

*Министерство образования и науки Российской Федерации*  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ**  
Факультет физико-математических и естественных наук  
Кафедра физической и коллоидной химии

*И. И. Михаленко*

## **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

дисциплины

**Химические методы получения**

**и свойства наносистем**

**Часть 1**

для студентов направления подготовки

**28.04.01 «НАНОТЕХНОЛОГИЯ И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА»**

Магистерская программа

«Инновационные технологии и нанотехнологии  
в медицине, фармацевтике и биотехнологии»

Электронная версия

Москва-2017

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр

Правила поведения и техники безопасности в химической лаборатории	2
Правила оформления работы в лабораторном журнале	2
Цели и задачи дисциплины	3
<i>Номер раздела, модули и лабораторные работы</i>	
<b>I. Получение и свойства коллоидных систем</b> .....	<b>5</b>
<b><u>МОДУЛЬ 1.</u></b> Получение коллоидных растворов, эмульсий, пен .....	<b>12</b>
<b>Работа 1а.</b> Получение гидрозолей .....	<b>12</b>
<b>Работа 1б.</b> Получение эмульсий, явление обращения фаз .....	<b>14</b>
<b>Работа 1бв.</b> Получение и устойчивость пены .....	<b>15</b>
<i>Контрольные вопросы модуля 1</i>	<b>15</b>
<b><u>МОДУЛЬ 2.</u></b> Оптические методы исследования коллоидов.	
<b>Нефелометрия. Турбидиметрия</b> .....	<b>16</b>
<b>Работа 2а.</b> Определение объёмной концентрации коллоидного раствора методом нефелометрии .....	<b>22</b>
<b>Работа 2б.</b> Определение размера частиц методом турбидиметрии ..	<b>24</b>
<i>Контрольные вопросы модуля 2</i>	<b>26</b>
<b><u>МОДУЛЬ 3.</u></b> Устойчивость дисперсий. Коагуляция. Седиментация	<b>27</b>
<b>Работа 3.</b> Коагуляция золя электролитами. Коллоидная защита	<b>44</b>
<i>Контрольные вопросы модуля 3</i>	<b>45</b>
<b>II Коллоидная химия высокомолекулярных соединений</b> .....	<b>46</b>
<b><u>МОДУЛЬ 4.</u></b> Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим и оптическим методами .....	<b>55</b>
<b>Работа 4а.</b> Определение молекулярной массы каучука по вязкости растворов .....	<b>56</b>
<b>Работа 4б.</b> Определение молекулярной массы биополимера по мутности растворов .....	<b>57</b>
<i>Контрольные вопросы модуля 4</i>	<b>57</b>
<b><u>МОДУЛЬ 5.</u></b> Свойства растворов полиэлектролитов .....	<b>57</b>
<b>Работа 5.</b> Определение изо-точка белка по набуханию, мутности и вязкости растворов .....	<b>60</b>
<i>Контрольные вопросы модуля 5</i>	<b>62</b>
<b>III Мицеллярные растворы (семинар и мультимедийная лекция)</b> .....	<b>63</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> (домашние расчетно-графические работы) .....	<b>68</b>
<b>Работа 1 II.</b> Седиментационный анализ суспензии .....	<b>68</b>
<b>Работа 2 II.</b> Кинетика набухания полимера .....	<b>70</b>
Литература	
Учебно-методический комплекс, примеры тестов	

## **Правила поведения и техники безопасности в химической лаборатории**

1. Нельзя находиться в лаборатории в верхней одежде. Следует работать обязательно в халате. Категорически запрещается принимать пищу, пить воду в лаборатории. Нельзя работать в лаборатории в неустановленное время.
2. К выполнению лабораторной работы можно приступать после тщательного изучения методики и правил работы с приборами.
3. На рабочем столе должны находиться необходимые реактивы, оборудование, посуда, рабочий журнал. Нельзя ставить на рабочий стол посторонние предметы (сумки). Слянки с реактивами должны быть снабжены этикетками и закрыты.
4. После окончания работы следует вымыть посуду, отключить электроприборы, выключить воду, привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.
5. Следует соблюдать определенные правила при работе с реактивами:
  - концентрированные растворы кислот запрещается выливать в раковину,
  - нельзя путать крышки от склянок и банок, это ведет к загрязнению реактивов,
  - недопустимо брать твердые реактивы руками, нюхать, пробовать их на вкус,
  - при наливании растворов пользуются воронкой, лишнее количество реактива нельзя выливать обратно, для этого используется колба с надписью «слив»,
  - при отборе проб растворов кислот и щелочей, органических жидкостей их следует набирать в пипетку с помощью груши или дозатором,
  - Исследуемые оптически методами растворы нельзя оставлять в кюветном отделении приборов, после работы кюветы тщательно промыть и высушить.

## **Правила оформления работы в лабораторном журнале**

1. Написать название работы, цель работы и теоретическое введение (основные законы, уравнения, формулы, эскизы графиков);
2. В экспериментальной части указать реактивы и оборудование, условие проведения эксперимента (температура, концентрации растворов и их расчет, длины волн и т.д.);
3. Результаты измерений и расчётов по экспериментальным данным, представленные в виде таблиц и графиков, привести в тетради.
4. Записать вывод или заключение о результатах работы.
5. Ответить на вопросы для самоконтроля.

*Примечание. Все записи в тетради должны быть выполнены чернилами, графики – на миллиметровой бумаге с указанием масштаба и размерности величин на осях x-y. График должен быть озаглавлен и вклеен в журнал.*

*Рекомендуется строить графиков в электронном виде приложения EXCEL и для линейных зависимостей точно определять параметры регрессии.*

### **Цель и задачи дисциплины.**

**Цель** – изложить основные положения современной науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах, их устойчивости и свойствах. Практическая часть курса (лабораторные модули 1-5) охватывает основные разделы современной коллоидной химии. В ней рассматриваются фундаментальные закономерности физико-химии дисперсного состояния вещества, физический смысл явлений в дисперсных системах, их стабилизации и применения в различных сферах (в медицине, фармации, биологии и т.д.). Важное внимание уделено методам получения и свойствам истинно гетерогенных дисперсий (аэрозолей, лиозолей, пирозолей), мицеллярным системам, растворам высокомолекулярных соединений (ВМС) и структурированным системам (гели). Теоретическая часть курса рассматривает не только теории коллоидной химии, но и основные вопросы термодинамики наночастиц, их химической активности, свойства наноразмерных объектов, включая кластеры, нанокompозиты, квантовые точки, углеродные нанотрубки, фуллерены, а также прикладные аспекты нанохимии, лежащие в основе нанотехнологий.

**Задачи** – научить студентов навыкам химического эксперимента по синтезу, методам стабилизации и определению важных характеристик дисперсных систем (порошков и коллоидных растворов), а также работе на учебно-научной аппаратуре с выполнением необходимых расчетов с помощью известных формул и уравнений, в том числе и с помощью компьютерных программ. Важным результатом практических занятий должно стать умение пользоваться справочной литературой, анализировать результаты и применять полученные знания для решения практических задач. Знакомство с современными физическими и физико-химическими методами исследования на базе научного оборудования Наноцентра продолжает практика студентов после завершения данного курса.

## Раздел I.

### ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ

#### МОДУЛЬ I. Получение коллоидных растворов, эмульсий, пен

*Теоретическая часть.* Коллоидное состояние вещества имеет два основных признака – гетерогенность и дисперсность. Классификация дисперсных систем по критерию агрегатного состояния дисперсной фазы (микрофазы или нанофазы) и дисперсионной среды приведена ниже в таблице. В числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы (Г – газообразное, Ж – жидкое, Т – твердое). Из 9 комбинаций система Г/Г маловероятна и её образование возможно только при очень высоких давлениях газов. Заметим, что дисперсная фаза может быть многофазной.

Класс	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
		Газ	Жидкость	Твердое
<b>Аэрозоли</b>	Газ	(Г/Г)	Ж/Г туман	Т/Г дым, порошки
<b>Лиозоли</b>	Жидкость	Г/Ж пены	Ж/Ж эмульсии	Т/Ж золи, суспензии
<b>Пирозоли</b>	Твердое	Г/Т твердые пены	Ж/Т твердые эмульсии	Т/Т твердые золи, сплавы

Другим критерием для классификации является размер частиц дисперсной фазы. Различают грубодисперсные, среднедисперсные и высокодисперсные системы. Последние еще называются ультрамикроретерогенными, их размер частиц составляет от 1 до 100 нанометров ( $1\text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9}\text{ м}$ ). В микроретерогенных системах размеры частиц на два-три порядка больше – от десятых до десятков микрометров ( $1\text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ м}$ ).

Особенностью высокодисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость (неравновесность). Из-за большой границы раздела фаз ( $S$ ) поверхность имеет большой избыток свободной поверхностной энергии  $G_s = S \cdot \sigma$ . Она перераспределяется на другие виды энергии и на межфазной границе возникают поверхностные явления –

электрические, химические, адсорбция, адгезия, смачивание. Для сохранения устойчивости системы против слипания частиц на поверхности дисперсной фазы самопроизвольно образуются стабилизирующие слои вследствие адсорбции ионов или молекул, что уменьшает поверхностное натяжение  $\sigma$ .

**Коллоидные растворы** или **золи** (*solutio*) – это высокодисперсные системы с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, имеющие отличные от истинных растворов свойства.

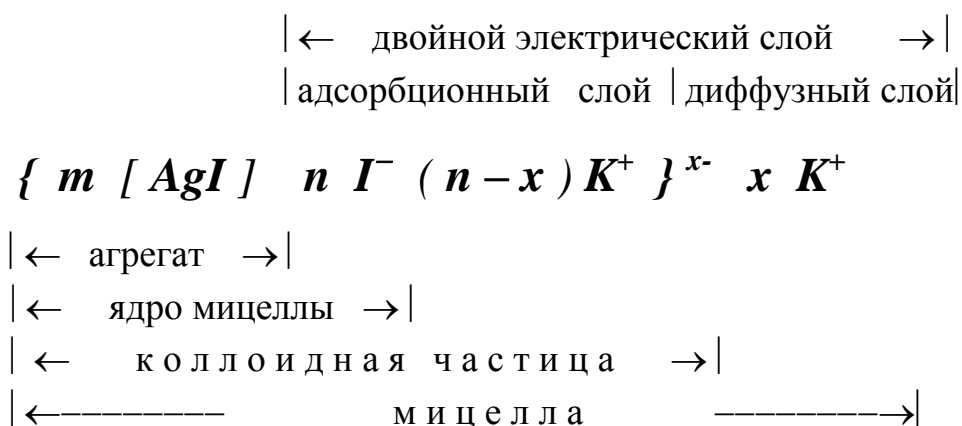
Золи – ультрамикрорегетерогенные системы, поэтому дисперсная фаза (агрегат) является нанофазой. Частицы дисперсной фазы зольей вместе с сольватной оболочкой из ионов ДЭС и молекул дисперсионной среды называются мицеллами. Мицеллы равномерно заполняют весь объем дисперсионной среды и участвуют в броуновском движении.

В гидрозольях, стабилизированных электролитами, агрегаты защищены от слипания (коагуляции) двойным электрическим слоем. Он образуется самопроизвольно из ионов присутствующих в растворе. Двойной электрический слой (ДЭС) ионов обеспечивает электростатическое отталкивание коллоидных частиц.

**Мицелла** (лат. *micella, mīce – крошечка*) представляет собой устойчивый ионогенный комплекс, состоящий из частицы дисперсной фазы и окружающих её слоёв ионов ДЭС или молекул дисперсионной среды.

**Формула мицеллы гидрофобных зольей** показывает химический состав и структуру комплекса – порядок распределения ионов ДЭС.

Для золя  $AgI$ , полученного в избытке  $KI$  ( $a$ ), формула имеет вид



Ионы, адсорбированные на поверхности агрегата, называются потенциалопределяющими. В данном случае это ионы йода ( $I^-$ ), входящие в состав агрегата. Ионы противоположного знака ( $K^+$ ), которые распределяются как в адсорбционном, так и диффузном слоях, называются противоионами. Агрегат с адсорбционным слоем ионов называется коллоидной частицей или гранулой, заряд которой в данном примере отрицательный ( $-x$ ), так как потенциалопределяющими ионами являются анионы. При избытке нитрата серебра (б) получается золь с положительно заряженными частицами ( $+x$ ).

Выбор потенциалопределяющего иона проводится с учетом избирательности его адсорбции на поверхности агрегата (микрофазы).

**Правило Панета-Фаянса** говорит о преимущественной адсорбции однотипных и изоморфных ионов, способных достраивать решетку кристалла. На твердой фазе хорошо также адсорбируются поверхностно-активные вещества и их ионы, например, спирты и органические кислоты, например, щавелевая кислота в виде оксалат-ионов (противоионы –  $H^+$ ).

**Методы получения дисперсных систем.** Дисперсные системы можно получить двумя путями – конденсацией атомов, молекул, ионов в более крупные частицы (агрегаты) или диспергированием (дроблением) крупных частиц до частиц малых размеров, применяя физические или химические методы. Эти пути синтеза еще называют «снизу» и «сверху».

Метод замены растворителя (физическая конденсация) заключается в том, что в истинный раствор вещества добавляется жидкость, в которой это вещество нерастворимо. Пример – получение золь серы и канифоли.

Химическая конденсация основана на реакциях различного типа, протекающих с образованием нерастворимого вещества, например,

- реакция ионного обмена (*получение золь галогенидов серебра, берлинской лазури, сульфидов сурьмы и мышьяка*), в том числе и реакция нейтрализации (*получение золь сульфата бария*),
- реакция окисления (*получение золь серы*),
- реакция восстановления (*получение золь металлов, двуокиси марганца*),
- реакция гидролиза (*получение золь гидроксида железа +3*)

Важным условием образования золя является наличие в реакционной смеси стабилизатора. Стабилизаторами могут быть: а) вещества-реактанты, обеспечивающие образование двойного электрического слоя, б) вещества, образующиеся в химической реакции, в) специально вводимые вещества.

К методам химического диспергирования относят пептизацию – процесс перевода осадка, например,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  в коллоидный раствор. При диссолюционной пептизации, осадок отмывают от избытка электролитов водой, а при адсорбционной пептизации – раствором стабилизатора, который называется пептизатором. В обоих вариантах для пептизации используются только свежеприготовленные (рыхлые) осадки.

Оптические свойства коллоидных систем отличаются от свойств истинных растворов. При прохождении света через дисперсную систему наблюдается светящийся конус (конус Тиндаля-Фарадея), образующийся в результате **рассеяния света** частицами дисперсной фазы, размеры которых соизмеримы с длиной световой волны. Явление светорассеяния было изучено Рэлеем (1860-1870 г.). Согласно **закону Рэлея** интенсивность рассеянного раствором света  $I_P$  под углом  $90^\circ$  равна

$$I_P = I_0 \cdot K \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \quad (1.1)$$

где  $I_P$  – интенсивность падающего света,

$\nu$  – число частиц в единице объема (частичная концентрация),

$V$  – объём одной частицы,

$\lambda$  – длина волны падающего света,

$K$  – константа, зависящая от показателей преломления дисперсной фазы  $n$  и дисперсионной среды  $n_0$ .

Белый свет состоит из волн различной длины. Из закона Рэлея следует, что рассеяние коротких (синих) волн более интенсивное, чем рассеяние длинных (красных) волн, поэтому при боковом освещении неокрашенный коллоидный раствор кажется голубовато-синим, а в проходящем свете – красновато-желтым. Это явление называется опалесценцией. В случае окрашенных золь происходит наложение собственного цвета и окраски,



вызванной опалесценцией (явление дихроизма). Золи металлов закону Рэлея не подчиняются, так как их частицы сильно поглощают свет. Поглощение зависит от размера частиц, что и определяет окраску золя. Закон Рэлея лежит в основе методов определения концентрации и размера коллоидных частиц.

**Эмульсии** – микрогетерогенные системы с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают разбавленные (<1%), концентрированные (<74%) и высококонцентрированные (>74%) эмульсии - кремы.

Примерами природных эмульсий могут служить молоко, лимфа, нефть.

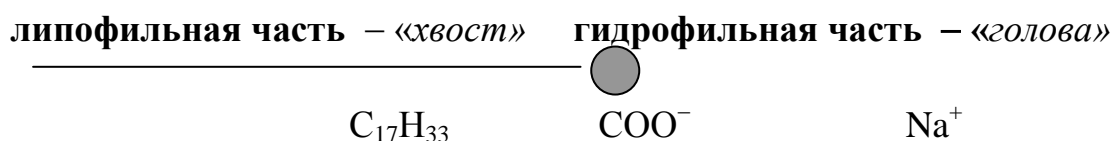
Различают два типа эмульсии. Прямая эмульсия – дисперсия неполярной жидкости в полярной жидкости, её условно называют «масло в воде» (М/В). Обратная эмульсия «вода в масле» (В/М) – дисперсия полярной жидкости в неполярной среде.

Определить тип эмульсии можно методами окрашивания, смачивания и смешения. В первом методе под микроскопом наблюдают эмульсию после подкрашивания одной из фаз: водорастворимый краситель, например, метиленовая синь окрашивает полярную фазу, а жирорастворимый краситель (Судан III) – неполярную фазу. Во втором методе каплю эмульсии наносят на обезжиренное стекло (А) или на стекло со слоем парафина (В). Капля прямой эмульсии смачивает полярную поверхность стекла и растекается на ней, а на неполярной поверхности парафина капля не растекается. В случае обратной эмульсии картина обратная. В третьем методе эмульсия разбавляется (смешивается), если в неё добавляют жидкость той же полярности, что и дисперсионная среда, например, разбавление молока водой. К инструментальным можно отнести метод электропроводности. Высокая электропроводность характерна для прямых эмульсий, а низкая для обратных.

Эмульсии термодинамически неустойчивые дисперсные системы, Для получения устойчивой эмульсии необходим стабилизатор – **эмульгатор**. Молекулы эмульгатора располагаются на границе раздела фаз, снижая

поверхностную энергию, что не позволяют частицам слипаться. Различают три вида эмульгаторов: коллоидные электролиты (коллоидные поверхностно-активные вещества /ПАВ/), растворы высокомолекулярных соединений и высокодисперсные порошки. К коллоидным электролитам относятся щелочные мыла – соли жирных кислот, например, олеат и стеарат натрия.

Молекулы ПАВ-эмульгатора дифильные, то есть имеют две части различной полярности. Олеат натрия  $C_{17}H_{33}COONa$  схематично изображается



Полярная, гидрофильная часть ПАВ обращена к полярной среде эмульсии, а неполярная липофильная (гидрофобная) – к неполярной среде. Ориентация молекул ПАВ показана на рисунке. Характер эмульгатора определяет тип эмульсии. Для эмульгирующей способности важно соотношение между гидрофильной и липофильной частями молекулы - гидрофильно-липофильный баланс /ГЛБ/.



**Рис.1. Расположение молекул эмульгатора на границе раздела фаз**  
 а) прямая эмульсия M/V      б) обратная эмульсия V/M

Числа ГЛБ – это условные безразмерные величины, значения которых лежат в интервале от 1 до 40. За 1 принято число ГЛБ олеиновой кислоты. Для приготовления прямой эмульсии выбирают эмульгатор с числом ГЛБ > 10. Вещества, растворимые в неполярных жидкостях и малорастворимые в воде, используют как эмульгаторы обратных эмульсий, их числа ГЛБ ниже 5.

По справочным значениям групповых чисел ГЛБ (гидрофильных и липофильных) можно рассчитать ГЛБ любого сложного ПАВ по формуле

$$ГЛБ = 7 + \sum ГЛБ_{гидрофил} + \sum ГЛБ_{липофил} \quad (1.2) .$$

Например, у олеата натрия  $ГЛБ(C_{17}H_{33}COONa) = 7 + 19,1 + 17 \times (-0,475) = 18$ ,  
а для олеиновой кислоты  $ГЛБ(C_{17}H_{33}COOH) = 7 + 2,1 + 17 \times (-0,475) \cong 1$ .

Справочные данные	-COONa	-COOH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH=
Числа ГЛБ	19,1	2,1			-0,475

Изменение природы эмульгатора приводит к обращению фаз эмульсий – прямая эмульсия переходит в обратную эмульсию и наоборот.

Стабилизация эмульсий возможна и с помощью высокодисперсных порошков. Их действие аналогично действию ПАВ. Порошки с гидрофильной поверхностью стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные порошки – обратные эмульсии.

**Пены** – это концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж, в которых пузырьки газа (дисперсная фаза) находятся между слоями жидкости, формирующими дисперсионную среду. Пены бывают низкой ( $\beta < 20$ ), средней (21-200) и высокой кратности ( $\beta > 200$ ), где  $\beta$  есть отношение объема газа к объему жидкости. В низкократных пенах пузырьки имеют сферическую форму (рис.1а), а у высокократных – гексагональную (б). Стабилизаторы пен – пенообразователи, это ПАВ, как натуральные (яичный белок), так и синтетические, например, углеводородные. Структура адсорбционного слоя пленки ПАВ (1) оболочки пены (Ж-2, Г-3) показана на рис.1в.

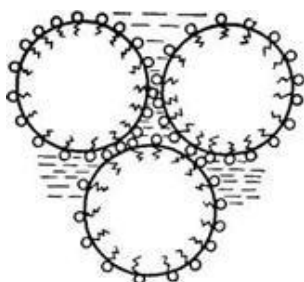


Рис.2а



Рис. 5.2. Схема структуры пены

б

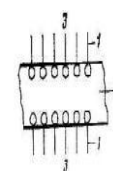


Рис. 3.14 Структура адсорбционного слоя ПАВ оболочки пены  
1 – адсорбционные слои в пленке жидкости,  
2 – пленка жидкости, 3 – газовая среда.

в

## **Практическая часть модуля 1.**

### **Работа 1а. Получение гидрозолей.**

#### **Опыт 1. Получение золей иодида серебра по реакции ионного обмена.**

При использовании обменных реакций можно получить гидрофобные золи одного и того же вещества с различно заряженными частицами.

Проведём реакцию  $KI + AgNO_3 = AgI\downarrow + KNO_3$

а/ в избытке  $KI$  (0,01 н.): 10 мл + 8 мл (стабилизатор –  $KI$ );

б/ в избытке  $AgNO_3$  (0,01 н.): 8 мл + 10 мл (стабилизатор –  $AgNO_3$ ).

Золи опытов «а» и «б» имеют различные строение стабилизирующих микрофазу (агрегат) слоёв ионов, что отражает **формула мицеллы золя**.

Запишите формулы мицеллы для «а» и «б», укажите их строение. Проверить оптические свойства золя  $AgI$  (опалесценцию и конус Тиндаля).

Реакцией ионного обмена можно получить «белые» золи сульфата бария, например, по реакции нейтрализации  $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_2O$  (напишите мицеллы), и ярко окрашенные золи берлинской лазури с различно заряженными коллоидными частицами.

#### **Опыт 2. Получение золя берлинской лазури по реакции обмена.**

Реакция  $K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$   
берлинская лазурь

а) к 3 мл  $FeCl_3$  0,005 н. добавляют 1 мл 0,005 н. ферроцианида калия,

б) к 3 мл ферроцианида калия 0,005 н. добавляют 1 мл 0,005 н.  $FeCl_3$ .

Примечание: в некоторых учебниках получение берлинской лазури записывается реакцией  $K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 = KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$ ,

Заметим, однако, что гексацианоферрат (II) калия железа (III) -  $KFe[Fe(CN)_6]$  растворим в воде, тогда как гексацианоферрат (II) железа (III) -  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  – нерастворимая соль. Присутствие  $KFe[Fe(CN)_6]$  придаёт золю сине-зелёный цвет.

Запишите формулы мицелл для условий а) и б). Опишите опыт по определению заряда коллоидных частиц золя методом капиллярного анализа.

### Опыт 3. Получение золя двуокиси марганца методом восстановления.

К 3 мл 1,5% раствора перманганата калия добавляют 50 мл дистиллированной воды. По каплям добавляют тиосульфат натрия (восстановитель), и в результате реакции образуется вишнево-красный золь



Поставьте коэффициенты в уравнении реакции. Напишите мицеллу.

### Опыт 4. Получение золя канифоли методом замены растворителя.

К 50 мл дистиллированной воды по каплям добавляют 2% спиртовой раствор канифоли. Раствор встряхивают. Наблюдают образование «белого» золя и исследуют его оптические свойства.

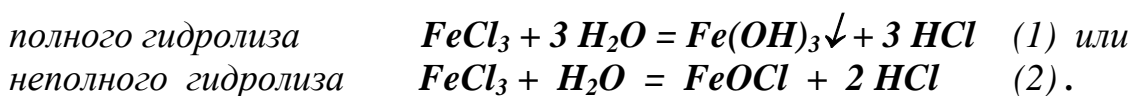
### Опыт 5. Получение золя берлинской лазури методом пептизации.

К 5 мл 20% раствора желтой кровяной соли добавляют 0,5 мл насыщенного раствора хлорного железа и получают синий осадок по реакции  $K_4Fe(CN)_6 + 4 FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12 KCl$  (см. опыт 2).

Осадок переносят на фильтр, промывают дистиллированной водой, а затем 0,1 н. раствором щавелевой кислоты. В результате диспергирования осадка (**пептизации**) в колбу через фильтр проходит синий золь берлинской лазури. Щавелевая кислота является пептизатором: оксалат-ионы, образующиеся при диссоциации кислоты  $(COOH)_2 \rightarrow (C_2O_4)^{-2} + 2H^+$ , адсорбируются на агрегате и вместе с ионами  $H^+$  формируют ДЭС. Напишите мицеллу золя.

### Опыт 6. Получение золя гидрата окиси железа +3 методом гидролиза.

В кипящую дистиллированную воду (100 мл) добавляют 2-3 капли насыщенного раствора хлорного железа. Наблюдают образование красно-оранжевого золя  $Fe(OH)_3$  по реакции



Строение мицеллы золя зависит от условий его получения: при кипячении раствора удаляются пары  $HCl$  (реакция 2) и стабилизатором принято считать оксохлорид железа  $FeOCl$ . Запишите мицеллы зольей.

## Наблюдение некоторых свойств золей.

Светорассеяние и опалесценция. Для неокрашенных золей наблюдаем **конус Тиндаля-Фарадея** и различную окраску золя в проходящем и рассеянном свете, пропуская через раствор пучок света. Для окрашенных золей конус наблюдают при прохождении света в поверхностном слое.

Заряд коллоидных частиц. Простым методом определения заряда коллоидных частиц **окрашенных золей** является капиллярный анализ на фильтровальной бумаге. Он проводится для золей берлинской лазури и двуокиси марганца. Целлюлозные стенки капилляров бумаги заряжены отрицательно, поэтому капля золя с положительно заряженными частицами сорбируется в капиллярах и даёт окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. У золя с отрицательными частицами наблюдается равномерное движение окрашенного фронта.

Определение знака заряда и подвижности коллоидных частиц золя можно провести методом электрофореза. Золь помещают в U-образную трубку с электродами, соединенными с источником постоянного тока, и наблюдают изменение окраски цвета раствора вследствие движения заряженным коллоидных частиц золя к электроду противоположного знака.

## **Работа 16. Получение эмульсий и явление обращения фаз.**

Эмульсии получают диспергированием (механическим или с применением ультразвука). В опыте в пробирку наливают 1-2 мл неполярной жидкости (бензол, ксилол или масло), подкрашенную Суданом-III, который позволяет отличить неполярную углеводородную фазу от водной при наблюдении под микроскопом. Затем добавляют такое же количество воды и встряхивают несколько раз. Убеждаются, что эмульсия без эмульгатора неустойчивая и быстро расслаивается. В ту же пробирку добавляют 2 мл раствора олеата натрия (мыла) и снова встряхивают. При хорошем перемешивании получается устойчивая обратная эмульсия (М/В). Её каплю наносят на предметное стекло, рассматривают в микроскопе.

Обращение фаз. При добавлении в эмульсию М/В хлорида кальция (2 мл 2%  $\text{CaCl}_2$ ) после тщательного перемешивания натриевое мыло переходит в кальциевую форму  $2 \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{CaCl}_2 = (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Ca} + 2 \text{NaCl}$ .

Олеат кальция значительно лучше растворяется в масле, чем в воде, и является стабилизатором обратной эмульсии. Обратную эмульсию сравнивают с прямой под микроскопом. Микроскопическую картину фотографируют. Здесь же приводят рисунок профиля капли при смачивании прямой и обратной эмульсий обезжиренной и парафинированной поверхности стекла.

### Работа 1в. Получение и устойчивость пены.

Записать объем исходного мыльного раствора. Получить пену в цилиндре с притертой крышкой и делениями методом встряхивания раствора с пенообразователем или барботажом. Разрушение пены во времени определяют как время выделения из пены раствора. Секундомер включают после заполнения пеной всей емкости. Аналогичный опыт параллельно проводят со вторым раствором, концентрация которого в два раза меньше. Сравнить устойчивость пены в двух опытах на основании графиков, построенных по данным **таблицы 1**. Записать вывод.

Время, t мин.		0	1	2	3	4	5
1	Объем раствора, см <sup>3</sup> (мл)						
2							

#### *Контрольные вопросы модуля 1*

1. Каково строение мицеллы гидрофобного золь? Какие ионы и почему являются потенциалопределяющими?
2. Напишите формулы мицелл золь сульфата бария, полученного по реакции нейтрализации. Укажите их строение.
3. Объясните явления опалесценции и дихроизма света.
4. Нарисуйте схему стабилизации эмульсий В/М и М/В молекулами ПАВ и гидрофильными и гидрофобными порошками.
5. Приведите расчет ГЛБ пальмитата натрия  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ .

## МОДУЛЬ 2.

### ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСИЙ. НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ

**Теоретическая часть.** Прохождение света через высокодисперсную систему (золь) сопровождается **рассеянием света частицами**. С этим явлением связаны два оптических эффекта – конус Тиндаля-Фарадея и опалесценция.

Закон светорассеяния Рэля записывается в общем виде уравнением

$$I_p = I_0 \cdot 24\pi^3 \cdot \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot (1 + \cos^2 \alpha) \quad (2.1), \quad \text{где}$$

$I_0$  и  $I_p$  – интенсивности падающего и рассеянного света частицами системы объемом  $1 \text{ см}^3$ ,  $\nu$  – концентрация частиц,  $V$  – объем одной частицы,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $n$  и  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно,  $\alpha$  – угол рассеяния (если  $\alpha=90^\circ$ , то получаем формулу (1.1)).

Отношение  $\frac{I_p}{I_0} = \tau$  называется **мутностью** дисперсной системы.

Мутность численно равна световой энергии, рассеиваемой  $1 \text{ см}^3$  раствора во всех направлениях при интенсивности падающего света, равной единице.

$$\text{Итак, } \tau = K \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \quad (2.2), \quad \text{где } K = 24\pi^3 \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (2.2').$$

Из уравнений (П.2) видно, что мутность зависит от свойств дисперсии – характеристик дисперсной фазы (концентрация, размер и показатель преломления частиц  $n$ ) и среды ( $n_0$ ), а также условий анализа (длины волны света и угла рассеяния).

Вместо численной концентрации удобнее использовать объёмную  $C_V$  или весовую концентрацию частиц  $C_m$ , где  $\rho$  – плотность частиц

$$\boxed{C_V = \nu \cdot V} \quad (2.3) \quad C_m = C_V \cdot \rho \quad (2.3').$$

Размерности:  $C_V$  [ $\text{см}^3/\text{см}^3$ ] и  $C_m$  [ $\text{г}/\text{см}^3$ ].



Произведение  $\nu \cdot V$  в уравнении 2.2 заменяем объемной концентрацией, и тогда закон Рэлея принимает вид

$$\tau = K \cdot C_V \cdot \frac{V}{\lambda^4} \quad (2.4') \quad \text{или} \quad \boxed{\tau = K_\lambda \cdot C_V \cdot V} \quad (2.4),$$

где постоянные  $n, n_0, \lambda$  объединены в константы  $K$  или  $K_\lambda = \frac{K}{\lambda^4}$ .

Видно, что при выполнимости уравнения Рэлея, мутность золя  $\tau$  прямо пропорциональна объемной концентрации частиц  $C_V$  (рис.2.2).

Следствия из уравнения Рэлея.

- Светорассеяние пропорционально концентрации частиц:  $I_p \sim \nu, I_p \sim c_V$ .
- Светорассеяние пропорционально квадрату объема частицы или шестой степени её радиуса:  $I_p \sim V^2$  или  $I_p \sim r^6$ .
- Светорассеяние обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света:  $I_p \sim 1/\lambda^4$ . Лучи с малой  $\lambda$  рассеиваются интенсивнее, чем с большой  $\lambda$ , что проявляется в явлении опалесценции.

Уравнение Рэлея выполняется при следующих условиях:

1. Рассеивающие свет частицы малы ( $r \approx 0,1 \lambda$ ). Максимальное светорассеяние наблюдается в дисперсиях с  $r < 20 \div 40$  нм. При больших размерах частиц ( $r > 0,1 \lambda$ ) преобладает отражение света.
2. Концентрация частиц мала и объём дисперсной системы небольшой, поэтому можно не учитывать вторичного рассеяния света.
3. Частицы не поглощают свет, т.е. золи не окрашены.
4. Частицы не электропроводны (в силу этого ограничения золи металлов не подчиняются закону Рэлея).

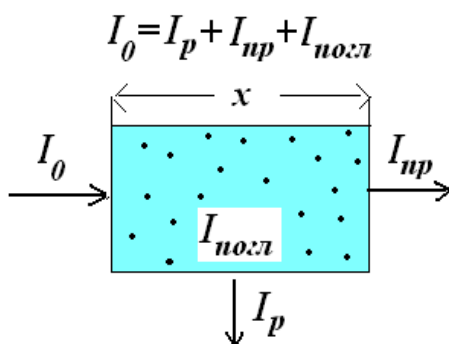


Рис.3.

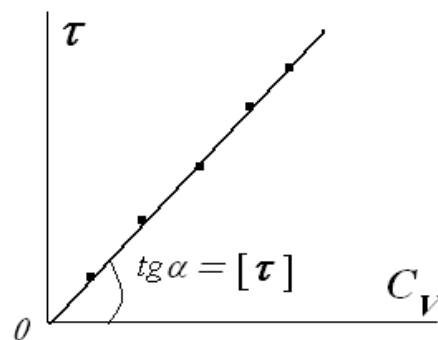


Рис.4

**Рис.3.** Взаимодействие света с окрашенным золем.

**Рис.4.** Зависимость мутности от объемной концентрации частиц «белого» золя.

К оптическим методам исследования коллоидных систем, в основе которых лежит уравнение Рэлея, относятся **нефелометрия и турбидиметрия**.

**Нефелометрия** основана на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой  $I_P$  (обычно под углом  $90^\circ$ ). На практике удобно использовать метод сравнительной нефелометрии, в котором используется стандарт – система, той же природы, что и исследуемая, для которой известны концентрация или размер частиц дисперсной фазы. Если значения  $I_0$  и  $K_\lambda$  одинаковы для стандартного (1) и исследуемого (2) растворов, то отношение интенсивностей равно

$$\boxed{\frac{I_{P,2}}{I_{P,1}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \quad (2.5)}, \quad \frac{I_{P,2}}{I_{P,1}} = \frac{C_2}{C_1} \quad (2.5').$$

При одинаковых размерах частиц  $V_1 = V_2$  получаем соотношение (2.5'), из которого определяется концентрация золь при известной концентрации стандартного раствора.

Следует помнить, что уравнение Рэлея справедливо для очень разбавленных растворов, так как оно не учитывает вторичного рассеяния света частицами, поэтому растворы не должны быть концентрированными.

**Турбидиметрия** основана на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему  $I_{ПР}$ . Из эксперимента определяют размер частиц ( $V$  или  $r$ ), если известна концентрация частиц. И наоборот, находят концентрацию частиц, если известен их средний размер. Эти характеристики можно получить в случае слабоокрашенных зольей.

С учетом возможного поглощения света золями (случай окрашенных зольей) взаимодействие света с частицами дисперсной фазы проиллюстрирует рис.4а. В соответствии с законом сохранения энергии  $I_0 = I_P + I_{ПР} + I_{ПОГЛ}$ .

Для неокрашенных или «белых» зольей интенсивность поглощенного света равна нулю ( $I_{ПОГЛ} = 0$ ). Уменьшение  $I_{ПР}$  при прохождении света через такой золь за счет светорассеяния рассматривается как фиктивная абсорбция света.

Отношение  $\frac{I_{\text{ПП}}}{I_0} = T$  (2.6) называется коэффициентом пропускания, а

логарифм его обратной величины  $\lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{ПП}}} = D = A$  (2.6')

–оптической плотностью раствора D или оптическим поглощением A.

В основе турбидиметрического метода лежит уравнение, аналогичное закону Бугера-Ламберта-Бееера, который описывает поглощение света

истинными растворами  $I_{\text{ПП}} = I_0 \cdot e^{-ECx}$  (2.7),

здесь x – длина оптического пути (толщина кюветы, см), C – концентрация раствора (моль/л), E – молярный коэффициент поглощения или **экстинция**.

Главный закон фотометрии – линейная связь A и концентрации C

$$2,3A = E \cdot C \cdot x \quad (2.7')$$

Аналоги уравнений для неокрашенных и окрашенных золей приведены ниже.

Неокрашенные золи :

$$I_{\text{ПП}} = I_0 \cdot e^{-Kcx} \quad (2.8) \quad \text{и} \quad 2,3D = K \cdot C \cdot x \quad (2.8')$$

Светорассеяние золями учитывается коэффициентом фиктивной абсорбции K, а произведение KС характеризует мутность неокрашенного золя.

Окрашенные золи поглощают и рассеивают свет, поэтому

$$I_{\text{ПП}} = I_0 \cdot e^{-(K+E)Cx} \quad (2.9) \quad \text{и} \quad 2,3D = (K + E) \cdot C \cdot x \quad (2.9')$$

Между мутностью и оптической плотностью неокрашенных дисперсий прямо

пропорциональная связь  $2,3D = \tau \cdot x$  (2.10) размерность  $\tau$  [см<sup>-1</sup>].

**Вывод формулы 2.10.** В отсутствие поглощения (абсорбции) света интенсивность прошедшего света через дисперсную систему представляет

разность  $I_{\text{ПП}} = I_0 - I_P$ . Разделив на  $I_0$  и логарифмируя, получим

$$-2,3A = 2,3 \lg \left( 1 - \frac{I_P}{I_0} \right) = \ln \left( 1 - \frac{I_P}{I_0} \right) \quad (2.11)$$

Поскольку  $I_P \ll I_0$ , можно натуральный логарифм представить в виде ряда  $\ln(1-y) = -y - \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3} - \dots$  (2.12'). В нашем случае  $y = \frac{I_P}{I_0}$  и, пренебрегая членами второй и третьей степени, получаем  $\ln\left(1 - \frac{I_P}{I_0}\right) = \frac{I_P}{I_0}$  (2.12) или  $-2,3D = \frac{I_P}{I_0} = \frac{I_P \cdot x}{I_0} = \tau \cdot x$ .

Определение размера частиц по светорассеянию. Из формулы 2.4 можно выразить объем одной частицы  $V = \frac{\tau}{C_V} \cdot \frac{\lambda^4}{K} = [\tau] \cdot \frac{\lambda^4}{K}$  (2.13).

Отношение  $\frac{\tau}{C_V}$  называется **приведенной мутностью**, а  $[\tau]$  — **характеристической мутностью** (приведенная мутность при  $C_V \rightarrow 0$ ).

Для определения размера частиц следует определить  $\tau$  для ряда коллоидных разбавленных неокрашенных растворов разной концентрации, рассчитать значения приведенной мутности растворов и найти  $[\tau]$  как среднее значение  $\frac{\tau}{C_V}$  или как тангенс угла наклона линейной зависимости  $\tau$  от  $C_V$  согласно уравнению 2.4. При анализе монодисперсных систем определяют фактический размер частиц, а для полидисперсных систем — средний размер.

Рэлеевское рассеяние света при выполнении условий 1-4 основано на модели, в которой рассматривается образование под действием электромагнитного излучения поляризованной частицы, т.е. осциллирующего диполя являющейся источником рассеянного света. Возникающий дипольный момент пропорционален объёму частицы. Итак, Уравнение светорассеяния Рэлея выполняется для диэлектрических (неэлектропроводных) частиц с размерами меньше 0,1 длины световой волны  $\lambda$ .

### Золи, не подчиняющиеся уравнению Рэлея.

А). Золи металлов (не выполняются п.п.3 и 4). Рассеяние и поглощение света металлическими частицами рассматривается теорией Ми. Цвет зольей

зависит от природы металла и размера частиц, так при увеличении размера частиц Ag цвет золя изменяется от жёлтого, к красному и затем синему.

Б). Золи с крупными частицами. Для них не выполняется условие 1, но их выполняются условия 2-4. В крупных частицах в них образуются не диполи (поляризация частицы под действием света), а квадруполь или мультиполи. Однако, все же есть возможность определения размеров частиц и в случае  $r > 0,1\lambda$  методом турбидиметрии. При  $r/\lambda > 0,1$  мутность обратно пропорциональна длине волны в степени, меньшей 4. Геллер предложил использовать степенное уравнение 
$$\tau = k \cdot \lambda^{-m} \quad (2.14)$$
. Билогарифмические зависимости мутности (или оптического поглощения) дисперсной системы от длины волны представляют собой прямые линии. Отрицательный тангенс угла наклона этих прямых  $\lg\tau - \lg\lambda$  равен показателю степени  $m$ . Для рэлеевского рассеяния  $m = 4$  а для светорассеяния большими частицами  $m < 4$ .

В). Лиофильные золи (растворы ВМС). Рассеяние света наблюдается и в растворах высокомолекулярных соединений. Так как в растворах ВМС показатели преломления дисперсной фазы ( $n$ ) и дисперсионной среды ( $n_0$ ) близки, то константа  $K$  в уравнении Рэлея и, следовательно,  $I_p$  мала. Теория флуктуационного рассеяния света развита Эйнштейном (1910) и Дебаем (1947). В этом случае центрами рассеяния света являются случайные сгущения частиц или флуктуации концентрации, возникающие вследствие теплового движения частиц. В настоящее время измерение светорассеяния растворов ВМС является одним из наиболее важных методов анализа белковых и других растворов природных и синтетических ВМС в биохимических лабораториях. Определяя мутность раствора можно найти молекулярную массу полимера.

## **Практическая часть модуля 2.**

### **Работа 2а. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ НЕФЕЛОМЕТРИИ**

Цель работы – определение объемной концентрации дисперсной фазы неокрашенного гидрозоля с помощью метода сравнительной нефелометрии.

В работе могут быть использованы и слабоокрашенные дисперсии (золи серы, канифоли, сульфата бария, иодида серебра и растворы латексов).

Сравнивают интенсивности рассеянного света (мутности) исследуемого раствора и раствора-стандарта. В качестве стандарта берут тот же золь с известной концентрацией.

*Порядок выполнения работы.*

1. *Приготовить исследуемый золь* методом замены растворителя или по обменной реакции (см. работу 1). Записать методику приготовления – концентрации и объемы растворов. Получить у лаборанта стандартный раствор. Наиболее точные результаты получаются, если концентрации исследуемого и стандартного раствора отличаются мало. Если раствор получился очень высокой концентрации по сравнению со стандартом, то проводят его разбавление до получения визуально близких по мутности растворов.

2. *Рассчитать константу разбавления*

$$K_{разб} = \frac{V_{золя} + V_{воды}}{V_{золя}} \quad (2.15)$$

При разбавлении может произойти десорбция стабилизатора и агрегация частиц золя, поэтому анализируемые растворы (гидрозоли, растворы латексов) желательно разбавлять раствором стабилизатора.

3. *Измерить интенсивности рассеянного частицами света* на нефелометре НФО. Предварительно следует ознакомиться с краткой инструкцией фирмы-производителя (ЗОМС, Россия).

После прогрева и настройки прибора измеряют  $I_p$  исследуемого раствора и стандарта (порядок не важен), записывая в таблицу 10-15 показаний табло.

Рассчитать среднее значение. Обратите внимание на множитель и размерность получаемых величин, указанных на панели прибора.

**Таблица 2.1.** Данные сравнительной нефелометрии.

№	Исследуемый раствор	Раствор сравнения концентрация $C_V^{\text{станд}} = \dots$
1.		
2.		
3.		
4.		
....		
10		
	Среднее значение $I_{\text{рас}}^{\text{иссл}} = \dots$	Среднее значение $I_{\text{рас}}^{\text{станд}} = \dots$

4. В методе сравнения концентрацию исследуемого золь определить на основании соотношения 2.5 по формуле

$$C_V^{\text{иссл}} = C_V^{\text{станд}} \cdot \frac{I_P^{\text{иссл}}}{I_P^{\text{станд}}} \quad (2.16)$$

Если золь был предварительно разбавлен, то значение  $C_V$  умножить на константу разбавления (см. формулу 2.17).

Записать вывод работы.

**Контрольные вопросы модуля 2.**

1. Проанализируйте уравнение Рэлея.
2. Какие дисперсные системы не подчиняются уравнению Рэлея? Почему?
3. Что называется мутностью раствора (укажите размерность)? Какая связь между мутностью и оптическим поглощением (плотностью) раствора? мутностью и коэффициентом пропускания?
4. Объясните преимущества методов нефелометрии и турбидиметрии.
5. Рассчитайте объемную концентрацию раствора, если мутности стандарта и раствора равны 0,02 и 0,035  $\text{см}^{-1}$  соответственно ( $C_V^{\text{станд}} = 0,05$ ).

Что показывает  $C_V$  ?

## Работа 26. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИИ

Цель работы – на основании измерения коэффициента пропускания или оптической плотности неокрашенного коллоидного раствора различной концентрации определить средний радиус частиц, используя по уравнение Рэлея.

*Порядок выполнения работы.*

1. Приготовить исследуемый раствор золя канифоли или серы методом замены растворителя (см. лаб. работу 1). Написать методику приготовления:

- взято ..... мл спиртового раствора с концентрацией ..... % вес;
- добавлено .... мл дистиллированной воды (*объемы указывает преподаватель или лаборант*).

Рассчитать весовую  $C_m^0$  и объемную  $C_v^0$  концентрации исходного раствора.

2. Расчет объемной концентрации золя привести в тетради.

3. Из полученного раствора разбавлением приготовить ряд растворов (объемы указаны в таблице), рассчитать константу разбавления и объемные

концентрации  $C_v$  золь по формуле 
$$C = \frac{C^0}{K_{разб}} \quad (2.17).$$

При работе с растворами латексов  $C_m^0$  и  $C_v^0$  ( $C_v$  – отношение объема дисперсной фазы к объему всей системы) по известному содержанию сухого остатка полимера, которое указывает преподаватель.

1. Ознакомиться с правилами работы на турбидиметре-фотометре (спектрофотометре КФК или ПЭ-5000). Записать толщину кюветы  $x = \dots$  см и длину волны света в вакууме  $\lambda_{max}$ , которая выставляется на приборе при ручном сканировании длин волн, например,  $\lambda_{max} = 538$  нм.

2. Измерить коэффициент пропускания растворов Т%, начиная с растворов низкой концентрации. Результаты измерений и расчетов записать в табл.2.2.

Примечание: на табло фотометра и спектрофотометра марки КФЕ изготовителя ЗОМС (Россия) стоит обозначение коэффициента пропускания  $\tau$  вместо Т.



3. Рассчитать длину света, проходящего через раствор

$$\lambda = \frac{\lambda_{\max}}{n_0} \quad (2.18)$$

и константу  $K$  по формуле 2.2`. Значения

показателей преломления среды  $n_0$  и дисперсной фазы  $n$  взять из справочных данных. Рассчитать мутность растворов по формуле

$$\tau = \frac{\ln \frac{100}{T\%}}{x} \quad (2.19)$$

, где  $x$  – толщина кюветы, а затем  $[\tau] = \tau/C_V$ .

Найти среднее значение характеристической мутности.

4. Проверить выполнимость уравнения Рэлея – линейную зависимость  $\tau$  от  $C_V$ . Из графика определить характеристическую мутность, указать её размерность и сравнить со средним значением  $\tau/C_V$  (табл.2.2).

**Таблица 2.2.** Определение размера частиц методом турбидиметрии.

Объект исследования – ....							
$\rho = \dots\dots ; n = \dots\dots ; n_0 = \dots\dots ; \lambda_{\max} = \dots\dots ; K = \dots\dots$							
№	Разбавление V, мл		$K_{\text{разб}}$	$C_V, \text{см}^3/\text{см}^3$	T%	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\tau / C_V$
	$V_{\text{золя}}$	$V_{\text{воды}}$					
1	2	8					
2	4	6					
3	5	5					
4	6	4					
5	8	2					
6	10	0					

1.  $[\tau]_{\text{среднее}} = (\tau / C_V)_{\text{среднее}} = \dots\dots ; 2. [\tau]$  из графика  $\dots\dots$

Расхождение значений  $x = [\tau]$ , полученных графическим и аналитическим методами  $\Delta x = (|x_2 - x_1| / x_2) \cdot 100\% =$

5. Рассчитать объем  $V$  и радиус глобул  $r$ , указав их размерности:

$$V = \frac{[\tau] \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^4}{K} \quad (2.20'), \text{ где } \lambda \text{ в нм, } r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot V} \quad (2.20).$$

В расчетах лучше использовать значение  $[\tau]$ , полученное из линейной регрессии. При построении графика следует учесть, что при  $C_V = 0$ ,  $\tau = 0$ .

Напомним, что уравнение Рэлея точно соблюдается лишь для частиц, размеры которых значительно меньше длины световой волны ( $r < 0,1\lambda$ ). Если  $r > 0,1\lambda$ , то получаются заниженные значения  $r$ . Метод турбидиметрии применяется и для ориентировочного определения размеров глобул полимеров – латексов ( $n/n_0 \approx 1,2$ ) с размером частиц и выше  $0,1$  длины волны.

### ***Контрольные вопросы модуля 2.***

1. Как объем частиц связан с мутностью и объемной концентрацией частиц? Что называется характеристической мутностью и как её определяют из экспериментальных данных?
2. Почему интенсивность светорассеяния растворами ВМС меньше интенсивности светорассеяния гидрозолями?
3. Что такое фиктивная абсорбция света? Объясните на основании уравнения 2.8 явление опалесценции.
4. Какое значение длины волны надо взять для расчета объема глобул частиц дисперсной фазы в ацетоне, если  $\lambda_{\max} = 550$  нм (при  $20^\circ\text{C}$   $n_0^{\text{ацетон}} = 1,3588$ )?
5. Рассчитайте радиус глобул, если характеристическая мутность равна 1000, константа  $K=100$ , длина волны света  $\lambda_m = 600$  нм.

## МОДУЛЬ 3.

### УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ. КОАГУЛЯЦИЯ. СЕДИМЕНТАЦИЯ.

#### *Теоретическая часть.*

Устойчивость – это важнейшая характеристика дисперсной системы. Под устойчивостью понимают постоянство во времени степени дисперсности, т.е. размера частиц дисперсной фазы и их распределения по объему. Поэтому различают **два вида устойчивости**: агрегативную – устойчивость к агрегации (слипанию) частиц и кинетическую – устойчивость к оседанию (седиментации) частиц, поэтому её еще называют седиментационной.

**Агрегативная устойчивость.** Разрушение системы под действием различных факторов, выражающееся в агрегации частиц дисперсной фазы с последующим выпадением их в осадок называется **коагуляцией**. Явную коагуляцию можно обнаружить по изменению окраски золя (раствор становится мутным). Скрытой коагуляцией называется агрегация частиц, при которой не наблюдается внешних изменений золя, но процесс протекает с изменением зависящих от размера частиц свойств золя (осмотическое давление, интенсивность светорассеяния, скорость диффузии и т.д.).

Коагуляция зольей электролитами подчиняется эмпирическому правилу Шульце (1892) – Гарди (1900), в соответствии с которым:

- а) коагулирующим действием обладает один из ионов и это тот ион, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы;
- б) коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением знака заряда коагулирующего иона.

**Кинетика коагуляции.** Коагуляция происходит во времени. Скорость коагуляции – это изменение во времени численной (частичной) концентрации частиц дисперсной фазы. В простейшем случае коагуляцию можно представить реакцией второго порядка ( $A + A \rightarrow A_2$ ), и тогда

$$\boxed{w = -\frac{dv}{dt} = kv^2} \quad (3.1), \text{ где } k \text{ – константа скорости коагуляции.}$$

Кинетику коагуляции также характеризует время половинной коагуляции  $t_{1/2}$  – время, за которое начальное число частиц уменьшится вдвое, т.е.  $v = v_0/2$ . Величины  $t_{1/2}$  и  $k$  связаны уравнением 3.2, где  $v_0$  – начальная концентрация частиц. Частичную концентрацию  $v_t$  в любой момент времени  $t$  можно рассчитать по уравнению 3.3, которое является результатом интегрирования основного кинетического уравнения 3.1.

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot v_0}} \quad (3.2) \qquad v_t = \frac{v_0}{k v_0 t + 1} \quad (3.3)$$

Различают быструю (явную) и медленную (скрытую) коагуляцию. Константа скорости быстрой коагуляции частиц с радиусом  $r$  зависит от коэффициента диффузии  $D$  частиц и расстояния  $x = 2r$  между ними

$$k_{\text{быстр}} = 4\pi \cdot D \cdot x = 8\pi \cdot D \cdot r \quad (3.4')$$

После постановки в 3.4' уравнения Эйнштейна (формула 3.5) получим, что  $k_{\text{быстр}}$  зависит от температуры, вязкости среды  $\eta$ , но  $k_{\text{быстр}}$  не зависит от размера частиц.

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \quad (3.5) \qquad \boxed{k_{\text{быстр}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{RT}{\eta \cdot N_A}} \quad (3.4)$$

По аналогии с температурной зависимостью константы скорости химической реакции, описываемой уравнением Аррениуса, константу скорости коагуляции можно выразить экспоненциальным уравнением

$$k = k_{\text{быстр}} \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (3.6),$$

где предэкспоненциальный множитель равен константе скорости  $k_{\text{быстр}}$ , умноженной на стерический фактор  $P$  (здесь  $k_B$  – константа Больцмана).

Аналогом энергии активации реакции  $E_a$  является энергетический барьер  $\Delta U$ , смысл которого будет рассмотрен ниже. При вероятности процесса  $P = 1$  (каждое соударение приводит к агрегации) и  $\Delta U = 0$  происходит быстрая коагуляция. В случае медленной коагуляции  $0 < P < 1$  и  $\Delta U \neq 0$ , точнее  $\Delta U \gg k_B T$ , то система агрегативно устойчивая. Смысл  $\Delta U$  и его роль в анализе устойчивости дисперсных систем рассматривается ниже в теории ДЛФО.

**Факторы агрегативной устойчивости.** Причиной коагуляции могут быть физические факторы – температура, ультразвук, свет, перемешивание (встряхивание) и химический фактор – добавление других веществ и, в первую очередь, электролитов. Электролитная коагуляция имеет наибольшее значение.

Лиофобные (гидрофобные) системы являются агрегативно неустойчивыми, так как имеют большую межфазную поверхность и, следовательно, избыточный запас поверхностной энергии. В таких системах процесс агрегации протекает самопроизвольно.

Лиофильные системы (растворы ВМС), напротив, термодинамически и агрегативно устойчивы и для них коагуляция вообще не характерна. Однако, возможно нарушение устойчивости в виде высаливания (выделение белка в отдельную фазу под действием насыщенных растворов солей), расслоения, коацервации и желатинирования.

В термодинамически неустойчивых системах, к которым относятся лиофобные золи, действует ряд факторов, стабилизирующих их состояние:

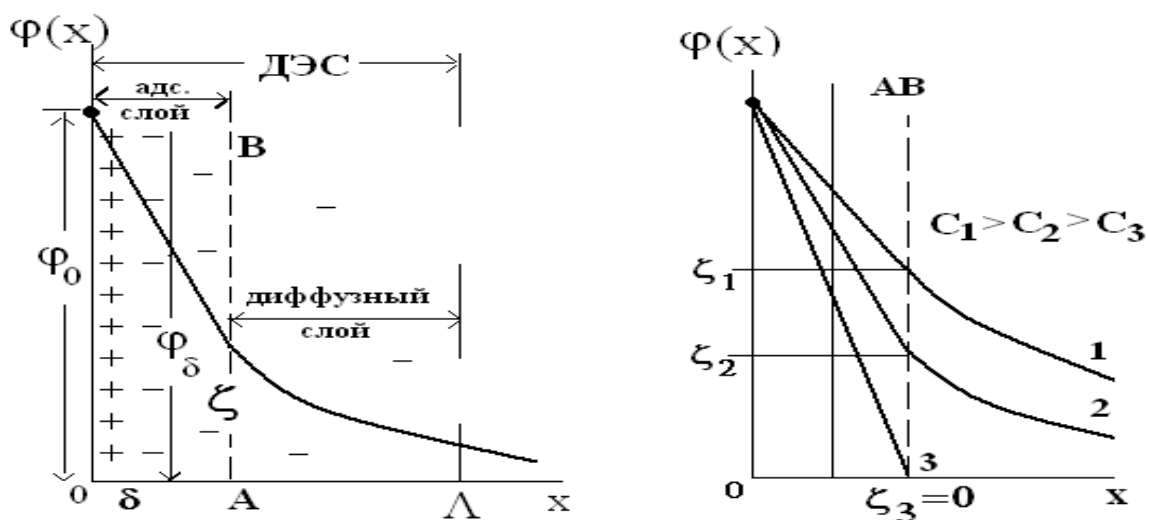
1. Электростатический фактор, заключающийся в уменьшении поверхностной энергии вследствие возникновения на поверхности частиц двойного электрического слоя (ДЭС);
2. Адсорбционно-сольватный фактор, связанный с уменьшением поверхностной энергии за счет адсорбции и образования сольватных (гидратных) слоев вокруг частиц;
3. Энтропийный фактор, заключающийся в стремлении дисперсной системы к равномерному распределению частиц по объему системы;
4. Структурно-механический фактор, связанный с действием стабилизаторов - пленок ВМС или ПАВ, как защитных слоев, обладающих упругостью и механической прочностью;
5. Гидродинамический фактор, связанный с вязкостью дисперсионной среды и плотностью частиц дисперсной фазы.

Агрегативную устойчивость обеспечивают факторы 1, 2, 4, а кинетическую – факторы 3 и 5. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном

действии указанных факторов. Устойчивость типично лифобных систем в значительной степени определяется электростатическим фактором.

Для количественного описания устойчивости используется теория двойного электрического слоя Штерна (1924), объединяющая более ранние теории Гельмгольца и Гуи.

На поверхности агрегата возникает электрический межфазный или термодинамический потенциал, называемый  $\varphi_0$  - потенциалом. Потенциал  $\varphi_x$  убывает по мере удаления от межфазной поверхности, как видно из рисунка.



**Рис.4.**

Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала  $\varphi$  с расстоянием  $x$  при различных концентрациях индифферентного электролита

На начальном участке от  $x=0$  до  $x=\delta$  потенциал уменьшается линейно. Плотный слой ионов толщиной  $\delta$ , состоящий из потенциалопределяющих ионов и противоионов, и называется слоем Гельмгольца (аналог плоского конденсатора в модели Гельмгольца). На границе  $\delta$  возникает адсорбционный потенциал Штерна или  $\varphi_\delta$ -потенциал. Дополнительное количество противоионов может прочно удерживаться агрегатом за счет действия адсорбционных сил, и тогда граница адсорбционного слоя  $AB$  смещается вправо. Если нет специфической адсорбции, то слой Гельмгольца совпадает с адсорбционным слоем, а граница  $AB$  – с границей слоя Гельмгольца.

На границе адсорбционного и диффузного слоев  $AB$  возникает электрокинетический потенциал или  $\zeta$ (дзета)-потенциал. Изменение потенциала от  $x = \delta$  и до границы диффузного слоя описывается экспоненциальным уравнением Гуи (формула 3.7).

$$\varphi(x) = \varphi_{\delta} \cdot e^{-\kappa(x-\delta)} \quad (3.7) \quad \kappa = \sqrt{\frac{2F^2 \cdot I}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot RT}} \quad (3.8)$$

Значение  $\kappa$  (*каппа*) зависит от ионной силы раствора  $I = 1/2 \cdot \sum c_i z_i^2$  с концентрацией и зарядом ионов  $c_i$  и  $z_i$ , температурой  $T$  и абсолютной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_a = \varepsilon \varepsilon_0$ . Константами являются  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума ( $8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м). Чем меньше  $\kappa$ , тем больше толщина диффузного слоя. Под толщиной диффузного слоя понимают расстояние, на котором потенциал  $\varphi(x)$  уменьшается в  $e$  раз (в 2,71 раза) или  $\varphi_x = \varphi_{\delta} e^{-1} = \varphi_{\delta} / e$ , тогда из формулы Гуи получаем  $x - \delta = 1/\kappa = \Lambda$ . Связь  $\Lambda$  и  $\kappa$  показывает, что при увеличении температуры и диэлектрической проницаемости среды толщина диффузного слоя  $\Lambda$  увеличивается, а при увеличении заряда и концентрации ионов – уменьшается.

Дзета-потенциал отражает свойства двойного электрического слоя и характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия. При введении электролита происходит уменьшение толщины диффузного слоя и уменьшение  $\zeta$ -потенциала, как это показано на рис.3.1. При некоторой концентрации электролита наступает изоэлектрическое состояние ( $\zeta=0$ ), когда диффузионный слой отсутствует и наступает коагуляция.

Зависимость  $\zeta$ -потенциала от  $T$ ,  $\varepsilon$ ,  $c_i$  и  $z_i$  также описывается уравнением Гуи, после логарифмирования которого при  $x = AB$ ,  $\delta = 0$  (начало отсчета от границы слоя Гельмгольца) получаем, что  $\varphi_{AB} = \zeta = \varphi_{\delta} \cdot e^{-\kappa \cdot x_{AB}}$ , а после логарифмирования

$$\ln \zeta = \ln \varphi_{\delta} - \kappa \cdot x_{AB} = \ln \varphi_{\delta} - x_{AB} \sqrt{\frac{F^2 \cdot I}{\varepsilon_0 \cdot RT}} \quad (3.9).$$

Таким образом,  $\zeta$ -потенциал уменьшается при введении индифферентного электролита (увеличение  $c_i$ ), при увеличении заряда иона  $z_i$ , при уменьшении температуры и диэлектрической проницаемости среды. Индифферентным называется электролит или неэлектролит, при введении которого не изменяется межфазный потенциал  $\varphi_0$  и линейно с ним связанный потенциал  $\varphi_{\delta}$ . В случае неиндифферентного вещества, молекулы или ионы которого обладают специфической адсорбцией, происходит изменение  $\varphi_0$  и  $\varphi_{\delta}$ .

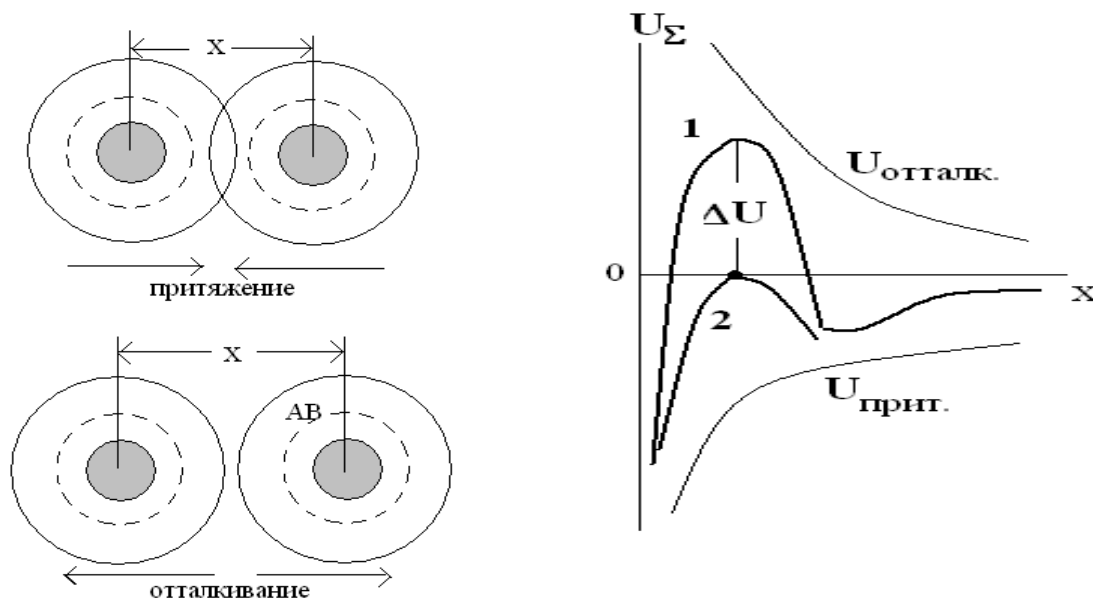
**Теория ДЛФО.** Теория устойчивости и коагуляции, основанная на анализе электростатических взаимодействий, была разработана Дерягиным и Ландау (1937 г.), а затем дополнена Фервеем и Овербеком, поэтому носит название теории ДЛФО. Она хорошо описывает поведение лиофобных систем, для которых можно пренебречь другими факторами устойчивости и прежде всего адсорбционно-сольватным фактором.

При сближении двух частиц происходит перекрывание диффузных слоев, и действуют силы электростатического отталкивания одноименно заряженных диффузных слоев. При дальнейшем сближении начинают действовать силы межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Соотношение этих сил определяет устойчивость коллоидной системы. Расстояние, на котором проявляется электростатическое отталкивание, зависит от толщины диффузного слоя. При большой толщине притяжение слабое и преобладает отталкивание, поэтому частицы не агрегируют. При слое небольшой толщины частицы сближаются до расстояний, на которых преобладают силы межмолекулярного притяжения, и наблюдается агрегация. Приведенный ниже рисунок демонстрирует взаимодействие двух частиц (пунктирной линией показана поверхность скольжения АВ). Здесь же представлены потенциальные кривые – зависимости от расстояния между двумя



частицами с энергиями притяжения  $U_{\text{прит}} = -A/x^2$  и отталкивания  $U_{\text{отт}} = Be^{-kx}$ , где  $A$  и  $B$  – константы,  $k$  – величина, обратная толщине диффузного слоя.

График результативной (суммарной) энергии  $\Delta U = U_{\text{прит}} + U_{\text{отт}}$  (жирные линия) имеет максимум, которому отвечает устойчивое состояние, когда силы отталкивания преобладают над силами притяжения. При  $\Delta U=0$  наступает быстрая коагуляция.



**Рис.5.**

Механизм агрегативной устойчивости и графики потенциальной энергии взаимодействия двух частиц для устойчивой (1) и неустойчивой (2) системы

Величина энергетического барьера  $\Delta U$ , как и величина электрокинетического потенциала  $\zeta$ , является мерой агрегативной устойчивости золя.

Значение  $\zeta$ -потенциала определяют экспериментально методом электрофореза, используя уравнение Гельмгольца-Смолуховского

$$\zeta = \frac{U_{\text{эф}}}{H} \cdot \frac{\eta \cdot \psi}{\varepsilon_0} \quad (3.10)$$

В этом уравнении  $U_{\text{эф}}$  – скорость электрофореза (м/с),  $H$  – напряженность (градиент) внешнего постоянного электрического поля  $H = E / L$ , где  $E$  – разность потенциалов между электродами (В),  $L$  – расстояние между

электродами ( $m$ ),  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $\eta$  – вязкость среды ( $Pa \cdot s$ ),  $\Psi$  – фактор формы частиц.

Отношение скорости электрофореза к напряженности электрического поля называется электрофоретической подвижностью  $H_{эф}$ , её значение обычно не превышает  $5 \times 10^{-8} \text{ м}^2/(V \cdot s)$ . Электрофоретическую подвижность определяют экспериментально по скорости перемещения дисперсной фазы в электрическом поле. Одновременно с электрофорезом наблюдается перемещение ионов дисперсионной среды (электроосмос). Как и в случае скорости электрофореза, скорость электроосмоса определяется величиной  $\zeta$ -потенциала, которая, в свою очередь, зависит от строения ДЭС.

### **Электролитная коагуляция. Правило значности.**

В теории ДЛФО снижение энергетического барьера  $\Delta U$  обусловлено уменьшением толщины диффузного слоя до таких размеров, на которых начинают действовать силы притяжения. Вследствие этого при определенной концентрации электролита происходит потеря агрегативной, а затем и кинетической устойчивости. Эта минимальная концентрация электролита называется порогом коагуляции  $\gamma$ . Величина, обратная порогу коагуляции  $1/\gamma$ , называется коагулирующей способностью электролита.

Порог коагуляции можно рассчитать, зная концентрацию добавленного электролита-коагулятора  $C$ , его объем  $V$  и объем золя (10 мл)

$$\gamma = \frac{C \cdot V}{V_{\text{золя}}} \quad (3.11) . \quad \text{Эта формула справедлива, если } V_{\text{золя}} \gg V.$$

Теоретически обоснованную связь между зарядом коагулирующего иона и порогом коагуляции дает теория Дерягина-Ландау, из которой следует

$$\gamma = \frac{\text{const} \cdot \varepsilon^3 \cdot (kT)^3}{A^2 (ez)^6} \quad (3.12') \quad \text{или} \quad \boxed{\gamma \approx \frac{1}{z^6}} \quad (3.12) ,$$

где  $kT$  – энергия теплового движения частицы,  $A$  – постоянная ван-дер-ваальсовых сил притяжения,  $e$  – заряд электрона,  $z$  – заряд иона-коагулятора.

Поэтому соотношение порогов коагуляции для ионов с зарядом  $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ , полученное согласно физической теории, выражается следующим образом

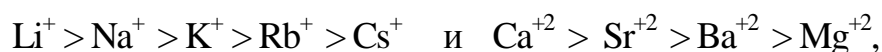
$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 11 : 1 \quad (3.13)$$

По теории ДЛФО порог коагуляции трехзарядного иона в 729 раз меньше, а коагулирующая способность в 729 раз больше коагулирующей способности однозарядного иона. Соотношение порогов коагуляции (3.13) часто не совпадает с экспериментом из-за того, что коагулирующее действие иона зависит не только от его валентности, но и от его способности к адсорбции, гидратации, что теорией не учитывается. Эмпирическое соотношение порогов коагуляции электролитами (первое правило Шульце-Гарди) имеет вид  $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 500 : 25 : 1$  (3.14), а в ряду ионов одинаковой валентности коагулирующая способность определяется положением иона в лиотропном ряду (второе правило Шульце-Гарди).

Отметим, что **правило значности** Шульце-Гарди-Дерягина-Ландау относится к случаю быстрой коагуляции, когда каждое столкновение между частицами заканчивается их слипанием.

Уравнение Гуи и константа  $k$ , правило значности ДЛФО описывают коагуляцию, механизм которой связан со сжатием ДЭС. Это так называемая концентрационная коагуляция, которая происходит при больших значениях межфазного потенциала частиц золя ( $\varphi_0 > 25$  мВ). Если этот потенциал мал ( $\varphi_0 \ll 25$  мВ), то говорят о нейтрализационной коагуляции, для которой порог  $\gamma$  обратно пропорционален  $z^2$ .

Ионы индифферентного электролита, имеющие одинаковый заряд, располагаются по величине порога коагуляции в следующие ряды, например,



которые называют лиотропными (*lio* – жидкость), так как в указанной последовательности уменьшается способность иона к гидратации, что облегчает вхождение иона-коагулятора в адсорбционный слой мицеллы и адсорбцию.

Возможны случаи, когда коагулирующие ионы способны перезарядить поверхность частицы с изменением знака и значения дзета-потенциала. К таким ионам относятся многовалентные ионы, например,  $Fe^{+3}$ ,  $Pb^{+3}$ ,  $Th^{+4}$ , образующие, так называемые, неправильные ряды ионов.

**Коллоидная защита.** При добавлении к лиофобным дисперсным системам небольших количеств лиофильных коллоидов (ВМС или ПАВ) наблюдается значительное повышение устойчивости к электролитной коагуляции. Это явление называется коллоидной защитой. Природа защитного действия состоит в проявлении неэлектростатических факторов устойчивости, в первую очередь, структурно-механического фактора (образование сетки из макромолекул вокруг частиц золя), адсорбционно-сольватного фактора (макромолекулы защитного вещества содержат полярные группы и хорошо гидратированы), а также гидродинамического фактора.

Защитными свойствами обладают белки (желатин, альбумин, казеин), полисахариды (крахмал, декстрин) и коллоидные ПАВ (мыла, сапонины).

Защищенные золи правилу значности не подчиняются.

Показателем защитного действия является защитное число – минимальное количество (в  $г$  или  $мг$ ) вещества, необходимое для защиты 10 мл золя при добавлении к нему электролита в количестве, равном порогу коагуляции. Защитное действие зависит от природы золя и природы защитного вещества и природы коагулятора. «Золотое число» характеризует действие ВМС на стабилизацию золя золота, «серное» – на золь серы, «рубиновое» – на золь конго рубинового, «железное» – на золь гидроокиси железа.

Для сопоставления защитных свойств веществ используется защитное число по Зигмонди – минимальное количество защитного вещества, защищающее 10 мл золя от коагуляции при добавлении к золю 1 мл 10% раствора NaCl. «Золотое число» Зигмонди составляет для желатина 0,01 мг, для гуммиарабика 0,5 мг, для крахмала 20 мг.

Вопросы устойчивости, обусловленной структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев, рассмотрены Б.В.Дерягиным и

П.А.Ребиндером. Выделены два класса стабилизирующих веществ: 1) щелочные мыла и детергенты с асимметрическим строением молекул, способных к вертикальной ориентации в поверхностном слое, 2) белки и полисахариды с равномерно распределёнными по молекуле полярными группами, они ориентированы горизонтально поверхности раздела и образуют гелеобразные структуры (сетки) вокруг частиц дисперсной фазы.

**Флокуляция** или сенсбилизация является одним из видов коагуляции. Она происходит в присутствии веществ-флокулянтов. Органическими флокулянтами являются синтетические полимеры с массой больше  $10^6$  г/моль (полиакриламид, соли полистирола и т.д.), неорганическими – поликремниевая кислота, к природным флокулянтам относится крахмал и карбоксиметилцеллюлоза. Отметим, что дестабилизирующее действие на дисперсную систему оказывают небольшие количества данных веществ. Механизм действия сводится к тому, что макромолекулы полимера соединяют частицы своеобразными мостиками с образованием рыхлых агломератов (флоккул) и их последующей седиментацией. Флокуляцию применяют для осветления растворов, очистки воды.

**Тиксотропия** представляет собой обратимый изотермический переход **золь**  $\Leftrightarrow$  **гель**, когда между частицами образуются и разрываются контакты. В зависимости от природы связи различают коагуляционные и кристаллизационные контакты. Коагуляционные структуры являются тиксотропными. Взаимодействие частиц происходит через прослойку жидкости с сохранением границы раздела фаз.

**Гель** – это структурированная жидкость, которая утрачивает текучесть и приобретает упругие свойства. Время, за которое суспензия повторно становится твердообразной, называется тиксотропным периодом, физический смысл которого близок к периоду медленной коагуляции. Тиксотропия наблюдается в золях  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ , в суспензиях (например, глины с концентрацией выше 10%, масляные краски), в растворах вирусов и протоплазме клеток, т.е. в системах, обладающих асимметрическими частицами.

Явление тиксотропии предсказывает теория ДЛФО: при больших расстояниях между частицами (порядка нескольких толщин ДЭС) на потенциальной кривой, как видно из рисунка, имеется неглубокий минимум с преобладанием устойчивого взаимного притяжения частиц, приводящего к образованию структур. Идея структурирования на основе дальнего взаимодействия была высказана Фрейндлихом и Лэнгмюром еще до появления теории ДЛФО. В последние годы интерес к системам с самоорганизацией частиц возрос в связи с развитием нанотехнологий.

**Седиментационная устойчивость.** Она зависит от размера частиц дисперсной фазы и вязкости дисперсионной среды. Седиментационной (кинетической) устойчивостью обладают только взвеси и золи. Микрогетерогенные и среднедисперсные системы являются кинетически неустойчивыми, т.е. в них отсутствует постоянное во времени распределение частиц по объему среды (оно может быть равномерным и неравномерным).

Реальные дисперсные системы с подвижной дисперсной фазой (аэрозоли, суспензии и эмульсии) являются полидисперсными, то есть они имеют частицы разных размеров. Определение размеров частиц и их относительного содержания является важной практической задачей, которую решает дисперсионный анализ метода с использованием микроскопии (прямой метод), седиментации и центрифугирования. Анализ размера частиц зольей проводят с помощью ультрацентрифуги и оптических методов, например, электронного микроскопа, лазерного анализатора.

**Центрифугирование** – оседание частиц в поле центробежных сил.

**Седиментация** – оседание частиц под действием собственной силы тяжести. Скорость оседания частиц зависит от размера частиц, природы дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Седиментационный анализ является простым и широко используемым методом анализа дисперсности суспензий и эмульсий систем с частицами от 0,1 до 100 микрометров /мкм/. Он неприменим к системам с размером частиц

более 100 мкм (грубодисперсные системы) и к золям (ультрамикрор-гетерогенные системы), у которых диаметр частиц менее 0,1 мкм.

Разделение на фракции частиц суспензии можно проводить отстаиванием и сливанием (отмучиванием), методом отбора проб, но более удобным и точным является метод непрерывного взвешивания осадка.

Важной характеристикой порошкообразных материалов, суспензий и эмульсий является удельная поверхность  $S_{y\partial,V}$  – отношение поверхности всех частиц дисперсной фазы ( $S$ ) к их объему ( $V$ ). Можно выразить удельную поверхность в  $m^2/g$  ( $S_{y\partial,m}$ ), как отношение поверхности частиц к их массе. Для сфер

$$S_{y\partial,V} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi \cdot r^2}{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{D} \quad \text{и} \quad S_{y\partial,m} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho} = \frac{S_{y\partial,V}}{\rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{D \cdot \rho} \quad (3.15).$$

Удельная поверхность полидисперсной суспензии складывается из значений всех фракций  $S_{y\partial} = S_1 + S_2 + \dots + S_N$ . Для первой фракции  $S_1 = \Delta q_1 \times (3/r_1)$ , где  $\Delta q_1$  – процентное содержание частиц 1<sup>ой</sup> фракции,  $r_1$  – средний радиус частиц 1<sup>ой</sup> фракции, для второй фракции  $S_2 = \Delta q_2 \times (3/r_2)$  и т.д., поэтому

$$S_{y\partial} = \frac{3}{100} \cdot \sum_1^N \frac{\Delta q\%_i}{r_i} = \frac{3}{100} \cdot \left( \frac{\Delta q_1}{r_1} + \frac{\Delta q_2}{r_2} + \dots + \frac{\Delta q_N}{r_N} \right) \quad (3.16).$$

Чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность.

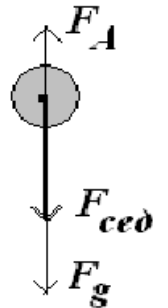
В основе седиментационного анализа лежит закон Стокса – сила трения  $F_{mp}$ , возникающая при движении сферической частицы радиуса  $r$  со скоростью  $U$  в среде с вязкостью  $\eta$ , равна  $F_{mp} = B U$ , где постоянная Стокса  $B = 6\pi\eta r$ . На частицу массой  $m$  и объемом  $V$  действует сила тяжести  $F_g$  и выталкивающая сила Архимеда  $F_A$ . Частица движется с постоянной скоростью (т.е. равномерно), когда сила трения уравнивает силу седиментации  $F_{сед}$ . Закон Стокса справедлив для равномерного движения в вязкой среде сферических частиц с диаметром 0,1 - 100 мкм (1 микрометр /мкм/ =  $1 \times 10^{-6}$  м). Частицы с диаметром меньше 0,1 мкм обладают броуновским движением, образуя кинетически устойчивые системы – **взвеси**, а частицы размером более 100 мкм движутся равноускоренно.

Для описания кривых седиментации предполагают независимое оседание частиц, что выполняется только для разбавленных суспензий. Скорость седиментации при известных значениях плотности и вязкости пропорциональна квадрату радиуса частиц согласно уравнение 3.17.

**Вывод формулы (3.17).**  $F_{mp} = B \cdot U = 6\pi\eta r \cdot U$

$$F_{сед} = F_g - F_A, \quad F_g = mg = V\rho g \quad F_A = V\rho_0 g$$

$$F_{сед} = V(\rho - \rho_0) \cdot g, \quad \text{где объем сфер } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$



Условие седиментационного равновесия  $F_{сед} = F_{mp}$  или

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0) \cdot g = 6\pi\eta r \quad \text{и} \quad r^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{(\rho - \rho_0)g} \cdot U \quad (3.17)$$

$$U \approx r^2$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  - плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $g$ - ускорение силы тяжести (9,81 м/сек<sup>2</sup> или 981 см/сек<sup>2</sup>).

Скорость оседания  $U$  равна пройденному частицами пути  $H$  за время  $t$

$$(U=H/t), \quad \text{поэтому} \quad r^2 = \frac{KH}{t} \quad \text{или} \quad r = \sqrt{\frac{KH}{t}} = K_H \cdot \sqrt{\frac{1}{t}} \quad (3.18)$$

Наибольший  $r_{max}$  и наименьший  $r_{min}$  радиусы частиц суспензии рассчитываются по минимальному  $t_{min}$  и максимальному  $t_{max}$  времени опыта

$$r_{max} = K_H \sqrt{\frac{1}{t_{min}}} \quad \text{и} \quad r_{min} = K_H \sqrt{\frac{1}{t_{max}}} \quad (3.18')$$

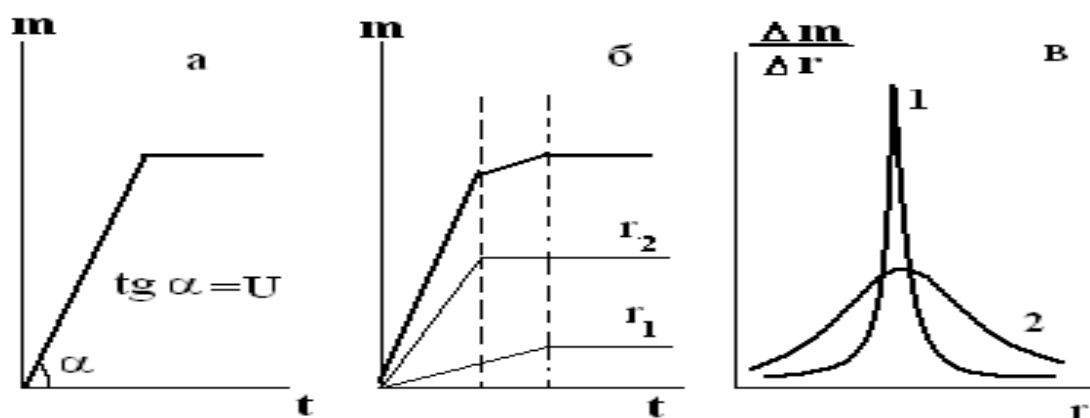
Средний размер частиц фракции равен  $r_{cp} = \frac{r_{max} + r_{min}}{2}$

Для конкретной суспензии с известными значениями  $\eta$ ,  $\rho$  и  $\rho_0$  определяется константа опыта  $K_H$  и формула (I.2.4) упрощается  $r^2 = K_H \cdot U$ .

Константу опыта  $K_H$  рассчитываем по формуле  $K_H = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \cdot H}{(\rho - \rho_0)g}}$  (3.19).



**Кривая седиментации** – зависимость от времени  $t$  массы осевших частиц  $m$ , которая выражена в граммах или в процентах от максимальной массы всех осевших частиц. Суспензия, состоящая из частиц одного размера, называется монодисперсной. Её зависимость  $m-t$  представляет ломаную линию с одним изломом (**рис.6**). Наклон прямой – это скорость оседания частиц. График оседания частиц бидисперсной системы имеет два излома. Для полидисперсных суспензий получаем плавную линию, как результат оседания большого числа монодисперсных систем.



**Рис. 6.**

Графики седиментации монодисперсной (а), двухдисперсной (б) суспензий и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (в) для монодисперсной (1) и полидисперсной (2) систем.

Для множества бесконечно малых участков седиментационной кривой полидисперсной системы можно получить уравнение для касательной в любой точке этой кривой (уравнение Одена 3.20), которое используется в

метода анализа распределения частиц по размерам  $m = m_i + \frac{dm}{dt} \cdot t_i$  (3.20)

где  $m_i$  – масса осевших частиц к моменту времени  $t_i$  (отрезок на оси ординат

кривой  $m-t$  или масса суммарного осадка),  $\frac{dm}{dt}$  – наклон касательной. Кривые

седиментации определяют методом непрерывного взвешивания с использованием торсионных весов. После обработки кривой седиментации

получают дифференциальную кривую распределения частиц по размерам (радиусам) – это зависимость  $f(r) = \Delta q / \Delta r$  от радиуса частиц. На рис.7 точки

соответствуют среднему радиусу данной фракции. На рис.8б дифференциальная кривая представлена и гистограммой.

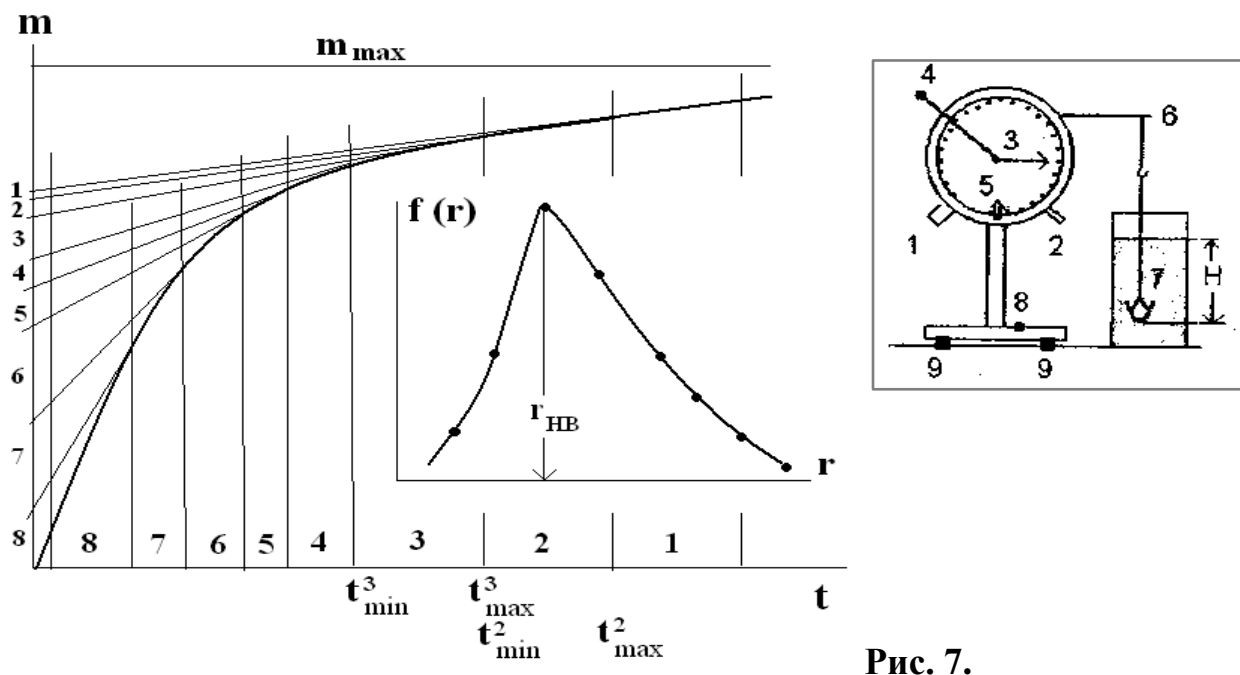


Рис. 7.

Кривая седиментации и определение наиболее вероятного радиуса частиц полидисперсной системы с помощью торсионных весов

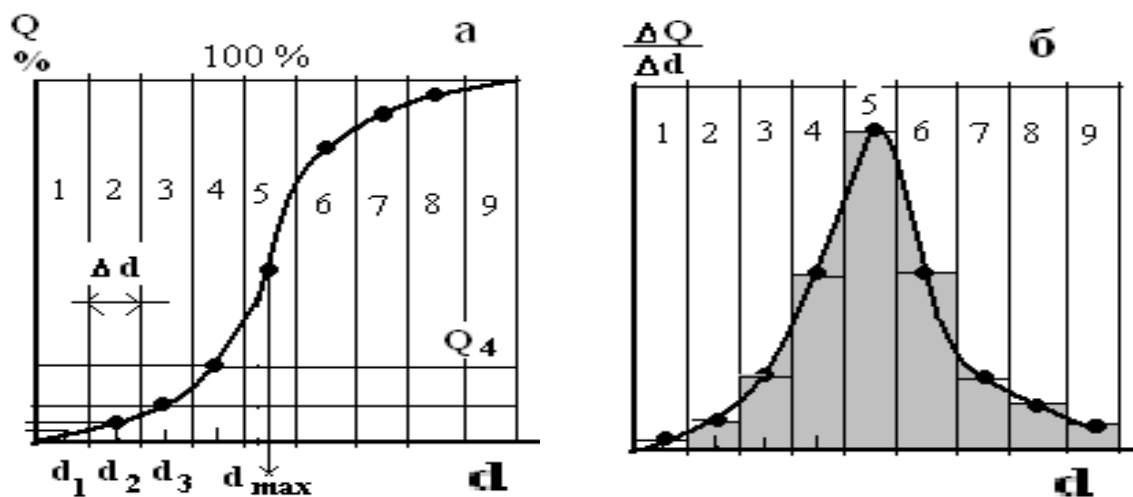


Рис.8. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по значениям диаметров или радиусов

Интегральная кривая  $\Sigma \Delta q = Q\% = f(r)$  имеет s-образную форму с точкой перегиба, отвечающей максимуму на дифференциальной кривой (рис.8). Более точно наиболее вероятный радиус  $r_{HB}$  определяется по максимуму дифференциальной кривой.

Кривые распределения отражают фракционный состав дисперсии и являются важной характеристикой системы. Они позволяют найти весовое содержание частиц любой фракции с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$ . Седиментационным методом можно выполнить и анализ **эмульсии**. В случае прямых эмульсий плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды ( $\rho < \rho_0$ ) и вектор  $F_{сед}$  направлен вверх – частицы фазы «масло» всплывают, а седиментацию называют обратной.

**Микроскопия.** Для микрогетерогенных и среднедисперсных систем функции распределения частиц по размерам можно получить с использованием светового микроскопа, а для ультрамикрогетерогенных (наноразмерных) систем просвечивающего электронного микроскопа.

Предельная разрешающая способность световых микроскопов, то есть наименьшее расстояние  $d$ , при котором две точки наблюдаются раздельно, составляет 0,1 мкм или 100 нанометров ( $1\text{нм} = 10^{-9}\text{м}$ ). Разрешающая способность электронного микроскопа может достигать 0,2 нм, что в 500 раз выше разрешающей способности светового микроскопа. Разрешающая способность определяется длиной волны, показателем преломления среды между объектом и объективом микроскопа  $n$  и углом  $\alpha$  (апертурный угол)  $a = 0,5\lambda / \sin\alpha$ . Длина волны электронов намного меньше длины волны видимого света, и она зависит от ускоряющего напряжения микроскопа, так  $\lambda = \text{const} \sqrt{U}$ .

Разрешающая способность лучей видимого света для  $\lambda=450$  нм,  $n=1$ ,  $\alpha=90^\circ$  равна 225 нм или  $a = 0,225$  мкм. Разрешающая способность электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 100 кВ (длина волны электронов равна 0,0037 нм) составляет 0,143 нм. Человеческий глаз имеет разрешаемое расстояние  $\sim 0,2$  мм или  $2 \times 10^5$  нм. Полезное увеличение равно  $2 \times 10^5 / a$ . Тогда для светового микроскопа с разрешением 100 нм полезное увеличение равно  $2 \times 10^5 / 100 = 2000$  раз, а у электронного микроскопа с разрешением 0,2 нм получаем  $2 \times 10^5 / 0,2 = 10^6$  или 1 000 000 раз.

### ***Практическая часть модуля 3.***

#### **Работа 3. Коагуляция золя электролитами. Коллоидная защита.**

В качестве электролитов-коагуляторов используют растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  (*указывает преподаватель*).

**Цель работы** – визуально наблюдать явления быстрой коагуляции и коллоидной защиты, определить скорость скрытой коагуляции на основании измерения оптических характеристик золя гидрофобного золя .

*Порядок выполнения работы.*

1. На примере золя гидрата окиси железа наблюдать быструю коагуляцию при добавлении к золю электролита (пробирка 1). Отсутствие коагуляции достигается, если в золь предварительно добавить защитное вещество, например, раствор желатина (пробирка 2).

2. Анализ кинетики скрытой коагуляции с использованием метода турбидиметрии выполнить на примере слабоокрашенного золя сульфида сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Запишите формулу мицеллы, определите заряд коллоидной частицы и укажите заряд коагулирующего иона.

По уравнению Рэлея мутность прямо пропорциональна объему частиц при постоянстве концентрации золя. Увеличение мутности при скрытой коагуляции связано с увеличением размера агрегатов дисперсной фазы.

**а).** Взять 5 мл золя сульфида сурьмы и добавить в него 5 мл электролита известной концентрации. После аккуратного перемешивания быстро налить в кювету прибора и измерять 2-3 минуты с интервалом 15 сек. коэффициент пропускания  $T\%$  , по значению которого рассчитать мутность золя по формуле 2.19. Данные внести в таблицу 3.

**б).** Приготовить менее концентрированный раствор электролита-коагулятора, разбавлением исходного раствора в 2 раза (2,5 мл раствора + 2,5 мл воды), который добавить также к 5 мл золя. Провести те же измерения с электролитом концентрации  $C_2 = \frac{1}{2} C_1$  .

**Таблица 3.** Коагулятор – ..... (коагулирующий ион –.....).

Концентрация коагулятора $C_1 = \dots$				Концентрация коагулятора $C_2 = \dots$			
t, сек.	T%	$\tau$	$1/\tau$	t, сек.	T%	$\tau$	$1/\tau$
15				15			
30				30			
45				45			
60							
....				....			
Скорость коагуляции $w_1 = \dots\dots\dots$				Скорость коагуляции $w_2 = \dots\dots\dots$			

*Примечание:* Не забыть **провести калибровку прибора** (100% T для воды).

в). Построить графики зависимости мутности от времени и определить скорость скрытой коагуляции  $w$  по их линейному участку. Сравнить значения  $w_1$  и  $w_2$ . **Домашнее задание:** проверить выполнимость уравнения 2-го порядка для кинетики коагуляции, построив зависимости  $1/\tau$  от времени. Какой смысл имеет тангенс угла наклона линий  $1/\tau$  - время?

г). Записать выводы по первой и второй частям работы.

**Контрольные вопросы модуля 3.**

1. Какие факторы влияют на агрегативную и кинетическую устойчивость гидрофобных зольей? Что такое изоэлектрическое состояние?
2. В чем причина понижения агрегативной устойчивости золя при добавлении электролита? Какой электролит называют неиндифферентным?
3. Выполняется ли правило значности, если для коагуляции 5 мл золя взято 0,6 мл 0,05 М NaCl, 0,8 мл 0,0015 М CaCl<sub>2</sub> и 0,3 мл 0,002 М FeCl<sub>3</sub>
4. Что означает максимум и минимум на этой кривой результирующей потенциальной энергии теории ДЛФО? термин «тиксотропная структура»?
5. Рассчитайте константу скорости быстрой коагуляции золя с вязкостью 0,95 сантипуаз при 20 °С. Является ли коагуляция быстрой, если период половинной коагуляции равен 200 с при начальной концентрации частиц  $1 \times 10^{15}$  в кубическом метре ?

Для студентов, пропустивших одну лабораторную работу раздела I, в качестве отработки выполняется домашнее задание – расчетно-графическая работа 1 Приложения – седиментационный анализ суспензии.

## Раздел II.

### Модуль 4.

#### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

##### *Теоретическая часть.*

К высокомолекулярным соединениям – ВМС– относятся вещества с большой молекулярной массой  $M = 10^4-10^6$  г/моль. ВМС могут быть природными (биополимеры) и синтетическими (полимеры), состоящими их макромолекул с повторяющимися атомными группировками – мономерными звеньями, например,  $-CH_2-CH_2-$  в полиэтилене. Размеры макромолекул попадают в интервал размеров частиц ультрамикроретерогенных систем (1-100) нм, поэтому растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов. Им присущи специфические свойства – набухание, гелеобразование, анизотропия вязкости и оптических свойств в зависимости от структуры и типа растворителя.

Подобно истинным растворам низкомолекулярных веществ растворы ВМС обладают термодинамической устойчивостью, образуются самопроизвольно и для них характерно высокое сродство макромолекул к растворителю (растворы ВМС – лиофильные коллоиды).

##### **ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВМС.**

По характеру течения жидкости и растворы ВМС делятся на ньютоновские и неньютоновские. Ньютоновские жидкости подчиняются

уравнению Ньютона 
$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (4.1),$$

где  $P$  – напряжение (давление) в Па,

$F$  – сила, вызывающая деформацию твердого тела или течение, равная по абсолютной величине силе трения,

$S$  – площадь, к которой приложена сила,

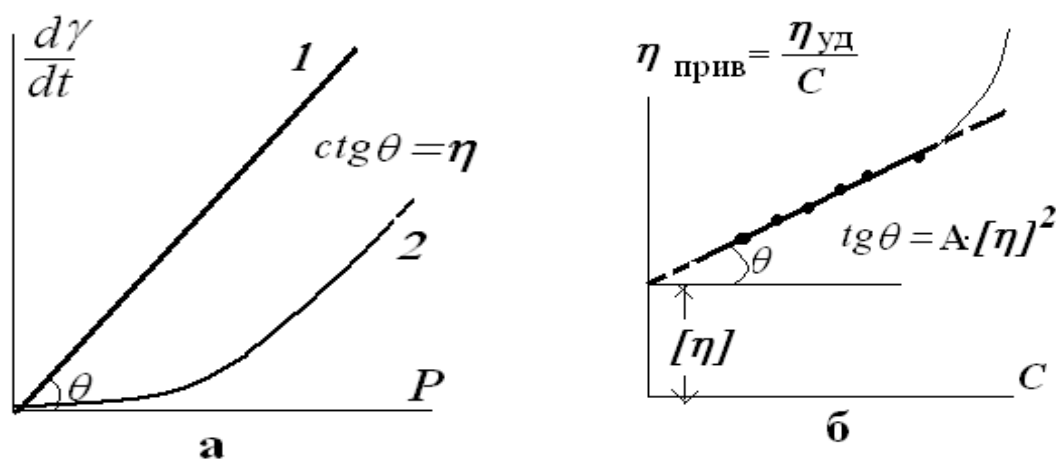
$d\gamma/dt$  – скорость относительной деформации ( $s^{-1}$ ),

$\eta$  – динамическая вязкость (единицы измерения Па·с, внесистемная единица Пуаз,  $10 \text{ Пуаз} = 1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ).

Уравнению Ньютона подчиняются разбавленные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), а концентрированные растворы ВМС – это неньютоновские жидкости. Течение жидкости ламинарное или послойное, если  $\eta = const$ . Из уравнения 5.7 следует, что  $\frac{d\gamma}{dt} = P \cdot \frac{1}{\eta}$ , это уравнение прямой  $\frac{d\gamma}{dt} - P$ , с тангенсом угла наклона  $tg\theta = \frac{1}{\eta}$ , где отношение  $\frac{1}{\eta}$  – это **текучесть**, а  $1/tg\theta = ctg\theta = \eta$  – **вязкость**.

Зависимости  $\frac{d\gamma}{dt} - P$  называют кривыми течения или деформации.

Аномальное поведение неньютоновской жидкости при низких  $P$  (рис.5.2а, кривая 2) связано с наличием в ней структуры за счет связей между макромолекулами, для разрушения которой требуется большее давление. Чем сильнее структурирована жидкость, тем больше эта величина. Примером таких систем являются **гели**. Аналогично для твердого тела: чем прочнее структура, тем больше  $P$  или работа, затрачиваемая на её разрушение.



**Рис.9.**

- а** – кривые течения ньютоновской (1) и неньютоновской (2) жидкостей,  
**б** – графический способ определения характеристической вязкости

Для не очень вязких жидкостей выполняется уравнением Пуазейля (4.2), которое является результатом интегрирования уравнения Ньютона для случая течения жидкости через капилляр с радиусом  $r$  и длиной  $L$ .

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P \cdot t}{8L \cdot \eta} \quad (4.2) \quad \text{или} \quad \eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot t}{8V \cdot L} \quad (4.2'), \quad \text{здесь}$$

$V$  – объем жидкости, протекающей через капилляр за время  $t$ ,  $P$  – перепад давлений на концах капилляра.

Если жидкость протекает под действием собственного веса, то давление равно  $P = \rho g h$  ( $h$  – высота столба жидкости,  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение силы тяжести). При использовании одного и того же капиллярного вискозиметра с одинаковым объемом жидкости, зная константу вискозиметра

$$K_B = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h}{8V \cdot L}, \quad \text{вычисляют вязкость жидкости по формуле} \quad \eta = K_B \rho \cdot t.$$

Условием использования уравнения Пуазейля для определения вязкости является ламинарность движения жидкости в капилляре. Турбулентность потока избегают путем соответствующего подбора радиуса и длины капилляра.

Обычно для нахождения вязкости достаточно определить относительную вязкость

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (4.3), \quad \text{где}$$

$\eta$  – вязкость раствора,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности раствора и растворителя соответственно,  $t$  и  $t_0$  – время истечения раствора и растворителя через один и тот же капилляр.

Только для разбавленных растворов можно допустить, что  $\rho \cong \rho_0$ .

Другие характеристики растворов ВМС, принятые в вискозиметрии:

$$\text{удельная вязкость} \quad \eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0} \quad (4.4),$$

$$\text{приведённая вязкость} \quad \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \quad (4.5), \quad \text{где } C \text{ – концентрация раствора,}$$

$$\text{характеристическая вязкость} \quad [\eta] = \left( \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (4.6). \quad \text{Её называют еще}$$

предельным числом вязкости. Размерность  $[\eta]$  совпадает с размерностью весовой концентрации  $C_m$  ( $\text{г/см}^3$ ) или плотностью раствора полимера. На основании  $[\eta]$  можно определить размеры молекул белков и других макромолекул.



Характеристическая вязкость отражает гидродинамическое сопротивление молекул потоку жидкости и может быть определена из графика зависимости  $\eta_{\text{прив}}$  от  $C$  для разбавленных растворов полимеров, когда взаимодействием макромолекул можно пренебречь. Графический метод определения  $[\eta]$  показан на **рис.5.2 б**.

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы ВМС, поэтому вискозиметрический метод один из наиболее простых и надежных методов её определения.

Ниже в таблице приводится зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы для некоторых растворов полимеров.

<i>полимер – растворитель (<math>t^0</math>)</i>	$[\eta]$	Область $M$ , г/моль
<i>Натуральный каучук – толуол (<math>20^0</math>)</i>	$5,0 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$	5000 - 130000
<i>Полистирол – толуол (<math>20^0</math>)</i>	$1,28 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$	55000 - 205000
<i>Поливинилацетат – бутанол (<math>25^0</math>)</i>	$4,2 \cdot 10^{-2} M^{0,62}$	17000 - 120000
<i>Ацетилцеллюлоза – ацетон (<math>25^0</math>)</i>	$1,49 \cdot 10^{-2} M^{0,62}$	30000 - 400000

Молекулярную массу  $M$  определяют, пользуясь уравнением Марка-Куна-Хаувинка  $[\eta] = K \cdot M^{\alpha^*}$  (4.7), где  $K$  – коэффициент, постоянный для данного полимергомологического ряда веществ в данном растворителе,  $\alpha^*$  – коэффициент, характеризующий форму (конформацию) макромолекул, которая зависит от гибкости полимерной цепи. Формулу (4.7) иногда называют обобщенным уравнением Штаудингера.

Для гибких и длинных макромолекул, образующих глобулы,  $\alpha^* = 0,5$ , для жестких линейных цепей  $\alpha^* = 1$ . У биополимеров с макромолекулами хаотической спиральной формы и синтетических полимеров  $0,5 < \alpha < 1$ . Макромолекулы формы жесткого стержня – это ВМС в виде спиралей (ДНК, РНК) имеют значения  $\alpha^* > 1$ .

При  $\alpha^* = 1$  уравнение 4.7 переходит в полученное ранее Штаудингером уравнение вида  $\eta_{\text{уд}} = K \cdot M \cdot C$  (4.8), которое показывает, что для

приведённая вязкость  $\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{C}$  не зависит от весовой концентрации  $C$ , и это выполняется только для растворов ВМС с короткими и жесткими цепями.

Зависимость  $\eta_{прив}$  от концентрации для не слишком концентрированных растворов ВМС описывается уравнением Хаггинса

$$\eta_{прив} = [\eta] + A[\eta]^2 c + \dots \quad (4.9),$$

где константа Хаггинса  $A$  показывает степень отклонения раствора ВМС от идеального раствора.

Для разбавленных растворов разложение ряд по степеням  $[\eta]$  можно ограничить двумя членами, тогда в координатах  $\eta_{прив} - C$  получаем линейную зависимость, показанную на рис.9б. При высоких  $C$  линейность нарушается из-за увеличения взаимодействия молекул друг с другом (рост  $A$ ), которое приводит к образованию геля и изменению свойств растворителя.

При  $\alpha^* = 0$  уравнение Марка-Куна-Хаувинка переходит в уравнение Эйнштейна  $\eta = \eta_0(1 + 2,5C_V)$  или  $\eta_{уд} = 2,5 \cdot C_V$  (4.10), здесь  $C_V$  – объёмная концентрация дисперсной фазы в 1 мл раствора. Уравнение было выведено для разбавленных, устойчивых дисперсий как ньютоновских жидкостей с невзаимодействующими частицами-сферами. Формула (4.10) хорошо описывает вязкостные свойства суспензий. Случай с  $\alpha^* = 0$  возможен и у компактных макромолекул сферической формы.

Гидродинамический радиус макромолекулы рассчитывается по уравнению Эйнштейна-Сима  $r_h = \left( \frac{3M[\eta]}{4\pi \cdot 2,5N_A} \right)^{1/3}$ , где  $M$  – средневязкостная молекулярная масса,  $N_A$  – число Авогадро. Пример: для полистрирола в толуоле (25 °С) значение  $[\eta] = 30$  мл/г,  $M = 48\,000$  г/моль, значение  $r_h = 6,2$  нм, а для  $[\eta] = 9,5$  мл/г,  $M = 8\,400$  г/моль, значение  $r_h = 2,3$  нм. Итак, вязкость растворов полимеров тем больше, чем выше молекулярная масса растворенного вещества (размер макромолекул).

Вязкость растворов ВМС зависит от температуры и увеличивается с течением времени вследствие гелеобразования. Скорость образования геля изменяется при введении небольших количеств различных веществ, например электролитов, что связано со способностью ионов к гидратации. В лиотропном ряду  $\text{Li}^+ - \text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$  способность катионов дегидратировать макромолекулы уменьшается с увеличением ионного радиуса от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , следовательно, скорость образования геля снижается. Тот же эффект и в ряду анионов.

Вязкость растворов полиэлектролитов (белков) зависит от рН среды: с ростом рН значения  $\eta$  сначала уменьшаются до минимального в изоэлектрической точке  $\text{pH}_{\text{iso}}$ , а потом возрастают (см. модуль 5).

В случае водных растворов биополимеров (белков) определить молекулярную массу надежно, пользуясь только методом вискозиметрии, нельзя, так как состояние макромолекул осложняется электростатическим взаимодействием и влиянием молекул воды (гидратацией).

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВМС.

Дебай показал, что мутность разбавленного раствора  $\tau$  зависит от молекулярной массы  $M$  растворенного ВМС

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3N_A \lambda_m^4} cM = HcM \quad (4.11') \quad \text{или} \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} \quad (4.11),$$

здесь  $H$  – это оптическая константа, в которую входят длина волны света в вакууме  $\lambda_m$  ( $\lambda_m = \lambda \cdot n_0$ ), показатель преломления среды ( $n_0$ ), число Авогадро ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул/моль).

Исходя из экспериментальных данных мутности раствора при различных весовых концентрациях ВМС ( $C$  выражено в *граммах ВМС в 100 г раствора*) и известного значения оптической константы  $H$ , можно рассчитать  $M$ .

Уравнения 4.11 справедливы только для идеальных растворов ВМС.

Для неидеальных растворов светорассеяние подчиняется уравнению Дебая (4.12) с коэффициентом  $A_2$ , который аналогично  $A$  в формуле (4.9) учитывает неидеальность раствора ( $A$  – называют вторым вириальным коэффициентом).

$$\boxed{\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2C} \quad (4.12)$$

Из линейной зависимости  $Hc/\tau - C$  определяется отрезок, отсекаемый по оси ординат, равный  $1/M$ , а наклон – значение  $A_2$ . При  $A_2=0$  уравнение 5.18 переходит в 4.11.

Отметим следующие моменты.

- 1) Пользоваться уравнениями 4.11-4.12 можно лишь в том случае, если растворы ВМС не обладают специфическим поглощением, т.е. бесцветны.
- 2) Для растворов с макромолекулами размером более  $0,1\lambda$  надо учитывать асимметрию молекул и рассеяние от различных её концов.
- 3) В оптическую константу входит производная  $\partial n / \partial c \sim \Delta n / \Delta c$ , которую необходимо определить в специальном опыте или оценить по разности показателя преломления раствора  $n$  и растворителя  $n_0$  ( $\Delta n = n - n_0$ ). Значение  $\Delta n$  достаточно мало ( $\sim 0,001$ ), поэтому должно быть измерено с высокой точностью с помощью рефрактометра или интерферометра.

Значения  $M$  полимеров, найденные по вязкости и светорассеянию растворов, дают усредненную по весу частиц дисперсной фазы или средневесовую молекулярную массу. Усредненную по числу частиц величину  $M$  (среднечисленную молекулярную массу) находят на основании измерения

осмотического давления и использование формулы 
$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc \quad (4.13)$$

Смысл коэффициентов  $A$  и  $B$ , учитывающих взаимодействие между полимером и растворителем, раскрыт в теории Флори-Хаггинса.

**Гели ВМС** – это твёрдообразные нетекучие однородные системы, состоящие из структурных сеток макромолекул полимера, связанных действием межмолекулярных сил. Гель образуется в концентрированных растворах ВМС или же в результате ограниченного набухания полимера. Растворы ВМС образуют эластичные гели (старое название «студни»).

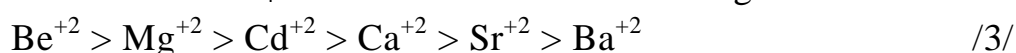
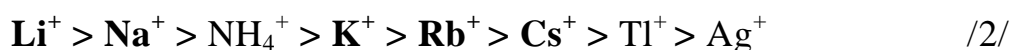
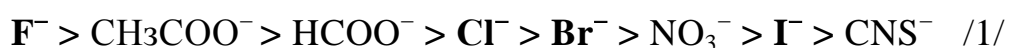
Структурообразование наблюдается также в гидрофобных золях с асимметричными вытянутыми частицами, например  $V_2O_5$ ,  $H_2SiO_3$  и др. Это так называемые хрупкие гели. Эластичные гели в отличие от хрупких гелей обратимые. Если эластичный студень, например, гель желатина, высушить, то он сильно уменьшится в объёме, образуя сухой полимер, который вновь можно растворить в воде и образовать гель. Напротив, гель кремниевой кислоты при высушивании не уменьшается в объёме, а превращается в пористый силикагель. Силикагели имеют высокую удельную поверхность (100 – 700 м<sup>2</sup>/г).

На образование гелей ВМС в растворах высокополимеров (*термины – гелеобразование, желатинирование или застудневание*) влияют три основных фактора: концентрация раствора, температура и наличие электролитов. Увеличение концентрации ВМС всегда ускоряет образование структуры и способствует получению более плотных студней. Повышение температуры препятствует образованию геля, так как увеличивает интенсивность молекулярно-теплового движения, ослабляющего действие межмолекулярных сил.

При добавлении электролитов к водным растворам ВМС (например, желатина) наблюдаются различные явления: одни электролиты ускоряют желатинирование, другие, напротив, замедляют. В случае природных биополимеров (белков) решающую роль играет анион электролита. По своему действию на желатинирование анионы можно расположить в следующий ряд  $SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > CNS^-$ , в котором ионы до  $CH_3COO^-$ , ускоряют застудневание, а после  $CH_3COO^-$ , – замедляют застудневание. Влияние ионов связано с их способностью к гидратации. В водном растворе ВМС макромолекулы находятся в гидратированном состоянии. Уменьшение гидратной оболочки способствует образованию контактов между макромолекулами (сетки). Поэтому введение ионов, например  $SO_4^{2-}$ , сильно гидратирующих макромолекулы, облегчает образование структур (сетки геля) в растворе ВМС. Тот же ряд ионов, но в обратной последовательности, отражает влияние ионов на набухание полимеров ( $SO_4^{2-}$  замедляет набухание).

Лиотропные ряды ионов (ряды Гофмейстера) – это последовательность ионов, имеющих одинаковый заряд, которая соответствует **уменьшению** размера гидратной оболочки (энергии гидратации). Поэтому в том же ряду способность ионов к адсорбции и их коагулирующая способность возрастают, а высаливающее действие и набухание ВМС ослабляется.

Лиотропные ряды для анионов и катионов имеют вид:



(жирный шрифт – ионы  $z = \pm 1$  I<sup>ой</sup> и VII<sup>ой</sup> групп таблицы Менделеева).

Устойчивость гелей ВМС. После получения геля структурообразование в нем не заканчивается. Со временем структура уплотняется, и внешне это проявляется в том, что гель или студень покрывается капельками жидкости и уменьшается в объеме. Сжатие каркаса студня при удалении из него части жидкости называется синерезисом. Жидкость в студне находится в двух состояниях: связанном и свободном (иммобилизованном). При синерезисе выделяется в основном свободная жидкость. Пример синерезиса – отделение сыворотки при свертывании крови. Синерезис наблюдается и у гелей гидрофобных золей. Синерезис – самопроизвольный процесс, в гелях ВМС (студнях) он может быть обратимым.

Нарушением устойчивости раствора ВМС, проявляющемся в выделении ВМС из раствора при введении в него ионов или неэлектролитов, является высаливание. Причина высаливания связана с дегидратирующей способностью иона или неэлектролита (например, этанола). Высаливание ВМС иногда называют коагуляцией. Высаливание, в отличие от электролитной коагуляции золей, наблюдается при больших концентрациях, составляющих 0,5–1,5 моль/л. Слабо гидратированные ионы ( $\mathbf{I^-}$ ,  $\mathbf{CNS^-}$ ) не высаливают даже при очень высоких концентрациях. В структурированных системах, как и в растворах, могут протекать химические реакции, но их скорость невелика, так как наличие пространственной сетки затрудняет перемешивание реагентов.

**Практическая часть модуля 4.**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА  
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ И ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

**Работа 4а.**

**Определение молекулярной массы каучука по вязкости растворов.**

Цель работы – измерить на капиллярном вискозиметре время течения растворов каучука различной концентрации, определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярную массу полимера .

Используется раствор каучука в ксилоле (толуоле) с концентрацией 1вес.%.

*Порядок выполнения работы*

1. В чистый капиллярный вискозиметр Оствальда налить растворитель, чтобы нижний большой шарик заполнился на ½ объема (метка «Н»). С помощью груши «поднять» растворитель в верхний шарик выше метки 1 и определить время истечения растворителя от метки 1 до метки 2 –  $t_0$ .

2. Повторить три раза и рассчитать среднее значение времени течения растворителя  $\bar{t}_0$ .

3. Заполнить вискозиметр раствором №1 и определить время течения  $t$  и т.д. в порядке увеличения концентрации раствора полимера.

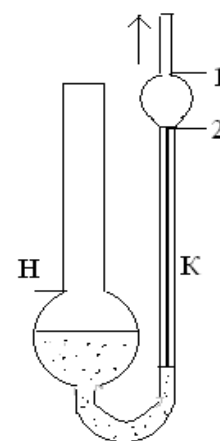


Таблица 4а. Вискозиметрические данные.

Время течения растворителя $t_0 = \dots\dots$ сек. $K = \dots\dots$ , $\alpha^* = \dots\dots$								
№	разбавление		$K_{разб}$	С, %	t сек	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{прив}$
	$V_{раствора}$	$V_{ксилола}$						
1	1	4						
2	2	3						
3	3	2						
4	4	1						
5	5	0						
<b>Вывод:</b> характеристическая вязкость $[\eta] = \dots\dots$ молекулярная масса каучука $M = \dots\dots$								

4. Рассчитать концентрацию растворов, вязкости  $\eta_{отн}$ ,  $\eta_{уд}$ ,  $\eta_{прив}$  .

5. Построить зависимости  $\eta_{уд}$  от С и  $\eta_{прив}$  от С.

6. Из графика  $\eta_{прив} - C$  определить характеристическую вязкость. По уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитать молекулярную массу каучука. Значения  $K$  и  $\alpha^*$  известны и они написаны на колбе с раствором полимера.

#### Работа 4б.

#### Определение молекулярной массы ВМС по светорассеянию растворов.

Цель работы – на основании концентрационной зависимости мутности водного раствора ВМС определить молекулярную массу биополимера (крахмал, целлюлоза) или синтетического полимера (поливиниловый спирт). Используется исходный водный раствор с концентрацией 1% *вес*.

#### Порядок выполнения работы

Приготовить разбавлениями растворы 1-4 и измерить коэффициент пропускания. Рассчитать мутность. Получить у преподавателя значение оптической константы  $H$  в уравнении 4.12 и рассчитать молекулярную массу.

Таблица 4б. Данные светорассеяния растворов ВМС

Условия: $\lambda_{\max} = \text{нм}$ , $n_0 = 1,339$ (вода), $n = \dots$ , $H = \dots$							
№	разбавление		$K_{\text{разб}}$	С, %	Т%	$\tau, \text{с}^{-1}$	$H \text{ с} / \tau$
	$V_{\text{раствора}}$	$V_{\text{ксилола}}$					
1	1	4					
2	2	3					
3	3	2					
4	4	1					
5	5	0					

#### Контрольные вопросы модуля 4.

1. Почему вязкость растворов ВМС зависит от формы макромолекулы и природы растворителя? Перечислите способы выражения вязкости.
2. В чем отличие ньютоновской жидкости от неньютоновской? Почему концентрированные растворы ВМС – это неньютоновскими жидкостями?
3. Рассчитайте вязкость 0,05% водного раствора ВМС с молекулярной массой 200000 г/моль (вязкость воды при 20°C равна 1,2 сПз), если макромолекулы имеют линейную форму, а константа растворителя  $K = 7,5 \cdot 10^{-4}$ .
4. Какие факторы влияют на образование гелей? Почему влияют ионы?
5. Сравните скорости желатинирования ВМС в 0,1М KI и KF,  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$ .



## МОДУЛЬ 5.

### ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ. ИЗО-ТОЧКА БЕЛКА.

*Теоретическая часть.* Способные к электролитической диссоциации полимерные молекулы, называются полиэлектролитами. К ним относятся вещества, содержащие ионогенные группы – поликислоты (полиметакриловая, нуклеиновая кислоты и др.), полиоснования и соли. Макромолекулы полиэлектролита, имеющие одновременно кислотные и основные группы, называются амфотерными полиэлектролитами или полиамфолитами, к которым относятся большинство биополимеров (белков), а также синтетические полипептиды. Полиамфолиты построены из аминокислот и содержат основные  $-NH_3OH$  и кислотные  $-COOH$  группы, располагающиеся как на концах цепей, так и на боковых фрагментах.

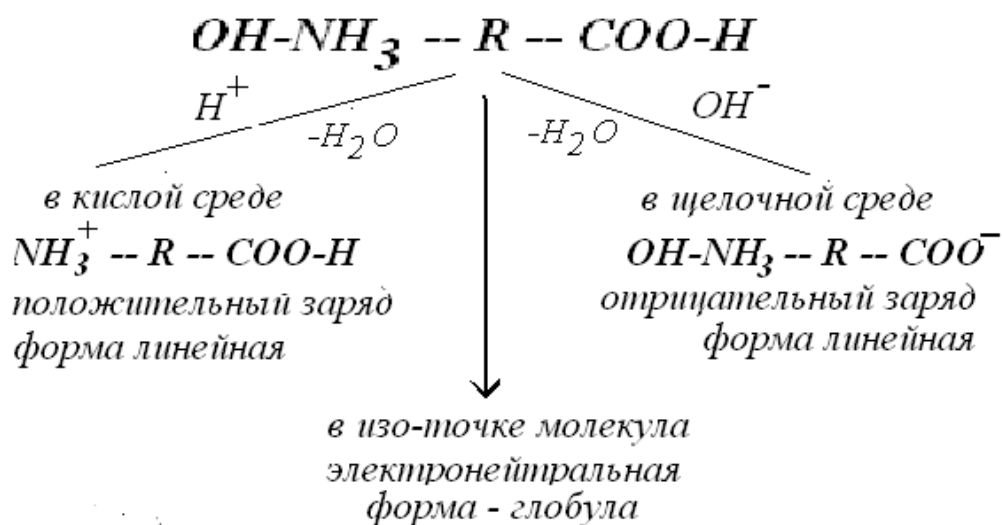
Желатин является одним из распространенных полиамфолитов. Это продукт переработки фибриллярного белка коллагена. В молекуле желатина содержатся остатки различных аминокислот - глицина, пролина, аргинина, лизина, глутаминовой кислоты и др. Помимо соединяющих аминокислотные остатки пептидных связей  $-CO-NH-$  в молекуле белка имеется большое число водородных связей с удаленными остатками. При максимальном насыщении водородных связей и максимальной плотности упаковки аминокислотных остатков полимерная цепь свертывается в предельно устойчивое состояние по типу  $\alpha$ -спирали. Другим предельно устойчивым состоянием является неупорядоченное свертывание макромолекулы – статистический клубок.

Способность цепи к конформации зависит от степени ионизации макромолекулы, которая, в свою очередь, определяется рН среды и ионной силой раствора (наличия электролитов).

Значение рН, при котором суммарный заряд цепи макромолекулы равен нулю ( $pH_{ISO}$ ), называется изоэлектрической точкой (ИЭТ) или изо-точкой.

В этом состоянии молекула белка находится в неионизированной форме, тогда как при других значениях рН макромолекула имеет заряд, согласно схеме.

В изо-точке макромолекула сворачивается в глобулу. Используя значения ИЭТ, проводят разделение белков методом электрофореза.



**Рис.10.**

Схема диссоциация и формы молекулы белка при различных pH среды

При  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ISO}}$  (щелочная среда) подавляется ионизация основных групп (реакция  $\text{NH}_3\text{OH-R} = \text{NH}_4^+\text{-R} + \text{OH}^-$ ) и диссоциируют только кислотные группы по реакции  $\text{R-COOH} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}^+$ . Поэтому при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iso}}$  полиамфолит ведет себя как слабая кислота, заряд макромолекулы отрицательный и макромолекула распрямляется вследствие гидратации заряженной группы  $\text{R-COO}^-$ .

При  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ISO}}$  (кислая среда) молекула белка ведет себя как слабое основание, форма также линейная, но заряд положительный.

Изменение заряда и формы макромолекулы белка в растворах с pH ниже и выше ИЭТ влияет на свойства растворов.

Вязкость раствора белка в изоэлектрической точке самая минимальная. Но на широком диапазоне значений pH имеется еще два неглубоких минимума. Так, при большом содержании щелочи или кислоты степень ионизации макромолекулы понижается из-за образования солей: в кислой среде (HCl) образуется  $\text{ClNH}_3\text{-R-COOH}$ , а в щелочной среде (NaOH) –  $\text{OHNH}_3\text{-R-COONa}$ , поэтому макромолекула снова сворачивается в глобулу.

Набухание полиэлектролитов с последующим образованием геля (часто гели ВМС называют студнями) также имеет минимум в изо-точке. При смещении рН от  $pH_{ISO}$  возрастают заряд и гидратация макромолекул, поэтому их растворимость в воде повышается. В ИЭТ растворимость белков, как вязкость раствора и степень набухания, минимальная, следовательно, и устойчивость растворов минимальная.

Растворы белков – равновесные, термодинамически устойчивые системы. Однако действие физических и химических факторов может привести к нарушению устойчивости – коацервации, высаливанию, денатурации. Выделение белков в отдельную фазу при добавлении дегидратирующих веществ (электролита или спирта) стараются проводить при рН, близкой к изо-точке. При полной потере растворимости могут быть получены дисперсии высокополимеров, которые подобны лиофобным суспензиям или эмульсиям. Итак, изоэлектрическая точка является характеристикой состояния полиамфолита и его важной электрохимической константой. Для большинства аминокислот изо-точки лежат в интервале 4,5 – 6,0. Значение ИЭТ можно рассчитать, зная величины констант кислотной ( $pK_1$ ) и основной ( $pK_2$ ) диссоциации молекулы полиэлектролита

$$pH_{ISO} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (5.1) . \text{ Изо-точки полиамфолитов приведены ниже.}$$

<i>Пепсин</i>	2,08	<i>Гемоглобин</i>	6,8
<i>Аспарагиновая кислота</i>	2,77	<i>Химотрипсин</i>	8,6
<i>Казеин молока</i>	4,6	<i>Лизин</i>	9,47

Изоэлектрическую точку определяют экспериментально. Значения ИЭТ очень важны для выбора условий проведения фракционирования белков методом электрофореза. Кривая, характеризующая зависимость перечисленных выше свойств от рН раствора полиамфолита, в изо-точке обнаруживает четко выраженный экстремум (максимум или минимум). В ИЭТ раствор имеет минимальные показатели вязкости, степени набухания, растворимости, заряд макромолекул и максимальную мутность раствора. У гемоглобина  $pH_{ISO} 7$ , а у желатина изменяется от 4,7 до 5,1 в зависимости от аминокислотного состава, то есть желатин является более сильной кислотой (в.5.1  $pK_1 > pK_2$ ).

## Практическая часть.

### Определение изо-точки желатина

**Цель работы** – определить изо-точку биополимера по степени набухания, вязкости, мутности и устойчивости растворов белка в ацетатных буферах.

#### Приготовление буферных растворов.

Согласно таблице готовят семь ацетатных буферов с различным значением рН, варьируя объемы 0,1 н. ацетата натрия и 0,1 н. уксусной кислоты.

Значение рН рассчитываются по формуле (1') и измеряют рН метром.

$$pH = -\lg K_d - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \quad (5.2) \quad \text{или} \quad pH = 4,74 - \lg \frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{соли}}} \quad (5.2'),$$

(приведите вывод формулы 5.1). Константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $25^\circ\text{C}$  равна  $K_d = 1,85 \cdot 10^{-4}$ .

#### 1. Определение изо-точки желатина по набуханию.

В семь градуированных пробирок насыпают по 0,5 г сухого желатина. Аккуратно по стенке пробирки наливают ацетатные буферы до метки 10 мл, чтобы не происходило всплывание желатина. Не взбалтывая, перемешивают стеклянной палочкой и выдерживают в течение 1,5–2 часов с периодическим перемешиванием. Определяют объём (высоту) набухшего полимера  $V$ , который пропорционален степени набухания  $\alpha_v$  (см. Приложение).

#### 2. Определение изо-точки желатина по вязкости и мутности растворов.

а). Приготовить 100 мл 1% раствора желатина. Желательно навеску сухого вещества заранее поместить в 50 мл воды для набухания, а затем добавить 50 мл теплой воды для лучшей растворимости. Если раствор нагревают на водяной бане, то не следует поднимать температуру выше  $70^\circ\text{C}$  во избежании термолиза.

б). Охлажденный до комнатной температуры раствор разлить по 5 мл в каждую градуированную пробирку 7 и добавить по 5 мл буферов 1-7. Растворы в пробирках перемешать. *Объясните, почему значение рН раствора желатина останется таким же, как и рН буфера?*

с). С помощью капиллярного вискозиметра определить время течения растворов  $t$  в порядке от 1 до 7.

д). Определить коэффициент пропускания ( $T_1$ ) растворов желатина в буфере 1-7 и рассчитать мутность ( $\tau_1$ ) исходных растворов. ми. После анализа раствор обратно выливают в пробирку (он потребуется в опыте 4).

**Таблица 5.7.** Влияние рН на набухание желатина и свойства его растворов

<i>№</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
$V_{\text{кислоты}}, \text{мл}$	18	16	14	10	6	4	2
$V_{\text{соли}}, \text{мл}$	2	4	6	10	14	16	18
$\text{pH}_{\text{буф}}^{\text{расчет}}$							
$\text{pH}_{\text{буф}}^{\text{измер}}$							
<b>Опыт 1</b>							
<b>набухание</b> $V_{\text{желатина}}, \text{мл}$							
<b>Степень набухания</b>							
<b>Опыт 2</b>							
<b>вязкость</b> $t, \text{сек.}$							
$\eta_{\text{отн.}}$							
<b>Опыт 3</b>							
$T_1, \%$ <b>мутность</b> $\tau_1, \text{см}^{-1}$							
<b>Опыт 4</b>							
$T_2, \%$ <b>мутность</b> $\tau_2, \text{см}^{-1}$							
<b>Устойчивость</b> $S$							

### 3. Определение устойчивости раствора желатина по мутности.

В каждую пробирку 1-7 добавляют 1 каплю этанола, перемешивают и снова измеряют оптическую характеристику ( $\tau_1$  или  $T_2$ ). Фракционирование белка этанолом приводит к увеличению мутности или уменьшению коэффициента пропускания раствора белка по сравнению с исходным раствором. Устойчивость  $S$  характеризуют как величину, обратно

пропорциональную изменению мутности дисперсии при высаливании или коацервации ВМС, и её рассчитывают по формуле 
$$S = \frac{1}{\Delta\tau} = \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (5.3),$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – мутности до (1) и после (2) добавления электролита или спирта.

Все данные записывают в таблицу, на основании которой строят два графика: на первом – зависимости степень набухания и вязкости от измеренного значения рН, на втором – зависимости мутности исходных растворов и их устойчивости. Укажите на графиках рН<sub>iso</sub> и сравните значения, полученные разными методами. **Дайте объяснения и запишите вывод.**

Примечание. Для удобства рассмотрения строения молекулы белка условно выделяют четыре уровня её структурной организации. **Первичная структура** – последовательность расположения аминокислот в полипептидных цепях. **Вторичная структура** – пространственная форма полипептидных цепей, у многих белков она имеет форму спирали. **Третичная структура** отражает пространственную форму вторичной структуры, например, вторичная структура в форме спирали, в свою очередь, может укладываться в пространстве в виде глобулы. **Четвертичная структура** есть только у некоторых белков и это сложное надмолекулярное образование, состоящее из нескольких белков, имеющих свою собственную первичную, вторичную и третичную структуры. Возможна и другая классификация белков, вытекающая из их пространственной формы, здесь выделяют два больших класса: **глобулярные** и **фибриллярные белки**.

#### **Контрольные вопросы модуля 5.**

1. Какие растворы называются буферными? Приведите вывод формулы 5.1.
2. В каких формах находится макромолекула белка в растворе? Почему заряд белка зависит от рН среды?
3. Объясните, почему в изо-точке степень набухания и вязкость раствора минимальная, мутность максимальная и раствор неустойчивый?
4. При каком значении рН надо проводить электрофорез  $\alpha$ - и  $\gamma$ - глобулина, если их изоэлектрические точки равны 4,8 и 6,4 соответственно?
5. Почему лучше умываться не обычным мылом, а гелем с рН 5?

## Раздел III. МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

### (коллоидные растворы ПАВ)

К поверхностно-активным веществам /ПАВ/ относятся органические вещества, молекулы которых дифильны, то есть состоят из полярной группы (-NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH, -COONa, =OSO<sub>3</sub>Na и т.д.) и неполярного углеводородного радикала R (например, CH<sub>3</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>). ПАВ - это спирты, амины, кислоты и их соли. Полярная группа сообщает молекуле гидрофильные свойства и определяет ее способность растворяться в воде или других полярных растворителях. Углеводородный радикал проявляет гидрофобные свойства, обеспечивая растворимость ПАВ в углеводородах (неполярных растворителях).

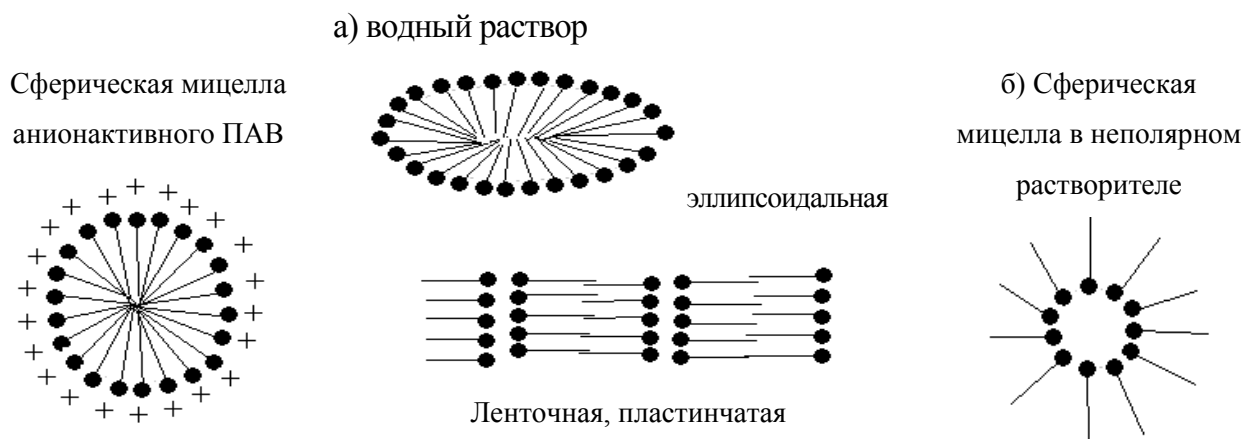
Поверхностно-активные вещества можно разделить на две группы:

1. Истинно растворимые в воде ПАВ. Полярные группы этих молекул недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. При любой концентрации они находятся в виде молекулярного раствора.

2. Коллоидные или мылоподобные ПАВ. Их молекулы обладают полярными группами высокой гидрофильности и достаточно большими углеводородными радикалами (число атомов углерода  $n_C > 10$ ). Коллоидные ПАВ характеризуются небольшой истинной растворимостью ( $10^{-5} \div 10^{-3}$  моль/л) и высокой поверхностной активностью. К коллоидным ПАВ относятся соли жирных кислот (мыла), некоторые красители, синтетические ПАВ и др.

Различают ионогенные (диссоциирующие) и неионогенные (недиссоциирующие) коллоидные ПАВ. Ионогенные ПАВ могут быть анионактивные, например, мыла  $R\text{COOMe} \rightarrow R\text{COO}^- + \text{Me}^+$ , катионактивные – соли аминов  $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}^-$  и амфотерные – алкиламиноокислоты  $\text{RNH}_2\text{COOH}$ .

При концентрациях, превышающих некоторую критическую концентрацию, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) растворы таких ПАВ приобретают коллоидный характер вследствие образования ассоциатов молекул (мицелл). Поэтому коллоидные растворы ПАВ называются ещё мицеллярными или ассоциативными растворами.



**Рис. 11. Формы мицелл коллоидного ПАВ**

Простейшие сферические мицеллы (мицеллы Гартли-Ребиндера) – это ассоциаты, состоящие из 50-100 молекул. Диаметр мицеллы близок у удвоенной длине молекулы ( $d = 10^{-7} \div 10^{-5}$  см).

С ростом концентрации ПАВ при  $C > ККМ$  наряду с увеличением концентрации сферических мицелл постепенно происходит и изменение их формы с увеличением числа ассоциации  $m$  (числа молекул ПАВ в мицелле) и мицеллярной массы  $M = m \times M_{ПАВ}$  ( $M_{ПАВ}$  – молекулярная масса ПАВ).

Сферические мицеллы превращаются в анизометричные мицеллы –  
*сферическая → эллипсоидальная (дискообразная) → цилиндрическая →  
 → ленточная, пластинчатая.*

Затем коллоидный раствор ПАВ превращается в гель.

**Гель ПАВ**– это коагуляционная структура в виде объемной сетки из соединенных молекул ПАВ с характерными механическими свойствами, такими как пластичность, прочность, тиксотропия.

Системы ПАВ с упорядоченным расположением молекул называют жидкими кристаллами.

### **Термодинамика мицеллообразования.**

Различным состояниям системы отвечает термодинамическое равновесие

***молекулярный раствор ПАВ ↔ мицеллярный раствор ПАВ ↔ гель.***

Мицеллы ПАВ образуются самопроизвольно, и система остаётся термодинамически равновесной.



В водной среде образуются прямые мицеллы. Термодинамическая устойчивость таких мицелл связана с тем, что контакт гидрофобных неполярных групп ПАВ с водой уменьшается из-за формирования углеводородного ядра, экранированного полярными группами ПАВ и их гидратными оболочками.

В случае ионогенных ПАВ вокруг мицеллы формируется двойной электрический слой и взаимодействие таких мицелл носит электростатический характер. В неполярных растворителях ориентация молекул ПАВ противоположная, как видно из рис.11, углеводородные радикалы обращены в сторону родственной им неполярной среды.

В водной среде процесс мицеллообразования имеет энтропийную природу, то есть понижение энергии Гиббса  $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \approx -T\Delta S_M$  связано с увеличением  $T\Delta S_M$ , тогда как  $\Delta H_M \approx 0$  (тепловой эффект отсутствует). Увеличение энтропии при образовании коллоидного раствора по сравнению с истинным раствором связано с ростом энтропии молекул растворителя.

В отличие от водной среды мицеллообразование в неполярных средах имеет не энтропийную, а «силовую» природу. Энергетический выигрыш от объединения полярных групп очень велик, поэтому мицеллообразование наблюдается уже при низких концентрациях ПАВ.

Константа равновесия дисперсной фазы (мицелл) с молекулами ПАВ раствора является константой мицеллообразования  $K_M$ .

Стандартная энергия Гиббса мицеллообразования:  $\Delta G_M = -\frac{RT}{m} \ln K_M$

**а). Неионогенный ПАВ:**



**б). Ионогенный ПАВ (анионоактивный с числом анионов  $m$  и катионов  $n$ )**



$C_M$  – концентрация мицелл,  $C=KKM$  – концентрация молекул ПАВ (а) или ПАВ-анионов (б) в растворе с мицеллами,  $C_{K^+}$  – концентрация противоионов

### Определение ККМ.

Переход ПАВ в ассоциативное состояние при  $C=KCM$  резко изменяет объемные и поверхностные свойства раствора: на зависимости «свойство-концентрация ПАВ» появляется излом (рис.IV.2) например, на зависимостях поверхностного натяжения  $\sigma$ , электропроводности  $\kappa$ , мутности  $\tau$ , показателя преломления  $n$ , осмотического давления  $\pi$  и т.д. Существуют десятки методов определения ККМ, использование нескольких позволяет более надежно определить значение ККМ.

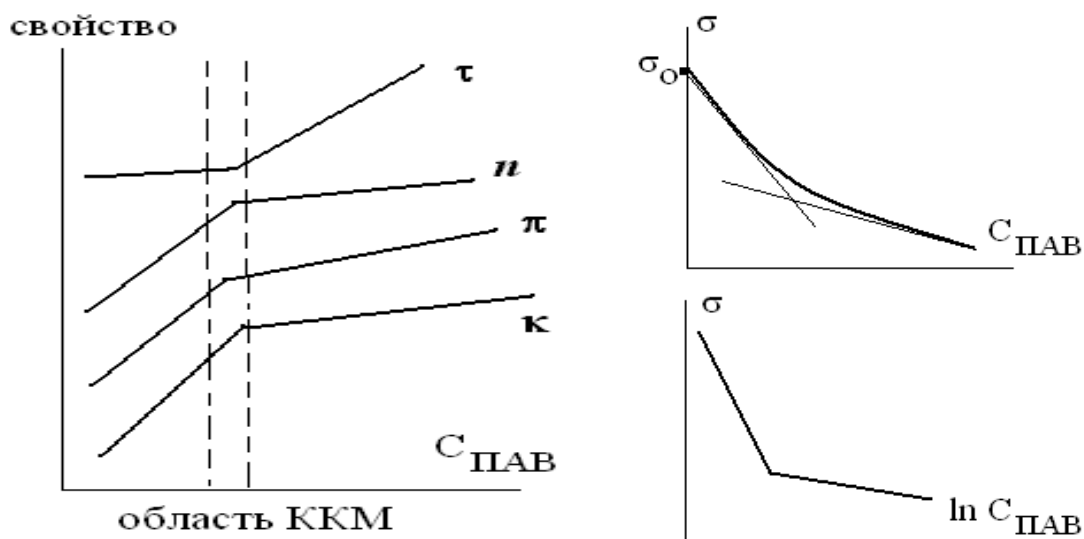


Рис.12. Графическое определение ККМ

Значение ККМ зависит от температуры, природы ПАВ, наличия других веществ, особенно электролитов. Влияние этих факторов выражают формулы 1 и 2, полученные из термодинамического анализа мицеллообразования:

$$RT \ln KCM = a \pm bn \quad (III.2)$$

где  $a$  – характеризует энергию растворения полярных групп ПАВ,  $b$  – энергию растворения, приходящуюся на одну  $CH_2$ -группу,  $n$  – число  $CH_2$ -групп. Знак «-» относится к полярному растворителю (прямым мицеллам), а знак «+» – неполярному растворителю (обратным мицеллам). В справочниках приводятся безразмерные константы  $A=a/RT$  и  $B=b/RT$  для уравнения  $\ln KCM = A \pm Bn$  (III.2').

Влияние введения электролитов в водный раствор коллоидного ПАВ описывается формулой  $RT \ln KKM = a' - b'n - k \ln C$  (III.3), где  $C$  – концентрация индифферентного электролита,  $a'$  и  $b'$  – постоянные, имеющие тот же физический смысл, что и в уравнении (1),  $k$  – константа.

**Солюбилизация** – включение в состав мицелл другого компонента, нерастворимого в дисперсионной среде. Различают прямую солюбилизацию (в водных дисперсиях ПАВ) и обратную солюбилизацию (в углеводородных средах). В первом случае, гидрофобное ядро прямой мицеллы «растворяет» неполярные вещества, а во втором, в гидрофильном ядре мицеллы концентрируются полярные вещества. Эти вещества называются солюбилизатами, а коллоидные ПАВ – солюбилизаторами.

Солюбилизация – важнейшая характеристика коллоидных растворов ПАВ, которую количественно отражает отношение  $s = n / n_{мицПАВ}$ , где  $n$  – число молей солюбилизата,  $n_{мицПАВ}$  – число молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии. Величина  $s$  зависит от формы мицеллы, температуры и природы солюбилизата. Так, в расчете на 1 моль олеата натрия при 6-20<sup>0</sup>С мицеллы-сферы солюбилизируют 0,5 моль октана и 1,2 моль циклогексана.

Основное использование ПАВ – производство синтетических моющих средств. Механизм моющего действия включает и явление солюбилизации. Мицеллярные растворы применяются для увеличения нефтедобычи, в эмульсионной полимеризации, для регенерации почв. Новым направлением является мицеллярный катализ (мицелла как нанореактор).

Явление солюбилизации играет важную роль в биологии и технике. Сферические бислойные мицеллы – *липосомы* или *микрокапсулы*, образующиеся в системе вода-фосфолипид, обеспечивают в организме транспорт веществ-солюбилизатов, в том числе и лекарств.

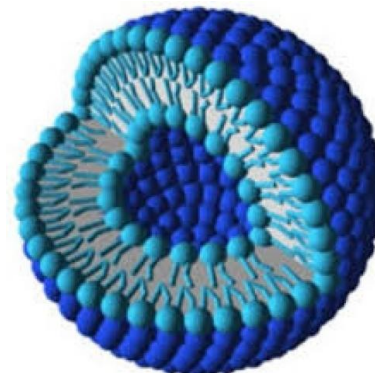


Рис.13. Липосома

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Работа 1 П. Построение функции распределения частиц суспензии по размерам по данным седиментационного анализа

Цель работы – на основании кривой седиментации провести дисперсионный анализ частиц водной суспензии – это построить функцию распределения частиц по размерам, определить наиболее вероятный радиус частиц.

Задачи.

1. Получить кривую седиментации. Провести её обработку.
2. Построить дифференциальную и интегральную функции распределения частиц по размерам (радиусам) и определить наиболее вероятный радиус.
3. Рассчитать удельную поверхность частиц суспензии.

*Порядок выполнения работы.*

1. Рассчитать константу опыта  $K_H$ . Рекомендуем сделать перевод размерностей, чтобы радиус частиц выражался в микрометрах, а время – в минутах.

Ускорение (g):  $1 \text{ см/сек}^2 = 60^2 \times 10^4 \text{ мкм/мин}^2$ .

Плотность ( $\rho$ ):  $1 \text{ г/см}^3 = 1 \times 10^{-12} \text{ г/мкм}^3$ .

Вязкость ( $\eta$ ):  $1 \text{ сантипуаз (сПз)} = 10^{-2} \text{ г/см} \times \text{сек} = 60 \times 10^{-6} \text{ г/мкм} \times \text{мин}$ .

*Вязкость  $\eta$  принимают равной вязкости воды с учетом температуры.*

2. Разбить кривую седиментации на 6-8 фракций и рассчитать наибольший  $r_{max}$  и наименьший  $r_{min}$  радиусы частиц суспензии по минимальному  $t_{min}$  и максимальному  $t_{max}$  времени опыта

$$r_{max} = K_H \sqrt{\frac{1}{t_{min}}} \quad \text{и} \quad r_{min} = K_H \sqrt{\frac{1}{t_{max}}} \quad (III.1) . \quad \text{Рассчитайте}$$

средний размер частиц фракции  $r_{cp} = \frac{r_{max} + r_{min}}{2}$  и  $\Delta r = r_{max} - r_{min}$ .

3. На кривой седиментации в точках  $t_{max}$  и  $t_{min}$  для каждой фракции провести касательные к кривой, как это показано на рисунке 7. Рекомендуется использовать метод «зеркальца». По точкам пересечения касательных с ординатой определите относительную массу (весовую долю) частиц фракций  $\Delta q_1, \Delta q_2, \Delta q_3 \dots$  с учетом максимальной массы осадка взвешенных частиц. Значения  $\Delta t$  и максимальную массу осадка  $m^*_{max}$  удобно заменить длинами отрезков на ординате  $\Delta l_i / l^*_{max}$ .

**Таблица 1 П.** Седиментационный анализ водной суспензии .....

$\rho = \dots\dots$ ,  $\rho_0 = \dots\dots\dots$ ,  $\eta = \dots\dots$ ,  $H = \dots\dots\dots$  (указаны на графике)

$$K_H = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \cdot H}{(\rho - \rho_0)g}} = \dots\dots\dots, \text{ (размерность мкм}\cdot\text{мин}^{1/2}\text{)}$$

№ фракции	$t_{min}$ мин.	$t_{max}$ мин.	$r_{max}$ мкм	$r_{min}$ мкм	$\Delta r$	$r_{сред.}$	$L$ мм	$\Delta q$ %	$\Delta q/\Delta r$	$\Sigma$ $\Delta q\%$
1.										
2.										
3.										
4.										
5.										
6.										
7.										
<b>Вывод работы:</b>	1. В суспензии присутствуют частицы с размером от ..... ( $r_{min}$ ) до ..... ( $r_{max}$ ) микрометров. 2. Наиболее вероятный радиус частиц $r_{HB} = \dots\dots\dots$ мкм									

4. Нарисовать интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по радиусам. Интегральная кривая – зависимость  $F = \Sigma \Delta q = f(r_{сред.})$ . По максимуму дифференциальной кривой  $f = \Delta q/\Delta r = f(r_{сред.})$  определите наиболее вероятный радиус  $r_{HB}$ . Графики вклеить на отдельный лист.

5. Записать вывод работы.

6. Оформить работу на листах А4, подписать её и вложить в файл.

7. Ответить на контрольные вопросы.

**Контрольные вопросы.**

1. Нарисуйте графики седиментации для суспензий, состоящих из частиц двух ( $r_1 > r_2$ ) и трех ( $r_1 > r_2 > r_3$ ) фракций.
2. Рассчитайте радиус частиц, оседающих на 40 минуте седиментационного опыта, если константа седиментации равна 15.
3. Рассчитайте удельную поверхность суспензии, состоящей из трех фракций частиц с весовыми долями (указаны в скобках) и радиусами 0,1 (35%), 0,05 (40%) и 0,15 мкм, соответственно.
4. Возможно ли два значения наиболее вероятного размера (радиус, диаметр) частиц в одной дисперсии?
5. По какой формуле можно рассчитать размер частиц, определяемых в методе центрифугирования. В каких случаях используют этот метод?

## Работа 2 II. Кинетика набухания полимеров

**Теоретическая часть.** Набухание – это увеличение массы или объёма полимера (высокомолекулярного вещества - ВМС) за счёт поглощения низкомолекулярной жидкости или её пара. Подвижные молекулы растворителя проникают в полимер и распределяются между макромолекулами полимера. Количественно набухание характеризуют степенью набухания  $\alpha$  – показателем относительного увеличения  $V$  или  $m$ . Часто  $\alpha$  выражают в процентах и значение  $\alpha$  может изменяться от десятков до тысячи процентов.

Поскольку  $V = V_0 + V_{\text{раст-ля}}$  и  $m = m_0 + m_{\text{раст-ля}}$ , то  $\alpha$  можно рассчитать через объем или массу поглощенного растворителя:

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 = \frac{V_{\text{раст-ля}}}{V_0} \quad (2П.2),$$

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m}{m_0} - 1 = \frac{m_{\text{раст-ля}}}{m_0} \quad (2П.3),$$

где  $V_0$  ( $m_0$ ) – объем (масса) до набухания,  $V$  ( $m$ ) – после набухания.

Набухание, заканчивающееся растворением ВМС, называется **неограниченным**. При **ограниченном** набухании полимер поглощает жидкость, но в ней не растворяется, а степень набухания достигает максимального значения  $\alpha_{\text{max}}$  и в дальнейшем не увеличивается. Набухание следует отличать от впитывания жидкости пористым телом, которое не приводит к существенному изменению объема тела.

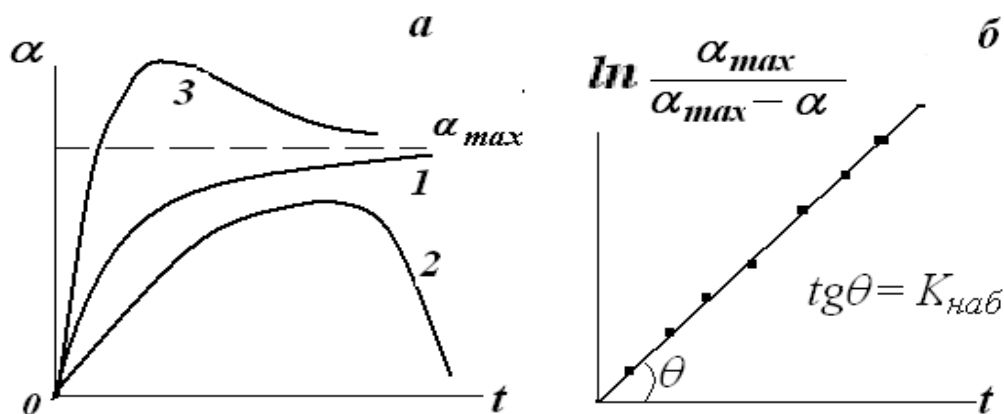
Вид набухания и скорость этого процесса зависят от природы ВМС, природы растворителя и температуры. Для пары полярных ВМС и растворителя (белок-вода) или неполярных веществ (каучук-бензол) при низкой температуре характерно ограниченное набухание. В конце ограниченного набухания образуются две фазы – насыщенный раствор полимера в растворителе и насыщенный раствор растворителя в полимере.

Причиной ограниченного набухания может быть плохое растворение (примеры – набухание поливинилхлорида в ацетоне, полихлоропрена в бензоле) и наличие пространственной сетки с поперечными химическими связями – «мостиками», препятствующими диффузии макромолекул из набухшего полимера. Возможно ограниченное набухание с частичным растворением (экстрагированием) низкомолекулярных фракций полимера.

Набухание сопровождается и процессы жизнедеятельности, например, соединительная ткань почек посредством набухания регулирует водный обмен между кровью и клетками. В фармации используются лекарственные препараты, покрытые оболочкой, или виде капсул, что повышает сохраняемость и удобство приема действующего вещества, при этом набухание оболочек в желудке человека обеспечивает его постепенный ввод в организм.

**Термодинамика.** Процессы набухания и растворения протекают самопроизвольно, то есть изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ). Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , то уменьшению  $\Delta G$  способствуют два условия:  $\Delta H < 0$  (энергетический фактор) и  $\Delta S > 0$  (энтропийный фактор). Рассматривают две стадии набухания. Первая – проникновение растворителя в полимер вследствие сольватации макромолекул – сопровождается выделением теплоты сольватации (теплоты набухания), и на этой стадии  $\Delta H < 0$ , а энтропия изменяется незначительно  $\Delta S \cong 0$ , поэтому  $\Delta G \cong \Delta H < 0$ . Вторая – распределение молекул растворителя по объему полимера, в результате чего происходит разрыхление полимерной сетки с увеличением числа степеней свободы макромолекул, то есть возрастанием энтропии системы  $\Delta S > 0$  при  $\Delta H = 0$ . И наконец, при растворении полимера (неограниченное набухание) имеет место полный разрыв связей между звеньями макромолекул, что также связано с ростом энтропии ( $\Delta G \cong -T\Delta S < 0$ ).

**Кинетика набухания.** Ограниченное и неограниченное набухание протекает во времени и его скорость определяется скоростью диффузии молекул растворителя в полимер (ограниченное набухание) и скоростью диффузии макромолекул в растворитель (неограниченное набухание). Оба процесса диффузии вызываются стремлением системы к выравниванию концентраций и химических потенциалов компонентов.



**Рис.14.**

(а). Три вида кинетических кривых набухания:

1- ограниченное, 2- неограниченное набухание, 3 – с частичным растворением; (б). Графический метод определения константы скорости ограниченного набухания.

Так как скорость набухания определяется диффузией молекул растворителя в полимер, то набухание можно описать кинетическими уравнениями первого порядка по аналогии с химическими реакциями типа

$A \rightarrow B$ , то есть скорость набухания  $\frac{d\alpha}{dt}$  будет прямо пропорциональна степени

набухания  $\frac{d\alpha}{dt} = k_{наб} (\alpha_{max} - \alpha)$  (2П.3),  $k_{наб}$  – константа скорости набухания.

После разделения переменных и интегрирования получаем решение (2.П.4)

$$\int (\alpha_{max} - \alpha) d\alpha = k_{наб} \int t dt \quad \rightarrow \quad -\ln(\alpha_{max} - \alpha_t) = kt + B \quad (2П.4),$$

где  $\alpha_t$  – степень набухания к моменту времени  $t$ ,  $\alpha_{max}$  – максимальная степень набухания,  $B$  – константа интегрирования.



Константу получим из условия, что  $\alpha_t = 0$  при  $t=0$ , поэтому  $B = -\ln \alpha_{\max}$ .

Тогда  $-\ln(\alpha_{\max} - \alpha_t) + \ln \alpha_{\max} = kt$ ;  $\ln\left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}\right) = kt$  и

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}\right) \quad (2П.5).$$

Построив график в координатах  $\ln\left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}\right)$  от времени набухания  $t$ ,

как это показано на рисунке б, по тангенсу угла наклона прямой, выходящей из начала координат, находим константу скорости набухания  $k_{\text{наб}}$ . Значение  $k$  можно получить и расчетным (аналитическим) путем как среднее значение констант, рассчитанных по уравнению 2П.5.

### Практическая часть.

#### **Определение константы скорости ограниченного набухания полимера в воде**

Цель работы – получить зависимость степени набухания синтетического полимера от времени по данным увеличения объема (размера) образца или его массы, определить константу набухания  $k_{\text{наб}}$  аналитическим и графическим способами.

*Порядок выполнения работы.*

1. Измерить линейный размер образца или его массу до набухания, поместить его в стакан с водой (1 л).
2. Периодически проводить измерения  $l$  в течение 5-7 часов с интервалом в один час, а затем сделать (один раз в сутки) еще несколько измерений до постоянного значения длины образца. Результаты записать в таблицу и рассчитать степень набухания по формуле 1, заменив объем  $V$  на длину образца  $l$ .
3. Построить графики зависимости степени набухания  $\alpha$  и  $\ln\left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}\right)$  от времени с одинаковым масштабом оси времени.

Образец \_\_\_\_\_. Размер образца до набухания  $l_0 = \dots$  см

Максимальное значение  $l_{\max} = \dots$  см (через ..... суток)

№	Время астрон.	Время опыта $t$ , час.	$l$ см или $m$ , г	$\alpha$	$\ln \frac{\alpha_{\max}}{(\alpha_{\max} - \alpha_t)}$	$k_{\text{наб}}$	Сред. $k_{\text{наб}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							
....							
...							

- Сравнить значения константы скорости набухания, полученные расчётом и графическим способом (укажите размерность  $k_{\text{наб}}$ ).
- Записать вывод работы.
- Ответить на контрольные вопросы.

### **Контрольные вопросы**

- Какова причина набухания полимера? Почему это самопроизвольный процесс.
- Сколько стадий набухания можно выделить, и с чем они связаны?
- Чему равна степень набухания, если за 2 часа масса полимера увеличилась в 2,5 раза? Какие факторы влияют на набухание?
- За какое время масса полимера при ограниченном набухании увеличится в 3 раза, если константа скорости набухания  $2 \times 10^{-3}$  мин.<sup>-1</sup>, при 10-кратном максимальном увеличении массы.
- Определите массу поглощенной воды при набухании агар-агара за 5 часов, если константа скорости набухания равна  $1,9 \times 10^{-3}$  мин.<sup>-1</sup>, предельная масса поглощенной воды составляет 0,3 кг.