачивая материал, помогают ПАВ проникнуть в места дефектов тела. Добавки помогают не только разрушить материал, но и стабилизируют систему в дисперсном состоянии, т.е. адсорбируясь на поверхность частиц, мешают их обратному слипанию.

Необходимо отметить, что для макросистем прочность образца меньше, чем для мелких частиц. Это связано с тем, что в макрообразцах много дефектов в виде трещин и различных поверхностных дефектов.

Минимальный размер частиц, который можно получить методом диспергирования, соответствует микрогетерогенным системам (*d*=1·10<sup>-7</sup> - 1·10<sup>-5</sup> м). При дальнейшем дроблении из-за большой свободной поверхностной энергии (остаточные межмолекулярные силы) частицы агрегируются.

Для диспергирования твердых тел используют механические (дробление, истирание и т.п.), электрические (распыление в электрическом поле) и другие методы. В лабораторных условиях диспергирование проводят в шаровых и вибрационных мельницах. Для проведения диспергирования в больших масштабах используют дробилки, шаровые и шнековые мельницы, ультразвук и т.д.

Для диспергирования жидкостей и получения мелких капель в аэрозолях и эмульсиях используют: механические способы – встряхивание, быстрое перемешивание с кавитационными взрывами; воздействие ультразвука; распыление при течении жидкости через тонкие отверстия при быстром движении струи и т.д. При диспергировании газов используют: барботирование – прохождение газовой струи через жидкость с большой скоростью; одновременное смешивание потоков жидкости и газа в специальных устройствах.

Для получения ультрамикрогетерогенных систем (*l*=1·10<sup>-7</sup> - 1·10<sup>-9</sup> м) пользуются конденсационными методами.

#### Конденсационные методы

Конденсационные методы не требуют затраты внешней работы и основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов (гомогенных сред). Путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера, но в основном эти методы используют для получения высокодисперсных систем.

Появление новой фазы происходит при пересыщении среды. Пересыщение, то есть создание концентраций, превышающих равновесные, можно вызвать проведением химической реакции или физического процесса.

В зависимости от этого различают два конденсационных метода: физическая конденсация и химическая конденсация.

#### Физическая конденсация

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана. При изменении параметров системы, в частности при понижении температуры, давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе, возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной, начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают

маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO и других веществ.

Лиозоли получаются в процессе совместной конденсации паров вещества, образующих дисперсную фазу и дисперсную среду на охлажденной поверхности.

Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. Берут вещество, практически нерастворимое в воде, и готовят достаточно концентрированный или даже насыщенный истинный его раствор в этиловом спирте (иногда в ацетоне). Несколько капель такого раствора вносят в гораздо больший (50-100 мл) объем воды. В результате во многих случаях образуется гидрозоль. Также, например, при постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Таким путем можно получить гидрозоли фосфора, серы, селена, парафина, холестерина и т.д.

В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав дисперсной среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то получающийся спиртоводный раствор окажется уже пересыщенным. Пересыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной.

#### Химическая конденсация

Это метод также основан на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако в отличие от физических методов вещество. образующее дисперсную фазу, появляется результате В химической реакции. В случае химической конденсации новая фаза протекании реакций, возникает при приводящих к образованию нерастворимых в данной среде веществ.

Это могут быть реакции восстановления, окисления, обмена, гидролиза.

#### 1. Реакции окисления.

Пример окислительной реакции – окисление сероводорода в водной среде:

#### $H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$

#### 2. Реакции обмена.

Примером такой реакции является образование золя сульфида мышьяка (III):

#### $\mathbf{As_2O_3} + \mathbf{3H_2S} = \mathbf{As_2S_3} + \mathbf{3H_2O}$

#### 3. Реакции гидролиза.

Широкое распространение в природе и важное значение в технике имеет образование гидрозолей в процессах гидролиза солей. Процессы гидролиза солей применяют для очистки сточных вод (гидроксид алюминия,

получаемый гидролизом сульфата алюминия). Высокая удельная поверхность образующихся при гидролизе коллоидных гидроксидов позволяет эффективно адсорбировать примеси – молекулы ПАВ и ионы тяжелых металлов. Гидролиз чаще всего используется для получения золей гидроксидов металлов:

#### $FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$

4. Реакции восстановления, например, восстановление аурата натрия формальдегидом:

### 2NaAuO<sub>2</sub>+3HCOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= 2Au ↓+3HCOONa+ NaHCO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>O

В результате получается золь золота, стабилизированный ауратом натрия.

При конденсационном образовании дисперсных систем вначале происходит образование зародышей твердой фазы, а затем – рост этих зародышей. Для возникновения дисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей превосходила скорость их роста.

Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения ультрамикрогетерогенных (коллоидных) систем.

Кинетические закономерности при гомогенной конденсации

Образование новой фазы с кинетической точки зрения протекает в две стадии: образование зародышей частиц (скорость  $V_1$ ) и рост зародышей (скорость  $V_2$ ). В свою очередь, каждая из этих включает два процесса:

а) возникновение центров кристаллизацией (J);

б) доставка вещества в центр кристаллизации (скорость и).

Скорость возникновения центров кристаллизации J пропорциональна его загрязнению:

$$J = A_1 \cdot e^{\frac{-\Delta d}{Rm}},\tag{1.8}$$

где  $\Delta d$  – свободная энергия образования зародышей;  $A_1$  – константа.

Скорость доставки вещества и пропорционально скорости «выживания» возникших центров:

$$I = A_2 \cdot e^{\frac{-E_{\eta}}{Rm}}, \tag{1.9}$$

где E<sub>n</sub> - энергия вязкого течения; A<sub>2</sub> – константа.

Поскольку эти процессы последовательные, их вероятности перемножаются:

$$V_1 = J \cdot U = A_1 \cdot A_2 \cdot l^{\frac{-\Delta S + E_\eta}{R_m}}$$
(1.10)

Уравнение (1.10) выражает общую скорость образования центров конденсации.

Анализ уравнения (1.10) показывает, что при переохлаждении увеличивается  $E_{\eta}$  и скорость доставки и уменьшается. В то же время скорость возникновении центров J возрастает, т.к. увеличивается степень пресыщения  $\gamma$  и уменьшается  $\eta$  и  $\Delta d$ .

На рисунке 1.2 представлена зависимость скоростей (J), (u) и (V<sub>1</sub>) от температуры. Из рисунка видно, что кривая  $V_1=f(T)$  имеет максимум.



Рисунок 1.2 – Зависимость скорости V<sub>1</sub> от температуры

Управляя соотношением скоростей V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> можно управлять степенью дисперсности в системе. Если V<sub>1</sub> – велико, а V<sub>2</sub> – мало (или T<sub>1</sub>), то образуется мелкие частицы, если V<sub>1</sub> – мало, а V<sub>2</sub> – велико (или T<sub>2</sub>), то образуются крупные частицы (T<sub>2</sub>>T<sub>1</sub>).

Вторая стадия – рост зародышей состоит также из двух процессов:

а) возникновение двумерных зародышей;

б) образование новых слоев.

Уравнение для скорости роста зародышей  $V_2$  аналогично уравнению для  $V_1$ :

$$V_2 = B \cdot l^{\frac{-\Delta d + En}{Rm}}$$
(1.11)

где В – константа.

Зависимость  $V_2 = f(T)$  представляет такую же кривую с максимумом.

Для анализа всего процесса образования дисперсной системы при гомогенной конденсации нанесем на один график (см. рис. 1.3) две кривые  $V_1=f(T)$  и  $V_2=f(T)$ .

Как видно из рисунка 1.3 максимумы скоростей V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> не совпадают.

По обе стороны от кривых находятся участки метастабильного состояния, в которых конденсация невозможна.

**В** зоне I – низкотемпературной, образуются зародыши, но не растут центры конденсации ( $V_1 \neq 0$ ,  $V_2 = 0$ ), т.к. в этих условиях вязкость системы велика и вещества не доставляется к центру.

В зоне II – высокотемпературной, зародыши не образуются, но могут расти центры конденсации (V<sub>1</sub>=0, V<sub>2</sub>≠0).

В области перекрытия кривых никаких препятствий для конденсации нет.



Рисунок 1.3 – Зависимость скорости  $V_1$  и  $V_2$  от температуры

Основным свойством дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость, связанная с большим запасом свободной поверхности раздела. Поэтому в них самопроизвольно протекает процесс слипания частиц дисперсной фазы – коагуляция.

Для придания частицам устойчивости против слипания – агрегативной устойчивости – необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных электрических слоев, вызывающих элементостатическое отталкивание (электростатический фактор) сольватационных или адсорбционно-сольватационных слоев (структурный фактор стабилизации).

Наряду с агрегативной устойчивостью наблюдается *седиментационная устойчивость* – против оседания частиц под действием силы тяжести. Препятствует оседанию частиц диффузия, которая удерживает мелкие частицы (размер меньше 1.10<sup>-7</sup>м) во взвешенном состоянии.

При получении ультрамикрогетерогенных (коллоидных) частиц любыми методами нужно учитывать необходимость придания частицам как агрессивной, так и седиментационной устойчивости.

При химической конденсации дисперсных систем стабилизатором является двойной электрический слой (ДЭС). Для этого нужно, чтобы одно из реагирующих веществ было взято в избытке.

Ядро частицы вместе с ДЭС образуют электронейтральную частицу называемой *мицеллой*.

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим правилом Фаянса-Панета-Пескова: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата».

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Ядро представляет собой электронейтральный агрегат, состоящий из большого числа атомов или молекул. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда –

противоионы (ПИ) из раствора. Так, например, ядро мицеллы AgJ состоит из *m* молекул AgJ, т.е. [*m*\*AgJ]. На поверхности ядра мицеллы образуется ДЭС.

Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил и образует плотную часть двойного электрического слоя (адсорбционный слой).

Ядро с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют гранулу или коллоидную частицу. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. *Коллоидную частицу (гранулу)* окружают противоионы диффузного слоя – остальная часть.

Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают противоионы диффузного слоя – остальная часть противоионов подвергаются броуновскому движению и менее прочно связаны с ядром. В целом образуется мицелла. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Пример: <u>Строение мицеллы можно изобразить в виде сферы и в виде</u> формулы. Рассмотрим мицеллу золя AgJ, полученную при избытке KJ (стабилизатор). Рассмотрим в качестве примера образование коллоидного раствора AgJ по реакции:

## AgNO<sub>3</sub>(изб.) + KJ →AgJ↓+KNO

на поверхности кристалликов AgJ образуется ДЭС (рис.1.4).



Рисунок 1.4 – Строения мицеллы золя иодида серебра (AgJ)

Мицеллу можно изобразить также в виде формулы, хотя стехиометрическое соотношение компонентов, входящих в мицеллу, условно.

Для рассмотренного выше случая формула мицеллы может быть написана в следующем виде:

## ${m[AgJ].nAg^+.(n-x)NO^{3^-}}^{x+}.xNO^{3^-}$

где: m – количество молекул или атомов, образующих агрегат; n – число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата; (n-x)<sup>-</sup> – число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой); х – число противоионов в

диффузной части двойного электрического слоя x<sup>+</sup> – заряд коллоидной частицы (гранулы).

При образовании золя иодида серебра при небольшом избытке иодида калия:

#### AgNO<sub>3</sub>+ KJ(изб.) $\rightarrow$ AgJ $\downarrow$ +KNO<sub>3</sub>

Формула мицеллы образовавшегося золя запишется:

## ${m[AgJ] \cdot nJ^{-} \cdot (n-x) K^{+}}^{n-} \cdot xK^{+}$

Заряд коллоидной частицы в этом случае будет отрицательным.

Таким образом, коллоидная частица имеет заряд, а мицелла электронейтральна.

В случае, когда валентности ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, нужно в формуле поставить коэффициент, управляющий этими валентностями, чтобы мицелла была электронейтральной.

Так, например, мицелла берлинской лазури получается по следующей реакции:

#### $4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 \rightarrow K_4 [FeCN_6]_3 + 12KCl$

Если в избытке взято хлорное железо, формула мицеллы должна быть написана в следующем виде:

 $\left\{n \cdot \left[Fe(CN)_{6}\right]_{3} \cdot m \cdot Fe^{3+} \cdot 3(m-x)Cl^{-}\right\}^{+} \rightarrow x \cdot Cl^{-}$ 

Образование ДЭС в присутствии электролита-стабилизатора обеспечивает электростатический фактор устойчивости дисперсной системы, который усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Он очень чувствителен к действию электролитов особенно в полярных дисперсных средах.

Таким образом, можно предложить следующий алгоритм написания формул мицелл лиофобных золей:

1) написать уравнение химической реакции, обозначив стрелкой (или подчеркнув) формулу труднорастворимого соединения – это основа агрегата. 2) написать формулу реагента, взятого в избытке, определить ПОИ – ионы, либо непосредственно входящие в состав агрегата, либо родственные ему, и противоионы – ионы реагента, взятого в избытке, имеющие знак противоположный ПОИ.

3) написать формулу мицеллы: агрегат из m молекул нерастворимого соединения, слой ПОИ, адсорбционный и диффузный слой противоионов.

Метод пептизации

Пептизацией называют *дробление рыхлых осадков*, в которых имеются отдельные частицы дисперсной фазы, разделенные прослойками дисперсной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо ДЭС, либо сольватные оболочки, имеющие на поверхности частицы. Как первая, так и вторая причина обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, тогда как на более дальних преобладают силы межмолекулярного притяжения, не дающие частицам разойтись за счет теплового движения.

Перевести такие осадки в коллоидный раствор можно тремя способами:

• адсорбционной пептизацией за счет электролита пептизатора (увеличивается заряд поверхности);

• пептизация путем промывания осадка применяется тогда, когда на поверхности частиц в осадке есть ДЭС, но он сжат, так как концентрация электролита достаточно большая.

• При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, диффузная часть ДЭС увеличивается и частицы переходят в раствор.

#### 1.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Цель работы**: Изучение основных методов получения дисперсных систем. Составление формул мицелл, наблюдение явления опалесценции в золях.

#### Содержание работы

1. Физические способы получения золей по методу конденсации (замена растворителей).

- 2. Получения золя химическим способом.
- 3. Определение знака заряда частицы и составление формулы мицеллы.
- 4. Получение золя методом химического диспергирования (пептизация).

#### Приборы и реактивы:

Приборы Стаканы 100мл – 5 шт.; Пипетки 2мл – 2 шт.; Капельница – 1 шт.; Воронка Ø50мл – 1 шт.; Штатив – 1 шт.; Стеклянная палочка – 1 шт.; Цилиндр 50мл – 1 шт.; Плитка – 1 шт. *Реактивы и их приготовление* 1) Раствор КМпО<sub>4</sub> 1,5% – 200мл

на 200 мл  $H_2O$  дистиллированной – 3г KMnO<sub>4</sub> тщательно перемешать до растворения.

2) Раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O31% - 200 мл

на 200 мл H2O дистиллированной – 2г Na2S2O3 тщательно перемешать до растворения.

3) Раствор K<sub>4</sub>Fe(CN<sub>6</sub>) 20% - 100мл

на 100 мл H2O дистиллированной – 20г K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> нагревать до растворения, периодически помешивая стеклянной палочкой и разбивая большие комочки. Когда всё растворится охладить при комнатной температуре.

4) Раствор CuSO<sub>4</sub> 10% – 100 мл

на 100 мл  $H_2O$  дистиллированной – 10г CuSO<sub>4</sub> тщательно перемешать до растворения.

5) PacтворAgNO31,7% – 100 мл

на 100 мл H2O дистиллированной – 1,7г AgNO3 тщательно перемешать до растворения.

6) Раствор KJ 1,7% – 100 мл

на 100 мл  $H_2O$  дистиллированной – 1,7г KJ тщательно перемешать до растворения.

7) Насыщенный раствор FeCl<sub>3</sub> – 100 мл

на 100 мл <sub>н20</sub> дистиллированной – 32,44г FeCl<sub>3</sub> тщательно перемешать до растворения при нагревании. После растворения охлаждаем при комнатной температуре.

8) Золь канифоли 10% – 50 мл

на 500 мл этилового спирта – 5г канифоли тщательно перемешать до растворения.

9) Насыщенный раствор серы в ацетоне – 50 мл

на 50 мл ацетона – 15г серы, растворяется плохо, следовательно, перед использованием взбалтывать.

10) Насыщенный раствор парафина в этиловом спирте – 50 мл

парафин плохо растворяется в спирте, поэтому кладем небольшой кусочек парафина в спирт и так используем, периодически помешивая.

11) Дистиллированная вода – 1л.

#### Ход работы

#### 1. Методы химической конденсации

В основе этого метода лежит получение труднорастворимого соединения. Для получения устойчивого золя необходимо наличие стабилизатора в системе. Стабилизатором служит электролит, взятый в избытке. При эквивалентом соотношении растворов исходных солей золь не образуется. Чтобы определить знак заряда частицы, необходимо по условиям эксперимента и концентрации взятых ингредиентов вычислить, какого компонента взято в избытке. Все приведенные концентрации и взятые объемы необходимо перевести в концентрации моль/л.

Для каждого полученного золя написать уравнение мицеллы.

Получение золя диоксида марганца

Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия. Для этого 5 мл 1,5% раствора KMnO4 разбавляют водой до 50мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5-2 мл 1%-ного раствора Na<sub>2</sub>S2O<sub>3</sub>. Образуется вишневокрасный золь двуокиси марганца:

 $8KMnO_4 + 3Na_2S_2O_8 + H_2O = 8MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$ 

Определить знак заряда частицы. Записать формулу мицеллы. Согласно правилам Фаянса последним ионом, достраивающим кристаллическую решетку ядра частицы и сообщающим ей заряд, является ион, введенный в реакцию в избытке (входящий в ядро частицы). В данном случае потенциалопределяющим ионом является  $MnO_2^{2^-}$ .

Получение золя берлинской лазури

0,5 мл 20%-ного раствора  $K_4Fe(CN)_6$  разбавляют до 100 мл водой. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании одну каплю насыщенного раствора FeCl<sub>3</sub>. Образуется прозрачный раствор синего цвета соль берлинской лазури. От двух дополнительных капель раствора FeCl<sup>3</sup> синий цвет усиливается. Здесь введен избыток  $K_4Fe(CN)_6$ . Написать уравнение реакции и полученной мицеллы.

#### Получение золя йодного серебра

10 капель (2мл) 1,7%-ного раствора AgNO3 разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору AgNO3 добавляют по каплям при взбалтывании 1 мл 1,7% KJ. Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодистого серебра. Здесь избыток AgNO<sub>3</sub>. Написать уравнения реакции и мицеллы.

Получение золя гидроокиси железа

К 50 мл кипящей воды прибавить 3-4 капли (0,6...0,8) насыщенного раствора FeCl<sub>3</sub>. При протекании реакции гидролиза FeCl<sub>3</sub>образуется Fe(OH)<sub>3</sub>, которая конденсируется в коллоидные частицы. Образующийся золь Fe(OH)<sub>3</sub> имеет вишнево-красный цвет.

#### 2. Методы физической конденсации

В основе способа лежит конденсация молекул одного вещества будущей дисперсной фазы в другом веществе – будущей дисперсной среде. Одним из примеров физической конденсации может быть метод замены растворителя: молекулярный раствор вещества постепенно, при перемешивании прибавляют к жидкости, которой ЭТО В вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул в коллоидные частицы. Частицы дисперсной фазы в таких золях получаются заряженными отрицательно.

#### Получение золя канифоли

К 50 мл воды добавляют при перемешивании 10-15 капель (2-3 мл) 10%-ного раствора канифоли в этиловом спирте. Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Проверить наличие опалесценции.

Получение золя серы

К 50 мл воды добавляют по каплям при взбалтывании 4-5 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне. Образуется голубоватый опалесцирующий золь серы с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

#### Получение золя парафина

К 50 мл воды добавить (из капельницы) при взбалтывании 1,0 мл (5 капель) насыщенного раствора (без нагревания) парафина в этиловом спирте. Получается опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

#### 3. Метод пептизации

#### Получение золя берлинской лазури методом пептизации

К 10 мл 20%-ного раствора соли  $K_4$ Fe(CN)<sub>6</sub> добавляют 3...5 капель (1,0-0,6мл) 2H раствора FeCl<sub>3</sub>. Не перемешивать! Выпавший осадок берлинской лазури быстро переходит в состояние геля (осадка). Жидкость над гелем осторожно сливают и небольшое количество геля переносят шпателем в стакан с 40...50 мл дистиллированной воды. Гель самопроизвольно пептизируется с образованием темно-синего золя берлинской лазури. Определить заряд частиц. Записать формулу мицеллы.

#### Содержание отчета

В отчете должны быть приведены метод получения коллоидного раствора (например, химическая конденсация, пептизация и т.п.), уравнение реакции получения труднорастворимого соединения с указанием условий протекания реакций (температура, избыток реагента и пр.), наблюдаемые результаты (цвет золя) и формулу мицеллы золя. Отчет удобно представить в виде таблицы, занимающей разворот тетради. В первой графе – название метода, во второй – уравнение реакции с необходимыми пояснениями, в третьей – название золя, его цвет, в четвертой – формулу мицеллы. Письменно кратко ответить на контрольные вопросы.

#### 1.3. Перечень контрольных вопросов

1. Общие методы и условия получения стабильных лиофобных систем.

2. Методы диспергирования. Работа диспергирования. Способы диспергирования.

3. Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?

4. В чем состоит различие между работой диспергирования и работой измельчения?

5. Какой из механизмов образования зародышей новой фазы (гомогенный и гетерогенный) реализуется чаще? Почему?

- 6. Получение золей методом пептизации.
- 7. Метод физической конденсации. Ее особенности.

8. Метод химической конденсации.

9. Строение мицеллы. Правило Фаянса.

10. Чем определяется заряд коллоидной частицы?

11. В чем состоит различие между коллоидной частицей и мицеллой

12. Для чего раствор *FeCl*<sub>3</sub> добавляют по каплям в кипящую воду при получении золя гидроксида железа.

13. Кинетические закономерности при гомогенной конденсации.

14. Напишите уравнение мицеллы и назовите ее составные части.

## 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 2.1. Теоретическая часть

Поверхностные явления обусловлены особыми свойствами молекул поверхностных слоев по сравнению с молекулами, находящимися в объеме фазы. Молекулы в объеме фазы равноценно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с одной стороны с себе подобными, а с другой – с молекулами второй фазы. В результате этого равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и поверхностный слой обладает избыточной или поверхностной энергией.

Поверхность раздела фаз имеет свои специфические особенности, обусловленные наличием нескомпенсированного силового поля. Физические (плотность, электропроводность, теплопроводность и др.) и химические (способность к химическому взаимодействию) свойства вещества в непосредственной близости от поверхности раздела отличаются от этих свойств в объеме фаз.

В соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольными являются процессы, для которых dG<0. Энергию Гиббса поверхности можно выразить как:

$$G_{s} = \sigma \cdot S , \qquad (2.1)$$

где G – энергия 1 ед, поверхности (Дж/м<sup>2</sup>) или поверхностное натяжение; S – поверхность.

Исходя из этого, все поверхностные явления можно разделить на две большие группы.

1. Одни процессы приводят к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела фаз: ds<0, σ=const. Это приобретение каплями жидкости сферической формы, укрупнение частиц в процессах коагуляции, коалесценции, изотермическая перегонка.

2. Другие процессы сопровождаются снижением межфазного натяжения:  $d\sigma < 0$ , s = const. Это процессы адгезии, адсорбции, смачивание, растекание.

В общем случае поверхностное натяжение представляет собой частную производную от энергии Гиббса по площади поверхности при постоянстве давления и температуры:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial S}\right)_{P,T} \tag{2.2}$$

Как видно из (2.2), поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) представляет собой бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса системы (dG<sub>s</sub>) в результате изменения площади поверхности раздела фаз на бесконечно малую величину (dS) при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех составляющих систему веществ (n<sub>i</sub>).

Стремление систем к уменьшению поверхностной энергии Гиббса выражается в самопроизвольном уменьшении поверхности *S* путем изменения формы, кривизны поверхности, коагуляции и т.д. и уменьшения поверхностного натяжения (адгезия, смачивание, капиллярные явлении, адсорбция).

Изменение кривизны поверхности dS/dV вызывает изменение внутреннего давления жидкости. Разность давлений  $\Delta P$  в жидкости с кривизной поверхности и без нее называется *капиллярным давлением*. Связь  $\Delta P$  с кривизной поверхности описывается уравнением Лапласа;

$$\Delta P = \sigma \frac{\partial S}{\partial V} \tag{2.3}$$

С изменением кривизны поверхности меняется также давление пара над веществом. Эта связь выражается уравнением капиллярной конденсации Томсона-Кельвина:

$$\ln\frac{P}{P_{\rm s}} = \frac{\sigma \cdot V_m}{RT} \cdot \frac{dS}{dV},\tag{2.4}$$

где Р и Р<sub>s</sub>– давление пара над поверхностью, имеющей кривизну и над ровной поверхностью; V<sub>m</sub> – мольный объем вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

#### 2.1.1. Адгезия, когезия, смачивание, растекание

Адгезия – это слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет межмолекулярных сил. Если две взаимно нерастворимые жидкости либо жидкость и твердое тело, либо, наконец, два твердых тела приведены в тесный контакт, то под действием межмолекулярных сил они прочно прилипают друг к другу, так что для их разделения нужно произвести определенную работу. Работа адгезии Wa – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м<sup>2</sup>.

Работа адгезии (W<sub>a</sub>) определяется уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12}, \tag{2.5}$$

где  $\sigma_{01}$  и  $\sigma_{02}$  – поверхностное натяжения фазы 1 и 2 на границе с воздухом; $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение между фазами 1 и 2.

Из уравнения (2.5) следует, что чем меньше  $\sigma_{12}$ , тем больше  $W_a$ . Взаимодействие между фазами можно также оценить с помощью угла смачивания  $\theta$ , определяемого уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{02} - \sigma_{12}}{\sigma_{01}}.$$
(2.6)

Сложение уравнений (2.5) и (2.6) приводит к уравнению Дюпре-Юнга, по которому можно с помощью легко определяемой экспериментально величины θ рассчитать работу адгезии.

$$W_a = \sigma_{01} \cdot (1 + \cos\theta). \tag{2.7}$$

Работа *когезии* – работа, необходимая для разрыва однородной объемной конденсированной фазы Wк.

$$W\kappa = 2\sigma_{1-2}$$
, (2.8)

коэффициент 2 означает образование двух новых поверхностей.

*Смачивание* – разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа ЖТ. Оно может быть контактным (при контакте трех фаз) и иммерсионным (при

полном погружении твердого тела в жидкость). Характеристики процесса смачивания – интегральная и дифференциальная теплоты смачивания. *Дифференциальная теплота* – это теплота, которая выделяется при нанесении на поверхность при данной степени ее заполнения бесконечно малого количества жидкости. Это характеристика поля поверхностных сил. *Интегральная теплота смачивания* – теплота, которая выделяется при нанесении определенного количества жидкости на единицу площади поверхности.

Жидкость при контакте с твердым телом принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения. Возьмем любую точку контура капли. Здесь действуют три силы поверхностного натяжения. Каждая из них направлена тангенциально к соответствующей поверхности и стремится уменьшить эту поверхность. При этом сила  $\sigma_{TT}$  стремится, по существу, «растянуть» каплю по поверхности (для уменьшения взаимодействия типа TГ), а две другие силы стремятся «сжать» каплю. Отсюда – уравнение Юнга для баланса сил:

#### $\sigma_{\mathrm{T}\Gamma} = \sigma_{\mathrm{T}\mathcal{K}} + \sigma_{\mathcal{K}\Gamma} \cos\theta , \qquad (2.9)$

Термодинамическое равновесие при контакте капли жидкости с твердой поверхностью определяется минимумом свободной поверхностной энергии системы и характеризуется величиной краевого угла смачивания θ (рис. 2.1).

*Краевой угол* – это угол между поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкость/газ с вершиной в точке контакта трех фаз. Краевой угол отсчитывается в сторону жидкости.



Рисунок 2.1 – Капля на твердой поверхности

Величина краевого угла θ определяется соотношением работ адгезии и когезии. Подстановка из уравнения Юнга (см. ур.-е 2.9) в выражение для Wa (см. уравнение 2.7) позволяет рассчитать работу адгезии жидкости к твердому телу по экспериментальным значениям **о**жг и θ:

$$W_{\rm a} = \frac{W_{\rm K}}{2} \left(1 + \cos\theta\right). \tag{2.10}$$

В зависимости от значений угла θ различают случаи несмачивания, ограниченного смачивания и растекания (полного смачивания), которым соответствуют определенные соотношения между удельными величинами поверхностных энергий, *W*<sub>A</sub> и *W*<sub>K</sub>.

1) Несмачивание: краевой угол 180> $\theta$ >900 (соs $\theta$ <0). Термодинамическое условие несмачивания –  $W_A < W_K / 2$ .

2) Ограниченное смачивание: краевой угол 0< $\theta$ <900 (cos $\theta$ >0). Термодинамическое условие смачивания:  $W_K/2 < W_A < W_K$ .

3) Полное смачивание (растекание): равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку. Термодинамическое условие растекания:  $\sigma_{T\Gamma} > \sigma T_{\mathcal{K}} + \sigma_{\mathcal{K}\Gamma}$ . В этом случае  $W_A > W_K$ .



Рисунок 2.2 – Положение капли жидкости на твёрдой поверхности а) жидкость смачивает поверхность, б) жидкость не смачивает поверхность

Смачивание твердой поверхности жидкостью обусловлено адгезионным взаимодействием между ними. Различают иммерсионное и контактное смачивание. При контакте только двух фаз, например, когда твердое тело полностью погружено в жидкость, реализуется иммерсионное смачивание. Для возникновения контактного смачивания необходимо помимо жидкой и твердой наличие третьей фазы. Степень смачивания (или не смачивания) зависит от интенсивности взаимодействия молекул жидкости С поверхностью твердого тела по сравнению с межмолекулярным в объёме жидкости. Чем сильнее взаимодействуют взаимодействием молекулы жидкости с твердой поверхностью, тем в большей степени жидкость растекается по поверхности, смачивая ее.

Чем больше разность между работой адгезии и работой когезии или между работой адгезии и поверхностным натяжением  $s_{\pi r}$ , тем лучше жидкость смачивает поверхность. Так углеводороды, поверхностное натяжение которых на границе с воздухом составляет  $(17...25) \times 10^{-3} \ Дж/m^2$ , смачивают практически любые твердые поверхности. Вода, поверхностное натяжение которой на границе с воздухом составляет  $72,75 \times 10^{-3} \ Дж/m^2$  (при 20°С), хорошо смачивает стекло, кварц, карбонаты, сульфаты, многие силикаты.

Некоторые твердые вещества, в частности графит и тальк, смачиваются на границе с воздухом (q<90°) как неполярными жидкостями, так и водой. При конкурентном смачивании поверхности водой в присутствии жидкого углеводорода, если вода образует острый краевой угол с твердой поверхностью (q<90°), то поверхность называют *гидрофильной или олеофобной*, если неполярная жидкость вытесняет воду с поверхности и для воды краевой угол q>90°, то поверхность называют *гидрофобной или олеофильной*.

Чтобы изменить природу твердой поверхности (модифицировать поверхность), то есть превратить гидрофобную поверхность в гидрофильную, или наоборот, надо создать на поверхности адсорбционный слой, что может быть достигнуто, в частности, нанесением на поверхность различных веществ или их растворов. Например, добавление ПАВ в воду, нанесенную на гидрофобную поверхность, приведет к образованию на твердой поверхности адсорбционного слоя дифильных молекул ПАВ, ориентированных углеводородными радикалами к твердой поверхности, а полярные группы будут направлены в сторону водного раствора и произойдет обращение угла смачивания или инверсия смачивания.

Молекулы ПАВ адсорбируются на твердой поверхности согласно правилу Ребендера: полярные группы молекул ПАВ обращены к поверхности твердого тела, а углеводородные цепи в воздух. На поверхности образуется ориентированный адсорбционный нанослой слой из молекул ПАВ.

Адсорбция ПАВ на различных границах раздела фаз приводит к изменению величин межфазных энергий, входящих в уравнение Юнга и, соответственно, с помощью ПАВ можно регулировать условия смачивания и величины краевых углов.

Если ПАВ из раствора адсорбируется на полярной твердой поверхности (например, силикагель), то после удаления растворителя на поверхности образуется нанослой из молекул ПАВ. Капля воды на такой поверхности образует тупые краевые углы – материал не смачивается водой, поверхность становится гидрофобной.

Ели поверхность неполярна (например, слой парафина), то образуемый слой из молекул ПАВ образует гидрофильную поверхность с острым краевым углом.

При смачивании гидрофобных поверхностей водными растворами ПАВ происходит адсорбция ПАВ на границах водный раствор/воздух и раствор/твердое тело; величины  $\sigma_{\text{жг}}$  и  $\sigma_{\text{тж}}$  снижаются.

В соответствии с уравнением Юнга при этом увеличиваются значения  $\cos\theta$  (краевые углы уменьшаются). При снижении величин  $\sigma_{TK}$  до значений, меньших  $\sigma_{T\Gamma}$ ,  $\cos\theta$  меняет знак, происходит инверсия смачивания: гидрофобные поверхности становятся гидрофильными.

Для снижения намокания и загрязнения ткани при использовании в быту и природных условиях используется нанопокрытие, отталкивающее влагу с поверхности и не препятствующее проникновению воздуха.

Надежное модифицирование (гидрофилизация или гидрофобизация) различных поверхностей является важной проблемой для многих отраслей промышленности. Например, при повышении водонепроницаемости ткани и сохранении воздухопроницаемости задача технолога заключается в образовании на поверхности отдельных волокон ткани тонких пленок или чехлов, на которых вода образует большой краевой угол. С этой целью ткани пропитываются растворами или дисперсиями гидрофобных, так называемых «водоотталкивающих» веществ. Ими могут быть уксуснокислый алюминий, мыла поливалентных металлов, парафин, кремнийорганические смеси и др.

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется коэффициентом растекания по Гаркинсу:

$$f = W_a - W_k$$
, [f] = Дж м<sup>-2</sup>. (2.11)

)

Если f > 0, то жидкость растекается по поверхности (твердой или жидкой), если f < 0, то растекание отсутствует.

Способность жидкости растекаться в большой степени зависит от величины ее работы когезии. С ростом температуры работа когезии

уменьшается, а работа адгезии, наоборот, увеличивается, вследствие чего величина коэффициента растекания с повышением температуры возрастает; тогда нерастекающаяся при комнатной температуре жидкость при более высокой температуре начинает растекаться, т.е. процесс несмачивания переходит в процесс смачивания.

При контакте двух жидкостей явление растекания (f > 0) наблюдается только в случае, если на поверхность полярной жидкости наносят неполярную. При этом взаимодействие между молекулами граничащих фаз будет больше, чем между молекулами внутри неполярной жидкости (Wa>Wk). В ином случае будем иметь Wk>Wa и f < 0.

Если контактирующие жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то с течением времени происходит их взаимное насыщение, что приводит к уменьшению разницы между поверхностными натяжениями фаз на границе с воздухом, и, как следствие, к ухудшению растекаемости одной жидкости по поверхности другой.

Основной вклад в уменьшение величины коэффициента растекания (f) вносит снижение поверхностного натяжения жидкости-субстрата за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя нанесенной жидкости.

Адгезия и смачивание – это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердым телом.

Адгезия обусловливает взаимодействие между твердым телом и находящейся в контакте с ним жидкостью, а смачивание – это явление, которое имеет место на границе трех фаз, из которых одна является твердым телом, а две другие либо несмешивающимися между собой жидкостями, либо жидкостью и газом.

На практике определение значений адгезии затруднено тем, что истинная поверхность контакта составляет лишь малую часть полной поверхности соприкасающихся фаз.

#### 2.1.2. Процессы адсорбции

Явление адсорбции всегда связано с границей раздела фаз. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: «жидкость – газ», «твердое тело – раствор», «жидкость – жидкость». Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое вещество – адсорбтивом или адсорбатом.

Состояние, в котором находится вещество на границе раздела фаз в поверхностном слое, существенно отличается от его состояния в объеме фазы. Например, в случае однокомпонентной двухфазной системы «вода – водяной пар» межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды, расположенную в объеме фазы, распределены равномерно со стороны соседних молекул (рисунок 2.3.)



Рисунок 2.3 – Межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости и на поверхности раздела «жидкость – газ»

Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы и почти не взаимодействуют с молекулами газообразной фазы. Так как в газовой фазе молекул газообразного вещества намного меньше в единице объема, и к тому же они находятся на больших расстояниях друг от друга, то, следовательно, и силы Ван-дер-Ваальса здесь ничтожны малы. Поэтому каждая отдельная молекула на поверхности жидкости обладает большей энергией по сравнению с энергией молекулы в объеме фазы («глубинной»). Она находится в неравновесном состоянии и стремится втянуться в объем жидкости.

Суммарный избыток энергии всех молекул поверхностного слоя, отнесенный к единице поверхности раздела фаз, называется *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение обычно обозначают буквой σ и измеряют в Дж/м<sup>2</sup> или Н/м, поскольку поверхностное натяжение можно представить как силу, действующую на единицу длины.

Увеличение поверхности раздела фаз всегда повышает свободную поверхностную энергию системы. Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия системы самопроизвольно стремится к минимуму. В нашем случае это возможно как за счет уменьшения поверхности раздела фаз S так и уменьшения поверхностного натяжения о, как того и другого одновременно. Этим стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии и объясняется шарообразная форма капель жидкости (из всех геометрических тел одинакового объема шар имеет наименьшую поверхность), самопроизвольное слияние капель при их контакте, поднятие жидкости в капиллярах и т.д. Поэтому коллоидные растворы, обладающие большой поверхностью раздела фаз и соответственно огромной свободной поверхностной энергией, с этой точки зрения являются термодинамически неустойчивыми системами.

Самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения происходит также благодаря самопроизвольному концентрированию веществ в поверхностном слое. Величины адсорбции и поверхностного натяжения связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса;

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i , \qquad (2.12)$$

где  $\Gamma_i$  – избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с исходной концентрацией в объеме (на 1 ед. поверхности);  $\mu i$  – химический потенциал i компонента.

Поверхностное натяжение зависит как от природы самой жидкости, так и от природы газовой фазы, с которой она находится в контакте. Поэтому

сравнивать поверхностное натяжение различных веществ можно только в том случае, если эти вещества граничат с одной и той же средой. Обычно поверхностное натяжение определяют на границе раздела «вещество – воздух».

#### Поверхностная активность

Для разбавленного двухкомпонентного раствора фундаментальное уравнение Гиббса может быть представлено в развернутой форме, которая получила широкое распространение.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \tag{2.13}$$

Из уравнения (2.13) видно, что если производная  $d\sigma/dc$  положительна, то адсорбция отрицательна, а если  $d\sigma/dc$  отрицательна, то адсорбция положительна. Учитывая то, что поверхностное натяжение является функцией концентрации и значения производной при разных концентрациях будут различны, Ребиндером было предложено за меру *поверхностной активности* вещества *g*, принимать предельное значение производной, взятой со знаком минус при с $\rightarrow$ 0:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \to 0} \tag{2.14}$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Уравнение (2.14) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем больше поверхностная активность.

Величина и знак поверхностной активности зависят как от природы самого вещества, так и от природы растворителя. Все вещества по способности адсорбироваться делятся на три группы.

**1** группа. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для таких веществ g>0;  $d\sigma/dc<0$ ;  $\Gamma>0$ . Поверхностно-активные вещества способны накапливаться в поверхностном слое, т.е. способны самопроизвольно переходить из объема на границу раздела. Для этого необходимо, чтобы эти вещества отвечали следующим условиям:

1) обладали малой растворимостью, чтобы не уходить с поверхности в объем раствора;

2) поверхностное натяжение самого поверхностно-активного вещества было меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя  $\sigma_0$ , то есть  $\sigma_{\Pi AB} < \sigma_0$ .

Последнее условие необходимо для того, чтобы замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ была энергетически выгодной.

Поверхностно-активными являются вещества дифильного строения, то есть состоящие из двух частей. Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами: -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH, -NO<sub>2</sub>, -CNS и др.

Углеводородные гидрофобные радикалы выталкиваются из воды на

поверхность и обеспечивают малую растворимость молекул. Поверхностное натяжение таких органических кислот, аминов, спиртов и т.д., всегда в несколько раз ниже, чем у воды. Схематически молекула ПАВ представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Схема молекулы ПАВ

**2 группа.** Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Эти вещества повышают поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации. Для них: g<0; do/dc>0; Г<0. Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности вглубь раствора, а для этого они должны отвечать следующим условиям:

1) иметь хорошую растворимость;

2) поверхностное натяжение вещества должно быть больше, чем у чистого растворителя.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул в объем раствора, а большое значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя. Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

**3 группа.** Поверхностно-индифферентные вещества (ПИДВ). Для этой группы веществ: g=0, d $\sigma$ /dc=0; Г=0. Эти вещества равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем.

Представим на рисунке 2.5 зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации для трех групп веществ.

Отрицательная гиббсовская адсорбция ( $\Gamma < 0$ ) для ПИВ означает, что концентрации веществ в объеме больше, чем на поверхности. Поверхностное натяжение для таких веществ возрастает с ростом концентрации в связи с тем, что часть молекул ПИВ в результате диффузии попадает в поверхностный слой и, обладая поверхностным натяжением большим, чем у чистого растворителя, обеспечивает некоторое повышение поверхностного натяжения.



Рисунок 2.5 – Изменение поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б) от

Графически поверхностная активность, согласно уравнению (2.14), определяется как наклон касательной, проведенной к кривой  $\sigma = f(c)$  в точке пересечения ее с осью ординат, то есть она равна отношению приращения функции к приращению аргумента (рис. 2.6).

Для точки А имеем (рис. 2.6):

$$g = \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{OA}{OB}$$
(2.15)

Величина адсорбции зависит от природы адсорбата, поверхности адсорбента, концентрации, давления, температуры и др. факторов. Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбированного вещества при T=const называется *изотермой* адсорбции. Адсорбция из предельно разбавленных растворов подчиняется линейному закону:

$$\Gamma = k \cdot c$$
 или  $\Gamma = k' \cdot p$ , (2.16)

где 
$$k$$
 и  $k'$  – константы.



Рисунок 2.6 – Изотерма поверхностного натяжения ПАВ

Для более широкого спектра концентраций изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра;

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$
 ИЛИ  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b' \cdot p}{1 + b' \cdot p}$  (2.17)

где  $\Gamma_{\infty}$  – емкость монослоя или предельная величина адсорбции, представляющая собой число молей ПАВ, приходящихся на единицу поверхности в насыщенном адсорбционном слое; b, b<sup>/</sup> – константы адсорбционного взаимодействия, характеризующие энергию адсорбции.

Это уравнение было получено в теории Ленгмюра, основные положения которой следующие:

1) адсорбция локализована в отдельных активных центрах, каждый из которых удерживает только одну молекулу;

2) адсорбционные центры энергетически однородны;

3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом;

4) после насыщения всех активных центров величина адсорбции остается постоянной.

Типичная изотерма адсорбции представлена на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Изотерма адсорбции

Важны экстраполяционные следствия из отношения (2.17). При малых концентрациях или давлениях, когда С $\rightarrow$ 0, b с $\rightarrow$ 0 (участок ОА, рис. 2.7), получаем  $\Gamma = \Gamma_{\infty} bc$ , что соответствует уравнению (2.12). Величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации. Следовательно, уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и уравнение (2.12).

При больших концентрациях и давлениях, когда bc>1 (участок ВД), уравнение 2.13 переходит в соотношение:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \tag{2.18}$$

Этот случай отвечает насыщению, когда вся поверхность покрывается монослоем адсорбата.

В насыщенном адсорбционном слое молекулы плотно упакованы и занимают вертикальную ориентацию (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 – Строение насыщенного адсорбционного слоя

В этом случае параметры адсорбционного слоя можно отождествить с размерами молекулы ПАВ, то есть считать площадь, занимаемую молекулой, равной площади самой молекулы S<sub>0</sub>, а толщину адсорбционного слоя – длине молекулы δ (рис. 2.9).



Рисунок 2.9 – Размеры молекул ПАВ

Для данного гомологического ряда Г<sub>∞</sub> остается постоянной. При переходе от одного ряда к другому она несколько меняется.

Экспериментальные результаты по изучению адсорбции обычно обрабатываются с помощью уравнения Ленгмюра в линейной форме, которое легко получить из уравнения:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot C \tag{2.19}$$

Линейная зависимость (2.19) позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы. По экспериментально найденной величине  $\Gamma_{\infty}$  можно найти размеры молекулы S<sub>0</sub> и  $\delta$ , рассчитать удельную поверхность адсорбента S<sub>vg</sub>.

#### Адсорбция на границе твердый адсорбент – жидкость

Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах подчиняется двум закономерностям. Первая из них связана с влиянием пористости адсорбента на адсорбцию.

С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ возрастает, а крупных – падает.

Это связано с тем, что для заполнения мелких пор адсорбента требуется больше мелких и меньше крупных молекул.

Вторая закономерность касается ориентации молекул ПАВ на данной границе раздела и носит название правила Ребиндера. Оно определяет и выбор условий для адсорбции на границе раздела твердое тело – жидкость. Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем выше первоначальная разность полярностей.

Иначе это правило можно представить в виде двух пунктов:

1) вещество адсорбируется на границе твердое тело – жидкость, если его полярность находится между полярностями растворителя и адсорбента. Можно записать, что диэлектрические постоянные, с помощью которых характеризуют полярность фаз, должны отвечать следующим соотношениям

$$\mathcal{E}_{agc} < \mathcal{E}_{\Pi AB} < \mathcal{E}_{p-ля}$$
ИЛИ  $\mathcal{E}_{agc} > \mathcal{E}_{\Pi AB} > \mathcal{E}_{p-ля}$ 

2) вещество, адсорбируясь на границе раздела фаз, уравнивает полярность этих фаз, т.е. снижается поверхностная энергия при адсорбции ПАВ, пропорциональная разности полярностей фаз.

Правило Ребиндера определяет и ориентацию молекул ПАВ на границе твердое тело – жидкость.

Практические рекомендации:

1) для извлечения ПАВ из полярного растворителя (например H<sub>2</sub>O) следует применять неполярный адсорбент (например, уголь). Ориентация молекул ПАВ на такой границе раздела будет следующей:



5

Рисунок 2.10 – Ориентация молекул ПАВ на границе раздела вода – уголь

В результате адсорбции снижается разность полярностей, так как поверхность угля становится более полярной,

2) для извлечения ПАВ из неполярного растворителя (например, бензола), нужно выбирать полярный адсорбент (например, силикагель).



Рисунок 2.11 – Ориентация молекул ПАВ на границе раздела бензол-силикагель

Условия для адсорбции на данной границе раздела имеются, т.к. есть разность полярностей. В результате ориентации полярных частей ПАВ к SiO<sub>2</sub>, а неполярных – к растворителю, поверхность адсорбента становится менее полярной, что приводит к снижению разности полярностей фаз;

3) сочетание адсорбента и растворителя одинаковой полярности препятствует адсорбции ПАВ, т.к. отсутствует разность полярностей и условий для адсорбции нет.

#### Правило Дюкло-Траубе

При экспериментальном изучении адсорбции на границе жидкость – газ Дюкло и Траубе установили следующую закономерность: порверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу, то есть:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2 \tag{2.20}$$

Можно дать следующее качественное обоснование правилу Дюкло-Траубе. При удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, то есть снижается ее растворимость в полярных растворителях. Это приводит к увеличению стремления молекул переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз. Правило Дюкло-Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре. Увеличение температуры приводит к возрастанию скорости обратного процесса – десорбции. При этом уменьшается количество адсорбирующегося вещества и сглаживается различие в поверхностной активности гомологов. Коэффициент Траубе при этом приближается к 1.

2. При малых концентрациях ПАВ. При больших концентрациях достигается значение предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  одинаковой для всех членов гомологического ряда. На рисунке 2.12 показано, что различие в величинах гомологов наблюдается лишь до C=C<sub>1</sub>, то есть при малых концентрациях.



Рисунок 2.12 – Изотермы адсорбции для соседних членов гомологического ряда

3. Только для полярных растворителей. В случае неполярных растворителей правило становится обратным: с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Обращение правила Дюкло-Траубе легко объяснить изменением растворимости молекул в полярных и неполярных средах. В неполярных растворителях рост углеводородной цепи приводит к увеличению растворимости молекул, т.к. растет ее неполярная часть. А это означает, что возрастает тенденция к переходу молекул с поверхности в объем раствора.

#### 2.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 СМАЧИВАНИЕ ТВЁРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

**Цель работы:** Определение краевого угла смачивания и равновесной работы адгезии. Изучение влияния адсорбции ПАВ на смачивание твердых поверхностей и на работу адгезии.

#### Приборы и реактивы

Приборы:

1. Диапроектор – 1 шт.

2. Фторопласт – 1 шт.

3. Металл – 1 шт.

4. Стекло – 1 шт

5. Шприц – 2 шт.

Реактивы:

1. Вода дистиллированная – 100 мл

2. Раствор пропилового спирта 0,2М – 100 мл

на 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 3,75мл н-пропанола тщательно перемешать.

#### 2.2.1. Методы измерений краевого угла

Для определения краевого угла смачивания разработан ряд методов, например, метод принудительного формирования капли; расчет краевого угла по

форме капли; метод погружения; по высоте подъема слоя жидкости, примыкающей к стенке сосуда; определение краевого угла в капиллярах и на нитях; «метод лежащей капли» и т.д.

Метод «лежащей капли» основан на расчете с использованием геометрических размеров капли в зависимости от её формы. Каплю исследуемой жидкости наносят на поверхность образца, освещают с боку и зарисовывают или фотографируют форму капли. На снимке или рисунке проекции капли отмечают высоту и диаметр капли, а также отмечают точку пересечения трех фаз и проводят касательную наклона для определения краевого угла смачивания.

Краевой угол  $\theta$  капель измеряют, исходя из предположения, что капля сферична (рис. 2.13)



Рисунок 2.13 – Измеряемые величины капли

Рассмотрим более подробно измерение краевого угла  $\theta$ . Для этого пластинку изучаемого материала погружают в кювету с жидкостью. К плоской поверхности твердого вещества подводят пузырек воздуха. Освещая кювету с жидкостью проекционным фонарем, проецируют изображение пузырька на экран. В данной работе для определения краевых углов  $\theta$  используют другой метод.

В проекционный фонарь 1 (рис. 2.14) между источником света 2 и объективом 4 помещают испытуемый образец 3. На поверхность образца с помощью шприца наносят каплю жидкости. Изображение капли проецируют на экран 6, что позволяет с достаточной точностью по увеличенному изображению капли 5 определить краевой угол  $\theta$  смачивания. Точность измерений зависит от угла  $\theta$ . Она максимальна при краевых углах, приближающихся к 90°.

Следует отметить, что измерения могут быть точными, но неверными. Определение истинного угла смачивания затруднено, прежде всего, из-за загрязнения поверхности.



Рисунок 2.14 – Принципиальная схема измерения краевого угла в

Присутствие даже следовых количеств постороннего вещества может значительно исказить результат измерения. При нанесении капли, размер

которой превышает 3 мм, капля может быть деформирована под действием силы тяжести и это может повлиять на результат измерения. Кроме того, на поверхности твердого тела всегда адсорбируется воздух, для его вытеснения и установления равновесного краевого угла требуется некоторое время. Процесс испарения капли также может сказаться на результате измерения.

Таким образом, измерение таким методом краевых углов θ имеет достаточно большую инструментальную погрешность, связанную, в основном, с тем, что измерение проводят по одной проекции капли и наличием загрязнений на поверхности. Необходимо производить несколько измерений и брать средние значения. Это несколько повышает точность измерения, возможная ошибка измерения краевого угла может составлять 3 ...5 %.

#### Последовательность выполнения работы

1. Определение краевого угла θ смачивания поверхности фторопласта водой:

а) промыть поверхности образцов водопроводной водой, сполоснуть дистиллированной, затем протереть (осушить) фильтровальной бумагой, осторожно держа их за торцы;

б) с помощью чистого шприца нанести капельку воды на поверхность образца фторопласта;

в) поместить образец в проекционный фонарь;

г) включить проекционный фонарь и, перемещая образец перед источником света, отрегулировать четкое перевернутое изображение капли на экране;

д) остро отточенным карандашом очертить на бумаге, наложенной на экран, контур капли и линию поверхности образца;

е) удалить каплю фильтровальной бумагой, нанести новую каплю и повторить измерение угла смачивания.

2. Изучение влияния концентрации водных растворов ПАВ на смачивание поверхности фторопласта:

а) концентрация растворов пропилового спирта представлена в таблице 2.1.

Концентрация	Объем спирта исходной	Объем дистиллированной				
раствора, кмоль/м <sup>3</sup>	концентрации, мл	воды, мл				
0,025	1,3	8,7				
0,05	2,5	7,5				
0,10	5	5				
0,20	10	0				

Таблица 2.1 – Концентрация исследуемых растворов

б) последовательно на образец фторопласта нанести капли растворов ПАВ указанных концентраций, начиная с наименьшей, каждый раз замеряя угол смачивания поверхности, как в первой части работы. Перед нанесением

каждой следующей капли поверхность образца следует осушить фильтровальной бумагой;

- в) тщательно промыть шприц.
- 3. Повторить п.п. 1 3 для образцов металла и стекла.
- 4. Полученные результаты занести в таблицу 2.2.

5. По средним значениям угла смачивания  $\theta$  определить соз  $\theta$  и рассчитать по формуле 2.6 работу адгезии  $W_a$ . Значение поверхностного натяжения воды определяется по формуле:

$$\sigma_{\rm H_{2}O} = [72,75 - 0,15 \cdot (T - 293)] \cdot 10^{-3}.$$

	Концентрация	Диаметр	Высота	Среднее		
Исследуемый	раствора	капли D,	капли h,	значение	Cost	$\Pi_{\rm M}/\Lambda^2$
материал	ПАВ,	MM	MM	краевого	COSO	w <sub>a</sub> , Дж/м
	кмоль/м <sup>3</sup>			угла		
Фторопласт	Вода (без					
	ПAB)					
	0,025					
	0,05					
	0,10					
	0,20					

Таблица 2.2 – Результаты эксперимента

Поверхностное натяжение σ пропорционально плотности ρ и обратно пропорционально числу капель, вытекающих из одного и того же объема. Поверхностное натяжение определяется по формуле:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\rm H_2O}} = \frac{\rho \cdot n_{\rm H_2O}}{\rho_{\rm H_2O} \cdot n}; \quad \sigma = \sigma_{\rm H_2O} \frac{\rho \cdot n_{\rm H_2O}}{\rho_{\rm H_2O} \cdot n}, \quad (2.20)$$

<sup>6</sup>H<sub>2</sub>O PH<sub>2</sub>O PH<sub>2</sub>O (2.20) где, σ и σH<sub>2</sub>O – поверхностное натяжение исследуемой жидкости и воды соответственно; ρ и ρH<sub>2</sub>O – плотности исследуемой жидкости и воды;

n и n<sub>H2O</sub> – число капель исследуемой жидкости и воды.

Значение плотности воды представлено в таблице 2.3.

температурах					
№ п/п	Температура, С	Плотность воды,кг/м <sup>3</sup>			
1	18	998.62			
2	20	998.23			
3	22	997.80			
4	24	997.33			
5	26	996.81			

Таблица 2.3 – Плотность дистиллированной воды при различных температурах

Значение плотности пропилового спирта при различных температурах приведены в таблице 2.5.

Для разбавленных водных растворов, плотность которых мало отличается от единицы, формулу можно упростить:

$$\sigma = \sigma_{\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}} \frac{n_{\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}}}{n}, \qquad (2.21)$$

Из формулы (2.21) видно, что для определения поверхностного натяжения достаточно подсчитать число капель исследуемой жидкости и воду.

Расчет краевого угла смачивания сферической капли проводят по формуле:

$$cos\theta = \frac{(D/2)^2 - h^2}{(D/2)^2 + h^2}$$

6. На миллиметровой бумаге построить кривые зависимости угла смачивания  $\theta$  от концентрации растворов ПАВ ( $\cos\theta = f(C)$ ). Определить точку инверсии смачивания А, построить график зависимости работы адгезии  $W_a$  от концентрации растворов ПАВ для изучаемых твердых материалов.

7. Определить гидрофильность и гидрофобность поверхности по анализу краевых углов в зависимости от концентраций раствора.

8. Зарисовать адсорбцию молекул ПАВ на поверхности и объяснить гидрофобизацию (гидрофилизацию) поверхностей.

9. Сделать выводы о характере смачивания поверхности каждого из материалов водой и о влиянии ПАВ на смачивание.

#### Содержание отчета

В отчете указывается цель работы, дается краткое изложение теории, описание методики выполнения работы, таблица экспериментальных данных и результатов расчета, графики изменения смачиваемости различных поверхностей и зависимости работы адгезии W<sub>a</sub> от концентрации растворов ПАВ, а также вывод.

#### 2.2.2. Перечень контрольных вопросов

1. Адгезия, когезия.

2. Равновесная работа адгезии, уравнение Дюпре.

- 3. Иммерсионное и контактное смачивание, краевой угол.
- 4. Уравнение Юнга, уравнение Дюпре Юнга.
- 5. Методы определения краевого угла.
- 6. Какие факторы могут повлиять на правильность измерения краевого угла?

7. Гидрофильные и гидрофобные поверхности; изобразите адсорбцию ПАВ из растворов на таких поверхностях.
# 2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

**Цель работы:** Количественное изучение поверхностного натяжения и закономерностей адсорбции на границе раствор – воздух; сравнение поверхностной активности различных концентраций поверхностно-активного вещества, определение основных характеристик адсорбционного слоя.

#### Содержание работы

1. Исследовать зависимость поверхностного натяжения на границе раствор-воздух от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ). Построить изотерму поверхностного натяжения  $\sigma = f(c_{max})$ .

2. Проверить выполнение правила Дюкло-Траубе.

3. Построить изотерму адсорбции  $\Gamma{=}f(c_{max})$  с использованием уравнения Гиббса.

4. Используя уравнение Ленгмюра, построить зависимость с/ $\Gamma = f(c)$  и найти величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .

5. Рассчитать параметры адсорбционного слоя  $S_0$  и  $\delta$  (размеры молекулы ПАВ) с использованием данных о величине  $\Gamma_{\infty}$ .

# Приборы и реактивы:

Приборы

1. Прибор Ребиндера – 1 шт.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор пропилового спира 0,2М – 100 мл

на 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 3,75мл *н-пропанола* тщательно перемешать.

#### Описание лабораторной установки

Наиболее удобным и универсальным методом измерения поверхностного натяжения является метод наибольшего давления пузырьков, предложенный Ребиндером. Пузырек газа в глубине жидкости находится под давлением со стороны жидкости, стремящимся уменьшить его. Это давление определяется формулой Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \tag{2.22}$$

где r – радиус кривизны пузырька;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Для того чтобы найти  $\sigma$ , нужно измерить  $\Delta P$ . Метод состоит в том, что измеряется давление, требуемое для проскока пузырька из капилляра с радиусом r, опущенного в исследуемую жидкость. Схема простейшего прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведена на рисунке 2.15.



Рисунок 2.15 – Прибор для определения поверхностного натяжения по методу наибольшего давления газовых пузырьков

В сосуд 3 заливается дистиллированная вода, примерно на 1/3 высоты так, чтобы стеклянный капилляр 4 только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Для того чтобы создать разряжение в сосуде (все соединения должны быть герметичными), через кран 5 следует вылить воду из делительной воронки 1. При этом увеличивается разность между уровнями жидкости в манометре 2, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха. В момент проскакивания пузырька воздуха через капилляр происходит изменение давления в системе, которое фиксируется по максимальной разности уровней жидкости в манометре. Измерение проводят не менее трех раз и берут в расчет среднее значение.

Скорость проскакивания пузырьков воздуха регулируют краном. Время образования пузырьков воздуха должно быть 10...20 с. Если при открывании крана вода из делительной воронки не течет, значит, в резиновые шланги попала жидкость. Необходимо снять шланги и вылить из них воду. Если по мере течения воды из воронки не наблюдается проскакивания пузырька через капилляр, необходимо плотнее закрыть пробкой сосуд. Для повышения точности отсчета разностей уровней используют наклонный манометр.

Обратите внимание, что при измерении о в серии растворов разных концентраций всегда начинают с наиболее разбавленного раствора. Так можно избежать изменения концентрации растворов из-за присутствия остатков растворов больших концентраций. Даже небольшое изменение концентрации раствора может значительно повлиять на величину поверхностного натяжения.

Отнесение этой величины к исходной концентрации ПАВ заведомо дает искажение экспериментальной зависимости  $\sigma = f(C)$ .

При замене раствора одного ПАВ на другой необходимо сосуд и капиллярный кончик тщательно промыть водой, а в случае необходимости хромовой смесью и снова водой. Промывание проводить до тех пор, пока показания на манометре не будут соответствовать показаниям для чистого растворителя ( $h = h_0$ ).

При работе с установкой необходимо выполнить следующие правила:

1) не производить никаких опытов в нечистой посуде, посуду мыть сразу же после опыта;

2) при приготовлении растворов поверхностно-активных веществ пользоваться грушей;

3) осторожно обращаться со стеклянными частями установки для измерения поверхностного натяжения, особенно с капиллярным кончиком прибора Ребиндера.

#### Методика проведения эксперимента

В качестве поверхностно-активных веществ исследуют пропиловый спирт. Готовят растворы в мерных колбах на 50 мл из исходной концентрации спирта, равной 0,2 М (см. табл. 2.1.).

Растворы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измерение поверхностного натяжения растворов проводят на приборе Ребиндера.

Экспериментально находят уровень жидкости в манометре h при проскакивании пузырька для каждого раствора.

Расчет величины поверхностного натяжения растворов поверхностноактивного вещества различных концентраций проводить по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0} \tag{2.23}$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды, рассчитанное при температуре (t, °C) опыта;

$$\sigma_0 = 73,5 - 0,15 \cdot (t - 15) \cdot \left[ m \mathcal{I} \mathcal{H} / m^2 \right], \qquad (2.24)$$

где h – максимальная высота столба жидкости в манометрической трубке при работе с исследуемым раствором, мм;  $h_0$  – максимальная высота столба жидкости в манометрической трубке при работе с водой, мм.

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot \Delta P$$
 и  $\sigma = \frac{r}{2} \cdot \Delta P_0$   
Путем деления этих уравнений имеем:  $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{h}{h_0}$ 

Строят изотерму поверхностного натяжения. Для этого из полученных значений h и  $h_o$  по формуле (2.21) рассчитывают величины  $\sigma$ . Данные заносят в таблицу 2.4.

Концентрация раствора ПАВ, кмоль/м <sup>3</sup>	h, мм	<b>σ</b> ,мДж/м <sup>3</sup>	Z,мДж/м <sup>3</sup>	Г,мДж/м <sup>3</sup>	С/Г
0,025					
0,05					
0,1					
0,15					
0,2					

Таблица 2.4 – Результаты эксперимента

#### Обработка результатов

Построение изотермы адсорбции

Для нахождения зависимости F=f(C) пользуются уравнением Гиббса

(2.9), из которого следует, что для нахождения величин адсорбции  $\Gamma$  при разных концентрациях нужно знать величину производной  $d\sigma/dc$ . Для этого полученную изотерму поверхностного натяжения графически дифференцируют, то есть находят значение производной для ряда точек на кривой.

На рисунке 2.16. показаны касательная, проведенная к кривой в произвольной точке М, и прямая, параллельная оси абсцисс.

Из рисунка 2.16 видно, что  $d\sigma/dC = tg\alpha = -tg\alpha'$ , a  $tg\alpha' = z/c$ ,

откуда –  $d\sigma/dc = z/c$ .

Подставив значение – do/dC в уравнение Гиббса (2.9), получим:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT}$$
(2.25)

Газовая постоянная  $R = 8,314 \times 10^6 \ M \square m K^{-1} x \ кмоль^{-1}$ , T – температура, K; C – концентрация раствора, кмоль/м3.

Таким путем подсчитывают величины адсорбции Г (кмоль/м<sup>3</sup>) для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции (кривая 2 рис. 2.16).

#### Расчет величины предельной адсорбции $\Gamma_{\infty}$

Для нахождения  $\Gamma_{\infty}$  используют уравнение Ленгмюра в линейной форме (2.15). Данное уравнение является уравнением прямой в координатах С/Г = f(C) (рис. 2.17). Очевидно, что тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $1/\Gamma_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,  $l=1/\Gamma_{\infty}b$ .



Рисунок 2.16 – Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции



#### Определение параметров адсорбционного слоя

Площадь молекул  $S_0$  и толщину адсорбционного слоя (или длину молекул)  $\delta$  рассчитывают, зная величину  $\Gamma_{\infty}$  по формулам:

$$S_0 = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A} (2.26)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{2}, \qquad (2.27)$$

где  $N_A$  – число Авогадро, равное  $6,02 \times 10^{26} \ \kappa \text{моль}^{-1}$ ; М – молекулярная масса поверхностно-активного вещества;  $\rho$  – плотность поверхностно-активного вещества.

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.

Значение плотности пропилового спирта при различных температурах приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Значение плотности пропилового спирта при различных температурах

Вещество	Плотность $\rho \times 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup> при t, <sup>0</sup> C				
	15	20	30		
Пропиловый спирт C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,8075	0,8044	0,8015		

#### Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику измерения поверхностного натяжения, приводят схему прибора, подробно описывают все расчеты  $\sigma$ ,  $\Gamma$ , и с/ $\Gamma$  и значения заносят в таблицу 2.2. Рассчитывают коэффициенты Траубе, величины  $\Gamma_{\infty}$ , S<sub>0</sub> и  $\delta$ . Графики и таблицы прилагают.

Перечень таблиц и графиков к отчету

1. Таблица 2.2 с экспериментальными и расчетными данными.

- График σ=f(c<sub>max</sub>).
- 3. График  $\Gamma = f(c_{max})$
- 4. График  $c/\Gamma = f(c)$ .
- 5. Расчет величия  $\Gamma_{\infty}$ , S<sub>0</sub> и  $\delta$ .

6. Делают вывод об ориентации молекул ПАВ в адсорбционном слое, сравнивая найденные величины и теоретические. Справочные значения  $S_0$  для спиртов находятся в пределах 2,5...3,0×10<sup>-19</sup> м<sup>2</sup>, а  $\delta = 2,0...2,4 \times 10^{-9}$  м.

# 2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ

*Цель работы:* Исследование закономерностей молекулярной адсорбции на твердой поверхности из водных раствором ПАВ и расчет удельной поверхности адсорбента.

#### Содержание работы

1. Провести титрование растворов ПАВ различных концентрация до адсорбции и после.

2. Рассчитать для каждой концентрации величину адсорбции и построить изотерму адсорбции  $\Gamma = f(c_p)$ .

3. Рассчитать удельную поверхность твердого адсорбента S<sub>уд</sub>.

#### Приборы и реактивы:

Приборы

- 1. Бюретка на 50 мл 1 шт.
- 2. Коническая колба на 100 мл 14 шт.
- 3. Цилиндр на 100 мл 1 шт.
- 4. Цилиндр на 50 мл 1 шт.
- 5. Цилиндр на 25 мл 1 шт.
- 6. Воронка Ø70 мм − 6 шт.
- 7. Штатив 1 шт.
- 8. Стакан на 250 мл 1 шт.
- 9. Бумажные фильтры

Реактивы и их приготовление

- 1. Активированный уголь 2 г.
- 2. Дистиллированная вода 1 л.
- 3. Раствор NaOH 0,1н 1 л.

в литровую колбу поместить 4 г NaOH, довести до метки дистиллированной водой, и тщательно перемешать.

4. Раствор уксусной кислоты (СН<sub>3</sub>СООН) 0,5Н – 1 л.

в литровую колбу залить 28,6 мл ледяной уксусной кислоты, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

5. Раствор фенолфталеина 1% – 100 мл.

Для приготовления 1%-го раствора фенолфталеина, 1 г вещества смешивают с небольшим количеством 95...96%-нго этилового спирта в мерную колбу на 100 мл. Затем доливают спирт до метки, закрывают колбу пробкой и взбалтывают, а после растворения фенолфталеина фильтруют через бумажный фильтр.

#### Методика проведения эксперимента

1. В тщательно вымытых дистиллированной водой колбах (6 шт.) готовят растворы ПАВ (уксусная кислота) определенных концентраций (табл. 2.6). Для этого в мерные колбы на 100 мл приливают раствор ПАВ и добавляют дистиллированной воды в количестве, указанном в таблице 2.6. Раствор хорошо перемешивают. В качестве твердого адсорбента используют активированный уголь.

№ п/п	концентрация уксусной кислоты, кмоль/м3	Объем ПАВ, мл	Объем воды дистиллированной, мл
1	0,5	50	0
2	0,4	40	10
3	0,3	30	20
4	0,2	20	30
5	0,1	10	40
6	0,05	5	45

Таблица 2.6 – Приготовление растворов уксусной кислоты

2. Промыть бюретку одной порцией раствора NaOH и заполнить ее до уровня (отметка 0).

3. Отобрать из колбы с наименьшей концентрацией №6 – 5 мл раствора уксусной кислоты в рабочую колбу, добавить 1-2 капли фенолфталеина. Титровать раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски и фиксируют объем щелочи, пошедший на титрование, в таблицу 2.5 (графа до адсорбции). Оттитрованный раствор вылить в слив и помыть рабочую колбу. Дальше проводить опыт со следующей колбой (от №5 до №1), как это было описано для колбы №6, и следить за тем, что бы уровень щелочи в бюретке был всегда доведен до отметки 0.

4. В каждую колбу внесите одновременно по 0,2 г предварительно измельченного активированного угля. Обязательно перемешивать растворы ПАВ в течение всего времени адсорбции (30 минут). По истечении указанного времени необходимо отфильтровать раствор из каждой колбы в чистую колбу соответствующую ей номеру со штрихом(1"-6").

5. Из каждого фильтрата (колбы со штрихом) с помощью пипетки отберите по 5 мл и перенесите в рабочие колбы для титрования, добавьте по 1-2 капли индикатора фенолфталеина и оттитруйте каждую пробу раствором гидроксида натрия (до устойчивой слабо розовой окраски). Данные фиксированного объем щелоча, пошедшего на титрование (в точке эквивалентности окраска индикатора из бесцветной становится малиновой), заносят в таблицу 2.5 (графа после адсорбции).

6. После проведения опыта всю посуду вымыть и бюретку заполнить дистиллированной водой.

#### Обработка результатов

1. Исходную и равновесную концентрации раствора уксусной кислоты в растворе (до и после адсорбции) рассчитывают по формуле:

$$C(cH_{3}cooH) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(cH_{3}cooH)};$$
(2.28)

Где, V<sub>CH 3COOH</sub> – объем, взятый для титрования. Полученные значения записывают в таблицу 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты измерений титрованием щелочью

Mo m/m	Д	Іо адсорбции	После адсорбции		
JN≌ 11/11	Сисх, моль/л	V, мл	Ср, моль/л	V`, мл	
1					

2. На твердых телах с высокоразвитыми поверхностями адсорбция может быть сравнительно легко найдена по разности между начальной концентрацией исходного раствора C<sub>0</sub> поверхностно-активного вещества и концентрацией, устанавливающейся после достижения адсорбционного равновесия C<sub>p</sub>.

Определяем удельную адсорбцию кислоты для каждого раствора кислоты:

$$\Gamma = \frac{v(x)}{m} = \frac{[C(ucx.) - C(pa_{BH.})] \cdot V(p - pa)}{m} \cdot 10^3 \quad , (MMOJb/2)$$
(2.29)

где  $C_{(исх.)}$  и  $C_{(равн.)}$  – исходная и равновесная концентрация уксусной кислоты (до и после адсорбции), моль/л; m – масса угля,г;  $V_{(p-pa)}$  – объем раствора из которого адсорбировали кислоту, л.

Полученные значения заносят в таблицу 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты вычислений

№ п/п	C <sub>ucx</sub>	C <sub>p</sub>	Г, м-экв/г	C/Г	lgC <sub>p</sub>	lg $\Gamma_{ m OH}$	Г <sub>выч</sub>	lgГ <sub>выч</sub>	В,%
1									

3. На основе результатов и расчетов, строят график изотермы адсорбции  $\Gamma = f [C(p)]$ . Типичная изотерма адсорбции представлена (см. рис. 2.7).

4. Количество адсорбируемого вещества в области средних заполнений можно найти по эмпирическому уравнению Фрейндлиха:

$$A = K c_p^{\frac{1}{n}}, \qquad (2.30)$$

где К и 1/n – определяются по графику зависимости  $l_gA=f(l_gC_p)$ .

Обычно, значение 1/п находится в промежутке от 0 до 1.

• Для определения констант уравнения Фрейндлиха К и 1/п находят значения десятичных логарифмов Ср и А (lgCpu lgA).

• Строят график линейной формы изотермы в координатах lgA от lgC<sub>(равн.),</sub> который представлен на рисунке 2.18.



Рисунок 2.18 – График зависимости lgA от lgC

• Графически определяют константы и определяют область применимости уравнения Фрейндлиха к данному виду адсорбции. По точкам на графике проведите усредняющую прямую так, чтобы она получилась как можно длиннее.

• Константу 1/n для уравнения Фрейндлиха находим следующим образом:

- на графике постройте прямоугольный треугольник (ABO) так, чтобы гипотенузой была усредняющая прямая. Размер треугольника можно выбирать произвольным, но постарайтесь сделать его по возможности больше, от этого зависит точность расчетов;

- константа 1/n равна тангенсу угла  $\alpha$ , этот тангенс найдем как отношение длины противолежащего катета к прилежащему 1/n = tg  $\alpha$  = OB/OA).

• Константу k для уравнения Фрейндлиха находим следующим образом: найдем точку пересечения усредняющей прямой с осью lgA (обозначим эту точку буквой Y):

• определим коэффициент k через антилогарифм.

5. Для нахождения  $\Gamma_{\infty}$  используют уравнение Ленгмюра в линейной форме (2.15). Данное уравнение является уравнением прямой в координатах С/Г= f(Срав). Очевидно, что тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $1/\Gamma_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат  $l=1/\Gamma_{\infty}b$ .

6. Экспериментальное определение предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{y\partial} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.31)$$

где  $N_A$  – число Авогадро, равное 6,02×10<sup>-26</sup>, для 1 кмоль;  $S_0$  – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

В расчет принимают все жирные кислоты (например, уксусная,

пропионовая, масляная, валериановая, капроновая, гептановая), несмотря на различие углеводородной части, площадь поперечного сечения молекул в адсорбционном насыщенном слое составляет 0,2 нм<sup>2</sup>, или 0,2·10<sup>-18</sup>м<sup>2</sup>.

#### Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику проведения эксперимента, подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики, делают вывод по полученным результатам.

# Перечень таблиц и графиков к отчету

- 1. Таблица экспериментальных и расчетных данных 2.7, 2.8.
- 2. График  $\Gamma = f(C_p)$ .
- 3. График  $lg\Gamma = f(lgC_p)$ .
- 4. График  $C/\Gamma = f(C_p)$ .
- 5. Расчет величины $S_{yd}$ .

#### 2.5. Перечень контрольных вопросов

- 1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
- 2. Смачивание. Краевой угол смачивания.
- 3. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.
- 4. Адсорбция, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
- 5. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.
- 6. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.
- 7. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?

8. Будут ли равны площади, занимаемые молекулой ПАВ в насыщенном и ненасыщенном адсорбционных слоях?

10. Закономерносги адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Правило Ребиндера.

11. Почему измерение поверхностного натяжения серии растворов нужно начинать всегда с наиболее разбавленного?

12. Для каких целей в работе используется калибровочный график  $\sigma = f(c)$ ?

13. Как изменяется поверхностное натяжение и концентрация растворов ПАВ после контакта с углем?

14. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?

15. Как найти удельную поверхность адсорбента?

# **3. УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ 3.1. Теоретическая часть**

Проблемы устойчивости и разрушения дисперсных систем является центральными в науке о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Устойчивость дисперсных систем определяется свойствами дисперсной фазы, в частности размерами частиц, и дисперсионной среды, ее агрегатным состоянием и присутствием примесей, и является прямым следствием наличия границы раздела фаз и избытка поверхностной энергии на этой границе.

Устойчивость и разрушение дисперсных систем особенно это важно для лиофобных золей. В лиофобных золях наблюдается слабое взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие системы склонны к уменьшению дисперсности со временем.

Устойчивость дисперсных систем означает способность сохранять свой состав неизменным, когда концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени. Устойчивость – одна из важнейших характеристик дисперсных систем с жидкой и газовой дисперсионной средой,

Различают два вида устойчивость дисперсных систем: седиментационную и агрегативную.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментация). Она находится в зависимости от размеров частиц в системе, осаждению которой противодействуют силы диффузии. Высокодисперсные системы устойчивы к седиментации, в то время как грубодисперсные системы седиментационно не устойчивы.

Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять слипанию частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы связаны с величиной удельной поверхностной энергии – о (поверхностное натяжение) и энтропией в системе, а кинетические влияют на скорость столкновения частиц и зависит от вязкости и плотности дисперсионной среды. Оба вида устойчивости (агрегативная И седиментационная) определяют срок хранения и качество многих пищевых продуктов, медицинских препаратов и т.д.

По отношению к агрегации дисперсные системы делятся на следующие:

устойчивые, 1. Термодинамически лиофильные, ИЛИ которые без дополнительной диспергируются и существуют самопроизвольно стабилизации (растворы коллоидных ΠAB, растворы полимеров, суспензоиды – глина, мыла, растворы ВМВ и т.п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса уменьшается:  $\Delta G_0$ .

2. Принципиально термодинамически неустойчивые, или *лиофобные* системы. Их неустойчивость обусловлена избытком поверхностной энергии. Они не могут быть получены самопроизвольным диспергированием (золи,

суспензии, эмульсии). На их образование всегда затрачивается энергия: ΔG>0.

Потеря агрегативной устойчивости дисперсной системы, заключающуюся в слипании и слиянии частиц, называют коагуляцией.

Причины, вызывающие коагуляцию, очень разнообразны: действие теплоты или холода, электромагнитные поля, механические воздействия, химические реагенты, время и т.д. Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов. Такую коагуляцию называют электролитной.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем делят на термодинамические и кинетические.

К термодинамическим факторам относятся следующие:

1. электростатический – способствует созданию электростатических сил отталкивания вследствие возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц;

2. адсорбционно-сольватный – приводит к уменьшению межфазного натяжения, что препятствует сближению частиц;

3. энтропийный – проявляется в стремлении частиц к равномерному распределению по объему системы.

*К кинетическим факторам* устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц, относятся следующие:

1. структурно-механический связан с образованием на поверхности частиц защитных пленок, обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;

2. гидродинамический – снижает скорость движения частиц вследствие изменения вязкости и плотности дисперсионной среды

Стабилизация реальных дисперсных систем обеспечивается, как правило, действием нескольких факторов одновременно. Каждому фактору стабилизации подбирают метод его стабилизации. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов.

Особенности устойчивости и разрушения Д.С. (относительная роль различных факторов стабилизации) связаны с фазовым состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

1. Аэрозоли – Д.С. с газовой дисперсионной средой и твёрдой или жидкой дисперсной фазой принципиально лиофобны и не могут быть стабилизированы эффективным образом. Их устойчивость имеет кинетический характер.

2. Пены – Д.С. с газовой дисперсной фазой в жидкой дисперсионной среде – также относятся к типичным лиофобным системам. Однако их устойчивость по своей природе коренным образом отличается от устойчивости аэрозолей. Все выше перечисленные факторы устойчивости могут играть весьма существенную роль, причём соотношение между ними зависит от природы пенообразователя, концентрации пены, её возраста, преобладающего механизма разрушения.

3. Эмульсии – Д.С., состоящие из двух жидких фаз. Устойчивость

эмульсий и механизм их разрушения в значительной мере зависят от концентрации дисперсной фазы. Разбавленные эмульсии могут быть стабилизированы за счёт образования на поверхности капель двойных Концентрированные электрических слоёв. эмульсии обладают структурированной устойчивостью лишь наличии толстой при адсорбционной оболочки, предельно сольватированной co стороны дисперсионной среды; такая оболочка механически препятствует слиянию капель. Высококонцентрированные эмульсии – структурированные Д.С. с ярко выраженными твёрдообразными свойствами.

4. Суспензии и золи – Д.С. с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой – при малых концентрациях дисперсной фазы могут быть агрегативно устойчивы за счёт перекрывания диффузных частей двойных электрических слоёв.

# **3.1.1.** Основные закономерности коагуляции под действием электролитов

Экспериментально были установлены общие закономерности при коагуляции электролитами, известные под названием правил коагуляции:

1) Коагуляцию взывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется «порогом коагуляции» (γ). Каждый электролит по отношению к конкретному коллоидному раствору обладает определенным порогом коагуляции. Порог коагуляции (γ) - некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

#### $\gamma = VC/W$

где:  $\gamma$  – порог коагуляции, моль/л; V – объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; С – концентрация электролита, моль/л; W – объем золя, мл.

2) Коагуляционным действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем его коагуляционная способность выражается тем сильнее, чем выше валентность, эта закономерность называется правилом Шульце – Гарди;

3) В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;

4) Влияние заряда (валентности) иона-коагулятора (правило Шульца-Гарди). В ряду неорганических ионов одинаковой валентности их коагуляционная активность возрастает с уменьшением гидратации, например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяется следующим образом:



5) Очень часто началу коагуляции соответствует снижению **ξ**-потенциала (электрокинетический потенциал) до критической величины (около 30 мВ).

#### 3.1.2. Кинетика коагуляции дисперсных систем

В качестве меры агрегативной устойчивости дисперсных систем, можно рассматривать скорость ее коагуляции. Система тем более устойчива, чем медленнее идет процесс коагуляции. Условия коагуляции дисперсных систем очень различны и зависят от природы стабилизатора. Для заряженных частиц стабилизированных ДЭС коагулирующим действием обладают электролиты в количестве, зависящем от их природы. Эта минимально коагулирующая концентрация получила название «порог коагуляции». Это минимальная концентрация электролита добавленного к одному литру золя, чтобы начался процесс коагуляции.

Скорость коагуляции подобна химической реакции и характеризуется изменением числа частиц за единицу времени.

Для коагуляции частицы должны сблизиться на такое расстояние, при котором энергия их взаимодействия за счет действия межмолекулярных сил была бы больше электростатического отталкивания. При добавлении электролита (сжимается диффузия), часть ДЭС, частицы подходят ближе друг к другу, при этом межмолекулярные силы преобладают над силами отталкивания (электростатические) и тепловым движением частиц.

На рисунке 3.1 приводится суммарная энергия (**E**) взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния (**r**) между их поверхностями.



Рисунок 3.1 – Суммарная потенциальная кривая взаимодействия частиц

Эта потенциальная кривая получается суммированием отрицательных

сил притяжения и положительных сил электростатического отталкивания.

На суммарной потенциальной кривой существует энергетический барьер отталкивания  $\Delta E$ , препятствующий слиянию частиц. При введении электролита этот барьер снижается, так как уменьшается (r) и изменяется баланс сил отталкивания и притяжения.

На участке (*OA*) – первый минимум соответствует непосредственному притяжению частиц, второй минимум притяжения осуществляется на участке (*BC*) – за счет прослойки из дисперсной среды. На участке (*AB*) образуются плотные коаголюмы, на участке (**BC**) – рыхлые.

Различают *концентрационную коагуляцию*, имеющую место при больших зарядах поверхности и *нейтрализационную коагуляцию*, характерную для слабо заряженных частиц.

Нейтрализщионная коагуляция наблюдается у золей со слабо заряженными частицами. Ионы добавляемого электролита адсорбируются на заряженной поверхности, снижая поверхностный потенциал частиц. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении слипаются и выпадают в осадок.

Концентрационная коагуляция наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах. Она протекает вследствие сжатия диффузной части ДЭС при увеличении концентрации ионов электролита в растворе. Частицы могут подойти друг к другу на расстояние, где действуют силы притяжения. Коагуляция наступает при добавлении определенного количества электролита.

На рисунке 3.2 показана зависимость скорости коагуляции и степени коагуляции от концентрации введенного электролита. Условно анаморфозу коагуляции можно разбить на три участка.

Область (1) характеризуется ничтожно малой скоростью коагуляции, она практически равна нулю ( $\gamma_0$ ), и золь можно считать практически устойчивой системой. В области (2) скорость коагуляции возрастает с повышением концентрации вводимого электролита. Эта область медленной коагуляции ( $\gamma_{\rm M}$ ). В области 3 скорость коагуляции практически на зависит от концентрации вводимого электролита. Это область быстрой коагуляции ( $\gamma_6$ ).

Эту же кривую можно характеризовать также степенью коагуляции, которая равна:

#### $\alpha = n/m$ ,

(3.1)

где **m** – число соударений между частицами за определенное время; **n** – число соударений, приведшее к слипанию частиц.

Таким образом, *в зоне* (1),  $\alpha = 0$ . Соударение частиц не приводит к слипанию. *В области* (2),**0**< $\alpha$ <1, не каждое соударение приводит к слипанию. *В области* (3), $\alpha$ =1 каждое соударение приводит к слипанию.



Рисунок 3.2 – Влияние концентрации вводимого электролита на скорость коагуляции

Для области быстрой коагуляции была создана теория кинетически быстрой коагуляции электролитами Смолуховского. Согласно этой теории конечная частичная концентрация равна:

$$\sum \hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}/\mathbf{1} + (\tau/\theta) , \qquad (3.2)$$

где  $\Sigma \dot{n}$  – конечная частичная концентрация;  $n_0$  – начальная концентрация при T=0;  $\tau$  – время коагуляции;  $\theta$  – время половинной коагуляции, за которое количество частиц в 1 объема системы уменьшится вдвое.

#### Особые явления при коагуляции

К особым явлениям, наблюдаемых при коагуляции электролитами, относится так называемые «*неправильные* ряды», *антагонизм* и *синергизм* ионов, «*привыкание*» золей к действию электролитов, коллоидная защита.

#### Явления неправильных рядов

Это явление наблюдается при введении в дисперсную систему многовалентных ионов, например Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золя различных все возрастающих количеств электролитов, содержащих эти ионы, сначала наблюдается устойчивость, затем, в определенном интервале концентраций, наблюдается коагуляция, далее снова устойчивость и, наконец, при избытке добавленного электролита опять коагуляция.

Описанное явление объясняется тем, ЧТО при весьма малых количествах введенного электролита многовалентного иона недостаточно, чтобы скоагулировал золь. В этой зоне **ξ**-потенциал чаще выше критического значения. При повышении концентрации электролита его его ионы проявляют коагулирующее действие. Эта зона отвечает значением электрического потенциала частиц от ξ- одного знака до ξ- другого знака. больших концентрациях введенного поливалентного При еще иона наблюдается перезарядка поверхности частиц, что делает золь опять устойчивым. В этой зоне потенциал (ξ) снова выше критического значения, но противоположен по знаку, потенциалу (ξ) частиц исходного золя. Наконец при высоком содержании введенного электролита многовалентные ионы

снова и уже окончательно коагулируют золь по механизму концентрационной коагуляции. На рисунке 3.3 приведена схема чередования зон устойчивости и неустойчивости золя при введение электролита, содержащего поливалентный ион.



Рисунок 3.3 – Чередование зон устойчивости и неустойчивости (заштрихованы) при введении в золь с отрицательно заряженными частицами электролита с поливалентными ионами

#### Антагонизм и синергизм электролитов

Явление синергизма и антагонизма электролитов можно наблюдать при коагуляции золей смесей электролитов. Явления эти имеют большое практическое значение, так как даже при добавлении к коллоидной системе одного коагулянта, благодаря содержанию в системе стабилизирующего электролита, коагуляция проходит в действительности под влиянием по крайне мере двух электролитов.

При коагуляции золя смесью двух электролитов можно наблюдать три случая.

1) Аддитивное действие электролитов характеризуется прямой **1** (рис. 3.4), соединяющей значение порогов коагуляции  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  для каждого электролита, взятого порознь. В этом случае электролиты действуют как бы независимо друг от друга.

2) Антагонизм электролитов (кривая 2). Электролиты как бы противодействуют друг другу, и для коагуляции золя их надо добавить больше, чем это требуется по правилу аддитивности.

3) Синергизм электролитов (кривая 3). Электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.



Рисунок 3.4 – Схема иллюстрирующая антагонизм и синергизм в коагулирующем действии электролитов: 1 – аддитивное действие, 2 – антагонистическое действие, 3 – синергическое действие

Аддитивность обычно наблюдается, при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов (т.е. когда, они содержат противоионы одинаковой валентности), антагонизм – при большом различии в коагулирующем действии электролитов. Условия, при которых наблюдается синергизм, трудно сформулировать.

# 3.1.3. Защита коллоидных частиц от коагуляции высокомолекулярными соединениями

Типичные коллоидные системы весьма чувствительны к действию определенных электролитов. Однако при введении В них высокомолекулярных веществ и образовании на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя устойчивость гидрозолей может быть Защищенный значительно повышена. золь поддается концентрированию и даже выпариванию досуха и становится обратимым (т.е. термодинамически устойчивым), он как бы приобретает свойства раствора высокомолекулярного вещества.

Такое явление получило название коллоидной защиты. Резкое повышение устойчивости коллоидных растворов при введении ПАВ или ВМС называется коллоидной защитой. Молекулы ПАВ и ВМС содержат образовывать полярные группы, благодаря чему могут гидратные (сольватные) оболочки. Возникновение развитых гидратных оболочек превращает адсорбционные пленки ПАВ и ВМС в пленочные студни, обладающие высокой вязкостью и сопротивлением к сдвигу. По этой причине, коллоидные частицы, покрытые такой пленкой, при столкновении не могут непосредственно контактировать друг с другом. Веществами, способствующими коллоидной защите, являются белки, углеводы и т.д.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Этот слой, если он образован из макромолекул, обладающих полярными или не ионно-генными группами, может обеспечивать сольватацию частиц и достаточно высокий потенциал (ξ), что обуславливает повышенную устойчивость системы. Стабилизирующее действие этого слоя

объясняется тем, что он мешает приближению к частицам на расстояние меньше расстояний, на которые простираются действие межмолекулярных сил. Кроме этого стабилизация наступает в результате теплового движения и взаимного отталкивания гибких макромолекул.

Такая защита также называется структурно-механическим барьером, а обуславливают, стабилизаторами вещества, которые его называют коллоидных систем. Защитное действие вещества зависит от природы частиц золя и ВМС, степени дисперсности коллоидов, рН среды и присутствия примесей. Наибольшие защитные свойства проявляются тогда, когда знаки зарядов частиц золя и молекулы ВМС одинаковы. В результате адсорбции BMC происходит увеличение заряда частицы, что приводит К дополнительному повышению устойчивости золя.

Способность вещества защищать золи от коагуляции количественно выражают *защитным числом*, равным числу миллиграммов сухого ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при проливании к золю 1 мл 10%-го раствора NaCl.

В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» – для золя Fe(OH)<sub>3</sub> и т.д. Чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного BMC.

Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатина, казеинат натрия (защитные числа 0,01–0,1), а более слабым – крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20–45). Иногда при малых добавках ВМС наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называется *сенсибилизацией*. Объяснить механизм сенсибилизации можно тем, что при малой концентрации ВМС на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными ее участками на двух частицах дисперсной фазы. Происходит коагуляция путем «сшивания» частиц.

# 3.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ И ЗАЩИТНОГО ЧИСЛА

**Цель работы:** Изучение коагуляции золя Fe(OH)<sub>3</sub> в отсутствии и присутствии высокомолекулярного соединения. Определение порога коагуляции электролитом. Определение защитного числа стабилизатора.

# Приборы и реактивы:

Приборы:

- 1. Фотоколориметр КФК-2 1шт.
- 2. Пробирки с делениями на 20 мл 10шт.
- 3. Плоскодонная колба на 500 мл 1шт.

4. Мерный цилиндр на 10мл – 1шт.

5. Секундомер – 1шт.

Реактивы и их приготовление:

1. Раствор Fe(OH)<sub>3</sub>,2 М – 100мл

на 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 1,6мл FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 2H, по каплям добавлять в кипящую воду, помешивая, и кипятят 5...6 минут, после охладить при комнатной температуре.

2. Pacтвор MgSO<sub>4</sub>0,001H – 100мл

на 100мл  $H_2O$  дистиллированной – 5 мл  $MgSO_4 \bullet 7H_2O$  0,001M тщательно перемешиваем до растворения.

3. Дистиллированная вода – 1,0л

4. Раствор желатина 0.1% – 100мл

0,1 г желатина предварительно замочить в 100 мл воды для набухания. Затем подогреть на плитке при помешивании до полного растворения (не кипятить) и охладить до комнатной температуры.

#### Ход работы

#### 1. Определение порога коагуляции золя Fe(OH)<sub>3</sub>

Коагуляцию золя Fe(OH)<sub>3</sub> осуществляют путем введения в систему электролита MgSO<sub>4</sub>. Для этого в 10 чистых пробирок наливают по 10мл золя Fe(OH)<sub>3</sub>, дистиллированную воду и возрастающий объем коагулирующего электролита 0.001н Раствора MgSO<sub>4</sub> (табл.3.1).

Общий объем в пробирках должен быть одинаковым и составлять 20 мл. После введения электролита, пробирку с золем взбалтывают в течение 10-20 сек. для выравнивания коагулянта по всему объему золя.

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь Fe(OH) <sub>3</sub> , мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода, мл	9	8	7	6	5	4	3	2	1	-
электролит MgSO4, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Общий объем системы, мл	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Оптическая плотность, D										

Таблица 3.1 – Определение порога коагуляции золя Fe(OH)<sub>3</sub>

Поскольку процесс коагуляции протекает во времени, электролит не следует вводить во все пробирки одновременно. Исследование коагуляции проводят последовательно по изменению оптической плотности системы. Интенсивность оптической плотности зависит от размера частиц. С ростом размеров частиц интенсивность оптической плотности золя (D) повышается.

Значение оптической плотности (D) определяют на приборе КФК-2 через одинаковый интервал времени, через 2 минуты поле введения электролита. Оптическую плотность определяют при  $\lambda$ = 540 нм.

Данные измерения оптической плотности (D) заносят в таблицу 3.1 и строят зависимость  $D=f(V_{3\pi})$ , где  $V_{3\pi}$  – количество мл введенного электролита MgSO<sub>4</sub>.

В зоне быстрой коагуляции оптическая плотность золя не зависит от концентрации введенного электролита. Порог медленной и быстрой коагуляции  $\gamma_{\rm M}$  и  $\gamma_{\rm 6}$  могут быть определены по изломам на кривой зависимости оптической плотности от концентрации (рис.3.5).



Рисунок 3.5 – Зависимость оптической плотности золя от объема введенного MgSO<sub>4</sub>: 1 – зона устойчивости золя; 2 – зона медленной коагуляции; 3 – зона быстрой коагуляции; Vγ<sup>6</sup> – объем электролита для быстрой коагуляции; Vγ<sup>м</sup> – объем электролита для медленной коагуляции

По графику (рис. 3.5) находят объем электролита, вызывающий быструю и медленную коагуляцию ( $V\gamma^6$  и  $V\gamma^m$ ). Порог быстрой коагуляции находят по пороговому объему электролита Vк (мл), при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется.

Значение порогов коагуляции определяют по формуле (3.3).

$$\Gamma \gamma = C_{\rm SJ} / V_{\rm SOJN} \,, \tag{3.3}$$

где V<sub>эл</sub> – объем электролита пошедшего на коагуляцию, мл.;

Вывод о коагулирующем ионе должен быть построен на основе необходимости определения знака заряда коллоидной частицы. Для этого исходят из концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и  $OH^-$  в растворе, определяют какой ион будет в избытке.

Согласно правилу Паннета-Фаянса, этот ион будет достраивать кристаллическую решетку ядра мицеллы и сообщать частице определенный знак заряда. Концентрацию ионов можно рассчитать, исходя из концентрации FeCl<sub>3</sub>, взятой для приготовления золя.

#### 2. Определение защитного числа желатины

Для определения защитного числа желатины в 10 пробирках (как в первой части) помещают по 5 мл золя и дистиллированной воды (табл. 3.2). Затем пипеткой приливают охлажденный раствор желатина. Компоненты необходимо вводить в последовательности, указанной в таблице 3.2.

Электролит – коагулянт добавляют через 8...10 минут после введения

желатины (содержимое пробирки перемешать). Электролит вводят в количестве, равном порогу быстрой коагуляции.

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь Fe(OH) <sub>3</sub> , мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Воды, мл	0,5	2,0	2,5	3,0	3,5	3,75	4,0	4,25	4,5	4,75
Р-р желатины, мл	4,5	3,0	3,5	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5	0,25
Раствор MgSO <sub>4</sub> ,										
мл, равный (үб) из										
1-й части работы										
Значение D										

Таблица 3.2 – Определение защитного числа желатины

Измерения оптической плотности **D** проводят через 5 минут после добавления электролита. Значения оптической плотности **D** вносят в таблицу 3.2 и строят график зависимости  $D = f(V_{3ain})$ , из которого находят объем  $(V_{3ain})$ , необходимый для защиты золя (рис.3.6).

Необходимо сделать вывод о механизме защитного действия желатина, при данном пороге коагуляции.

Для определения степени защиты необходимо рассчитать порог коагуляции золя в присутствии желатина и взять соотношение  $\gamma_0 / \gamma_{\text{жел}}$ .



Рисунок 3.6 – Зависимость оптической плотности золя от объема раствора желатина: V<sub>защ</sub> – защитный объем желатина

По величине  $V_{3au}$  рассчитывают защитное число желатина (S) (кг/м<sup>3</sup>) золя.

$$\mathbf{S} = \mathbf{C}_{3aul} \mathbf{V}_{3aul} / \mathbf{V}_{3aul} \tag{3.4.}$$

где  $C_{3auq}$  – концентрация защитного вещества, кг/ м<sup>3</sup>;  $V_{3auq}$  – объем раствора желатина, необходимого для защиты золя, м<sup>3</sup>;  $V_{30ля}$  – объем золя, м<sup>3</sup>.

#### Содержание отчета

В отчете кратко описывается получение золя, определение порога коагуляции чистого золя и защитного числа желатина. Определяют заряд частицы, коагулирующий ион, записывают формулу мицеллы.

Строят график D=f ( $V_{3aiii}$ ) и находят объем электролита, вызывающий быструю V $\gamma^{6}$  и медленную V $\gamma^{M}$ . Рассчитывают пороги медленной и быстрой коагуляции. В последней части работы строят график D=f ( $V_{x}$ ), по которому

находят объем желатина (V<sub>защ</sub>), необходимый для защиты золя.

# 3.3. Перечень контрольных вопросов

1. Виды устойчивости дисперсных систем.

2. Лиофильные и лиофобные системы.

3. Назовите факторы агрегативной устойчивости Д.С.

4. Теория устойчивости дисперсных систем.

5. Дайте определение явлению коагуляция. Какие факторы могут вызвать коагуляцию?

6. Порог коагуляции электролитами.

7. Причины агрегативной и седиментационной устойчивости.

8. Основные закономерности коагуляции электролитами.

9. Кинетика коагуляции дисперсных систем.

10. Особые явления при коагуляции. Явления неправильных рядов.

11. Антагонизм и синергизм электролитов.

12. Защита коллоидных растворов от коагуляции высокомолекулярными соединениями.

13. В чем заключается защитное действие полимеров и ПАВ?

# 3.4. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Одним из методов определения размеров частиц дисперсной фазой их распределения в полидисперсности систем является седиментационный метод анализа, позволяющий находить «функцию распределения» частиц по размерам для определения содержания частиц с заданными размерами, фракционирования систем и для других целей.

Седиментация (от лат. sedimentum – оседание) – оседание частиц дисперсной фазы (твёрдых крупинок, капелек жидкости) в жидкой или газообразной дисперсионной среде в гравитационном поле (поле тяготения) или поле центробежных сил, приводящее к неустойчивости дисперсной системы и разрушению её или разделению на фазы.

Оседание частиц дисперсной фазы проходит после приготовления кинетически неустойчивых суспензий или эмульсий, способных расслаиваться на составляющие фазы вследствие силы тяжести, то есть разности плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Седиментация в дисперсных системах, особенно с газовой дисперсионной средой, часто сопровождается укрупнением частиц дисперсной фазы вследствие коагуляции или коалесценции.

Седиментация происходит, если направленное движение частиц под действием силы тяжести или центробежной силы преобладает над хаотическим тепловым движением частиц: броуновским движением или диффузией. Сущность седиментационного метода анализа степени дисперсности состоит в измерении скорости оседания частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде под действием силы тяжести.

По найденным кривым осаждения рассчитывают размеры частиц дисперсной фазы и строят кривые распределения частиц по размерам. В зависимости от различия в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды движение частиц будет направлено вниз или вверх. В суспензиях обычно плотность дисперсной фазы выше, поэтому частицы осаждаются на дно сосуда, а в эмульсиях, напротив, довольно распространен случай, когда больше плотность дисперсионной среды и частицы дисперсной фазы Наблюдается обратная наверх. седиментация. Примером всплывают последнего случая может служить образование сливок в молоке при отстаивании. Чаще всего седиментационный анализ в гравитационном поле применяют для нахождения размеров частиц в суспензиях, т.е. в системах с относительно низкой степенью дисперсности. Для высокодисперсных систем седиментационный анализ проводят в центробежном поле.

В основе седиментационного анализа лежит *закон Стокса*, согласно которому определяется сила вязкого сопротивления среды **f**, противодействующая осаждению частиц. Для частицы шарообразной формы с радиусом r.

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \nu, \tag{3.5}$$

где **ŋ** – вязкость дисперсионной среды, **v** – скорость движения частицы.

Осаждение частицы в гравитационном поле происходит под действием силы тяжести *P*.

$$P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g, \qquad (3.6)$$

где  $\Gamma$  – радиус частицы;  $\mathbf{p}$  – плотность дисперсной фазы; $\mathbf{p}_0$  – плотность дисперсионной среды;  $\mathbf{g}$  – ускорение силы тяжести.

Вначале под действием постоянной силы P частица движется равноускоренно, так как сила P больше силы f. По мере увеличения скорости растет сила вязкого сопротивления среды f. К некоторому моменту времени эти силы сравниваются, и с этого момента частица будет двигаться с постоянной скоростью **v**. Из равенства

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^{3} \cdot (\rho - \rho_{0}) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \nu$$
(3.7)

можно установить зависимость между скоростью осаждения частицы и ее радиусом:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} = k \cdot \sqrt{v} ; \qquad \qquad k = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} , \qquad (3.8)$$

где к – константа седиментации, постоянная для данных условий.

Седиментационный анализ дисперсных систем основан на уравнении (3.8), которое позволяет определить размеры частиц дисперсной фазы по скорости их осаждения под действием силы тяжести.

Уравнение (3.8) применимо для определенных размеров частиц с радиусами  $r = 10^{-7} \dots 10^{-4}$  м. Для осаждения частиц такого размера применим закон Стокса. В дисперсных системах с более крупными частицами начинается турбулизация жидкости из-за ускоренного движения частиц и

уравнение Стокса становится неприменимым. Необходимо также отметить, что уравнение (3.8) справедливо при условии сферической формы частиц и их независимого движения друг от друга. Поэтому для седиментационного анализа применяются сильно разбавленные системы, в которых можно пренебречь изменением скорости движения частиц в результате ИХ реальных столкновения. В большинстве систем частицы имеют неправильную форму. В этом случае по уравнению (3.8) рассчитывается так называемый эквивалентный радиус, то есть радиус частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью:

 частицы движутся равномерно при ламинарном режиме с постоянной скоростью;

– трение является внутренним для дисперсионной среды (граница движения частицы относительно среды находится внутри дисперсионной среды), то есть между частицей и средой существует значительное межфазное взаимодействие.

В седиментационном анализе экспериментально получают кривые осаждения, представляющие собой зависимость массы осевшего вещества Р от времени осаждения т. Осаждение частиц монодисперсной системы будет происходить с одинаковой скоростью V, и осадок будет накапливаться пропорционально времени осаждения. График кинетики накопления осадка  $P=f(\tau)$ представляет собой прямую линию с ОДНИМ изломом, соответствующим времени полного осаждения всех частиц  $\tau_1$  (рис.3.7). Угол наклона прямой характеризует скорость накопления осадка  $\Delta P / \Delta \tau = \text{const}$ Радиус частиц определяется по формуле:

$$r_1 = k \cdot \sqrt{\nu_1} = k \cdot \sqrt{H/\tau_1} , \qquad (3.9)$$

где H – высота столба суспензии;  $\tau$  – время полного осаждения частиц; k – константа седиментации.

Осаждение частиц дисперсной системы (имеющей две фракции частиц – мелкие и крупные) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных систем (рис. 3.8.).

Если кинетика осаждения более крупных частиц выражается прямой OB, а более мелких – прямой OC, то график кинетики осаждения бидисперсной системы получается суммированием ординат этих прямых и представляет собой ломанную линию OB'C' с двумя изломами B' и C, и абсциссы этих точек  $\tau_1$ и  $\tau_2$  соответствуют временам полного осаждения крупных и мелких частиц, по которым находят их радиусы  $r_1$ и  $r_2$ , пользуясь формулой (3.9).



Рисунок 3.7 – Кинетика осаждения дисперсной системы



Рисунок 3.8 – Кинетика осаждения бидисперсной системы

Угол наклона OB' отвечает совместному выпадению обеих фракций и равен сумме углов наклона для каждой фракции. Продолжив прямую B'C' до пересечения с осью ординат, получим точку D. Из рисунка 3.8 видно, что OD=B'E=C'C=P<sub>1</sub>, DD<sub>1</sub>=CF=P<sub>2</sub>. Аналогичный график можно построить и для трехдисперсной системы (рис.3.9). Он будет иметь три излома, соответствующих временам  $\tau_1 \tau_2 \tau_3$  окончания оседания частиц с радиусами r<sub>1</sub> r<sub>2</sub>r<sub>3</sub>.

В случае полидисперсной системы, в которой имеются частицы различных размеров, кривая осаждения будет иметь очень большое число изломов и в пределе будет выглядеть плавной кривой, близкой к параболе (рис. 3.4). В начале этой кривой имеется прямолинейный участок, так как в начальный период времени оседают частицы всех размеров (но с различными скоростями) до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка A). С момента  $\tau_{min}$  скорость накопления осадка уменьшается и прямая переходит в кривую. По времени  $\tau_{min}$  рассчитывают радиус самых крупных частиц **г**<sub>max</sub> с помощью уравнения (3.9).



Рисунок 3.9 – Кинетика осаждения трехдисперсной системы

Время  $\tau_{min}$  определяется по графику путем проведения касательной к седиментационной кривой, проходящей через начало координат. Касательная должна совпасть с начальным прямолинейным её участком.

Из точки отрыва касательной кривой (точка A) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время  $\tau_{min}$ . При больших временах кривая осаждения полидисперсной суспензии также переходит в прямую. Точка перехода  $\tau_{max}$  соответствует окончанию процесса осаждения всех частиц суспензии.

Проводя касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс, из точки К опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время  $\tau_{max}$ , по которому рассчитывают  $r_{min}$  – радиус самых мелких частиц. Ордината этой касательной  $P_{max}$  соответствует весу всех выпавших частиц (100%).

К любому произвольному моменту времени  $\tau_1$  полностью выпадают частицы с  $r > r_1$ . Массу этих частиц можно определить как отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной к кривой осаждения в точке  $\tau = \tau_1$ ; (OD<sub>1</sub>) (рис. 3.10.). Тангенс угла наклона касательной характеризует скорость осаждения частиц с  $r > r_1$ . Отношение  $OD_1/P_{MAX}$  соответствует относительному (по массе) содержанию в суспензии частиц, размеры которых ограничены отношение радиусами **r**<sub>max</sub> И  $\mathbf{r}_{1}$ . Аналогично  $OD_2/P_{MAX}$ , показывает относительное содержание в суспензии частиц с радиусами от  $r_2$  до  $r_{max}$ , а отношение  $OD_3/P_{MAX}$  – содержание частиц с радиусом от  $r_3$ до  $r_{max}$  и т.д. Если суммарное количество порошка в системе  $P_{max}$  принять за 100%, то величины  $Q_1 = OD_1/P_{MAX}100\%$ ;  $Q_2 = OD_2/P_{MAX}100\%$ ;  $Q_3 = OD_3/P_{MAX}100\%$  и т.д. будут процентным содержанием фракций с радиусами соответственно  $r>r_1,r>r_2,r>r_3$ И Т.Д.

Результаты седиментационного анализа представляют в виде функций, отражающих распределение частиц по размерам в системе Обычно строят интегральную и дифференциальную кривые распределения. Интегральная кривая – это зависимость от радиуса суммарного количества частиц в % с размерами от  $\mathbf{r}_{\text{до}} \mathbf{r}_{max}$ . Общий вид таких кривых представлен на рисунке 3.11.



Рисунок 3.10 – Кинетика осаждения полидисперсной системы



Рисунок 3.11 – Интегральные кривые распределения по размерам частиц

Ордината каждой точки кривой 1 дает процентное содержание частиц с данными и большими радиусами, чем соответствующий ей на оси абсцисс. Интегральную кривую распределения можно построить и таким образом, чтобы её ординаты соответствовали процентному содержанию частиц с данными меньшими (кривая II). Важным свойством радиусами И интегральной кривой распределения является возможность быстрого определения в данной суспензии любой фракции частиц. Если нужно, например, найти количество частиц, имеющих размеры в пределах от  $\mathbf{r}_1$ до  $\mathbf{r}_2$ , то на интегральной кривой отмечают две точки 1 и 2 с абсциссами r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub>. Разность их ординат ( $Q_1$ - $Q_2$ )= $\Delta Q$  прямо дает процентное содержание этой фракции (рис. 3.11).

Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная кривая распределения. *Дифференциальная кривая* – это зависимость функции распределения  $\Delta Q/\Delta r$  от радиуса частиц. Функция показывает в % массу частиц, радиус которых лежит вблизи данного

значения радиуса  $\mathbf{r}_{cp}$ . Так если содержание частиц в интервале радиусов от  $\mathbf{r}_1$  до  $\mathbf{r}_2$  составляет  $\Delta Q$  (рис.3.11.), то функция распределения для среднего радиуса  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2/2$  составляет  $\Delta Q/(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \Delta Q/\Delta \mathbf{r}$ .

На графике откладывают значения  $\Delta Q/\Delta r$  от  $\mathbf{r}_{cp}$  (рис.3.12). Кривая ограничена значениями  $\mathbf{r}_{min}$  и  $\mathbf{r}_{max}$ . Дифференциальная кривая обычно имеет один максимум, соответствующий наиболее вероятному размеру частиц  $\mathbf{r}$  в данной системе. Она характеризует вероятность распределения по массе частиц различных радиусов, и чем выше её максимум, тем ближе суспензия к монодисперсной (кривая 1). С увеличением полидисперсности в системе максимум снижается и кривая становится более растянутой (кривая 2).

Площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, дает общее массовое количество (100%) частиц всех размеров. Процентное содержание фракции с размерами от  $r_1$  до  $r_2$ , то есть вероятность нахождения в суспензии частиц с этими размерами, характеризуется площадью соответствующего участка под кривой.

В высокодисперсных системах и системах с малой плотностью частиц дисперсной фазы оказывается невозможным проведение седиментационного анализа в гравитационном поле, так как частицы в этих системах оседают очень медленно. Для таких систем седиментацию проводят в центробежном поле, искусственно увеличивая величину *g*. В этих условиях частицы осаждаются достаточно быстро.

Для нахождения радиуса сферических частиц в уравнении (3.8) ускорение свободного падения g заменяют центробежном ускорением  $w^2h$ :

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v_{\ddot{o}}}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot h}} = k^{\prime} \cdot \sqrt{v_{\ddot{o}}}, \qquad (3.10)$$

где  $v_{u}$  – скорость осаждения частицы в центробежном поле; w – угловая скорость вращения; h – расстояние от центра вращения до частицы.



Рисунок 3.12 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам

# 3.5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИИ

**Цель работы:** Исследование кинетики осаждения полидисперсной суспензии с помощью торсионных весов, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения, определение дисперсионных характеристик.

#### Содержание работы

1. Получить кривую осаждения суспензии в гравитационном поле с помощью торсионных весов.

2. Рассчитать и построить интегральную кривую распределения частиц суспензии по размерам.

3. Рассчитать и построить дифференциальную кривую распределения частиц суспензии по размерам.

4. Найти наиболее вероятный размер частиц и степень полидисперсности системы. Сделать вывод о характере однородности изученной суспензии.

5. Определить удельную поверхность порошка, взятого для приготовления суспензии.

#### Приборы и реактивы

Приборы

1. Цилиндр на 250 мл – 1 шт.

- 2. Весы торсионные ВТ-500 1 шт.
- 3. Секундомер 1 шт.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор BaSO<sub>4</sub>7 г/л суспензия 250 мл

на 250 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 1,75 гВаSO<sub>4</sub> тщательно взболтать.

2. Вода дистиллированная – 250 мл

#### Описание лабораторной установки

Для определения массы осевшего порошка в процессе седиментации используются торсионные весы (рис. 3.13). Они рассчитаны на измерение навесок 500 мг. При работе с торсионными весами необходимо проверить правильность установки весов по уровню. Затем проверяют положение равновесия весов следующим образом. К весам вместо чашечки подвешивают груз в 500 мг.

Перемещают в крайнее правое положение арретир 1, освобождают коромысло весов и с помощью рукоятки 2 перемещают стрелку-указатель 3 до состояния равновесия. Весы находятся в равновесии тогда, когда указатель равновесия 4 находится против риски 5 – линии равновесия по шкале.

Если же указатель равновесия 4 не совпадает с линией равновесия 5, его приводят к этому положению с помощью винта 6. После этого опять арретируют весы, перемещая рычаг 1 влево.



Рисунок 3.13 – Схема установки для определения массы осадка

При работе с суспензией, её помещают в стеклянный цилиндр, который подобран так, что расстояние между его стенками и краем чашечки составляет 3 мм. При меньших зазорах на осаждении частиц будут сказываться пристеночные эффекты. Расстояние от чашечки до дна цилиндра 2...3 см, от дна чашечки до поверхности суспензии – 15..20 см.

Перед приготовлением суспензии определяют вес пустой чашечки в чистой дистиллированной воде. Для этого в цилиндр наливают воду до метки, соответствующей будущему уровню суспензии (1...2см ниже края цилиндра). Цилиндр устанавливают с правой стороны прибора и в воду погружают металлическую чашечку, подвешивая её на петле 7.

Перед взвешиванием надо проследить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха. От них можно избавиться несколько раз повернув чашечку вокруг оси. Чашечку устанавливают симметрично стенкам цилиндра.

Измерения проводят следующим образом. Освобождая арретир весов, приводят весы к равновесию, перемещая стрелку 3 с помощью рукоятки 2 влево до тех пор, пока указатель равновесия 4 не будет совмещен с риской 5. Записывают отчет по шкале весов вес чашечки без осадка в воде ( $P_0$ ). Эту величину вычитают из результатов последующих измерений для получения массы осевших частиц.

#### Методика проведения эксперимента и обработка результатов

1. Для получения кривой осаждения суспензии исследуют изменение массы чашечки, помещенной в суспензию, вследствие накопления на ней осадка. Для этого в цилиндр наливают воду и определяют высоту столба жидкости Н над чашечкой до уровня воды в цилиндре.

2. Затем чашечку вынимают и арретируют весы (рычаг I передвигают влево). Выливают воду и после заливают такое же количество суспензии BaSO4, предварительно тщательно перемешав её. Вынув мешалку, быстро вносят в суспензию измерительную чашечку и подвешивают её к петле коромысла весов. Одновременно с погружением чашечки включают секундомер и освобождают арретир весов (рычаг 1 перемещают вправо). При этом, как и при взвешивании в чистой воде, надо проследить, чтобы на

чашечке не было пузырьков воздуха, и она не соприкасалась со стенками цилиндра.

3. Вследствие оседания частиц суспензии на чашечку, указатель равновесия 4 смещается влево, и рукояткой 2 плавно перемещают стрелку 3 против часовой стрелки до равновесия весов. Так поступают при каждом отсчете.

4. Первый отсчет делают через 10 сек от начала опыта, затем, с интервалами времени в 30 с, интервал времени постепенно увеличивают до 1, 3, 5 мин. и в конце делают замеры через 10-15мин. Опыт ведут в течение 1-1,5 часов и заканчивают тогда, когда за 10 мин изменение массы составит не более 1 мг (или два отсчета через 10-15 мин дадут очень близкие значения).

5. По окончании измерений необходимо арретировать весы (рычаг 1 влево). Установить стрелку 3 на нулевую отметку, вымыть чашку и цилиндр. Полученные результаты заносят в таблицу 3.3.

Время τ, мин.	Показания по шкале весов Р*, мг	Р=Р*—Ро, мг

Таблица 3.3 – Результаты экспериментов

\* - показание весов для каждого времени измерения.

По данным таблицы 3.3 строят кривую оседания  $P = f(\tau)$ , где P – вес седиментационного осадка, мг;  $\tau$  – время оседания, сек.

Затем обрабатывают седиментационную кривую методом построения касательных. Для этого на кривой выбирают 7–8 точек, соответствующих разному времени оседания, и проводят касательные к седиментационной кривой, продолжая их до пересечения с осью ординат (см. рис. 3.10).

Отрезки ординат, отсекаемые касательными, дают вес отдельных фракций частиц (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>,..., P<sub>n</sub>). Отрезок ординаты от начала координат до первой касательной соответствует весу наиболее крупной фракции (P<sub>1</sub>).

Последний отрезок ординаты (между последней касательной и горизонтальной прямой, соответствующей Ртах) дает вес частиц самой мелкой фракции. Последнюю касательную нужно проводить как можно ближе к горизонтальной прямой, чтобы величина Рп была небольшой.

отдельных Зная вес частиц фракций, общий a также вес седиментационного осадка (Pmax), можно определить процентное содержание отдельных фракций:

$$Q = (P/P_{max}) * 100\%$$

где Q – процентное содержание фракции; Р – вес фракции, мг; Ртах – общий вес седиментационного осадка, мг.

Очевидно, что Q<sub>1</sub>+Q<sub>2</sub>+...+Qn=100%, так как P<sub>1</sub>+P2+... Pn=Pmax.

Данные для построения интегральной кривой сводят в таблицу 3.4.

	-	
Время т, с	Радиус частиц	Q, %
$ au_{ m min}$	r <sub>max</sub>	0
$ au_1$	r <sub>1</sub>	$Q_1 = OD_1 / P_{max} * 100\%$
$ au_2$	$\mathbf{r}_2$	Q <sub>1</sub> =OD <sub>2</sub> /P <sub>max</sub> * 100%
$ au_{ m max}$	r <sub>min</sub>	100%

Таблица 3.4 – Данные для построения интегральной кривой

По данным таблицы 3.4 строят интегральную (суммарную) кривую, для чего на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с самых мелких частиц, а на оси ординат – нарастающее суммарное процентное содержание всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно, относя его к наибольшему в данной фракции радиусу.

Эту величину подсчитывают предварительно и вносят в таблицу 3.4. подсчет начинают с самых мелких частиц (т.е. с последней строки табл. 34), где процентное содержание составляет Qn;

– для частиц следующей (более крупной) фракции суммарное процентное содержание будет Qn + Q<sub>n-1</sub> и т.д.

Таким образом, последняя суммарная величина, соответствующая фракции от  $r_1$  до  $r_{max}$  и отнесенная к  $r_{max}$ , составит 100%.

Размер самых крупных частиц rmax с достаточной долей приближения определяют, проводя касательную к седиментационной кривой из начала координат. Вначале на каком-то участке касательная совпадает с седиментационной кривой, а затем разойдется с ней, начиная со времени  $\tau_0$ .

Величину эквивалентного радиуса, соответствующего наиболее часто встречающемуся размеру частиц в данной системе, находят из дифференциальной кривой распределения, для построения которой обрабатывают интегральную кривую следующим образом (рис. 3.12):

– через равные интервалы радиусов, которые выбираются произвольно (например,  $\Delta r=2m\kappa$ ), строят координаты до пересечения с интегральной кривой, сносят эти точка на ось ординат и находят значение  $\Delta Q$  – разности между двумя соседними ординатами.

Число отрезков ∆г, на которые разбивают абциссу, должно иметь не менее 8–10. Данные для построения дифференциальной кривой сводятся в таблицу 3.5.

	1			F F
r	$\Delta r$	r <sub>cp</sub>	$\Delta Q$	$\Delta Q/\Delta r$
r <sub>max</sub>				
$\mathbf{r}_1$	r <sub>max</sub> -r <sub>1</sub>	$(r_{max}-r_1)/2$	$\Delta Q_1$	$\Delta Q_1/(r_{max}-r_1)$
r <sub>2</sub>	<b>r</b> <sub>1</sub> - <b>r</b> <sub>2</sub>	$(r_1 - r_2)/2$	$\Delta Q_2$	$\Delta Q_2 / (r_1 - r_2)$
r		•••	•••	•••

Таблица 3.5 – Данные для посторениядифференциальной кривой

Затем, откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r, а по оси ординат  $\Delta Q/\Delta r$ , строят прямоугольники, беря за основание равные интервалы радиусов  $\Delta r$ , а за высоту –  $\Delta Q/\Delta r$ , соответствующую данному радиусу r (см. рис. 3.3).

Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить  $r_{max}$  – радиус частиц, которых больше всего в данной дисперсной системе (см. рис. 3.3).

Площадь каждого прямоугольника представляет собой процентное содержание фракции с определенным интервалом размера частиц. Площадь фигуры, описываемой кривой, должна быть равна сумме площадей всех прямоугольников. По форме дифференциальная кривая чаще всего представляет статистическую кривую распределения с одним максимумом, но она может быть и другой. Вид кривой зависит от характера дисперсной системы.

По дифференциальной кривой определяют наивероятнейший радиус r<sub>н</sub>, r<sub>min</sub> r<sub>max</sub> и степень полидисперсности П как отношение максимального радиуса к минимальному:

$$\Pi = \frac{r_{\max}}{r_{\min}}$$
(3.7)

Удельная поверхность каждой фракции равна отношению поверхности всех частиц n данной фракции к их объем:

$$S_n = \frac{n \cdot \pi \cdot 4 \cdot r_{cp}^2}{n \cdot \pi \cdot 4/3 \cdot r_{cp}^3} = \frac{3}{r_{cp}}, \qquad (3.8)$$

где r<sub>ср</sub> – средний радиус частиц фракции.

По данным седиментационного анализа можно также определить удельную поверхность (поверхность 1 ед. объема или массы), удельное число частиц. Удельная поверхность порошка S<sub>уд</sub> равна сумме удельных поверхностей всех фракций:

$$S_{y\partial} = Q_1 S_1 + Q_2 S_2 + K + Q_n S_n, \qquad (3.9)$$

где S<sub>1</sub>,S<sub>2</sub>,Sn – удельные поверхности соответствующих фракций; Q<sub>1</sub>,Q<sub>2</sub>,Qn – относительное содержание частиц данной фракции.

Удельная поверхность каждой фракции равна отношению поверхности всех частиц к данной фракции к их объем:

$$S_{y\partial} = Q_1 S_1 + Q_2 S_2 + \mathbf{K} + Q_n S_n$$

где rcp – средний радиус частиц фракции; n – число частиц в фракции.

Чтобы найти удельную поверхность  $S_{va}$  1 единицы массы порошка ( $(m^2/\kappa r)$ ), надо поверхность 1 ед. объема разделить на удельный вес порошка р:

$$S_{y\partial} = \frac{S_{y\partial}^{v}}{\rho}$$

Удельное число частиц, то есть чисто частиц, содержащихся в 1 кг (г) вещества, рассчитывают по формуле:

$$N_{y\partial} = \frac{\sum n_i}{m_n},$$

где  $\sum n$  – суммарное количество частиц в системе;  $m_n$  – общая масса дисперсной фазы.

# Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику проведения эксперимента по нахождению кривой осаждения. Кроме этого, отчет должен содержать: цель работы, экспериментальные данные и вывод.

# Перечень таблиц и графиков к отчету

1. Таблицы экспериментальных и расчетных данных: 3.1; 3.2; 3.3.

2. График  $P = f(\tau)$ ; (Рис. 3.4).

3. График Q = f(r); (Рис. 3.5).

4. График  $\Delta Q/\Delta r = f(r)$ ,  $r_n$ ,  $r_{min}$ ,  $r_{max}$ .

5. Расчет величин  $\Pi$ ,  $S_{yd}N_{yd}$ .

# 3.6 Перечень контрольных вопросов

1. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле?

2. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментационного анализа в гравитационном поле. Поясните физический смысл входящих в него величин. Какими параметрами системы можно изменять скорость осаждения частиц?

3. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются в случае не соблюдения этих условий?

4. Что такое константа седиментации? Что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.

5. Каков порядок расчета радиусов частиц?

6. Какие системы называются монодисперсными, а какие полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?

7. Что характеризует интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам? Как будет меняться вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

8. Как по интегральной и дифференциальной кривым распределения определить процентный состав фракции частиц с радиусами от r<sub>1</sub> до r<sub>2</sub>?

9. Для какой системы применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации?

10. Напишите выражение для константы седиментации в центробежном поле.

# 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1 Теоретическая часть

Электрические явления, наблюдаемые В дисперсных системах, представляют собой либо относительное смещение фаз под влиянием внешнего электрического поля (электрофорез, электроосмос), либо возникновение разности потенциалов в направлении относительного движения фаз, вызванного гидродинамическими силами (потенциал течения, потенциал оседания). Электрокинетические явления в дисперсных системах (дисперсионная среда – вода) связаны с наличием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц дисперсной фазы.

Электрокинетические явления – это явления, возникающие при перемещении фаз дисперсной системы в электрическом поле. К ним также относятся явления возникновения электрического поля при движении частей дисперсной системы под действием внешней силы. Электрокинетическими обнаруживается связь они называются потому, ЧТО В НИХ между электрическим полем И полем скоростей (кинетическим). Электрокинетические явления делятся на прямые и обратные.

К прямым относятся электрофорез и электроосмос, а к обратным – *потенциал седиментации* и *потенциал течения*. Эти явления обусловлены диффузным строением ДЭС.

Электрофорез – это явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При наложении достаточно большой разности потенциалов происходит движение твердой фазы с прочно связанными ионами к одному электроду, а ионов диффузного слоя – к другому. Этот разрыв происходит по плоскости скольжения, на некотором расстоянии от твердой поверхности, энергетический уровень которой определяется величиной электрокинетического потенциала.

Электроосмос – ЭТО явление переноса дисперсионной среды относительно неподвижной фазы (пористой диафрагмы) в электрическом поле. Оно может быть осуществлено, например, на порошке, если приготовить его в виде диафрагмы, по обе стороны которой находится раствор электролита. Свободное пространство между частицами порошка представляет собой сложные переходы – капилляры. ДЭС в этом случае образуется на внутренней поверхности капилляров. В таких системах можно заставить двигаться жидкость, оставляя частицы неподвижными и наблюдать явление электроосмоса. Схематически процесс электрофореза можно изобразить следующим образом:


Рисунок 4.1 – Схема электрофореза

Явление электрофореза можно наблюдать в U-образной трубке, в которую наливают окрашенный золь, а поверх него – очень слабый раствор электролита. В электрическом поле граница золя перемещается по направлению к электроду, заряженному противоположно частице (рис.4.2).



Рисунок 4.2 – Схема метода подвижной границы

В электрическом поле легко связанные ионы диффузного слоя перемещаются к противоположно заряженному электроду. Эти ионы за счет сил трения вовлекают за собой поток жидкости. Плотный слой, относительно прочно связанный с поверхностью, не перемещается в электрическом поле. На рисунке 4.3 представлено строение ДЭС в одном из капилляров диафрагмы. Диффузный слой вместе с потоком жидкости устремляется к катоду. Скольжение идет по плоскостям АВ и А"В".



Рисунок 4.3 – Схема строения ДЭС в капилляре

Электроосмос можно наблюдать с помощью U-образной трубки с диафрагмой (рис. 4.4).



Рисунок 4.4 – Схема электроосмоса

Потенциал седиментации (осаждения) – это явление обратное электрофорезу и заключается оно в возникновении разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Его можно наблюдать в цилиндре с раствором суспензии. При осаждении частиц суспензии под действием силы тяжести ионы диффузного слоя, слабо связанные с твердой фазой, отстают от заряженных частиц за счет сил трения. Поэтому в верхней части цилиндра создается избыток противоионов диффузного слоя, в нижней части частиц с плотным слоем, заряженных противоположно. В результате возникает разность потенциалов. Например, при осаждении частиц суспензии глины верхний электрод зарядится положительно, а нижний – отрицательно, так как противоионы в этой системе заряжены положительно, а частицы отрицательно (рис.4.5).



Рисунок 4.5. – Схема возникновения потенциала седиментации

Потенциал течения – явление обратное электроосмосу, состоящее в возникновении разности потенциалов при продавливании через пористую диафрагму дисперсионной среды под действием внешней силы. Наблюдать его можно в U-образной трубке с электродами, помещенными впереди и позади пористой диафрагмы. Если пропускать под давлением жидкость через диафрагму, то ионы диффузного слоя за счет сил трения перемещаются вместе с потоком жидкости. Ионы плотного слоя остаются у твердой поверхности. Возникает разность потенциалов. Если изготовить диафрагму из гидроксида алюминия, полученного при осаждении суспензии, имеющей следующее строение мицеллы:

$${[mA1(OH)_3] nOH^{-}(n-x)H^{+}}^{-x}xH^{+},$$

левый электрод зарядится отрицательно, а правый – положительно, при условии продавливания жидкости из левого колена в правое (рис.4.6).



Рисунок 4.6 - Схема возникновения потенциала течения

#### Уравнение для ξ- потенциала

количественного Для описания электрокинетических явлений ξ-потенциалом, необходимо найти СВЯЗЬ между характеризующим энергетический уровень границы скольжения, и скоростями электрофореза и электроосмоса. При электрофорезе скорость движения слоев жидкости будет максимальна на границе скольжения и минимальна – в объеме раствора. Представим на рисунке 4.7. падение потенциала и распределение скорости движения в зависимости от расстояния от твердой поверхности для электрофореза.



Рисунок 4.7 – Схема распределения потенциала и скорости движения при электрофорезе



Рисунок 4.8 – Распределения скорости движения при электроосмосе

При электроосмосе максимальная скорость **U**<sub>0</sub> движения жидкости будет в объеме раствора, а минимальная – на границе скольжения (рис. 4.8).

Уравнение для *ξ*-потенциала при электрофорезе может быть строго выведено при условии равномерного движения ионов в электрическом поле:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H},\tag{4.1}$$

где η – вязкость дисперсионной среды; є – диэлектрическая постоянная среды; Uo – линейная скорость движения золя; H – напряженность электрического поля, В/м.

При точных расчетах в уравнение (4.1) вводят коэффициент, учитывающий электрофоретическое и релаксационное торможение. Для большинства систем K=2/3.

С учетом К, уравнение для точного расчета дзета-потенциала имеет вид:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \cdot \frac{2}{3} \tag{4.2}$$

Вывод уравнения для ξ-потенциала при электроосмосе аналогичен выводу в случае электрофореза и приводит к выражению:

$$\xi = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{U_0^{-\nu} \cdot k}{I}, \qquad (4.3)$$

где I – сила тока;  $U_0^v$  – объемная скорость движения дисперсионной среды при электроосмосе;  $\kappa$  – удельная электропроводность.

При определении ξ,-потенциала при электроосмосе в случае малых капилляров необходимо учитывать так называемую поверхностную проводимость. Причиной появления поверхностной проводимости является то, что в двойном электрическом слое концентрация ионов, а, следовательно, электропроводность больше, чем вдали от поверхности.

Если радиус капилляров велик по сравнению с толщиной ДЭС, то электропроводность раствора не зависит от радиусов капилляров.

Если же капилляры тонкие, то вводится поправка, учитывающая, наряду с объемной электропроводностью кv, и поверхностную проводимость кs:

$$\xi = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{U_0^{-\nu} \cdot k}{I} \cdot \alpha , \qquad (4.4)$$

где 
$$\alpha = \frac{k_V + k_S}{k_V}$$
 (4.5)

Если поверхностной проводимостью можно пренебречь, то коэффициент*а* приближается к **1**, а уравнение (1.5) переходит в уравнение (1.4).

Электрокинетический потенциал можно определить и для обратных электрокинетических явлений. Зная потенциал течения  $E_m$  и приложенное давление **P**, рассчитать  $\xi$ -потенциал можно по формуле:

$$\xi = \frac{\eta \cdot k \cdot E_m}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P}, \qquad (4.6)$$

где **η** – вязкость дисперсионной среды, H сек/м<sup>2</sup>; **к** – удельная электропроводность дисперсионной среды, см<sup>-1</sup>Oм<sup>-1</sup>;  $E_m$  – потенциал течения, B; **P** – давление, H/м<sup>2</sup>.

При потенциале седиментации роль **Р** играет сила тяжести **F**, которая для шаровой поверхности равна

$$F = \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot \nu \cdot l, \qquad (4.7)$$

где **r** – радиус частиц, м; p – плотность дисперсной фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $p_0$  – плотность дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup>; **v** – число частиц; **l** – расстояние между электродами, м.

# 4.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

**Цель** работы: Ознакомиться с электрическими свойствами дисперсных систем, измерить скорость движения частиц при электрофорезе.

## Содержание работы

1. Определить электрокинетический потенциал методом электрофореза.

2. Определить знак заряда частиц золя и записать формулу мицеллы.

#### Приборы и реактивы

#### Приборы

- 1. Прибор Кёна для изучения электрофореза.
- 2. Источник питания постоянного тока на 220 В.
- 3. Стакан маленький 2 шт.
- 4. Воронка Ø5 мм − 1 шт.
- 5. Секундомер 1 шт.
- 6. Агар-агаровые мостики 2 шт.

Реактивы и их приготовление:

1. Раствор Fe(OH)<sub>3</sub>, 2M - 100мл. На 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной -1,6 мл FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 2н, по каплям добавлять в кипящую воду, помешивая, и кипятят 5...6 минут, после охладить при комнатной температуре.

2. Раствор NaCl 0,03н – 100 мл. На 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 0,175 г. NaCl, тщательно размешать.

3. Раствор CuSO<sub>4</sub> 1н – 100 мл. На 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 15,96 г. CuSO<sub>4</sub> тщательно размешать

4. Мостики заполненные раствором агар-агара. В 100 мл холодной воды вымачивать Зг агар-агара 40 мин. После нагреть до 100°С и после растворения агар-агара, добавить 26,1г. хлористого калия, греть на водяной бане до растворения. После горячий раствор заполнить им мостики и охладить.

## Методика проведения эксперимента

определения величины Для электрокинетического потенциала пользуются методом подвижной границы, который заключается В следующем. Золь помешают в U-образную трубку (прибор Кёна), наливают боковую жидкость и следят за скоростью перемещения границы раздела золь - боковая жидкость. В одном колене граница раздела поднимается, а в другом – опускается. Зная расстояние *l*, которое прошла граница раздела за время (t), находят линейную скорость движения частиц. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов. Электропроводность должна быть равной или немного больше электропроводности золя, чтобы градиент потенциала был одинаковым в боковой жидкости и в золе.

В работе используют золь гидроксида железа (боковая жидкость 0,03н NaCl).

# Описание лабораторной установки

Прибор для электрофореза (рис. 4.9) представляет собой U-образную трубку, которая соединяется при помощи агар-агаровых мостиков со стаканчиками, наполненными 1н раствором CuSO<sub>4</sub>. В эти стаканчики опускаются медные электроды, к которым подводится от выпрямителя постоянный ток напряжением 200В. На одном конце каждого сифона находится резиновое кольцо. Этим концом нужно всегда опускать сифон в раствор CuSO<sub>4</sub> во избежание загрязнения боковой жидкости сульфатом меди. Хранить агар-агаровые сифончики нужно в 0,1н растворе KCl в закрытом сосуде.

При выполнении работы необходимо строго соблюдать последовательность проведения работы.

Прибор (рис. 4.9) тщательно и многократно промыть дистиллированной водой. При промывке следить, чтобы не выпал кран. Далее нужно заполнить просвет крана 1. Для этого нужно налить боковую жидкость в левую часть прибора (2) при открытом кране (30-40 мл). После того, как просвет заполнится, закрыть кран и закрыть пробками оба колена в

правой части прибора (3,4), вылить жидкость из левой части (2), тщательно промыв ее дистиллированной водой. Укрепить прибор в штативе и заполнить левую часть прибора (3,4), вынуть агаровые сифоны из раствора, в котором они хранятся, ополоснуть их дистиллированной водой, обтереть снаружи фильтровальной бумагой и опустить каждый сифон одним концом в колено правой части прибора, а другим, с резиновым кольцом – в заранее укрепленные штативные стаканчики (5,6) с раствором CuSO<sub>4</sub>. Осторожно и медленно открыть кран 1. Золь начнет входить в правую часть прибора, вытесняя боковую жидкость, которая будет подниматься вверх. По мере того, как уровень золя в левой части будет понижаться, необходимо приливать порции золя при закрытом кране (1). Заполнение следует закончить когда концы агар-агаровых сифонов будут погружены в боковую жидкость, уровень которой будет немного выше (на 0,5-1,0 см) уровня раствора CuSO<sub>4</sub>. Кран закрыть. При правильной работе граница золь боковая жидкость получается очень четкой. Включить источник тока (напряжение 200В) и наблюдать за передвижением границ золя. Когда уровень: в одном колене дойдет до нулевого деления шкалы, включить секундомер и отметить путь, пройденный золем за 15-20 мин. Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру, включенному параллельно с электродами. После окончания опыта, прежде чем выключить ток, записать его напряжение и определить полярности электродов. Сделать вывод о знаке заряда частиц золя.



Рисунок 4.9 – Прибор для измерения скорости электрофореза

С помощью гибкой проволоки измерить длину жидкого проводника, которым является расстояние (1) между концами агар-агарных сифонов Результаты записать в таблицу 4.1.

Время	Начальная		Конечная		Перемещение			Расстояние
электро-	граница золя		граница золя				Напряже-	между
фореза	Левое	Правое	Левое	Правое	Левое	Правое	ние Е, В	концами
τ, c	колено	колено	колено	колено	колено	колено		сифонов 1,м

Таблица 4.1 – Результаты эксперимента

Путь, пройденный частицами золя за время электрофореза S, является средним арифметическим величин перемещения границы золя в каждом колене.

# Обработка результатов

По результатам эксперимента вычисляют:

1) градиент падения потенциала H, B/M: H = E/L B/M;

2) скорость движения частиц золя Uo за время электрофореза t, м/c: Uo = S/t;

3) электрокинетический потенциал по уравнению:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H},$$

где **η** – вязкость дисперсионной среды, для воды **η**=1 10<sup>3</sup> н с/м<sup>2</sup>; **ε=81** – диэлектрическая проницаемость воды; **ε**<sub>0</sub> – диэлектрическая константа, равная 8,85 10<sup>-12</sup> Ф/м; **U**<sub>0</sub> – линейная скорость движения золя, м\c; **H** – напряженность электрического поля.

## Содержание отчета

Отчет составляют с выводами, обобщающими экспериментальные данные. В отчете кратко описывают методику измерения скорости электрофореза, дают схему прибора, приводят расчеты электрокинетического потенциала, делают вывод о влиянии концентрации и заряда противоионов на электрокинетический потенциал. Записывают формулу мицеллы.

## 4.3. Перечень контрольных вопросов

- 1. Причинывозникновение ДЭС на границе раздела фаз.
- 2. Теории строения ДЭС. Плотная и диффузная часть ДЭС.
- 3. Полный и электрокинетический потенциал.
- 4. Эффективная толщина диффузного слоя.
- 5. Влияние концентрации электролита на ξ-потенциал (общий случай).
- 6. Влияние заряда и радиуса ионов электролита на ξ-потенциал.
- 7. Влияние индифферентных электролитов на ξ-потенциал.
- 8. Влияние неиндифферентных электролитов на ξ-потенциал.
- 9. Строение мицеллы.
- 10. Прямые электрокинетические явления.
- 11. Уравнение для ξ-потенциала при электрофорезе.
- 12. Практическое значение электрокинетических явлений.

# 5. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## 5.1 Теоретическая часть

#### Реологические свойства дисперсных систем

Механические свойства любой системы теснейшим образом связаны с ее структурой. Структурно-механические свойства изучает наука реология.

Реология – это учение о деформациях и течении любой материальной системы. Физическая сущность деформации – изменение формы тела, происходящего под давлением приложенных из вне механических сил, заключается в смещении частиц тела (молекул, мицелл и т.д.) относительно друг друга или в изменении среднего расстояния между ними.

К важнейшим реологическим свойствам тела относятся вязкость, упругость, эластичность и прочность.

Прочность – свойство материалов в определенных условиях и пределах, не разрушаясь, воспринимать те или иные воздействия. Критериями прочности для различных случаев служат предел текучести, предел ползучести и др.

Упругость – способность тел мгновенно восстанавливать свою форму и объем после прекращения действия внешних сил. Упругие свойства определяются предельным напряжением сдвига и другими механическими характеристиками. Под напряжением сдвига понимают сопротивление тела действию касательной составляющей приложенной силы. Напряжение сдвига равно отношению этой силы к поверхности сдвига. Минимальная сила, необходимая для осуществления сдвига (перемещение слоев на площади сдвига), определяется величиной предельного напряжения сдвига. Если при всестороннем равномерном давлении изменяется только объем тела, а форма остается неизменной, то при сдвиге изменяется форма тела при постоянном объеме. Если деформации изменяются во времени, то они характеризуются скоростью деформации (например, скоростью деформации сдвига).

Вязкость – способность жидкости оказывать сопротивление перемещению одной ее части относительно другой под действием внешней силы. Величина, обратная вязкости, называется текучестью. Вязкость зависит от температуры, давления, влажности или жирности, концентрации, степени дисперсности и т. п.

Различают вязкость эффективную и пластическую.

*Пластичность* – способность тела сопротивляться изменению формы под действием внешних воздействий.

Эластичность – свойство тел восстанавливать форму или объем постепенно в течение некоторого времени. Релаксация напряжений (давления) – процесс постепенного рассеивания запасенной в теле энергии упругой деформации путем превращения ее в теплоту. Релаксация напряжений делится на два периода: первый характеризуется резким уменьшением напряжения в условиях быстро затухающей скорости релаксации; второй определяется замедленным снижением напряжения с весьма низкой скоростью релаксации.

Ползучесть – свойство материала непрерывно деформироваться под воздействием постоянной нагрузки.

*Тиксотропия* – способность некоторых дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать структуру, разрушенную механическим воздействием.

Согласно реологическим представлениям можно выделить следующие типы веществ:

• менее вязкие системы – обычные (идеальные жидкости). Примерами таких жидкостей является вода, масло глицерин и т.д.

• вязкоупругие системы – данные системы более вязкие, чем жидкости, но все еще подчиняются законам Ньютона для жидкостей, такие системы являются изотропными. Примерами таких систем являются клеи и шампуни. Данные системы подаются анализу на ротационном вискозиметре. Вязкоупругие тела – различные пасты, пены, резина.

• наиболее вязкие системы – классические твердые тела, к которым относятся, например, металлические конструкты.

Последние два вида систем описываются уже не Ньютоновскими соотношениями, а законом Гука, и исследовать их возможно уже только на осциллографическом вязкозиметре.

Приложенная нагрузка вызывает появление внутренних сил, противодействующих внешним усилиям, которые равны, но противоположны им по направлению. Силу *F*, отнесенную к единице площади *S*, называют напряжением.

$$P = \frac{F}{S} H / M^2 \tag{5.1}$$

Силу и напряжение можно разделить на нормальные (давление) и касательные (напряжение сдвига).

Основными характеристиками дисперсных систем являются вязкость и напряжение сдвига. Течение представляет собой такую форму деформации, когда при постоянном касательном напряжении эта деформация непрерывно растет.

При максимальном течении происходит постоянная сдвиговая деформация.

Скорость слоев отличается друг от друга, между ними возникают силы внутреннего трения, которые оказывают тормозящее действие. Свойство жидкости оказывать сопротивление относительному перемещению слоев под действием приложенного извне напряжения характеризуется вязкостью или внутренним трением.

Закон Ньютона для так называемых истинно вязких (Ньютоновских) жидкостей связывает внешнее напряжение и скорость перемещения отдельных слоев:

$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dx},\tag{5.2}$$

где  $\frac{du}{dx}$  – градиент скорости;  $\eta$  – коэффициент вязкости или просто вязкость.

Коэффициентом пропорциональности служит η – вязкость системы, являющаяся материальной константой жидкости при данной температуре. Размерность коэффициента вязкости в системе СИ измеряется в Па·c=(H/м<sup>2</sup>)·c.

Вязкость дисперсной системы (например, коллоидного раствора) может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна, выведенного им на основании учета гидродинамического сопротивления течению, которое оказывают частицы дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \gamma) , \qquad (5.3)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсной системы;  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий форму частиц дисперсной фазы (для сферических частиц  $\alpha$ =2,5)

$$\gamma = \frac{U_{ducn.\phiaзы}}{U_{cucmembod}}$$
 – объемная доля дисперсной фазы.

Уравнение Эйнштейна не учитывает многих особенностей дисперсных систем и поэтому справедливо лишь при соблюдении целого ряда условий.

Пуазейль вывел уравнение для расчета объема жидкости, вытекающей из цилиндрической трубы (капилляра):

$$Q = \frac{ur^4}{8l \cdot \eta} \cdot P \cdot r , \qquad (5.4)$$

где Q – объем жидкости, вытекающей за время r (объемный расход); r, l – соответственно радиус и длина капилляра; $\eta$  – вязкость жидкости; P – давление, вызывающее течение жидкости.

Легко показать, что вязкость жидкости можно характеризовать пропорциональным ей произведением *P*·*r*, из уравнения (5.4) следует:

$$\eta = \frac{ur^4}{8l \cdot Q} \cdot P \cdot r \tag{5.5}$$

При постоянных условиях опыта *r*, *l* и *Q* – величины постоянные, т.е.:

$$\frac{ur^4}{8lQ} = R_{\rm H} \eta = k \cdot P \cdot r \tag{5.6}$$

Для нормальных жидкостей вязкость не зависит от приложенного давления при ламинарном режиме течения. Очевидно, что произведение  $P \cdot r = const$ . При давлениях выше некоторого критического значения, соответствую переходу к турбулентному режиму, при течении возникают завихрения, создающие дополнительные сопротивления, поэтому

наблюдается некоторое повышение вязкости, которое называют кажущимся, так как оно не связано с изменением свойств текущей жидкости (рис.5.1).



Рисунок 5.1 – Реологическая кривая для нормальной (Ньютоновской) жидкости

Из уравнения Пуазейля (5.4) следует, что объемная скорость течения:

$$V = \frac{Q}{r} = \frac{ur^4}{8l\eta} \cdot P \tag{5.7}$$

а так как  $\frac{\overline{ur^4}}{8l\eta} = k$  (постоянная для ламинарного режима), то:

$$V = k \cdot P \tag{5.8}$$

Эту прямолинейную зависимость можно иллюстрировать рисунком 5.2.



Рисунок 5.2 – Зависимость V от приложенного внешнего давления

Отклонение от прямой пропорциональности (в сторону отставания) наблюдается при P>P<sub>кр.</sub>, так как при этих давлениях η≠const, а несколько увеличивается.

Графики зависимости  $\eta(P)$  и V(P) называются реологическими кривыми. На рисунке 5.1 и рисунке 5.2 и представлены реологические кривые для нормальных (Ньютоновских) жидкостей.

Наряду с нормальными жидкостями имеются аномально-вязкие системы, проявляющие повышенную вязкость при небольших давлениях; это связано с образованием в них своеобразных пространственных структур вследствие взаимодействия частиц дисперсной фазы.

Большинство дисперсных систем имеет аномальный характер вязкости, т.е. они не подчиняются закону Ньютона, *ни уравнению Пуазейля*. Вязкость таких систем является функцией напряжения сдвига. Основной причиной аномальной вязкости может быть пространственная структура, возникающая при взаимодействии частиц дисперсной фазы между собой. По своим реологическим свойствам структурированные системы (гели, пасты, структурированные суспензии и др.) занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами.

Наличие пространственной структуры придает этим системам своеобразные механические свойства: упругость, прочность, пластическую вязкость.

Изучением структурно-механических свойств подобного рода занимается физико-химическая механика дисперсных систем. Изучение прочностных свойств таких систем может дать ценную информацию о состоянии системы, характере взаимодействия частиц и т.д.

Бингамовские жидкости (Бингама тела) – неньютоновские жидкости, имеющие предел текучести (начальное напряжение сдвига  $\tau_0 \neq 0$ ) и линейную зависимость). Бингамовским жидкостям свойственно сохранение структуры (неподвижность) вплоть до достижения напряжения, равного начальному напряжению сдвига.

Под действием напряжений, превышающих предел текучести, структура резко разрушается, и жидкость течет до некоторой степени подобно ньютоновской жидкости. Такое поведение тел Бингама можно объяснить тем, что их структурными элементами являются твердые частицы различной формы и им не нужно выстраиваться вдоль линий тока (строго говоря, бывают частицы похожие на спички, иглы, спицы и им будет естественно выстраиваться вдоль линий тока; диссипация энергии при этом уменьшится, жидкость станет анизотропной и на кривой течения может проявится начальный нелинейный участок).

С увеличением скорости деформации наблюдаемая (эффективная, локальная, кажущаяся, действующая) вязкость тел Бингама уменьшается. Примеры Бингамовских жидкостей: буровые растворы, шламы, масляные краски, зубные пасты, сточные грязи и т.п. Реологическая кривая имеет вид подобный кривой для ВПЖ, но с отсутствием нелинейного участка.

Пластические течения дисперсных систем описываются уравнением Бингама:

$$P - P_d = \eta' \frac{du}{dx},\tag{5.9}$$

где  $\eta'$  – вязкость, отвечающая пластическому течению системы;  $P_d$  – предел текучести, т.е. то критическое напряжение сдвига, которое необходимо для разрушения структуры и начала течения.

В области напряжений меньше P<sub>d</sub> система проявляет упругие свойства, при P>P<sub>d</sub> наблюдается пластическая деформация. В случае P<sub>d</sub>=0, уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона.

Практически зависимость  $\frac{du}{dx} = A(P)$  для реальных систем имеет более

сложный характер. Принято для характеристики системы использовать величину предельного напряжения сдвига P<sub>d</sub>, характеризующую механическую прочность структуры при малых скоростях деформации.

В практике встречаются следующие типы кривой течения: при малых напряжениях системы течение подобно ньютоновской жидкости, в области напряжений больше Р<sub>кр</sub> скорость деформации остается постоянной. Такие системы называются дилатантными.

*Явление дилатантности* характерно для устойчивых суспензий с большой концентрацией твердой дисперсной фазы.

К дилатантным жидкостям можно отнести также жидкие среды, не являющиеся в обычном смысле суспензиями и не расширяющиеся при сдвиге, но кажущаяся вязкость которых растет с увеличением скорости сдвига, например, крахмальный клейстер. Приведенное выше объяснение проявления дилатантных свойств к ним не подходит. Тем не менее, их называют дилатантными жидкостями.

Реологические свойства дисперсных систем будем изучать на модели высокомолекулярных соединений, размер молекул, которых соизмерим с размером частиц дисперсной фазы.

# Растворы высокомолекулярных соединений

Многие высокомолекулярные вещества хорошо растворимы в обычных растворителях. Растворы высокомолекулярных соединений, даже весьма разбавленные, как правило, обладают высокой вязкостью, что связано с формой из молекул.

Как известно, основным признаком дисперсной системы является ее гетерогенность и наличие высокоразвитой поверхности размера между дисперсной фазой и дисперсионной средой. С высокоразвитой поверхностью раздела фаз связано такое важнейшее свойство дисперсных систем, как их термодинамическая неустойчивость для класса дисперсных систем, относимых к лиофобным золям.

В противоположность их, лиофильные дисперсные системы термодинамически устойчивы и их реологические свойства можно изучать на поведении растворов высокомолекулярных соединений (например, водные растворы желатина и т.д.). Такие растворы гомогенны и равновесны, свойства их не изменяются со временем.

В разбавленных растворах ВМС находятся в виде отдельных крупных молекул, называемых макромолекулами.

Молекулярная масса ВМС очень большая, а размеры их макромолекул огромны. Это приближает их растворы по ряду свойств к дисперсным системам. Однако в растворах полимеров отсутствует важный признак дисперсных систем – гетерогенность, т.е. поверхность раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Однако поскольку макромолекулы имеют размер, близкий к размеру частиц, растворы ВМС проявляют свойства присущие коллоидных коллоидным системам. К таким свойствам относится: малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление, способность задерживаться пористыми мембранами, светорассеивание, способность к структурообразованию. К специфическим свойствам относятся свойства, обусловленные формой и структурой макромолекул: способность к набуханию, образованию гелей, особые реологические свойства и др., с другой стороны растворы ВМС являются термодинамически обратимыми, устойчивыми и, следовательно, истинными, к ним применимо правило фаз.

Важнейшим свойством, характеризующим структуру раствора полимера, является вязкость, которая как для коллоидных растворов, так и для растворов ВМС зависит от концентрации вещества в растворе. Вязкость даже разбавленных растворов полимеров  $\eta$  всегда выше вязкости чистого растворителя  $\eta_0$ , т.е. относительная вязкость растворов ВМС  $\eta_{omh.} = \eta/\eta_0 > 1$ . Обычно пользуются понятием удельной вязкости, которая показывает относительное увеличение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{y\partial} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{omh} - 1$$
(5.10)

Вводят также параметр вязкости, который не был бы связан с концентрацией раствора. Для этого  $\eta_{y\partial}$  относят к концентрации и называют эту величину приведенной вязкостью:

$$\eta_{np} = \frac{\eta_{y\partial}}{c}, \qquad (5.11)$$

где с – концентрация полимера.

Однако даже в разбавленных растворах столкновение клубков оказывают влияние на течение. Поэтому такие растворы характеризуют пределом приведенной вязкости при  $e \rightarrow \emptyset$ , которая называется характеристической вязкостью [ $\eta$ ]:

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\eta_{el}}{c}\right)_{c \to 0}$$
(5.12)

Величину характеристической вязкости находят по эмпирической зависимости вязкости от концентрации например, по уравнению Хаггинса:

$$\frac{\eta_{el}}{c} = [\eta] + R_{_H} \cdot [\eta]^2 \cdot c, \qquad (5.13)$$

где R<sub>н</sub> – константа Хаггинса.

Для выяснения физического смысла характеристической вязкости рассмотрим разбавленный раствор полимерных клубков как раствор непроницаемых частиц. Зависимость вязкости от концентрации частиц выражается уравнением Эйнштейна. Уравнение (2.3) можно представить иначе:

$$\eta_{\nu\partial} = \alpha \cdot V \tag{5.14}$$

Если каждая сфера имеет массу  $M_e$ , а 1 моль сфер  $M=M_e\cdot N_A$  и их массовая концентрация c, то объемную долю можно определить как:

$$Y = \frac{c}{M} N_A \cdot \frac{4}{3} \tilde{u} R^3, \qquad (5.15)$$

где *N*<sub>A</sub> – число Авогадро.

Тогда характеристическая вязкость раствора клубков равна:

$$[\eta] = \frac{10}{3} \check{u} \cdot N_A \cdot \frac{R_e^3}{M}, \qquad (5.16)$$

где  $R_e$  – эквивалентный (гидродинамический) радиус клубка, то есть радиус сфер, раствор которых имеет такую же характеристическую вязкость.

Для плотных сфер величина характеристической вязкости не зависит от размера частиц, поэтому измерения вязкости не информативны.

Для рыхлых полимерных клубков соотношения иные. Следовательно, при измерении вязкости можно получить информацию о размере клубков, причем известно, что гидродинамический радиус и радиус инерции клубков связаны соотношением:

$$R_{\partial} = R_m \cdot R_e, \qquad (5.17)$$

где  $R_{\partial}$  – радиус инерции, который представляет собой среднеквадратное расстояние между центром массы клубка и его звеньями;  $R_m$  – коэффициент трения,  $R_m = 0.6$ .

Если измерения проводятся в θ точке и известна молекулярная масса, то можно определить величину сегмента Куна. Далее, измеряя характеристическую вязкость в хорошем растворителе, можно вычислить коэффициент набухания клубка:

$$\alpha = \sqrt{\frac{[\eta]}{[\eta_{\theta}]}},\tag{5.18}$$

где  $[\eta_{\theta}]$  – характеристическая вязкость в  $\theta$  точке.

Важно, что из изменений характеристической вязкости можно найти концентрацию перекрывания клубков *C<sub>к</sub>*:

$$C_{\kappa} = \frac{1}{[\eta]} \tag{5.19}$$

Измерение характеристической вязкости используется также для определения молекулярной массы, поскольку раствор клубков зависит от числа звеньев в цепи. В  $\theta$  точке имеем:

$$[\eta] = R_{\theta} \cdot M^{1/2} \tag{5.20}$$

В хорошем растворителе

$$[\eta] = R \cdot M^{4/5} \tag{5.21}$$

В общем случае

$$[\eta] = R \cdot M^{a} \tag{5.22}$$

Коэффициенты *R* и *а* в уравнении (5.22), называемого уравнением Марка-Куна-Хаувинка, для каждой пары полимер – растворитель должны предварительно определяться с использованием прямых методов измерения молекулярной массы (осмометрия, светорассеивание, ультраседиментация).

Динамические свойства полуразбавленных и концентрированных растворов полимеров, а также расплавов полимеров существенно отличаются от свойств разбавленных растворов. Основной причиной отличий является взаимное проникновение клубков и образование зацепления цепей. Такие называют полимерными жидкостями. Вязкость полимерных системы жилкостей обычно на несколько чем вязкость порядков выше. низкомолекулярных жидкостей и разбавленных растворов полимеров.

Полимерные жидкости обладают вязкоупругостью. Вязкоупругость проявляется в особом поведении полимерной жидкости под механическим воздействием. При длительном воздействии наблюдается течение жидкости.

# 5.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Цель работы**: Определение характеристической вязкости и молекулярной массы желатина вискозиметрическим методом.

# Приборы и реактивы:

Приборы

- 1. Вискозиметр ВПЖ-2 диаметром капилляра 0,57мм 1шт.
- 2. Штатив 1 шт.
- 3. Колбы плоскодонные 100мл 6шт.
- 4. Секундомер 1шт.
- 5. Резиновая груша 1шт.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор 0,5% желатина – 0,1 л. На 100 мл H<sub>2</sub>O дистиллированной – 0,5 г желатина, нагревать до растворения, помешивая, после остудить до комнатной температуры.

2. Дистиллированная вода – 1 л.

# Содержание работы

1. Приготовить серию растворов желатина из раствора с концентрацией 0,5 г/100мл с различной концентрацией.

2. Определить время истечения чистого растворителя (дистиллированная вода) и растворов желатина пользуясь капиллярным вискозиметром ВПЖ-2.

3. Вычислить относительную и приведенную вязкость для каждого раствора.

Построить график зависимости 
$$\frac{\eta_{y_{\partial}}}{c} = f(c)$$
 и найти

характеристическую вязкость для желатина в воде.

5. Рассчитать молекулярную массу.

4.

### Методика проведения эксперимента и обработка результатов

1. Предварительно приготавливают 5 растворов из исходного с заданной концентрацией на 30мл каждого по таблице 5.1. После чего выдерживают 10-15 мин для выравнивания концентрации полимера за счет диффузии.

2. Для расчета объема исходного раствора, необходимого для приготовления 30мл более разбавленного, удобно пользоваться следующей формулой:

$$V = (C_{3a0} * 30) / C_0, \qquad (5.23)$$

где  $C_{3a\partial}$  – заданная концентрация растворов;  $C_0$  – исходная концентрация раствора ( $C_0=0,5r/100$ мл); V – объем исходного раствора.

таблица 5.1 приготовление различных концептрации раствора желатины							
Концентрация раствора,	Объем желатина 0.5% мл	Объем дистиллированной					
кмоль/м <sup>3</sup>	Obbem menarmin 0,5 %, whi	воды, мл					
0	0	30					
0,05	3	27					
0,1	6	24					
0,2	12	18					
0,3	18	12					
0,5	30						

Таблица 5.1 Приготовление различных концентраций раствора желатины

# Ход работы

1. Предварительно измеряют время истечения воды  $r_0$  с помощью вискозиметра ВПЖ-2, предварительно тщательно промыть водой (с помощью резиновой груши). Для измерения отбирают 20-25 мл воды и заливают ее в широкое колено вискозиметра.

2. Затем грушей продавливают жидкость из широкого колена в узкое выше верхней метки и, вынув грушу, дают жидкости свободно течь. При прохождении уровня воды через верхнюю метку включают секундомер, при прохождении его через нижнюю метку секундомер выключают. Измерение времени протекания производят 3 раза, чтобы расхождение в параллельных измерениях составляло не более 0,5 с.



Рисунок 5.3 – Капиллярный вискозиметр ВПЖ-2

3. После этого измеряют время протекания растворов желатина, описанным выше способом, начиная с самого разбавленного раствора. Переходя к раствору более высокой концентрации, нужно по возможности более тщательно с помощью груши удалить из вискозиметра прежний раствор и сполоснуть пипетку и вискозиметр следующим раствором. Результаты заносятся в таблицу 5.2.

ruomidu 5.2 rosymbiation skeneprimentob							
С.г/100мл	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0 (вода)	
V <sub>исх.</sub> р-ра, мл.							
$V_{_{H_2O}}$ , МЛ.							
т, сек 1 3							
$\tau_{\rm сред.},$ сек						τ <sub>0</sub> (сред)=	
$\eta_{yo} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$							
$η_{\text{прив}} = (C / η_{\text{уд}})$							

Таблица 5.2 – Результаты экспериментов

4. Строят график зависимости  $\eta_{yy}/c$  от *C* и находят [ $\eta$ ] при С $\rightarrow \emptyset$  (рис. 5.4), характеристическая вязкость имеет размерность см<sup>3</sup>/г.



Рисунок 5.4 – Определение характеристической вязкости [η]

5. Рассчитывают молекулярную массу желатина из формулы 5.13, преобразуя ее следующим образом:

$$M^{\alpha} = \frac{[\eta]}{k}; \ \lg M = \frac{\lg \frac{[\eta]}{k}}{\alpha}$$
(5.24)

Значение k и  $\alpha$  берут из следующей таблицы:

№ п/п	Полимер	Растворитель	$k \cdot 10^4$	α
1	Желатин	вода	4,8	0,63

Пример расчета

Рассчитать молекулярную массу поливинилацетата, растворенного в ацетоне.

Из графика (рис. 5.4) по экспериментальным данным определяют [ $\eta$ ], которая равна [ $\eta$ =0,80]. Из таблицы берут k=4,8·10<sup>-4</sup> и  $\alpha$ =0,63.

По уравнению (5.24) рассчитывают молекулярную массу поливинилацетата

$$\lg M = \frac{\lg \frac{0.80}{4.8 \cdot 10^{-4}}}{0.63} = \frac{\lg 1666.7}{0.63} = \frac{3.2218}{0.63} = 5.114$$

от числа 5,114 взят антилогарифм, откуда молекулярная масса полимера равна M=130017.

# 5.3 Перечень контрольных вопросов

1. Назовите основные реологические характеристики дисперсных систем?

2. В чем сходство и различие между растворами ВМС и коллоидными растворами НМС?

3. Причины возникновения вязкого течения дисперсных систем и ВМС.

4. Закономерности течения Ньютоновских жидкостей.

5. Каково принципиальное устройство капиллярного вискозиметра?

6. Уравнения Эйнштейна и Пуазейля для вязкого течения гетерогенных растворов и ВМС.

7. Пластическое течение дисперсных систем по Бингаму.

8. Реологические свойства высокомолекулярных соединений.

9. Какие факторы и как влияют на вязкость жидкостей? Понятие относительной приведенной и характеристической вязкости.

10. Расчет характеристик вязкости и молекулярной массы желатина.

# Список рекомендуемой литературы

- Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. — 2е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 672 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
- Вережников, В.Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие / В.Н. Вережников, И. Гермашева. - СПб.: Лань, 2015. -304 с.
- 3. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: Общий курс / А.Д. Зимон. М.: Красанд, 2019. 342 с
- 4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., Химия, 1989. 463 с.
- 5. Практикум по коллоидной химии. Под. Ред. Лаврова И.С. М., Высшая школа. 1983.- 216 с.
- Фридрихсберг, Д.А. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие / Д.А. Фридрихсберг. - СПб.: Лань, 2015. -304 с.Малышева Ж.Н., Новаков И.А. Поверхностные явления и дисперсные системы. Курс лекций, Волгоград, 1997.- 164 с.
- 7. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: Учебник для бакалавров / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М.: Юрайт, 2013. 444 с.
- 8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной. Химии, 1984, 574с.
- 9. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под редакцией В.А.Кабанова, М.: Химия, 1983. 224с.
- 10. Назаров, В.В. Коллоидная химия. Практикум и задачник: Учебное пособие / В.В. Назаров, А.С. Гродский и др. СПб.: Лань, 2019. 436 с.

#### Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал** Инна Николаевна **Хлобжева** Тамара Викторовна **Крекалева** 

# Лабораторный практикум по коллоидной химии

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Н.И. Матвеева

Темлан 2022 г. Поз. № 3. Подписано к использованию 21.04.2022. Формат 60х84 1/16. Гарнитура Times. Усл. печ. л. 5,8.

Волгоградский государственный технический университет. 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ. 404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.