

Занимательная  
**КОЛОИДНАЯ**  
**ХИМИЯ**



**А.Д.Зимон**

МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

А. Д. ЗИМОН

# ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*издание 4-е, исправленное  
и дополненное*

МОСКВА  
«АГАР»  
2002

ББК 24.6  
УДК 541.18 (023)

**Зимон А. Д.**

**Занимательная коллоидная химия, 4-е изд., доп. и перераб. — М.: Агар, 2002. — 168 с.**

**ISBN 5-89218-146-4**

Своеобразный мир частиц образуют дисперсные системы, в которых раздробленные вещества и материалы окружены непрерывной (газовой, жидкой или твердой) средой. Земля, пища, одежда, асфальт, древесина — только отдельные представители многочисленного мира частиц. В книге рассматриваются различные аспекты, особенности и закономерности мира частиц, являющегося предметом изучения коллоидной химии.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для преподавателей, студентов и учащихся педагогических, технологических, медицинских, сельскохозяйственных и химических вузов, колледжей, техникумов, старших классов средних учебных заведений, а также для лиц, профессиональная деятельность которых связана с коллоидно-химическими процессами, и для всех тех, кто интересуется проблемами современной науки.

ISBN 5-89218-146-4

© А. Д. Зимон, 2002  
© «Агар», 2002

*Посвящается светлой памяти  
моей дорогой жены  
Антонины Алексеевны Зимон*

## ОТ АВТОРА

Книга, которую Вы держите в руках, не случайно получила название «Занимательная коллоидная химия». Она позволяет в доступной и занимательной форме раскрыть содержание науки, именуемой коллоидная химия.

Даже те, кто изучал или изучает эту науку, не говоря уже о других читателях, порой не представляют значимость коллоидно-химических закономерностей и явлений, сопутствующих повседневной жизни и определяющих особенности различных процессов во многих отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства.

Почти сто пятьдесят лет тому назад, в 60-х годах XIX века, коллоидная химия сформировалась в виде самостоятельной науки, рассматривая лишь свойства коллоидных растворов. Современная коллоидная химия существенно расширила свои границы и превратилась в фундаментальную науку, которая определяет закономерности мира частиц, т. е. всех систем, в которых вещества находятся в раздробленном состоянии.

Основное содержание книги выдержало испытание временем. Материал первого издания (Мир частиц. Коллоидная химия для всех. М.: Наука. 1985. 192 с.) в последующем был переработан, было также изменено название книги (Занимательная коллоидная химия), которое более рельефно отражает суть излагаемых вопросов.

За более чем пятнадцатилетний срок со времени первого издания возникла необходимость более значительной переработки книги, которую вкратце можно свести к следующему:

- обновлению фактического материала, основанного на коллоидно-химических процессах, в частности в связи с широким использованием наночастиц;

- усилению, где это необходимо, научного подхода к излагаемым вопросам и согласованию его с содержанием учебника автора (А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. Коллоидная химия. Изд. 3-е, исп. и доп. М.: Агар. 2001. 320 с.);

- описанию свойств ПАВ в одной главе (в отличие от предшествующих изданий);

- более подробному изложению адгезии и смачивания;
- обобщенному представлению о коллоидной химии в различных отраслях промышленности, охране окружающей среды, природных процессах, в растительном и животном мире, т. е. практически во всех сферах жизни и деятельности человека.

Предшествующие издания книги использовались в качестве учебного пособия. Для ориентации читателя в материале книги наряду с заголовками, отражающими популярную сторону коллоидной химии, в скобках даны заголовки, вскрывающие суть явлений и закономерности этой науки.

Автор с благодарностью отмечает помощь, которую оказал А. В. Панов в процессе подготовки книги к печати.

Материал представлен простым и легким для восприятия языком. Подобный подход отнюдь не означает упрощение, а тем более искажение излагаемых представлений. Доступность сочетается с изложением фундаментальных закономерностей и широкой рассматриваемых объектов, с практической значимости коллоидно-химических закономерностей и их роли в научно-техническом прогрессе.

Автор благодарен читателю за проявленное внимание к его труду и с признательностью отнесется к высказанным замечаниям.

# 1. ЧЕЛОВЕК — ХОДЯЧИЙ КОЛЛОИД

*(Дисперсные системы и поверхностные явления)*

## АЛЬВЕОЛЫ ЛЕГКИХ И ЭРИТРОЦИТЫ КРОВИ

*(Характеристика дисперсных систем)*

Жизнь человека связана с процессом дыхания. В среднем человеческий организм ежеминутно поглощает 1 л кислорода. Первоначальное поглощение кислорода происходит в альвеолах легких — мельчайших пузырьках, наполненных воздухом и окруженных жидкой пленкой, которая, в свою очередь, пронизана тонкими капиллярными кровеносными сосудами. Число альвеол измерится сотнями миллионов (свыше 700 млн.), а их общая поверхность составляет около 90 м<sup>2</sup> и примерно в 50 раз превышает поверхность тела человека. Растворенный в крови кислород связывается и разносится по организму красными кровяными тельцами — эритроцитами, число которых в крови человека может достигнуть 27 триллионов.

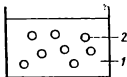
Большая суммарная поверхность альвеол и эритроцитов дает возможность организму человека перерабатывать значительное количество кислорода. Такие системы, как альвеолы легких и кровь, называют дисперсными. Дисперсные системы гетерогенны, т.е. состоят из нескольких, по крайней мере из двух, фаз.

Фазой называют совокупности частей системы, тождественных по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. Следует подчеркнуть, что фаза — понятие не химическое, а физическое. Стакан с водой — это гетерогенная система, одну фазу которой составляет вода, а другую — материал стакана. Однако стакан с водой еще не будет дисперсной системой.

Одна фаза гетерогенной дисперсной системы должна быть обязательно раздроблена (рис. 1), вторая — непрерывна. Раздробленную часть дисперсной системы называют дисперсной фазой, а непрерывную, нераздробленную — дисперсионной средой.

Если в воде находятся чайники, то подобная смесь (чайники — вода) представляет собой дисперсную систему. Чайники, эритроциты крови и пузырьки альвеол легких — все это дисперсные

Рис. 1. Дисперсная система  
1 — дисперсионная среда (сплошная);  
2 — дисперсная фаза (раздробленная)



фазы, которые нерастворимы в окружающей их среде и относятся к различным дисперсным системам. В отличие от них сахар в воде дробится до молекул, растворяется и образует истинный раствор, а не дисперсную систему.

Итак, необходимыми признаками дисперсных систем являются гетерогенность и раздробленность одной фазы, а частицы дисперсной фазы нерастворимы или ограниченно растворимы в жидкой дисперсионной среде.

Дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды, образуют своеобразный мир частиц. Этот мир изучает *коллоидная химия — наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.*

На границе раздела фаз происходят явления, которые обуславливают особые свойства этих систем. В альвеолах легких, например, идут сложные физико-химические процессы: проникновение кислорода из воздушного пузырька в кровь и переход углекислого газа из венозной крови в воздух.

Название «Коллоидная химия» происходит от греческого слова *колла* — клей. Клеяподобными веществами — коллоидами называл в 1861 г. английский ученый Т. Грэм вещества, образующие водный раствор особого рода. В истинных растворах вещество раздроблено до молекул, а между растворенными веществами и растворителем нет границ раздела фаз. Мельчайшие частицы коллоидных растворов, которые нельзя увидеть в обычный микроскоп, составляют одну фазу, а среда, в которой они находятся, — другую.

Объектами современной коллоидной химии служат дисперсные системы. Их частицы могут иметь значительно большие размеры по сравнению с частицами коллоидных растворов, а сами коллоидные растворы являются только одним из видов дисперсных систем.

Частицы (дисперсная фаза) и среда, представляющие единую систему, окружают нас всюду. Земля, по которой мы ходим и которая нас кормит, состоит из отдельных частиц. Земная атмосфера и разнообразные водоемы, почва и космическая пыль, облака и гранит, дерево и одежда, кирпич и бетон — это только отдельные представители многочисленных дисперсных систем.

Продукты питания — хлеб, молоко, мясо, масло, рыба, сахар и др. — также представляют собой дисперсные системы. Да и сам

человек состоит из частиц, образующих кровь, кости и ткани, которые являются сложными дисперсными системами. Поэтому не без основания известный ученый-коллоидник И. И. Жуков отмечал, что «человек — ходячий коллоид».

Пожалуй, нет ни одной сферы деятельности человека, которая в той или иной мере не связана с многочисленными дисперсными системами.

Частицы «живут»: они образуются, укрупняются, перемещаются, дробятся и исчезают. Вместе с окружающей их средой частицы составляют своеобразный мир, характеризующийся особыми законами и свойствами.

## ИМЯ, ОТЧЕСТВО, ФАМИЛИЯ

*(Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды)*

Дисперсных систем множество. Разобраться в их многообразии помогают коренные основные признаки, в частности агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды, которое может быть жидким (Ж), твердым (Т) и газообразным (Г).

Сочетание одного из трех агрегатных состояний дисперсной фазы с различным агрегатным состоянием дисперсионной среды определяет возможность образования девяти видов дисперсных систем. Характеристика этих систем дана в табл. 1. Агрегатное состояние отдельных частей служит своеобразным именем и отчеством каждой дисперсной системы. В числителе (имя) указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а в зна-

Таблица 1

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды

| Дисперсионная среда | Дисперсные системы для дисперсной фазы               |                                      |                                  |
|---------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
|                     | твердой                                              | жидкой                               | газообразной                     |
| Жидкая              | Т/Ж. Золи, суспензии, гели, пасты                    | Ж/Ж. Эмульсии                        | Г/Ж. Газовые эмульсии, пены      |
| Твердая             | Т/Т. Твердые золи, сплавы, конструкционные материалы | Ж/Т. Твердые эмульсии, пористые тела | Г/Т. Твердые пены, пористые тела |
| Газообразная        | Т/Г. Дым, пыль                                       | Ж/Г. Туманы                          | Г/Г*                             |

\* Системы маловероятны.

менателе (отчество) — дисперсионной среды. Обозначение Г/Ж означает, что дисперсной фазой (раздробленной частью) системы является газ, например воздух, а сплошной средой — жидкость.

Помимо обозначения, каждая дисперсная система имеет еще и название — фамилию. Так, систему, в которой дисперсную фазу составляет одна жидкость, а сплошную среду — другая, т. е. систему Ж/Ж, называют эмульсией.

Чаинки в воде образуют систему вида Т/Ж, альвеолы легких можно рассматривать как систему Г/Ж, а эритроциты крови — Ж/Ж.

Вследствие растворимости газов системы типа Г/Г обычно не рассматриваются. В газовой среде, однако, возможны гетерогенные образования в результате отклонения плотности в гомогенной среде.

Подавляющее большинство дисперсных систем состоит из двух и больше фаз, но есть и исключение. Возможно существование дисперсной системы из одной фазы. На высоте 300 км от поверхности Земли нет воздуха (одна молекула приходится на 1000 м<sup>3</sup> объема), а раздробленная космическая пыль и метеориты существуют; в вакууме, т. е. в безвоздушном, точнее, безгазовом пространстве, могут возникать гомогенные дисперсные системы, состоящие из одной раздробленной фазы.

Верхний слой поверхности Луны, называемый реголитом, состоит из частиц шарообразной формы диаметром от 1 до 100 мкм и образует лунную пыль. В безгазовой атмосфере Луны этот слой можно рассматривать как гомогенную дисперсную систему.

В табл. 1 дана характеристика простых дисперсных систем, т. е. таких, в которых и раздробленная, и сплошная части состоят из одной фазы. Часто встречаются сложные дисперсные системы. Тесто можно представить как систему Ж, Г/Т: в твердую консистенцию вкраплены частицы жира и воды (Ж), а также пузырьки углекислого газа и воздуха (Г). Почва относится к сложной дисперсной системе типа Г, Ж/Т: ее твердая дисперсионная среда пронизана пространством, заполненным воздухом и водным раствором.

Атмосфера многих городов, не является исключением и Москва, сильно загрязнена. Тысячи, а порой и миллионы вездесущих автомобилей в союзе с многочисленными промышленными предприятиями выбрасывают в воздух массу вредных веществ, образующих смог\*. Смог — это сложная дисперсная система, в воздушной среде которой находятся жидкие и твердые частицы дисперсной фазы, т. е. система Т, Ж/Г.

\* От английских слов *smoke* (дым) и *fog* (туман).

Поверхностные явления характерны для всех систем; они определяются агрегатным состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды и границей раздела между ними. Для различных видов дисперсных систем эта граница проходит между следующими фазами: жидкостью и твердым телом (Ж—Т), двумя разнородными жидкостями (Ж—Ж), двумя разнородными твердыми телами (Т—Т), газом и жидкостью (Г—Ж), газом и твердым телом (Г—Т).

Итак, на основе различия агрегатного состояния (твердое, жидкое и газообразное) дисперсной фазы и дисперсионной среды разработана классификация дисперсных систем, позволяющая рассмотреть их особенности. Причем каждая система имеет свое имя, отчество и фамилию.

## МУКА И ПОВЕРХНОСТЬ ЛУНЫ

*(Классификация дисперсных систем в зависимости от размеров и форм частиц дисперсной фазы)*

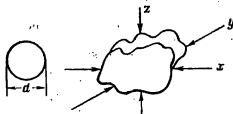
Минимальный размер частиц дисперсной фазы не может быть ниже 1 нм (нанометр) — напомним, что  $1 \text{ м} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм}$ . Одна молекула воды и других низкомолекулярных веществ не в состоянии образовать дисперсную фазу. Необходимо по крайней мере 20—30 молекул для того, чтобы из них возник агрегат и образовалась фаза.

Частицы дисперсных систем можно видеть невооруженным глазом или при помощи приборов. Сахаринки, частицы муки и человеческий волос воспринимает глаз человека. Витающие в воздухе частицы пыли становятся видимыми лишь тогда, когда в затемненную комнату проникает луч света. Эритроциты крови видны через микроскоп, самые маленькие частицы можно обнаружить при помощи электронного микроскопа.

Размеры частиц (рис. 2) в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом. В коллоидной химии принято использовать величину, обратную размерам частиц и называемую дисперсностью  $D$ , т. е.

$$D = 1/d. \quad (1)$$

Рис. 2. Частицы дисперсной фазы



Диаметр эритроцитов крови человека составляет 7—8 мкм, слона—9 мкм, парнокопытного животного кабарги—2 мкм, лягушки—до 30 мкм. В соответствии с условием (1) наибольшая дисперсность у эритроцитов кабарги, а наименьшая—у эритроцитов лягушки.

В зависимости от размеров частиц  $d$  различают высоко-, средне- и грубодисперсные системы (табл. 2).

Таблица 2

Классификация дисперсных систем в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы

| Класс систем     | Размер частиц |                       | Дисперсность $D, \text{м}^{-1}$ | Отдельные представители            |
|------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                  | мкм           | м                     |                                 |                                    |
| Высокодисперсные | 0,001—0,1*    | $10^{-9}$ — $10^{-7}$ | $10^7$ — $10^9$                 | Сок растений, космическая пыль     |
| Среднедисперсные | 0,1—10        | $10^{-7}$ — $10^{-5}$ | $10^3$ — $10^7$                 | Растворимый кофе, эритроциты крови |
| Грубодисперсные  | Свыше 10      | Свыше $10^{-5}$       | Ниже $10^3$                     | Сахар, пены, грунт                 |

\* Или 1—100 нм.

Высокодисперсные системы характеризуются относительно небольшим размером частиц и значительной дисперсностью, отсюда и их название. Высокодисперсные системы Т/Ж, нижний предел размеров частиц которых составляет 0,001 мкм (1 нм), являются коллоидными растворами. Частицы подобных систем нельзя обнаружить при помощи обычного микроскопа. Для определения их размеров используют другие методы. Высокодисперсные системы обладают особыми молекулярно-кинетическими и другими свойствами (см. гл. 4); эти свойства и обуславливают верхнюю границу размеров частиц.

Земную атмосферу окружает космическая пыль, которая является высокодисперсной системой. Мельчайшие пылинки космического происхождения несут информацию о жизни Вселенной, отражают оптические и другие явления в Космосе. С началом космических полетов началось и продолжается в настоящее время изучение свойств (размеров и состав частиц, их происхождение и перемещение и др.) высокодисперсной космической пыли.

Нередко среднедисперсные системы называют микрогетерогенными, а высокодисперсные—ультрамикрогетерогенными при сохранении термина «грубодисперсные системы». Подобная

классификация грешит непоследовательностью: во-первых, коллоидная химия — наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, а при условии, что один класс назван грубодисперсным, логично определить уровень дисперсности других классов дисперсных систем; во-вторых, «микро», а тем более «ультрамикро» не определяется дисперсностью, т. е. основным признаком дисперсных систем — объектов коллоидной химии.

В настоящее время относительно высокодисперсные системы применяют термин «наночастицы», который подчеркивает размер этих частиц. Особые свойства высокодисперсных систем излагаются в главе «Невидимки», а уникальное практическое применение наночастиц в главе «Мал-золотник, да дорог».

Между высоко- и грубодисперсными системами в качестве промежуточных находятся среднедисперсные системы. Изменение свойств при переходе одной системы в другую идет постепенно. Грубодисперсные системы характеризуются относительно большими размерами частиц и незначительной дисперсностью.

Свойства грубо- и высокодисперсных систем во многом отличаются, но наличие границы раздела фаз и раздробленность одной из них, т. е. гетерогенность и дисперсность, есть то общее, что объединяет эти системы.

Иногда трудно провести резкую границу между классами дисперсных систем. Например, частицы пшеничной муки высшего сорта имеют размеры от 1 до 30 мкм. Данный сорт муки одновременно принадлежит к средне- и грубодисперсным системам. То же можно сказать и о сахарной пудре.

Итак, минимальный размер частиц определен возможностью существования веществ в агрегатном состоянии. Верхний же предел размеров частиц строго не определен.

Помимо частиц, в качестве дисперсной фазы могут быть нити, волокна, поры и капилляры, а также пленки и мембраны (рис. 3). Все они имеют один или несколько размеров, определяющих дисперсность. В связи с этим различают трех-, двух- и одномерные дисперсные системы. Характерный размер и дисперсность

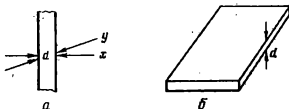


Рис. 3. Двух- (а) и одномерная (б) дисперсные фазы

трехмерных тел (см. рис. 2) определяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях:

Из трех размеров дисперсность двухмерных тел характеризуется двумя (см. рис. 3, а), измеряемыми в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Третьим размером является длина нити, волокна или капилляра. В случае одномерных тел (см. рис. 3, б) только один размер определяет дисперсность — это толщина мембраны или пленки, а два других характеризуют габариты самого тела.

Дисперсные системы могут быть полидисперсными и монодисперсными. Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц один и тот же, то подобную систему называют монодисперсной, например пыльца некоторых растений. Монодисперсную систему можно создать искусственно путем фракционирования полидисперсной системы.

Значительно чаще встречаются полидисперсные системы, в том числе двух- и одномерные. Для одномерных систем толщина мембран или пленок неодинакова. Форма нитей, волокон, капилляров, образующих двухмерную систему (см. рис. 3, а), может отличаться от цилиндрической, а их размеры — изменяться по длине. Все это служит признаком полидисперсных систем.

Шарообразная форма частиц трехмерных тел характерна для эмульсий, т.е. систем типа Ж/Ж. Шарообразную форму имеют пузырьки в свежееобразованной пене (система Г/Ж). Верхний слой поверхности Луны частично покрыт опавленными шариками. Однако шарообразная форма твердых частиц все же является исключением, а не правилом. Частицы твердой дисперсной фазы могут иметь разнообразную форму: округленную, призматическую, кубическую, игольчатую, пластинчатую и др.

Форма эритроцитов крови человека напоминает лепешку, сплюснутую посередине. Такая форма называется дискоцитом. Удивительно, что не только у человека, но и у большинства млекопитающих эритроциты подобной формы. Одним из немногих исключений являются эритроциты верблюда, имеющие овальную, чечевицеобразную форму.

Часто все же частицы твердой дисперсной фазы имеют неправильную форму, и для описания системы используют усредненный эквивалентный размер, которым и характеризуют дисперсность. Для этой цели разработан ряд способов и приемов, позволяющих выразить эквивалентный размер с определенной точностью на основе истинных размеров частиц неправильной формы.

## ВНУТРИ НАС — ВОЛЕЙБОЛЬНАЯ ПЛОЩАДКА И ФУТБОЛЬНОЕ ПОЛЕ

(Площадь поверхности раздела фаз в дисперсных системах)

Вернемся к органам дыхания человека. Поверхность альвеол легких, как уже отмечалось, составляет  $\sim 90 \text{ м}^2$ , примерно соответствуя половине волейбольной площадки. Поверхность всех эритроцитов достигает огромных размеров —  $3200 \text{ м}^2$ , что равноценно уже половине футбольного поля.

Раздробленность дисперсной фазы сообщает дисперсным системам особые качества, связанные в первую очередь с величиной поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Поэтому для сопоставления различных дисперсных систем поверхность раздела фаз  $B$  относят к единице массы дисперсной фазы  $m$  и получают значение *удельной поверхности* (в  $\text{м}^2/\text{кг}$ ):

$$B_{\text{уд}} = B/m. \quad (2)$$

Удельная поверхность — это поверхность всех частиц в одном килограмме дисперсной фазы.

Монолитный кусок сахара массой  $1 \text{ кг}$  имеет поверхность всего  $0,05 \text{ м}^2$ . В пакете сахарного песка той же массы содержится примерно  $1,6 \cdot 10^6$  сахаринок диаметром  $1 \text{ мм}$ ; удельная поверхность, т. е. суммарная поверхность всех сахаринок, равна  $5 \text{ м}^2/\text{кг}$ , т. е. в  $100$  раз больше. Если же сахар раздробить и превратить в сахарную пудру с диаметром частиц  $10\text{—}20 \text{ мкм}$ , то ее удельная поверхность составит  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Удельная поверхность эритроцитов крови человека достигает  $5000 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; примерно такой удельной поверхностью обладает косметическая пудра.

Понятие об удельной поверхности применимо также для двух- и одномерных дисперсных систем. Нефть на водной поверхности растекается в пленку толщиной около  $50 \text{ мкм}$ . Ее удельная поверхность составляет  $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ , т. е. квадратный километр на  $100 \text{ кг}$  нефти. К сожалению, до настоящего времени не удается избежать аварии танкеров, перевозящих нефть, а так же нефтепроводов, когда огромные массы нефти попадают в акваторию. Если в результате аварии в море попадает  $10\text{—}20$  тыс. тонн нефти, которая растекается в тонкую пленку, то площадь такой пленки может превысить площадь всех спортивных площадок мира и составить примерно половину площади, занимаемой Балтийским морем.

Степень раздробленности капиллярно-пористых тел, которые относятся к двумерным системам, определяют еще и длиной капилляров. В пузыре угря, например, имеется  $100$  тыс. капилляров общей длиной  $400 \text{ м}$ . Это своеобразная «капиллярная форточка», с помощью которой содержимое пузыря сообщается с кровью.

Итак, первая и очень важная особенность дисперсных систем заключается в огромной площади поверхности раздела фаз, которая, в свою очередь, определяется дисперсностью, т. е. размерами раздробленной дисперсной фазы.

## ВОДЯНЫЕ ПАУКИ

(Поверхностное натяжение)

Хорошо известно, что водяные пауки могут свободно перемещаться по поверхности воды, но, по-видимому, не всем ясно, почему это возможно. Причина заключается в особом положении молекул на поверхности жидкости, граничащей с воздухом.

Свойства молекул на поверхности раздела фаз (жидкость — газ, рис. 4) отличаются от свойств молекул в объеме: Молекула в объеме жидкости, например молекула Б, испытывает действие себе подобных, и эти действия взаимно уравниваются. Подобное уравнивание отсутствует в отношении молекулы А, находящейся на границе раздела фаз, так как со стороны жидкости воздействие соседних молекул больше, чем со стороны газа. На рис. 4 особенности взаимодействия молекулы А представлены различной длиной стрелок.

Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз приводит к тому, что поверхностные молекулы втягиваются в глубь жидкости. Вследствие этого возникает сила, действующая по касательной (тангенциально) к поверхности раздела фаз. Под действием этой силы поверхность жидкости на границе раздела фаз Ж—Г становится предельно

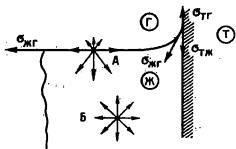


Рис. 4. Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз

А — молекула на границе раздела Ж — Г; Б — молекула в объеме жидкости

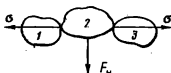


Рис. 4, а. Схема, демонстрирующая возникновение поверхностного натяжения

гладкой и сокращается до минимальных размеров. Описанное явление называют *поверхностным натяжением*.

Поверхностное натяжение можно рассматривать как силу и как избыточную энергию на границе раздела фаз, т. е. это явление имеет силовой и энергетический аспекты.

Для пояснения сути поверхностного натяжения обратимся к рис. 4, а, где в увеличенном масштабе показаны три молекулы на поверхности раздела фаз. Молекула 2, которая первоначально может быть расположена несколько выше молекул 1 и 3, втягивается внутрь объема силой  $F_n$  и при этом расталкивает своих соседей. В результате возникает сила, относимая к единице длины периметра жидкости и направленная тангенциально к поверхности раздела фаз. Эту силу и называют поверхностным натяжением  $\sigma$ .

Энергетический аспект поверхностного натяжения также связан с некомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз (в отношении молекулы А, рис. 4) и обуславливает избыток поверхностной энергии. Молекулы на поверхности не полностью реализуют свою способность к взаимодействию и в связи с этим обладают избытком энергии. Этот избыток не компенсируется, а отнесенный к единице площади раздела фаз, он будет характеризовать энергетический аспект поверхностного натяжения или удельную поверхностную энергию.

Энергетический и силовой аспекты поверхностного натяжения определяются одним и тем же особым положением молекул на границе раздела фаз. Размерность их одинакова

$$\left( \sigma = \frac{\text{Ньютон}}{\text{метр}} = \frac{\text{Ньютон} \cdot \text{метр}}{\text{метр} \cdot \text{метр}} = \frac{\text{Джоуль}}{\text{метр}^2} \right), \text{ а численные значения близки}$$

или совпадают. Неслучайно оба понятия нередко отождествляют в одном — в поверхностном натяжении, которое в зависимости от обстоятельств выражают в единицах измерений энергии или силы.

Граничные свойства фаз, особенно жидких, обычно характеризуют при помощи поверхностного натяжения. Это объясняется простотой и доступностью методов определения величины поверхностного натяжения. При 20° С поверхностное натяжение воды составляет 72,75 мДж/м<sup>2</sup> или мН/м.

Все рассуждения об особых свойствах границы раздела фаз относятся не только к жидкости, но и к твердым телам. В отличие от жидкости молекулы твердых тел не обладают подвижностью и не в состоянии перегруппироваться на поверхности раздела фаз. Кроме того, поверхности твердых тел имеют различные дефекты, в том числе трещины и неровности.

Вследствие энергетической и геометрической неоднородностей поверхностное натяжение будет неодинаково в различных точках поверхности твердого тела. По этой причине можно говорить лишь о некотором среднем поверхностном натяжении.

Поверхностное натяжение обозначается в виде вектора, направленного тангенциально к поверхности раздела фаз; индекс указывает агрегатное состояние контактирующих фаз. Так, величина  $\sigma_{жг}$  (на рис. 4) означает, что поверхностное натяжение рассматривается на границе жидкости с газовой средой (например, вода — воздух). Помимо поверхностного натяжения  $\sigma_{жг}$  на границе с твердой поверхностью возникают поверхностные натяжения  $\sigma_{жт}$  и  $\sigma_{гт}$ . Эти поверхностные натяжения часто называют межфазными. Направление различных поверхностных натяжений на границе трех фаз показано в правой части рисунка.

Поверхностное натяжение позволяет поверхности воды выдержать вес водяного паука, а пауку — шагать по поверхности воды. Если принять, что суммарная максимальная длина периметра края прогибаемой поверхности воды под лапками паука составляет 10 см, то поверхностное натяжение по этому контуру реализует силу, равную  $10^{-2} \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} = 7,275 \cdot 10^{-6}$  Н. Эта сила выдерживает вес паука ( $P=mg$ ) и позволяет определить предельную массу  $m$  насекомого, способного удержаться на поверхности воды. Для этого надо силу за счет поверхностного натяжения воды  $7,275 \cdot 10^{-6}$  Н/м разделить на ускорение силы тяжести  $9,8$  м/с<sup>2</sup>. Величина  $0,75 \cdot 10^{-3}$  кг (или 0,75 г) соответствует верхнему пределу массы водяного паука.

У морской воды поверхностное натяжение больше по сравнению с пресной. По этой причине водяные пауки, обитающие у берегов моря, должны быть крупнее речных. Если бы паук в состоянии был перемещаться по жидкости, поверхностное натяжение которой соответствует ртути и составляет  $480$  мДж/м<sup>2</sup>, то его масса могла бы быть увеличена до  $4,95$  г.

Итак, вторая особенность дисперсных систем обусловлена избытком поверхностной энергии, которая характеризуется поверхностным натяжением. Подобный избыток существует на любой границе раздела фаз, но в связи с большой удельной поверхностью частиц дисперсной фазы он резко возрастает в тысячи и миллионы раз по сравнению с плоской межфазовой поверхностью.

## КРИВОЕ ЗЕРКАЛО

*(Особенность дисперсных систем)*

В отличие от плоской поверхности частицы дисперсной фазы характеризуются определенной кривизной. Воспользуемся аналогией.

Кривые зеркала в комнате смеха изображают карлика великаном, а великана превращают в лилипута. Рост поверхностной

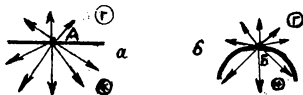


Рис. 5. Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на плоской *a* и выпуклой *б* поверхностях

энергии на искривленной выпуклой поверхности частиц дисперсной фазы следует рассматривать как третью особенность дисперсных систем. Для уяснения причины повышения поверхностной энергии обратимся к рис. 5.

Молекулы на границе раздела фаз выпуклой поверхности (на рис. 5, *б* для простоты изображена одна молекула Б) испытывают со стороны жидкости меньшее воздействие по сравнению с подобным воздействием на молекулы, находящиеся на плоской поверхности, молекула А рис. 5, *а*. Межмолекулярное воздействие со стороны жидкости показано большими стрелками на рис. 5, которых на искривленной поверхности меньше по сравнению с ровной поверхностью.

Снижение межмолекулярного взаимодействия со стороны жидкости и обуславливает рост избытка поверхностной энергии. Этот избыток на рис. 5 условно показан в виде коротких стрелок: на плоской поверхности их три, а на выпуклой — пять.

Таким образом, *третья особенность дисперсных систем заключается в увеличении избытка поверхностной энергии на выпуклой поверхности частиц дисперсной фазы.*

Рассмотренные три основные особенности дисперсных систем, которые обуславливают *фундаментальность коллоидной химии и ее обособленность* по отношению к другим химическим дисциплинам.

Обобщенно эти особенности представлены в таблице 2 а.

Таблица 2 а

| Особенности дисперсных систем<br>в связи с раздробленностью дисперсной фазы |                                     |                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Большая удельная<br>поверхность                                             | Избыток<br>поверхностной<br>энергии | Дополнительный избыток<br>поверхностной энергии<br>на выпуклой поверхности |

Сказанное позволяет еще раз убедиться в том, что коллоидная химия — это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.

## СФЕРИЧЕСКАЯ ФОРМА КАПЛИ В КАБИНЕ КОСМИЧЕСКОГО КОРАБЛЯ

(Классификация поверхностных явлений)

Любой предмет имеет поверхность. Несмотря на разнообразие, многочисленные поверхности характеризуются одним общим свойством: они обладают избытком поверхностной энергии. Приведем пример. Поверхность Мирового океана равна 400 млн. км<sup>2</sup>. Если 1 Дж соответствует  $2,78 \cdot 10^{-7}$  кВт·ч, то величина поверхностной энергии составит 8 млн. кВт·ч.

Для дисперсных систем, характеризующихся значительной удельной поверхностью, поверхностная энергия будет увеличиваться пропорционально этой поверхности. Рассмотрим, где и как проявится эта нереализованная возможность.

Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия со стороны одной из фаз (см. рис. 4) не останется без последствий. На границе раздела фаз идут процессы, которые обуславливают самопроизвольное (не вызванное затратой внешнего усилия) снижение поверхностной энергии.

Условия протекания самопроизвольных процессов можно рассмотреть на основе термодинамических представлений. Термодинамика — это фундаментальная наука. Она, в частности, изучает переход энергии, а также направление и пределы самопроизвольных процессов.

Возможность самопроизвольного процесса для дисперсных систем характеризуется изменением энергии Гиббса  $\Delta G$ . Эта величина при определенных условиях отражает изменение поверхностной энергии всей дисперсной системы. Поверхностная энергия, как и поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия), вызвана нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз и стремится к уменьшению. Отличие заключается в том, что поверхностная энергия относится ко всей дисперсной системе, а поверхностное натяжение — к единице площади раздела фаз.

Стремление поверхностной энергии к снижению выражается изменением энергии Гиббса, которое равно

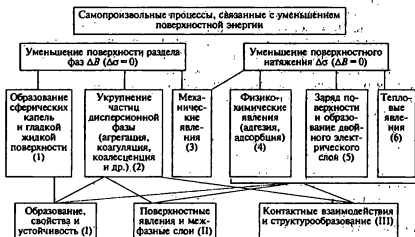
$$\Delta G \leq \sigma \Delta B + B \Delta \sigma, \quad (3)$$

где  $\sigma$ ,  $\Delta \sigma$  — поверхностное натяжение и его изменение;  $B$ ,  $\Delta B$  — поверхность раздела фаз и ее изменение. Знак « $\leq$ » относится к самопроизвольному необратимому процессу, а знак « $=$ » — к обратимому равновесному процессу.

Из соотношения (3) следует, что *поверхностная энергия дисперсной системы зависит от поверхностного натяжения, эквивалентного удельной поверхностной энергии, и суммарной поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.*

Уменьшение поверхностной энергии может быть достигнуто за счет снижения поверхности раздела фаз ( $\Delta V$ ) или поверхностного натяжения ( $\Delta\sigma$ ). По этой причине все поверхностные явления в дисперсных системах можно разделить на две группы: первая из них связана с уменьшением поверхности раздела фаз, вторая обусловлена снижением поверхностного натяжения. Схематически две группы поверхностных явлений представлены в табл. 3. В этой же таблице показаны основные фундаментальные представления, а также проблемы коллоидной химии, суть которых изложена в конце книги.

Таблица 3  
Классификация поверхностных явлений (1—6) и основные фундаментальные представления-проблемы коллоидной химии (I—III)



Рассмотрим более подробно первую группу поверхностных явлений (см. табл. 3, процессы 1—3). Величина поверхностного натяжения  $\sigma$  постоянна, поэтому снижение поверхностной энергии  $\Delta G$  обусловлено уменьшением поверхности раздела фаз  $\Delta V$ . Этот процесс может быть реализован за счет образования сферических капель и гладкой поверхности жидкости (1), укрупнения частиц (2) и механической работы (3).

Сферические частицы обладают минимальной поверхностью. Их образование в результате самопроизвольного уменьшения площади раздела фаз наблюдается для систем с жидкой дисперсной фазой. Капли любой жидкости, в том числе и воды, в условиях космического полета в кабине корабля при отсутствии гравитации принимают сферическую форму. Эта форма является

следствием самопроизвольного процесса. Небольшие капли ртути (ртуть обладает значительным поверхностным натяжением) приобретают форму, близкую к сферической. Мелкие капли дисперсной фазы в эмульсиях, т. е. в системах типа Ж/Ж, самопроизвольно образуют сферы. Для капель относительно больших размеров сферы возникают, когда плотности раздробленной и сплошной жидкости одинаковы. Подобное явление наблюдается в опыте Плато, когда анилин по каплям вводят в теплую воду. Капли анилина принимают сферическую форму.

Гладкая поверхность жидкости на границе раздела ее с газовой средой — это тоже следствие самопроизвольного снижения поверхностной энергии за счет сокращения до минимальных размеров поверхности раздела фаз.

Стремление к снижению площади раздела фаз проявляется в самопроизвольном укрупнении частиц дисперсной фазы. Слипание частиц твердой дисперсной фазы ведет к образованию агрегатов. Чем мельче частицы, тем интенсивнее они стремятся к укрупнению. Относительно крупные частицы пшени и риса обычно не слипаются. В сравнительно высокодисперсных системах, например в растворимом кофе, какао, муке и др., наблюдается образование агрегатов и даже комков, состоящих из множества частиц. Процесс укрупнения твердых частиц в жидкой среде называют коагуляцией.

Для дисперсных систем, у которых дисперсной фазой является жидкость, при определенных условиях (в частности, при отсутствии граничных слоев, препятствующих взаимодействию капель) может происходить слияние капель. Этот процесс называют коалесценцией. В результате коалесценции образуются капли, размер которых больше исходных, а величина поверхностной энергии снижается. Укрупнение капель идет самопроизвольно, причем их поверхность стремится к минимальному значению.

Самопроизвольное снижение поверхностной энергии может вызвать механические процессы.

На искривленной поверхности жидкости 1 (рис. 6) возникает внутреннее давление  $\Delta P$  как равнодействующее поверхностных натяжений в точке А. Оно направлено внутрь перпендикулярно поверхности жидкости и сокращает поверхность раздела фаз до минимальных размеров. В соответствии с явлением 3 (см. табл. 3)

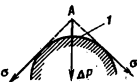


Рис. 6. Внутреннее давление ( $\Delta P$ ) на искривленной поверхности жидкости 1

подобное сокращение обуславливает уменьшение поверхностной энергии.

Внутреннее давление определяется следующим образом:

$$\Delta P = 2\sigma/r, \quad (4)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе между жидкостью и газом;  $r$  — радиус выступа, капли, пузырька.

Внутреннее давление капли воды диаметром 1 мкм составляет около 3 атм ( $3 \cdot 10^5$  Па). Чем меньше размеры капель и выше поверхностное натяжение, тем интенсивнее внутреннее давление и ближе форма капель к сферической даже в условиях земного тяготения. Форма небольших капель росы и относительно крупных капель ртути — тому подтверждение. Внутреннее давление — это типичное проявление механических процессов, вызванных стремлением к самопроизвольному сокращению поверхностной энергии.

Избыток поверхностной энергии может быть компенсирован не только уменьшением поверхности раздела фаз, но и снижением поверхностного натяжения. Подобное снижение также идет самопроизвольно. Оно определяет вторую группу процессов, которые происходят на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Следует разграничить четыре возможных преобразования поверхностной энергии (см. табл. 3, процессы 3—6) и соответственно четыре различных вида поверхностных явлений. Общность всех этих явлений заключается в том, что они приводят к снижению величины  $\sigma$ .

Самопроизвольное снижение поверхностного натяжения  $\Delta\sigma$ , так же как и самопроизвольное снижение поверхности раздела фаз  $\Delta V$ , может быть вызвано механическими процессами. Типичным из них является изменение профиля жидкости у твердой поверхности (см. рис. 4). При отсутствии самопроизвольного снижения поверхностного натяжения поверхность оставалась бы плоской. Положение жидкости на рис. 4 соответствует случаю, когда  $\sigma_{\text{тл}} > \sigma_{\text{стл}}$ , а снижение поверхностного натяжения уравнивается за счет подъема части жидкости, примыкающей к стенке.

На границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой могут происходить такие физико-химические явления, как адгезия и адсорбция, которые будут подробно рассмотрены позже. Адсорбция и адгезия идут самопроизвольно и обусловлены снижением поверхностного натяжения.

При контакте конденсированных тел стремление к уменьшению поверхностного натяжения может вызвать определенную ориентацию молекул, ионов и электронов в поверхностном слое. Следствием такой ориентации может оказаться возникновение

электрического заряда поверхности частиц, образование двойного электрического слоя и протекание обусловленных этим рядом процессов (см. табл. 3).

Приведенная в табл. 3 схема взаимосвязанности физико-химических процессов и коллоидно-химических явлений и проблем, с одной стороны, позволяет рассматривать энергетические аспекты дисперсных систем на базе фундаментальных представлений, а с другой — объединяет разнообразные поверхностные явления на основе общего подхода, связанного с изменением поверхностной энергии. По существу, все поверхностные явления, которые составляют основу коллоидной химии, охватываются этой схемой.

Итак, на любой поверхности раздела фаз может существовать избыток поверхностной энергии, но для дисперсных систем, характеризующихся значительной удельной поверхностью дисперсной фазы, этот избыток особенно ощутим. Стремление системы к минимуму энергии приводит к погашению избытка поверхностной энергии за счёт самопроизвольных процессов, связанных с уменьшением площади раздела фаз и поверхностного натяжения.

## ПОЧЕМУ У СЛОНА БОЛЬШИЕ УШИ, А КАМНИ ПЛАЧУТ?

*(Интенсификация процесса на границе раздела  
между дисперсной фазой и дисперсионной средой)*

Остановимся еще на одном, очень важном свойстве дисперсных систем. Раздробленность, резкое увеличение поверхности раздела фаз в сочетании с большим избытком поверхностной энергии приводят к тому, что система становится неравновесной и стремится перейти в более стабильное равновесное состояние.

Дисперсность влияет на скорость физико-химических процессов на границе раздела фаз. Поджечь кусок сахара даже в пламени горелки не так-то просто; в то же время достаточно небольшой искры, чтобы взвешенная в воздухе сахарная пыль загорелась и произошел взрыв. То же наблюдается и для мучной пыли. Высокодисперсный порошок железа способен даже к самовозгоранию. Раздробленность резко интенсифицирует процесс окисления и горения.

То, что в одних случаях является нежелательным (самовозгорание), в других, наоборот, приносит пользу. Жидкое топливо (бензин, керосин, нефть, мазут) при работе двигателей внутреннего сгорания, дизелей, реактивных двигателей, котлов и других устройств дробится на капли, т. е. превращается в дисперсную

систему. Увеличение поверхности раздела фаз обуславливает полное и быстрое сгорание жидкого топлива, т. е. его эффективное использование. Для интенсификации различных процессов порошки переводят во взвешенное состояние. Образующийся кипящий слой позволяет «оголеть» поверхность частиц и наиболее полно использовать их свойства.

В некоторых случаях поверхностный процесс окисления необходимо затормозить. Для этой цели, например, выдающиеся произведения живописи помещают в герметические футляры, заполненные азотом. Холст картины представляет собой двухмерную пористую дисперсную систему (см. рис. 3). В глубь материала, имеющего значительную поверхность, проникает азот, который вытесняет кислород, препятствуя таким образом окислению.

Объектом химического эксперимента чаще оказываются не вещества, а поверхность раздела фаз дисперсных систем. При помощи так называемой эмульсионной полимеризации получают тысячи различных материалов. Значительно ускоряется химическая реакция в присутствии межфазовых катализаторов.

Дисперсность влияет не только на химические, но и на физические процессы. Для ускорения испарения жидкость «развертывают» в тонкую пленку, а затем нагревают выше температуры кипения. Именно на таком принципе работают многочисленные аппараты различных производств, в которых происходит испарение жидкости.

Уши слона весят полсотни килограммов. Они пронизаны мельчайшими капиллярными кровеносными сосудами, длина которых составляет десятки километров. Огромная площадь этих сосудов позволяет осуществлять эффективный теплообмен с окружающей средой. Взмахивая гигантскими «радиаторами», слон предотвращает перегрев организма в условиях жаркого африканского климата.

Камни плачут! Это не афоризм, а проявление свойств дисперсных систем. Каменные горные породы пронизаны тонкими пленками, заполненными водой. Под давлением десятков тысяч атмосфер камни начинают «плакать», выделяя воду из пленок. Пленочная вода обладает рядом особых свойств. Она замерзает при необычно низкой температуре — даже ниже 45° С. Замерзшая вода распирает стенки микротрещин. В результате горные породы разрушаются.

Для получения кофе никто не заваривает кофейные зерна. Чтобы почувствовать аромат напитка, необходимо раздробить зерна и превратить продукт в дисперсную систему.

Таким образом, раздробленность резко увеличивает поверхность дисперсной фазы и оказывает влияние на целый комплекс свойств: химических (окисление, восстановление, горение и др.), физических (испарение, конденсация, растворение), оптических,

структурно-механических и прочностных, гидро- и аэродинамических, связанных с перемещением частиц совместно с жидкостью или газом, специфических (вкусовые, бактерицидные, дезинфецирующие) и многих других свойств.

Так или иначе, все поверхностные процессы вызваны большой величиной межфазовой удельной поверхности, значительной кривизной поверхности частиц и изменением в связи с этим поверхностной энергии, увеличением скорости физико-химических процессов на границе фаз.

Подведем первые итоги. Раздробленность сообщает дисперсным системам новые качества. Эти качества обусловлены, во-первых, значительной поверхностью раздела между раздробленной и сплошной фазами, во-вторых, избыточной поверхностной энергией, в-третьих, неравновесным состоянием поверхности раздела фаз, что ведет к интенсификации химических, физических и других процессов. Качественные особенности дисперсных систем взаимосвязаны и взаимообусловлены.

## 2. ЖИЗНЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

(Адсорбция, адгезия, электрокинетические явления)

### КАКОГО ЦВЕТА РЕМЕСЛА?

(Основные представления об адгезии)

Рассмотрим явления, которые возникают на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, определяющими жизнь дисперсных систем.

В стихотворении известного итальянского детского писателя Джанни Родари образно подчеркнута специфика рабочих профессий («черный у топки стоит кочегар», «руки рабочих в масле и саже»), которая определяется прилипанием частиц продукта: угля, машинного масла, сажи. Все это — частные случаи одного из распространенных поверхностных явлений, именуемого адгезией.

Слово «адгезия» латинского происхождения и в переводе на русский язык означает прилипание; адгезия имеет свои особенности и закономерности.

*Адгезией называют взаимодействие разнородных конденсированных тел при их молекулярном контакте, для нарушения которого необходимо внешнее воздействие.* К конденсированным относятся жидкость и твердые вещества.

Мир частиц все время меняется. Частицы пыли, находящиеся в воздухе, оседают и закрепляются на различных поверхностях; капли дождя впитываются одеждой. В этих случаях адгезия выступает как явление, обусловленное естественным изменением дисперсных систем. Возможно искусственное их изменение. Так, в результате нанесения краски на изделие формируется слой, который прилипает к поверхности, образуя с ней единое целое.

В многочисленных случаях адгезии одним из контактирующих тел является твердая поверхность, а в качестве другого партнера могут быть жидкость, упруговязкопластические массы, частицы и пленки.

Адгезия относится к поверхностным явлениям и характерна для любых дисперсных систем. Она возникает при контакте двух твердых тел или жидкостей, а также жидкости с твердым телом, т. е. на границе раздела фаз Т — Т, Ж — Ж, Ж — Т. Мы ограничимся рассмотрением адгезии различных тел к твердой

поверхности. Адгезии сопутствует адсорбция, о которой речь пойдет ниже.

Адгезия жидкости осуществляется на границе между этой жидкостью и твердым телом. Положение и форма жидкости в значительной степени определяются конфигурацией, поверхностной энергией и химической природой твердого тела, с которым она контактирует.

Особый вид представляет адгезия масс, сочетающих свойства упругих, пластических и вязких тел. Они могут образовывать структуры, и по этой причине их называют структурированными. О структурированных системах разговор пойдет ниже (см. главу 6). К числу подобных систем относятся тесто и повидло, асфальт и битумы, кремы и мастики, влажная глина и другие системы, сочетающие свойства жидких и твердых тел. Эти свойства в значительной степени влияют на величину адгезии.

Каждый из видов адгезии (адгезия жидкости, структурированных систем, частиц и пленок) характеризуется свойствами и формой прилипшего тела, методами и способами определения величины адгезионного взаимодействия и другими факторами. Несмотря на различие, они имеют много общего. Во всех случаях связь между телами на границе раздела фаз, для нарушения которой необходимо внешнее воздействие.

Кочегар и слесарь не в состоянии воспрепятствовать адгезии частиц загрязнений. В любом виде адгезия выступает как поверхностное явление, которое осуществляется самопроизвольно.

При окраске на поверхность наносят тонкий слой краски, который без затраты внешних усилий прилипает к основе, образуя с ней единое целое. Порой достаточно соприкосновения двух тел, чтобы произошла адгезия. Такими свойствами обладают клей и мучное тесто.

Возможность самопроизвольного процесса и снижения поверхностного натяжения в случае адгезии можно пояснить при помощи схемы, изображенной на рис. 7. До адгезии тела 1 и 2 находились в контакте с окружающей средой 3; их поверхностные натяжения в сумме равны  $\sigma_{13} + \sigma_{23}$ , после адгезии  $\sigma_{12}$ .

Как уже отмечалось, см. уравнение (3), самопроизвольный процесс определяется изменением энергии Гиббса. В случае

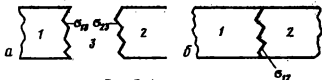


Рис. 7. Адгезия двух тел

а — состояние до контакта; б — после контакта

адгезии это изменение равно равновесной и обратимой работе  $W_a$ , т. е.

$$W_a = -\Delta G = (\sigma_{13} + \sigma_{23}) - \sigma_{12} \quad (5)$$

Формула (5) на основе термодинамических представлений определяет возможность уменьшения поверхностной энергии в случае адгезии как самопроизвольного процесса.

### ЛЕБЕДЬ, РАК И ЩУКА

*(Адгезия жидкости и смачивания)*

Рассмотрим положение капли на различной поверхности твердого тела (см. рис. 8 а, б). Капля воды на стекле растекается, а на фторопласте свертывается в сферу.

Положение капли на поверхности твердого тела зависит от поверхностных натяжений на границе следующих фаз:

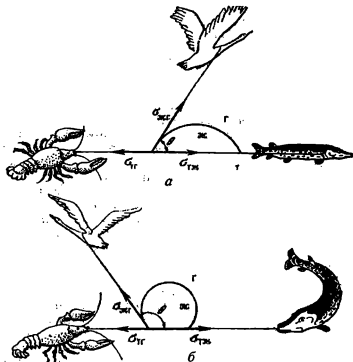


Рис. 8. Положение капли на поверхности  
а — исходное; б — после увеличения краевого угла

жидкость — газ (воздух) —  $\sigma_{жг}$ , жидкость — твердая поверхность или твердая поверхность — жидкость —  $\sigma_{тж}$  и твердая поверхность — газ (воздух) —  $\sigma_{тг}$ . Равновесие капли определяется одновременным воздействием всех трех поверхностных натяжений, действующих по периметру контакта капли с твердым телом:  $\sigma_{жг}$ ,  $\sigma_{тж}$ ,  $\sigma_{тг}$ , которые представлены на рис. 8 в виде векторов. Они направлены по касательной к соответствующей поверхности.

Поверхностные натяжения можно уподобить действию лебедя, рака и щуки, запряженных в одну упряжку. Поверхностное натяжение жидкости с газовой средой  $\sigma_{жг}$  можно представить как действие лебедя. Это поверхностное натяжение стремится уменьшить поверхность капли и превратить ее в шар.

Поверхностное натяжение на границе раздела жидкости с твердым телом  $\sigma_{тж}$ , подобно щуке, стремится сократить площадь контакта жидкости и препятствует растеканию капли. Сокращение площади контакта также ведет к образованию сферической поверхности капли. Рак олицетворяет в нашем случае поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой  $\sigma_{тг}$ .

Обратите внимание на направление действия несовместимых партнеров. Щука и рак, как и полагается, во всех случаях, представленных на рис. 8, действуют в противоположном направлении. Именно этим и характеризуется силовое воздействие на капли поверхностных натяжений  $\sigma_{тж}$  и  $\sigma_{тг}$ ; они действительно лежат на одной прямой, но направлены в разные стороны.

А вот лебедь, оторвавшись от своих партнеров, действует на каплю под некоторым углом к поверхности ее контакта с твердым телом. Причем в случае, изображенном на рис. 8, а, поверхностное натяжение  $\sigma_{жг}$  направлено в ту же сторону, что и поверхностное натяжение жидкости на границе с твердым телом  $\sigma_{тж}$ . Лебедь как бы помогает поверхностному натяжению  $\sigma_{тж}$  уменьшить площадь контакта и облегчить свертывание капли.

На рис. 8, б поверхностное натяжение  $\sigma_{тж}$  уже не совпадает с поверхностным натяжением на границе жидкости с твердым телом  $\sigma_{тг}$ . Лебедь помогает в данном случае не щуке, а раку, но его помощь не достигает цели. Капля не растекается. Дело в том, что подобное положение возникает тогда, когда поверхностное натяжение  $\sigma_{тг}$  незначительно. Поэтому даже совместные усилия лебедя и рака не в состоянии обеспечить растекание капли.

Действие лебедя, т. е. поверхностного натяжения жидкости с газовой средой  $\sigma_{жг}$ , направлено под определенным углом к площади контакта. Этот угол называют краевым углом смачивания и обозначают обычно через  $\theta$ . Часто для сокращения вместо «краевой угол смачивания» говорят просто «краевой угол».

*Краевой угол — важнейшая характеристика смачивания. Он определяется значением угла между направлением поверхностного натяжения жидкости с газовой средой  $\sigma_{жг}$  и двумя другими.*

Вершина этого угла лежит на периметре, ограничивающем площадь контакта капли с твердым телом, а его значение *всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы*. Величина краевого угла достаточно просто определяется экспериментально.

Вернемся еще раз к рис. 8. Краевой угол непосредственно связан с площадью контакта капли. Достаточно сравнить рис. 8, а и б. Чем меньше величина угла, тем больше площадь контакта капли. С ростом площади контакта капли увеличивается смачивание жидкостью твердого тела. Адгезия и смачивание — это две стороны одного и того же явления, возникающего при взаимодействии жидкости с твердым телом. Адгезия обуславливает связь между твердым телом и контактирующей с ним жидкостью, а смачивание — результат подобной связи. Таким образом, краевой угол определяет способность твердых тел смачиваться.

По величине краевого угла все поверхности, контактирующие с водой, принято делить на две группы. Если краевой угол  $\theta$  лежит в пределах от 0 до  $90^\circ$ , то такие поверхности называются гидрофильными. Поверхности относятся к гидрофобным, когда величина краевого угла капли воды превосходит  $90^\circ$ . На рис. 8, а и б изображены гидрофильные и гидрофобные поверхности соответственно.

Гидрофильность и гидрофобность характеризуют особенность связи воды с твердыми поверхностями. Гидрофильность означает сродство, выражающееся в интенсивном взаимодействии между собой молекул воды и твердого тела. В случае гидрофобности подобное взаимодействие отсутствует или является минимальным.

На предельно гидрофобных поверхностях краевой угол по отношению к капле воды должен достигать  $180^\circ$ . Однако подобных поверхностей в природе нет. К предельно гидрофобным близки такие материалы, как воск, парафин, стеарин, а также фторопласты. Краевой угол капель воды на этих поверхностях в обычных условиях не превышает  $130^\circ$ .

Твердые поверхности могут смачиваться не только водой и водными растворами, но и органическими жидкостями. В этом случае для характеристики смачивания используют приставку «олео» вместо «гидро». Когда краевой угол лежит в пределах от 0 до  $90^\circ$ , то поверхности по отношению к смачиванию органическими жидкостями называют олеофильными в противоположность олеофобным поверхностям при краевом угле в диапазоне  $90 - 180^\circ$ .

Заметим, что на рис. 8, а и б изображено контактное смачивание, когда наряду с каплей жидкости и твердой поверхностью имеется газовая среда. Различают еще иммерсионное смачивание, когда имеет место контакт жидкости с твердым телом в отсутствии газовой среды. Тому пример — смачивание стенок сосудов находящейся в ней жидкостью.

## КАК С ГУСЯ ВОДА

(Работа адгезии жидкости)

Это изречение употребляют, когда хотят подчеркнуть безразличие человека к его поступкам, в том числе и неблагоприятным. Но! Оно имеет и коллоидно-химическую основу, связанную с адгезией жидкости. Разберем эту основу подробно.

Вернемся к рис. 8, а. Как уже отмечалось, поверхностные натяжения  $\sigma_{\text{тг}}$  и  $\sigma_{\text{тж}}$  направлены тангенциально к поверхности твердого тела, а поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{жг}}$  — к этой поверхности под углом  $\theta$ . Проекция поверхностного натяжения  $\sigma_{\text{жг}}$  на твердую поверхность равна  $\sigma_{\text{жг}} \cos \theta$ . В связи с этим условия равновесия капли можно выразить следующим образом:

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}} \cos \theta$$

или

$$\sigma_{\text{жг}} \cos \theta = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} \quad (6)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}} \quad (7)$$

Приведенные выше уравнения носят название уравнения Юнга. Однако эти уравнения трудно применить для практических расчетов, так как поверхностные натяжения твердого тела  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{тг}}$  величины неопределенные. В противоположность этому поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой  $\sigma_{\text{жг}}$  довольно просто находится экспериментально. Воспользуемся этой возможностью и рассчитаем равновесную работу адгезии жидкости.

В соответствии с рис. 7 адгезию жидкости можно представить в виде следующих фаз: 1 — твердое тело, 2 — жидкость, 3 — газ. Тогда  $\sigma_{13} = \sigma_{\text{тг}}$ ,  $\sigma_{12} = \sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{23} = \sigma_{\text{жг}}$ .

С учетом этого равновесная работа адгезии жидкости, согласно формуле (5), равна

$$W_a = (\sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{жг}}) - \sigma_{\text{тж}} \quad (8)$$

Для упрощения формулы (8) разность  $\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}$  выражают при помощи краевого угла  $\theta$  и поверхностного натяжения  $\sigma_{\text{жг}}$ , которые определяются экспериментально. Эта разность в соответствии с уравнением (6) будет равна  $\sigma_{\text{жг}} \cos \theta$ . Подставляя значение разности  $(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})$  в уравнение (8), можно получить формулу для определения равновесной работы адгезии жидкости

$$W_a = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta). \quad (9)$$

При помощи уравнения (9) можно определить численные значения равновесной работы адгезии жидкости и проследить ее

изменения в зависимости от способности твердых тел смачиваться. По мере улучшения смачивания и с уменьшением краевого угла  $\theta$  растет  $\cos \theta$ , а равновесная работа увеличивается и достигает максимума, равного (при  $\theta = 0$  и  $\cos \theta = 1$ )  $2\sigma_{жг}$ .

С увеличением краевого угла  $\cos \theta$  уменьшается, это, в соответствии с уравнением (9), влечет за собой снижение равновесной работы адгезии жидкости. На гидрофобной поверхности краевой угол становится больше  $90^\circ$  и косинус угла принимает отрицательное значение. На предельно гидрофобной поверхности, когда краевой угол равен  $180^\circ$ , а  $\cos 180^\circ = -1$ , выражение в скобках в правой части уравнения (9) становится равным 0. Это значит, что и равновесная адгезия будет равна 0 или, иными словами, ее нет. Как уже отмечалось, предельно гидрофобной поверхности не существует и реализовать нулевую работу адгезии не представляется возможным. В отношении реальных гидрофобных поверхностей равновесная работа адгезии будет минимальной. Незначительная адгезия и обуславливает скатывание капель воды. Выражение «как с гуся вода» можно рассматривать как своеобразную оценку минимальной адгезии жидкости.

В заключение отметим, что уравнение (5) справедливо для всех видов адгезии, а уравнение (8) только к адгезии капель. Эти уравнения справедливы для равновесного и обратимого процесса. Осуществление подобного процесса означает, что величина адгезионного взаимодействия равна внешнему усилию для его преодоления, т.е. в результате адгезии не нарушаются свойства контактирующих поверхностей (имеются в виду отсутствие химических реакций и диффузии, т.е. проникновение одних тел в другие, наличие влаги и другие факторы).

Уравнения (5) и (8) показывают лишь возможность адгезии; для реализации этой возможности необходимо нечто большее.

## МОРСКИЕ ЖЕЛУДИ И ТЕРМИТЫ

(Неравновесная адгезия)

Морские жулыды синтезируют особый биологический клей и настолько прочно прилипают к днищам судов, что удалить их можно лишь пневмомолотком или пескоструйной обработкой. При очистке корпуса судов разваливаются сами морские жулыды или скалывается слой краски, а адгезионное взаимодействие не нарушается. Адгезия превышает прочность краски и самого клея.

Возникновение таких поистине адских сил адгезии нельзя объяснить только на основе термодинамических представлений, которые следуют из условия (5). Между двумя телами возникает

химическая связь. По этой причине адгезия двух тел за счет биологического клея может сохраняться в интервале температур от  $-230$  до  $+320^{\circ}\text{C}$  длительное время.

Адгезия зависит не только от природы связи, но и от площади контакта двух тел. Биоклей термита, представляющий собой вязкую структурированную массу, прижимается насекомыми к поверхности с усилием  $1,4\text{ кг/см}^2$  (или  $1,4 \cdot 10^5\text{ Па}$ ). Этот вид биоклея по своим структурным свойствам близок к контактным быстро-твердеющим клеям, которые прижимаются к поверхностям примерно с таким же усилием. Контактный клей, например, применяется для изготовления липких лент.

В результате прижима возникает повышенное давление, которое способствует формированию площади фактического контакта вязкого адгезива, к которому относится клей. Простое прикосновение куска пластилина к монете останется без последствий. Если же прижать его к монете, то получится четкий и рельефный отпечаток. Термиты прижимают вырабатываемый ими клей собственной массой, не подозревая, что они формируют площадь фактического контакта.

Вязкие тела могут обладать и другими свойствами, например они пластичны и способны течь, а до известных пределов имеют упругие свойства. Вязкость, пластичность и упругость — это объемные свойства тел, которые самым непосредственным образом влияют на формирование площади контакта и адгезию.

Иначе говоря, адгезия как поверхностное явление связана с объемными свойствами структурированных тел.

При контакте упругих тел происходит деформация зоны контакта и возникновение упругих сил. Их действие можно продемонстрировать на простом примере. Если прижать к столу рукой теннисный мяч, то происходит его деформация, увеличение площади контакта и возникновение упругих сил. Стоит только отнять руку, как упругие силы возвращают мяч в исходное положение и он может свободно перемещаться. Упругие силы отталкивания конкурируют с внешней силой (действием руки). В случае адгезии подобная конкуренция имеет место между упругими силами отталкивания, характеризующими объемные свойства тела, и поверхностными силами притяжения.

Адгезионное взаимодействие возникает при непосредственном контакте двух тел, когда расстояние между ними становится соизмеримо с молекулярным. Величина этого взаимодействия определяется свойствами контактирующих поверхностей: их энергетической неоднородностью, наличием реакционно способных групп молекул и другими причинами. В то же время в результате адгезии и взаимного влияния контактирующих тел формируются граничные слои, которые, в свою очередь, влияют на адгезию.

Уже в настоящее время имеются синтетические клеи, адгезия которых соизмерима с прочностью стали и составляет 200—300 кг/см<sup>2</sup> ((200—300)·10<sup>3</sup> Па).

## СТРАИНАЯ БОЛЕЗНЬ НЬЮТОНА И ВЕРСИЯ ОТРАВЛЕНИЯ НАПОЛЕОНА

*(Адсорбция как поверхностное явление)*

Незадолго до своего пятидесятилетия, в 1692 г., Ньютон тяжело заболел. Причина болезни осталась неизвестной. Недуг продолжался год. Когда непонятная болезнь прошла, он прожил еще 33 года. Впоследствии группа исследователей проанализировала имеющиеся в их распоряжении волосы великого ученого. Оказалось, что средняя концентрация ртути в них в 15 раз превышала норму и составляла 0,0075%. Химический анализ волос и то обстоятельство, что до болезни Ньютон 18 лет работал с ртутью, послужили основанием считать болезнь Ньютона результатом ртутного отравления.

Подобному анализу были подвергнуты волосы Наполеона, в которых была обнаружена повышенная концентрация мышьяка, достаточная для отравления. Источником мышьяка, по-видимому, служили обои спальни Наполеона в его доме на о-ве Святой Елены. По случайно сохранившемуся образцу обоев удалось установить, что они содержали большое количество мышьяка (в виде арсенита мышьяка), а именно 0,12 г на 1 м<sup>2</sup>.

В настоящее время объяснение причины болезни Ньютона и возможность отравления Наполеона следует рассматривать как версии. Безусловной в одном случае является повышенная концентрация в волосах ртути, а в другом — мышьяка. Возможно, они проникли во внутренние органы человека, а затем в волосы, но, скорее всего, это произошло вследствие адсорбции паров ртути и мышьяка из окружающей среды.

*Адсорбцией называют концентрирование (сгущение) газообразных или растворенных веществ на поверхности раздела фаз. Адсорбирующееся вещество является адсорбатом, адсорбирующее вещество — адсорбентом (рис. 9, а). В приведенном выше примере пары ртути и соединений мышьяка будут адсорбатом, а волосы — адсорбентом.*

Адсорбция, так же как и адгезия, относится к поверхностным явлениям. Адсорбция — очень распространенное явление, широко используемое в технике, быту и повседневной жизни.

Адсорбция лежит в основе очистки, осушки, разделения газов и других процессов. Очистка растительных масел от красящих веществ, так называемый процесс отбеливания масел,

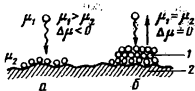


Рис. 9. Адсорбция в начале процесса (а) и в условиях равновесия (б)  
1 — молекулы адсорбата; 2 — адсорбент

осуществляется с помощью бентонитовых глин, выполняющих роль адсорбента.

На основе адсорбции производят очистку и осветление воды, которую в дальнейшем используют для питья и технических нужд. Адсорбция обеспечивает закрепление молекул красителя на тканях. Восприятие человеком запаха и вкуса зависит от адсорбции молекул соответствующих веществ в носовой полости и на языке.

В приведенных примерах и во всех других случаях адсорбции неизменно одно — концентрирование веществ на поверхности раздела фаз.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбата и адсорбента различают адсорбцию на границах твердого тела и газа Т — Г (адсорбция паров на волосах этому соответствует), жидкости и газа Ж — Г (растворенных в воде веществ на границе с газовой средой), твердого тела и жидкости Т — Ж (красящих веществ на бентоните и красителя на тканях). В первом случае происходит концентрирование газов или паров на твердой поверхности, во втором и третьем случаях — концентрирование растворенного в жидкости вещества на поверхности.

Количество адсорбированных веществ в волосах Ньютона и Наполеона определено по сравнению с нормальным их содержанием. Обычно величина адсорбции, которую обозначают через  $\Gamma$ , численно равна избыточному количеству адсорбата, поглощенного адсорбентом (за вычетом количества адсорбата в дисперсионной среде, объем которой эквивалентен объему адсорбционного слоя). Величина  $\Gamma$  определяет избыточную адсорбцию в отличие от абсолютной адсорбции, которая характеризует количество вещества в поверхностном слое  $A$ . В дальнейшем различием между величинами  $\Gamma$  и  $A$  пренебрегаем и считаем, что концентрация адсорбата в поверхностном слое значительно больше его концентрации в дисперсионной среде.

При адсорбции на поверхностях, когда их площадь можно измерить, величину  $\Gamma$  определяют относительно площади адсорбента. В этом случае размерность  $\Gamma$  моль/м<sup>2</sup>. Для твердого порошкообразного пористого адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента. Тогда величина адсорбции  $\Gamma$  имеет размерность моль/кг.

Таким образом, величина адсорбции в отношении, какого-либо вещества, находящегося в смеси с другими веществами, равна

$$\Gamma = n_i/B \text{ [моль/м}^2\text{]}, \quad \Gamma_i = n_i/m \text{ [моль/кг]}, \quad (10)$$

где  $n_i$  — число молей адсорбата;  $B$  — площадь раздела фаз;  $m$  — масса адсорбента, кг.

Итак, адсорбцию, которая относится к числу распространенных поверхностных явлений, можно оценить количественно.

## ЧЕМ ПАХНУТ РЕМЕСЛА?

*(Причины адсорбции)*

Ни Ньютон, ни Наполеон не подозревали, что их волосы являлись адсорбентом, и ничего не могли сделать для предотвращения адсорбции. Дело в том, что адсорбционный процесс идет самопроизвольно и вызван избытком поверхностной энергии.

Погашение избытка поверхностного натяжения (см. табл. 3, процесс 4) обусловлено неодинаковым значением химического потенциала вещества в объеме и на поверхности (см. рис. 9).

Возможность физико-химических процессов, в том числе и на границе раздела фаз, в термодинамике определяется химическим потенциалом, который обычно обозначают через  $\mu$ . Химический потенциал определяет влияние какого-либо компонента на свойства системы, зависящие от количества этого компонента.

Например, в результате взаимодействия водорода и азота в определенных условиях образуется аммиак ( $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ). В процессе реакции уменьшается концентрация азота и водорода и увеличивается концентрация аммиака до тех пор, пока будет достигнуто равновесие. Каждый компонент системы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ ) вызывает изменение некоторых ее параметров (объем, теплоемкость и др.) и термодинамических функций состояния, в том числе и энергию Гиббса. Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , в зависимости от содержания данного компонента, характеризуется химическим потенциалом.

Химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса, в том числе процесса на поверхности раздела фаз.

Температура тела также является фактором интенсивности. В изолированных системах тепло самопроизвольно передается от более нагретого тела 1 к менее нагретому телу 2 до тех пор, пока их температура не сравняется. Условия передачи тепла можно представить следующим образом:  $\Delta T = (T_2 - T_1) \leq 0$ .

В соответствии с рис. 9 в случае адсорбции изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu = (\mu_2 - \mu_1) \leq 0. \quad (11)$$

При соблюдении условия (11) знак « $\leq$ » характеризует самопроизвольный процесс, а знак « $=$ » — равновесный.

Согласно условию (11) на поверхности раздела фаз пройдут процессы, когда химический потенциал какого-либо вещества на поверхности ( $\mu_2$ ) меньше, чем вне ее ( $\mu_1$ ). Не является исключением и адсорбция. Необходимое условие адсорбции как самопроизвольного процесса — повышенное значение химического потенциала адсорбата в объеме по сравнению с его химическим потенциалом на поверхности (см. рис. 9, а).

В результате адсорбции произойдет снижение поверхностного натяжения адсорбата на величину  $\Delta\sigma$  (рис. 10, табл. 3), которая определяется по уравнению Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc), \quad (12)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  — поверхностные натяжения чистого растворителя (например, воды) и раствора концентрации  $c$ ;  $a$ ,  $b$  — коэффициенты.

Итак, адсорбция происходит самопроизвольно и идет до тех пор, пока не наступит равновесие между прямым и обратным процессами, т. е. когда отсутствует изменение химического потенциала (см. рис. 9).

Процесс, противоположный адсорбции, называют десорбцией (на рис. 9, б показан стрелкой).

Величина адсорбции зависит от концентрации растворенного вещества или парциального давления газа. Графическое изображение этой зависимости в условиях постоянной температуры называют изотермой адсорбции. На рис. 10, б в качестве примера приведен один из видов изотермы адсорбции. С увеличением концентрации  $c$  адсорбата до известного предела величина адсорбции  $\Gamma$  растет. В противоположность адсорбции поверхностное натяжение  $\sigma$  снижается (зависимость поверхностного натяжения от концентрации адсорбата выражают при помощи изотермы, которая приведена на рис. 10, а).

Подобное снижение поверхностного натяжения в связи с изменением химического потенциала  $\mu$  в процессе адсорбции (см. формулу 11) изменяет величину адсорбции  $\Gamma$ , которая равна

$$\Gamma = -d\sigma/d\mu. \quad (13)$$

Уравнение (13), именуемое *фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса*, справедливо для всех видов адсорбции; оно показывает, что при адсорбции происходит снижение поверхностного натяжения по мере изменения химического потенциала. Только

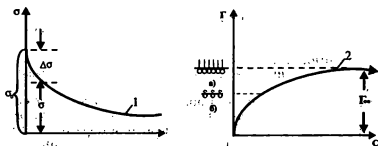


Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения (1), адсорбции (2) и схемы насыщенного (а) и ненасыщенного (б) адсорбционных слоев

изменение химического потенциала может вызвать адсорбцию. Адсорбция  $\Gamma$  положительна, а изменение поверхностного натяжения — отрицательно; по этой причине в формуле (13) ставится знак минус.

Адсорбция означает концентрирование адсорбата и обуславливает изменения поверхностного натяжения  $\sigma$ : все величины, определяющие адсорбцию, взаимосвязаны, т. е.  $\Gamma = f(c, \sigma, T)$  эту связь можно выразить после преобразования уравнения (13) и получить

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (14)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Величину  $d\sigma/dc$  называют поверхностной активностью, которая характеризует снижение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации адсорбтива. Она определяется тангенсом угла наклона кривой — изотермы поверхностного натяжения 1 (рис. 10).

Вернемся к стихам Джанни Родари: одежда маляра пахнет скипидаром и краской, кондитера — орехом мускатным, шофера — бензином. Причина этого вызвана адсорбцией молекул газов на одежде, ткань которой является дисперсной системой и адсорбентом. Если искусственно интенсифицировать процесс десорбции (например, проветрить, почистить или постирать одежду), то можно освободиться от специфического запаха. В то же время трудно представить, что Ньютон и Наполеон не мыли голову, а вот избавиться от губительных веществ не смогли. Причина этого кроется в существовании различных связей между молекулами адсорбента и адсорбата.

При адсорбции мы сталкиваемся с тем же, что и в случае адгезии. Термодинамический подход, связанный с погашением

избытка поверхностной энергии, определяет только возможность адсорбции как самопроизвольного процесса, но не объясняет причин возникновения связи между адсорбентом и адсорбатом.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают физическую и химическую адсорбцию, последнюю называют хемосорбцией.

Физическая адсорбция связана с взаимодействием между молекулами адсорбата и адсорбента. При этом молекулы сохраняют свою индивидуальность. Этот вид адсорбции обратим, уменьшается с ростом температуры, одновременно с адсорбцией может идти процесс десорбции (см. рис. 9, б). Фиксация на одежде паров, присутствующих кондитерскому и хлебопекарному производству, осуществляется за счет физической адсорбции.

Химическая адсорбция (хемосорбция) обусловлена образованием химической связи между молекулами адсорбента и адсорбата. В результате этого вида адсорбции образуются поверхностные химические соединения. Адсорбция ртути и мышьяка относится к хемосорбции. Волосы состоят из рогового белкового вещества — кератина, богатого серой и азотом. Между реакционными группами молекул кератина и парами ртути (а также парами соединения мышьяка) возникает химическая связь.

В результате хемосорбции молекулы теряют свою индивидуальность: они могут отдавать или получать электроны, атомы или радикалы, а также расщепляться; происходит существенное перераспределение электронной плотности. Химическая связь специфична и в десятки или даже сотни раз прочнее межмолекулярного взаимодействия, которое вызывает физическую адсорбцию. По причине прочности химической связи и удалось через много лет обнаружить избыток токсических веществ в волосах знаменитых людей.

На рис. 10, в приведена изотерма мономолекулярной адсорбции, когда на поверхности образуется один слой молекул адсорбата (рис. 10, а). Адсорбция в этом случае выражается посредством уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (15)$$

В уравнении (15)  $\Gamma_{\infty}$  характеризует предельную адсорбцию, когда адсорбционный слой толщиной в одну молекулу полностью заполняет поверхность раздела фаз. Предельная адсорбция равна

$$\Gamma_{\infty} = a/RT,$$

где  $a$  — коэффициент в уравнении (12) Шишковского.

Коэффициент  $b$  уравнения Ленгмюра и Шишковского имеет определенный физический смысл — он характеризует константу

равновесия адсорбционного процесса (рис. 9, б), когда скорость процесса адсорбции и десорбции равна и отсутствует изменение химического потенциала, т. е.  $\Delta\mu = 0$ .

## ВОЛОСЫ, ГЛИНА И УГОЛЬ

*(Пористые адсорбенты)*

Ранее отмечалось, что волосы могут быть адсорбентом. Настало время более подробно познакомиться с особенностями твердых адсорбентов, которые в зависимости от конфигурации поверхности могут быть непористыми и пористыми.

К непористым адсорбентам относятся, например, некоторые полимеры и металлы. В технике преимущественно используют пористые адсорбенты. Эти адсорбенты содержат различные по размерам и формам поры, существенно изменяющие ход и результаты адсорбционных процессов.

Величина адсорбции зависит еще от расположения молекул адсорбата на поверхности твердого адсорбента. Не вся поверхность может быть покрыта слоем адсорбированных молекул, а только ее часть — так называемые активные центры. Активные центры характеризуются повышенным избытком поверхностной энергии и большей возможностью реализовать физическую или химическую адсорбцию.

Как уже отмечалось, на рис. 10 приведен один из видов изотермы адсорбции, который соответствует мономолекулярной адсорбции. Адсорбционный слой толщиной в одну молекулу часто не в состоянии компенсировать избыток поверхностной энергии; возникает возможность адсорбции второго и последующего слоев (см. рис. 9, б). Такую адсорбцию называют полимолекулярной.

Для осуществления полимолекулярной адсорбции и образования второго и последующих слоев необходимо, чтобы первый слой был уплотнен. В противном случае взаимодействие между адсорбентом и вторым слоем адсорбата будет ослаблено. Для газовой адсорбции первый слой или по крайней мере его отдельные участки могут состоять из конденсированной фазы. В случае адсорбции из раствора второй слой может включать не только молекулы растворенного вещества, но и растворителя.

Объективным показателем раздробленности дисперсных систем является удельная поверхность, которая определяется соотношением (2). У пористых адсорбентов резко увеличивается площадь раздела фаз не только в результате дисперсности, но и дополнительно за счет площади самих пор.

Если удельная поверхность такого непористого продукта, как сахарная пудра, не превышает  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ , то у частиц пористого

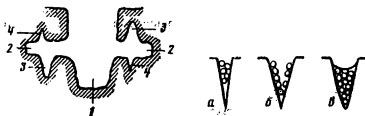


Рис. 11. Схематическое изображение структуры пористого адсорбента  
1 — макропоры; 2 — переходные поры (мезопоры); 3 — капиллярные микропоры; 4 — микропоры.

Рис. 12. Процессы в микропорах

а — объемное заполнение; б, в — стадии капиллярной конденсации.

активного угля того же размера она увеличена на три порядка и составляет  $5 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Как воспринимать эту цифру? Активный уголь, который используется в медицинских целях, выпускается в виде таблеток массой 0,25 г. В одной таблетке реализуется поверхность раздела фаз, достигающая 125 м<sup>2</sup>. Такая огромная поверхность придает активному углю необычные адсорбционные возможности.

Приведем другой пример. Адсорбируемая на твердой поверхности молекула азота занимает площадь 0,162 нм<sup>2</sup>. Для адсорбции 55 мл азота при нормальных условиях в виде мономолекулярного слоя поверхность непористого твердого тела должна составлять 239 м<sup>2</sup>. Для адсорбции этого же количества азота потребуется всего 0,5 г активного угля, являющегося пористым адсорбентом.

Заметим попутно, что волосы также относятся к дисперсным системам. Стержень волоса только кажется гладким, а фактически он состоит из микроскопических чешуек, похожих на рыбы, т. е. является пористым адсорбентом.

Пористость не только резко повышает удельную поверхность, но и влияет на механизм адсорбции. На рис. 11 схематически показана структура пористой поверхности. Крупные поры или макропоры 1; размер которых превышает 100 нм, не вносят особого вклада в повышение удельной поверхности. Более существенны в этом смысле переходные поры (мезопоры) 2; имеющие размеры от 2 до 100 нм — увеличение удельной поверхности и адсорбции соответственно происходит в десятки и даже сотни раз. Макропоры и переходные поры не изменяют характер и механизм адсорбции. Для них, как и для непористых адсорбентов, наблюдается мономолекулярная или полимолекулярная адсорбция, физическая адсорбция и хемосорбция. Различие между ними обусловлено лишь значением удельной поверхности.

По мере уменьшения размеров пор изменяется характер адсорбции. В микропорах, ширина которых соизмерима с размерами молекул и составляет 0,5—1,5 нм, происходит объемное заполнение пор, которое показано на рис. 12, а. Молекулы, подобно камням в узком ущелье, попадают в эти поры и под действием адсорбционных сил задерживаются там. В относительно крупных микропорах, размер которых составляет около 2 нм, имеет место капиллярная конденсация. Сначала (см. рис. 12, б) в этих порах, которые называют капиллярными, может образовываться монослой или полислой адсорбата. Затем происходит конденсация паров (см. рис. 12, в) при давлении  $P$  меньшем, чем давление насыщенного пара  $P_s$  над плоской поверхностью, т. е.  $P < P_s$ . В результате конденсации образуется жидкость, которая затем заполняет поры капиллярных размеров. Если стенки пор смачиваются жидкостью, то мениск будет вогнутым, каким он показан на рис. 12, в.

В микропорах процесс адсорбции коренным образом отличается от адсорбции на непористых адсорбентах, а также в макропорах и в переходных порах. Это отличие заключается в объемном заполнении микропор и капиллярной конденсации. Размеры микропор небольшие, но их множество. Поэтому за счет микропор резко увеличивается (на три и более порядка) удельная поверхность адсорбента.

Уголь — это не только топливо, но и пористый адсорбент. Уголь для адсорбции получают путем высокотемпературной обработки без доступа воздуха различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. Для повышения адсорбционной способности полуфабрикат обрабатывают паром или инертными газами. После очистки пор вводят добавки, которые способствуют хемосорбции. Полученные таким образом угли называются активными.

Пористые адсорбенты могут быть не только органическими, но и минеральными веществами, к числу последних относятся глины — бентониты. Глины обладают меньшей адсорбционной емкостью, чем активные угли. Их удельная поверхность, однако, все же значительна и может достигать  $10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Наша страна располагает большими запасами бентонитовых глин (Поволжье, Дальний Восток), которые залегают мощными пластами на не большой глубине. Бентонитовые глины можно активировать, увеличивая их адсорбционную способность.

Минеральные адсорбенты широко применяются для осветления и стабилизации фруктово-ягодных соков, растительных масел, для очистки питьевой и технической воды, в качестве осушителей пищевых продуктов и для других целей.

Замечательными адсорбционными свойствами обладают цеолиты. Эти микропористые минеральные адсорбенты представляют

собой щелочные (на основе Na, K) и щелочноземельные (на основе Ca, Mg) алюмосиликаты, общая формула которых  $M_x\text{Э}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где M — ион металла, Э — Si, Al.

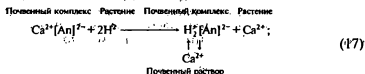
Цеолиты могут быть природными и синтетическими. Кристаллическая структура цеолитов похожая на пчелиные соты, размеры микропор которых соизмеримы с молекулярными. Поэтому цеолиты называют молекулярными ситами. Адсорбционный процесс идет по механизму объемного заполнения пор (см. рис. 12, а). Цеолиты применяют для очистки воздуха и газов.

## ПИЩА РАСТЕНИЙ (Ионообменная адсорбция)

Несмотря на разнообразие и многообразие растительного мира, все растения объединяет нечто общее. Растения в отличие от живых организмов свою пищу не заглатывают, а всасывают. Причем пища поглощается из окружающей среды в основном в виде неорганических соединений. В числе необходимых питательных для растений веществ выступают ионы кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Растения получают эти ионы из почвы посредством так называемой ионообменной адсорбции — разновидности адсорбционного процесса.

Почва представляет собой сложную дисперсную систему, составной частью которой являются высокодисперсные частицы размером от 0,001 до 0,2 мкм. Коллоиды почвы образуют своеобразный почвенный поглощающий комплекс. В его состав входят нерастворимые в воде алюмосиликатные, органические и органоминеральные соединения. Благодаря огромной поверхности почвенный комплекс обладает повышенной адсорбционной и ионообменной способностями; в том числе и по отношению к ионам металлов, например ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Эти ионы металлов и усваиваются растениями. Расход их в дальнейшем компенсируется из раствора, который входит в состав почвы и называется почвенным.

Все сказанное можно представить следующей схемой:



где  $[\text{An}]^{2-}$  — анион почвенного комплекса;

Схема (17) иллюстрирует ионный обмен между почвенным комплексом и растением, а также между почвенным комплексом и почвенным раствором.

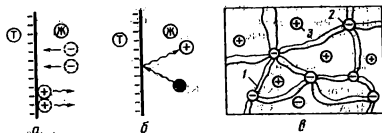


Рис. 13. Адсорбция и десорбция ионов (а), ионный обмен (б) и модель матрицы катионита (в)

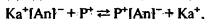
1 — каркас; 2 — фиксированный анион; 3 — подвижный катион

Ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита на твердой поверхности (на рис. 13, б адсорбируемый ион зачернен) и десорбцией ионов из твердой поверхности в раствор. По этой причине ионный обмен называют ионообменной адсорбцией.

Ионный обмен — это обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена ионами между раствором электролита и твердым телом, которое является ионитом. Иониты еще называют ионообменниками или ионообменными сорбентами. Иониты представляют собой вещества, способные к ионному обмену при контакте с растворами электролитов. Почвенный комплекс является ионитом.

Ионит состоит из матрицы, которая обладает определенным зарядом, и ионами, способными к обмену. По знаку обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

Если обозначить матрицу через [ ], то типичная реакция катионного обмена будет выглядеть следующим образом:



а анионного

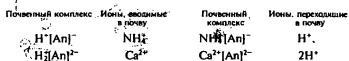


Через  $K_a^+$ ,  $A^-$  и  $P^+$ ,  $P^-$  обозначены катионы и анионы ионитов и раствора соответственно; через  $[An]^-$ ,  $[Kt]^+$  — матрицы анионита и катионита.

Матрица ионита представляет собой каркас 1 (см. рис. 13, в), включающий фиксированные ионы одного знака. В случае катионита фиксированным будет анион 2, а катионы образуют подвижные ионы 3, способные к обмену.

Катиониты содержат ионы ( $Ka^+$ ), которые обмениваются с катионами раствора ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др.). У анионитов обменными являются анионы ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.), а матрица

несет положительный заряд. Существуют еще амфолиты, которые способны проявлять в определенных условиях катионно- (или) анионообменные свойства.



Затем происходит ионный обмен между восстановленным почвенным комплексом и растениями согласно схеме (17), что и обуславливает возрождение плодородия почвы.

Сходство ионного обмена с адсорбцией не ограничивается тем, что в нем, так же как и при адсорбции, твердое тело поглощает растворенное вещество. Дело в том, что адсорбент покрывается молекулами (ионами) среды. Последующая адсорбция из раствора, по существу, выглядит как замещение на поверхности одних молекул (ионов) другими. В случае ионного обмена замещение связано с адсорбцией на ионите ионов из раствора и переходом эквивалентного количества ионов из ионита в раствор.

Различают иониты природные и синтетические. К природным относятся почвы и алюмосиликатные материалы (глина, гидрослюда, цеолиты и др.), а к синтетическим — ионообменные смолы, сульфированные угли (сульфоуголь), ионообменные целлюлозы. Ионообменные свойства ионита проявляются для определенных ионов, не всегда легко обратимы, зависят от ряда условий и свойств жидкой среды (рН, наличия примесей и др.).

С последствием ионообменной адсорбции мы сталкиваемся ежедневно, порой не подозревая этого. Вода, прежде чем попасть в водопроводный кран, проходит специальный цикл очистки, в том числе и при помощи ионного обмена. Подобным путем удаляют из воды, например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые сообщают воде жесткость. В результате катионного обмена ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  извлекаются из воды, а в воду переходят ионы  $\text{Na}^+$ .

Ионообменная адсорбция способствует формированию рудных месторождений. Ионы тяжелых металлов, в том числе и железа, выносятся гидротермальными водами из глубины на поверхность земли. Затем происходит ионообменная адсорбция, в результате которой ионы тяжелых металлов поглощаются алюмосиликатными породами и образуют рудные месторождения, ионы легких металлов переходят в раствор.

При помощи ионообменной адсорбции питаются растения, восстанавливается плодородие почв, очищается вода, образуются рудные месторождения. Даже далеко не полный перечень

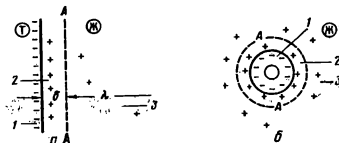


Рис. 14. Схема строения двойного электрического слоя

*a* — для плоской поверхности; *b* — для сферической частицы; 1 — потенциалообразующие ионы; 2 — противоионы в адсорбционном слое; 3 — противоионы в диффузном слое; *A-A'* — граница скольжения;  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя;  $\lambda$  — толщина диффузного слоя

случаев практического применения ионного обмена подчеркивает значение этого вида адсорбции.

## ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАММА

(Образование и строение двойного электрического слоя — ДЭС)

Электрокардиограмма — это графическое изображение биоэлектрических потенциалов, снятых с поверхности тела и характеризующих состояние сердца. Биопотенциалы вызваны различными физиологическими процессами, которые приводят, в частности, к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз.

Структура ДЭС схематически представлена на рис. 14. Поверхность частиц дисперсной фазы обычно неровная и имеет сложную форму. Для простоты изложения при объяснении электрических явлений принимают поверхность частиц в виде сферы, а проекцию площади раздела фаз — в виде прямой линии. ДЭС представляет собой своеобразный конденсатор, обкладки которого состоят из противоположных зарядов.

Заряд поверхности определяют потенциалообразующие ионы 1 (см. рис. 14, *a*), которые формируются на поверхности в результате адсорбции. Кроме того, потенциалообразующий слой может возникнуть как следствие десорбции ионов, т. е. перехода ионов из поверхности в раствор (см. рис. 13, *a*).

Во всех случаях заряд поверхности частиц дисперсной фазы происходит самопроизвольно и компенсирует избыток поверхностной энергии (см. табл. 3, процесс 5). В результате поверхность получает заряд, который характеризуется определенным потенциалом  $\phi_0$  (рис. 15).

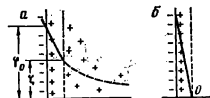


Рис. 15. Изменение потенциала двойного слоя при  $\zeta < 0$  (а) и  $\zeta = 0$  (б) в изоэлектрической точке

Возникновение зарядов на поверхности твердого тела не остается без последствий. Твердое тело окружено жидкостью, и не просто жидкостью, а раствором электролитов. В этом растворе имеются ионы, заряд которых противоположен заряду поверхности. Подобные ионы называют противоионами (см. рис. 14, б). В соответствии с этим рисунком потенциалобразующие ионы имеют отрицательный заряд, а противоионы — положительный. Они образуют обкладки конденсатора, своеобразие которого заключается в особом состоянии противоионов. Часть из них (противоионы 2) закрепляется за счет кулоновского взаимодействия и специфической адсорбции. Противоионы 3 находятся в диффузном слое. Эти противоионы подвижны и в результате диффузии способны перемещаться в пределах диффузного слоя. В целом заряды ДЭС взаимно компенсируются и система является нейтральной.

Определить существование ДЭС возможно в результате перемещения частиц относительно жидкости или жидкости относительно частиц. Подобное перемещение происходит не по поверхности твердого тела, граничащего с жидкостью, а за пределами твердого тела в сторону жидкости. Поверхность, по которой происходит относительное перемещение частиц и жидкости, называют границей скольжения — линия А—А (рис. 14).

Фактическая граница между адсорбционным и диффузным слоем лежит за пределами линии скольжения в сторону жидкости. Мы ограничимся рассмотрением простейшего случая, когда граница скольжения практически совпадает с поверхностью, разделяющей адсорбционный и диффузный слой противоионов.

При движении частиц часть жидкости, находящейся в объеме от поверхности твердого тела до границы скольжения (линия АА), увлекается частицами и перемещается вместе с ними. В случае движения дисперсионной среды эта часть жидкости, закрепленная на поверхности твердого тела, остается неподвижной.

ДЭС характеризуется определенным потенциалом на границе скольжения. Подобный потенциал называют электрокинетическим или дзета-потенциалом и обозначают через  $\zeta$  (рис. 15).

Дзета-потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС: он определяет возможность и интенсивность движения дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В отличие от потенциала  $\phi_0$  (см. рис. 15) значение дзета-потенциала поддается практическому определению, а его знак обусловлен знаком заряда потенциалобразующего слоя. В соответствии с рис. 15, а дзета-потенциал будет отрицательным, а потенциалобразующий слой формируется из анионов.

Когда все противоионы будут находиться в адсорбционном слое (см. рис. 15, б), произойдет полная компенсация зарядов потенциалобразующего слоя, дзета-потенциал станет равным нулю, т. е.  $\zeta = 0$ . Точку 0, характеризующую подобное состояние двойного электрического слоя, называют изоэлектрической точкой.

Мы ограничились рассмотрением простейшего случая. Фактически структура ДЭС будет определяться природой твердого тела: строением кристаллов, присутствием окисной пленки для металлов и гидроокисей неметаллов, распределением зарядов с учетом их дискретности, т. е. неравномерности.

## СПОРТИВНОЕ ТАБЛО

*(Электрокинетические явления)*

Стали уже привычными наглядные и красочные информации спортивных и других табло. В основе некоторых из них лежат электрические свойства дисперсных систем. Под действием электрического поля заряженные частицы пигмента (белые или цветные) перемещаются в любом из элементов устройства и воспроизводят буквы, цифры и другие изображения в клетках панели. Передвижение частиц пигментов относится к явлениям, именуемым электрокинетическими.

Электрокинетические явления возникают при действии электрического поля на дисперсные системы и в результате относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды. Несмотря на различия, все электрокинетические явления связаны с наличием ДЭС и определяются величиной дзета-потенциала, который по этой причине называют еще электрокинетическим.

Внешнее электрическое поле вызывает такие электрокинетические явления, как электрофорез и электроосмос.

Электрофорез — это перемещение под действием электрического поля незлектропроводных частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Схематически электрофорез показан на рис. 16, а, где частица дисперсной фазы для наглядности дана

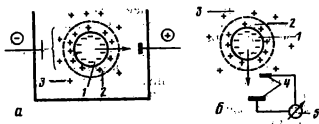


Рис. 16. Схемы электрофореза (а) и возникновения потенциала седиментации (б)  
1—3—см. обозначения на рис. 17; 4—электроды, снимающие потенциал; 5—гальванометр

в увеличенном масштабе. При наложении внешнего электрического поля частица дисперсной фазы начинает двигаться к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалообразующего слоя. На рис. 16, а это направление движения показано стрелкой. Причина движения — притягивание разноименных зарядов. Диффузный слой не является препятствием взаимодействию разноименных зарядов. Противоионы в этом слое подвижны, распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля. Движение частиц происходит по границе скольжения (см. рис. 14, а); на рис. 16, а граница скольжения представлена в виде окружности.

На основе перемещения пигментов в клетках панелей работают дисплей спортивных табло. Электрофорез заставляет двигаться заряженные частицы дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля. Подобное движение используют для нанесения покрытий, получения новых композиционных материалов (например, прорезиненных тканей) и для других целей.

В качестве медицинской процедуры электрофорез применяют для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны. На кожу пациента накладывают тампон, смоченный раствором лекарственного препарата, а сверху — электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. Молекулы лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма; в результате уменьшаются боли, улучшается кровообращение, ликвидируются воспалительные процессы, восстанавливаются поврежденные ткани.

Электрофорез позволяет выделить необходимый продукт, провести очистку вещества от примесей и осуществить ряд других процессов.

Скорость движения частиц  $v$  (м/с) при электрофорезе можно выразить при помощи следующей формулы

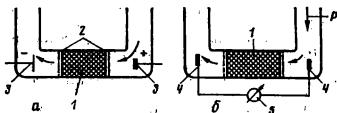


Рис. 17. Схемы электроосмоса (а) и измерения потенциала течения (б)  
1 — дисперсная система; 2 — перегородка; 3 — электроды внешнего поля; 4 — электроды, снимающие потенциал; 5 — гальванометр

$$\vartheta = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta \psi} E \quad (18)$$

где  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, абсолютная, вакуума (равна  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м), относительная для воды при  $20^\circ \text{C}$ , она равна 81,8;  $\zeta$  — дзета-потенциал;  $E$  — напряженность внешнего электрического поля, В;  $\eta$  — вязкость среды;  $\psi$  — коэффициент, учитывающий форму частиц, для шарообразных он равен 0,66, а для цилиндрических — 1.

Скорость электрофореза, отнесенная к единице напряженности внешнего электрического поля, т. е.  $\vartheta/E$ , называют электрофоретической подвижностью. Она обычно не превышает  $5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с·В.

Для высушивания древесины, идущей на приготовление мебели, на воздухе потребуются месяцы, а то и годы. При помощи электроосмоса, другой разновидностью электрокинетических явлений, обезвоживание древесины можно сократить до нескольких десятков часов.

*Электроосмос — это перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля* (рис. 17, а). В случае древесины средой будет вода.

Движение дисперсионной среды обусловлено также притяжением разноименных зарядов; в примере, приведенном на рис. 16, а, положительно заряжены противоионы диффузного слоя и отрицательно — электрод. При движении положительно заряженных противоионов происходит перемещение жидкости, составляющей дисперсионную среду (это перемещение показано фигурной скобкой и короткой стрелкой). Движение жидкости дисперсионной среды относительно дисперсной фазы также происходит по поверхности скольжения.

Электроосмос позволяет проводить обезвоживание не только древесины, но и других, пористых материалов (грунта, продуктов питания, строительных и других материалов). Влажная масса помещается между электродами, а вода (дисперсионная среда)

в зависимости от структуры ДЭС движется к одному из них, а затем стéкает.

Для осуществления электрофореза и электроосмоса, которые можно отнести к первой группе электрокинетических явлений, необходимо воздействие внешнего электрического поля; движение частиц или среды соответственно является следствием этого воздействия.

Особенность второй группы электрокинетических явлений состоит в том, что электрокинетический потенциал как свидетельство ДЭС обнаруживается при движении дисперсной фазы или дисперсионной среды. Ко второй группе электрокинетических явлений относятся потенциал седиментации и потенциал течения. Для этих явлений первичным становится движение дисперсной фазы или дисперсионной среды, а вторичным — появление избыточного электрического заряда.

Возникновение потенциала седиментации схематически представлено на рис. 16, б. Частицы дисперсной фазы под действием гравитации оседают; этот процесс называют седиментацией. В нашем примере частицы несут избыточный отрицательный заряд, который фиксируется гальванометром 5. Потенциал седиментации, для измерения которого необходимо иметь два электрода 4 по пути движения частиц, обратен электрофорезу (см. рис. 16, а).

Для потенциала течения характерно закрепление дисперсной системы 1 (см. рис. 17, б) в определенном объеме, причем перегородка проницаема только для жидкости, т. е. дисперсионной среды. Движение жидкости происходит в результате внешнего воздействия. Это может быть работа насоса, сердца, давление воздуха или действие каких-либо других источников, заставляющих жидкость течь. При движении жидкости увлекаются противоионы диффузного слоя и возникает разность потенциалов между электродами 4. Потенциал течения обратен электроосмосу.

При движении крови по кровеносной системе возникает потенциал течения. Основным прибором для регистрации электрических потенциалов является гальванометр, схема действия которого показана на рис. 17, б.

Потенциал течения может быть причиной искрового разряда и даже взрыва при транспортировании нефти по трубопроводам в случае их плохого заземления. Нефть относится к сложной дисперсной системе, в дисперсионной среде которой могут находиться жидкие, твердые и газообразные включения дисперсной фазы.

Заметим, что ДЭС и вызванный им потенциал течения возникает на любой границе раздела фаз. По этой причине наливать бензин в полиэтиленовую емкость крайне опасно. При опорожнении канистры возникает потенциал течения, который может вызвать искру и воспламенить бензин.

На принципе потенциала течения основана работа некоторых датчиков, регистрирующих сейсмические колебания и взрывы, в том числе и в результате подземных испытаний ядерных зарядов. При прохождении ударной волны в датчике, который работает по схеме, изображенной на рис. 17, б, возникает давление  $P$ . Оно заставляет течь жидкость, заряд которой после усиления регистрируется измерительной системой.

Электрокинетические явления зависят от формы и материала частиц, структуры ДЭС, энергетической и геометрической неоднородности твердых тел, наличия в жидкости примесей, условий приложения внешнего электрического поля и других факторов. Все электрокинетические явления, однако, связаны с относительным перемещением дисперсной фазы и дисперсионной среды, осуществляемым по границе скольжения и определяемым величиной дзета-потенциала (обычно не более 100 мВ). Чем больше электрокинетический потенциал и напряженность внешнего электрического поля [см. формулу (18)], тем интенсивнее электрокинетические явления. В изoeлектрической точке (см. рис. 15, б), когда дзета-потенциал равен нулю, электрокинетические явления не наблюдаются.

Итак, электрокинетические явления следует рассматривать как следствие образования ДЭС, возникающего на границе между средой и фазой. Возможность и интенсивность их определяются дзета-потенциалом.

### 3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)

#### ПАРАДОКС

*(Поверхностные свойства ПАВ)*

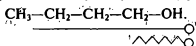
Обратимся к одному парадоксу (напомним, что парадоксом называют явление, не соответствующее обычным представлениям). Вследствие диффузии (см. гл. «Дубление кожи») растворенные вещества из области большей концентрации самопроизвольно стремятся в область меньшей концентрации. Для водных растворов некоторых веществ, именуемых поверхностно-активными — ПАВ, наоборот (в этом-то и парадокс!), из области меньших концентраций устремляется на поверхность воды, где их больше. В результате самопроизвольной адсорбции ПАВ происходит снижение поверхностного натяжения (см. изотерму поверхностного натяжения, рис. 10). Если для воды при 20° С оно равно примерно 73 мДж/м<sup>2</sup>, то для метилового спирта незначительной концентрации, равной 10<sup>-2</sup> моль/л, оно снижается до 64 мДж/моль. Подобное снижение наблюдается и для водного раствора этилового спирта (водка содержит 40% этилового спирта).

Молекулы ПАВ концентрируются (в сущности, адсорбируются) на поверхности водного раствора и снижают его поверхностное натяжение. Вещества, обладающие такой способностью, называются поверхностно-активными (ПАВ). Адсорбция в данном случае — это концентрирование ПАВ на поверхности жидкости.

Отличительной особенностью молекул ПАВ является их способность в небольшом количестве образовывать на поверхности жидкости большие по размерам адсорбционные пленки. Так, 0,106 мг стеариновой кислоты, являющейся ПАВ (подобная масса соответствует одной частичке препарата диаметром менее 0,1 мм), покрывают поверхность воды площадью 500 см<sup>2</sup>. Площадь поперечного сечения молекулы кислоты 0,20 нм<sup>2</sup>, а толщина адсорбционной пленки 2,5 нм.

*Поверхностная активность* [ $ds/dc$ , см. формулу (14)] спирта и других ПАВ обусловлена асимметричным строением их молекул. Молекулы ПАВ, как говорят, амфифильны: они содержат в своем составе две группы радикалов, обладающих противоположными свойствами, полярными и неполярными.

Рассмотрим строение молекулы бутанола (бутилового спирта)



Длинная часть молекулы ПАВ — углеводородный радикал, состоящий из звеньев  $-\text{CH}_2-$ . В молекуле бутанола таких звеньев 4. Углеводородный радикал обозначается чертой или ломаной линией. Число отрезков ломаной линии соответствует числу углеводородных звеньев. Углеводородный радикал неполярен и гидрофобен, т.е. характеризуется отсутствием сродства к воде.

Часть молекулы, чаще меньшая, ПАВ, обозначаемая кружком, содержит гидрофильную полярную группу; для бутанола это гидроксильная группа ( $-\text{OH}$ ).

Гидрофильную часть молекулы ПАВ могут составлять другие группы, отличительной особенностью которых является сродство к той жидкости, в которой они растворены. В данном случае речь идет о воде. К числу таких групп относятся карбоксильная

( $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ), карбонильная ( $-\text{C}=\text{O}$ ), amino ( $-\text{NH}_2$ ), а также  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CNS}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Останемся на свойствах ПАВ, которые определяют причину, следствия и особенности адсорбции на границе раздела жидкостей (вода) — газ (воздух).

Возможность адсорбции ПАВ обусловлена избытком поверхностной энергии. В результате адсорбции в соответствии с условием (3) и процессом 4 (см. табл. 3) происходит снижение поверхностного натяжения.

Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ адсорбируются на границе воды с воздухом и ориентируются определенным образом. Гидрофильная часть молекул, обладающая сродством к полярным молекулам воды, взаимодействует с водой; а неполярная, гидрофобная часть ориентируется в неполярную среду, в данном случае в воздух (рис. 18).

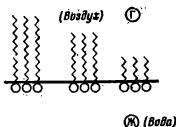


Рис. 18. Насыщенные адсорбционные слои молекул ПАВ одного гомологического ряда, имеющих одну и ту же полярную группу

Уравнения Шишковского (12), Гиббса (13, 14) и Ленгмюра (15, 16) отражают особенности адсорбции молекул ПАВ. Значение адсорбции растёт по мере увеличения концентрации ПАВ. Это связано с заполнением поверхностного слоя, причем сначала заполняется только часть поверхности. Схематическое положение молекул ПАВ в этом случае показано на рис. 10, б. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к полному заполнению поверхности и формированию монослоя ПАВ. В этом случае вся поверхность раздела вода—воздух будет заполнена адсорбированными молекулами ПАВ, что соответствует предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ . На поверхности образуется монослой, т. е. один ряд адсорбированных молекул ПАВ. Монослой молекул ПАВ показан на рис. 10, а и 18.

Предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty}$  определяется гидрофильной частью молекулы ПАВ. На рис. 18 показано положение молекул ПАВ, имеющих одну и ту же гидрофильную группу и различную длину углеводородного радикала. Площадь, занимаемая гидрофильной частью различных молекул данного гомологического ряда, не зависит от длины углеводородного радикала и будет одна и та же. Так, для всех спиртов эта площадь составляет  $0,25 \text{ нм}^2$  ( $0,25 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ), а для кислот —  $0,20 \text{ нм}^2$  ( $0,20 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ).

Следует подчеркнуть особенности адсорбции ПАВ. Адсорбция достигается при сравнительно небольших концентрациях ПАВ, составляющих десятую и даже сотую долю процента. Небольшим количеством ПАВ можно существенно изменить поверхностную энергию. Ориентированный адсорбционный слой молекул изменяет не только поверхностное натяжение, но и свойства граничного слоя жидкости.

На границе воды с воздухом адсорбционный слой ориентирован всегда определенным образом, а именно гидрофильной частью молекул ПАВ в сторону воды (см. рис. 18). Контрастная граница раздела полярное (вода) — неполярное вещество (воздух) заменяется адсорбционным слоем молекул ПАВ. Полярные радикалы этих молекул обращены к воде, т. е. к полярному телу, а неполярные — к неполярной воздушной среде.

Несмотря на многовековое применение ПАВ, механизм их действия и особые свойства выяснены лишь в середине 20-х годов прошлого столетия. В России широкое изучение ПАВ связано с именем известного советского ученого, академика П. А. Ребиндера: им сформулировано правило уравнивания полярности и проводилось изучение структуры адсорбционного слоя.

Рассмотрим адсорбцию ПАВ на границе жидкость — твердое тело. Одна из особенностей заключается в ориентации адсорбционного слоя молекул ПАВ, которая происходит в соответствии с правилом уравнивания полярности.

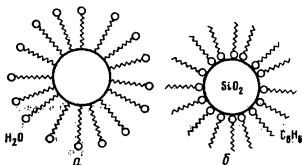


Рис. 19. Ориентация молекул ПАВ

*а* — на поверхности угля (неполярное вещество) в воде (полярная жидкость); *б* — на поверхности песка (полярное вещество) в бензоле (неполярная жидкость)

Поясним правило уравнивания полярности при помощи рис. 19. На границе раздела неполярного твердого тела, каковым является уголь (парафин или сажа), с водой — типично полярной жидкостью — адсорбционный слой ориентирован полярной гидрофильной частью в сторону жидкости. Адсорбционный слой молекул ПАВ экранирует твердую поверхность и сообщает ей полярные свойства (см. рис. 19, *а*).

Происходит уравнивание полярности фаз; из неполярно-полярной граница раздела становится полярно-полярной.

Уравнивание полярности фаз имеет место и во втором случае (см. рис. 19, *б*), когда гидрофильная полярная поверхность (поверхность песка, мела, глины) контактирует с неполярной жидкостью — бензолом. Слой молекул ПАВ в данном случае ориентирован противоположным образом: гидрофильная полярная часть его обращена в сторону полярной твердой поверхности. Первоначальная граница между полярным твердым телом и неполярной жидкостью заменяется границей между неполярным адсорбционным слоем на твердом теле и неполярной жидкостью. Уголь — типичный гидрофобный адсорбент. Цеолиты и глины — гидрофильные адсорбенты, механизм адсорбции на поверхности которых соответствует рис. 19, *б*. Подбирая ПАВ, можно регулировать ориентацию адсорбционного слоя и изменить свойства поверхности раздела фаз.

## КАПЛЯ ПО КАПЛЕ И КАМЕНЬ ДОЛБИТ

*(Адсорбционное понижение прочности)*

Адсорбция ПАВ многогранна; ей могут сопутствовать другие процессы. С одним из них мы сейчас познакомимся.

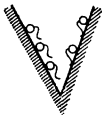


Рис. 20. Адсорбция ПАВ в трещинах

Заголовок этого параграфа заимствован из толкового словаря В. И. Даля. В самом деле, почему капля долбит камень и при этом не только делает в нем дыру, но и дробит его на части?

Писать сырым мелом на доске невозможно, так как он крошится: адсорбированная вода понижает прочность. Перед заточкой нож полезно опустить в соленую воду: ионы солевого раствора адсорбируются в микротрещинах металла, ослабляют связь между атомами железа в поверхностном слое, и брусок легче справиться с обессилевшим металлом. Все эти примеры характеризуют одно явление — адсорбционное понижение прочности. Еще в 1928 г. его обнаружил, а позже исследовал будущий академик П. А. Ребиндер на примере неорганических кристаллов (гипса, графита) и др. в растворах ПАВ (в частности, олеиновой и масляной кислот). В настоящее время это явление называют эффектом Ребиндера.

В основе адсорбционного понижения прочности лежит соотношение (3). Молекулы или ионы адсорбируются на твердой поверхности. В результате происходит компенсация избыточной поверхностной энергии и снижается поверхностное натяжение  $\sigma$  (см. табл. 3). Если, например, для металлов поверхностное натяжение имеет порядок  $10^3$  мДж/м<sup>2</sup>, то при контакте с некоторыми растворами оно снижается примерно в 10 раз.

Преимущественная адсорбция происходит на границе зерен, в трещинах, сколах и других дефектах поверхности, т. е. в тех местах, где величина поверхностного натяжения больше по сравнению с другими участками твердой поверхности.

В качестве адсорбата могут выступать молекулы ПАВ, способные адсорбироваться в выемах поверхности (рис. 20). С адсорбцией ПАВ, в сущности, связано открытие самого эффекта Ребиндера. Вследствие адсорбции не просто ослабляются связи между частицами твердого тела, но и образуется новая поверхность. Эти два процесса (адсорбция и образование новой поверхности) должны идти одновременно. Эффект исчезает, когда прекращается внешнее воздействие. Поэтому выражение «капля по капле» подчеркивает долговременность и необратимость процесса.

Фундаментальность и универсальность эффекта Ребиндера связаны с уменьшением поверхностной энергии. Для всех твер-

дых тел имеются и могут быть найдены такие среды, которые обеспечивают компенсацию поверхностной энергии и уменьшение поверхностного натяжения.

Принцип подбора адсорбционной среды может быть сформулирован как «подобное в подобном». Так, по отношению к твердым металлам родственной средой являются расплавы других, более легкоплавких металлов, например для железа и стали расплав цинка. Ионные соединения, в том числе стекло и керамика, разрушаются под действием ионных расплавов и водных растворов электролитов.

Вода в виде адсорбированных пленок способствует расщеплению связи металл — кислород в оксидах, силикатах и алюмосиликатах («и камень долбит»).

Адсорбция и понижение прочности — это важные, но не единственные факторы проявления эффекта Ребиндера. Понижение прочности не означает ее отсутствия. Поэтому зачастую эффект наблюдается тогда, когда действие адсорбата сопровождается механическим напряжением. Такое напряжение создает падающая капля.

Не из области фантастики: существует реальная возможность встречи Нового года на Северном полюсе, куда избранных туристов доставляет атомоход. Каким образом атомоход преодолевает ледовый панцирь толщиной в несколько метров? Помогают атомоходу зоны разлома льдов, которые образуются в результате адсорбционного понижения прочности, сопровождаемого механическим сжатием льда и разрушением сплошного ледяного покрова по наиболее слабым местам.

С точки зрения коллоидной химии воздействие капель воды на камни — это процесс диспергирования, т. е. дробления и образования из горных пород поверхностного слоя земли. Подобный процесс сложный, длительный и многофакторный. Определенную роль в нем играет эффект Ребиндера.

Эффект Ребиндера помогает дробить горные породы и разнообразные материалы (руды, компоненты для цемента и др.), облегчает обработку металлов (шлифование, сверление и т.д.), интенсифицирует процесс бурения.

Иногда от эффекта Ребиндера следует защищаться. Так, в результате адсорбции при контакте расплавов в теплообменных установках, в процессе пайки и сварки, при использовании легкоплавких металлических защитных покрытий и во многих других случаях уменьшается прочность металлов и возникают нежелательные последствия. Разрушение материалов происходит под воздействием влаги при эксплуатации строительных материалов, например обычного цементного бетона, а некоторых полимеров — под воздействием углеводородных жидкостей (бензина, керосина и др.).

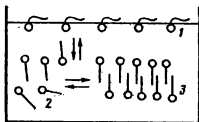


Рис. 21. Молекулы коллоидных ПАВ в растворе

1 — на границе раздела фаз в адсорбционном слое; 2 — в растворе; 3 — в виде пластинчатой мицеллы

## ПАВ — НЕ ТОЛЬКО ПАВ

(Объемные свойства ПАВ)

Обратимся еще раз к другому парадоксу. ПАВ обладают не только способностью адсорбироваться на границе раздела фаз, но и изменяют объемные свойства раствора, т. е. ПАВ — не только ПАВ.

Рассмотрим эти особенности ПАВ, которые называют коллоидными, несколько подробнее.

Углеводородный радикал ПАВ рассмотренных ранее этилового и бутилового спиртов (этанола и бутанола) формируется из групп  $C_2H_5-$  и  $C_4H_9-$ , называемых короткоцепочечным. Помимо короткоцепочечных существует длинноцепочечные ПАВ, к которым относится входящий в состав обычного масла стеарат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ . В отличие от упомянутых спиртов гидрофобный радикал стеарата натрия состоит из 17-и углеводородных групп  $-CH_2-$ .

Дело в том, что растворы мыла в отличие от растворов спиртов не только снижают поверхностное натяжение воды, но и обладают еще моющим действием, о котором речь пойдет ниже. Стеарат натрия относится к коллоидным ПАВ.

Коллоидными называются такие ПАВ, молекулы которых способны образовывать в растворе мицеллы 3 (рис. 21), т. е. агрегаты из десятков и даже сотен молекул ПАВ. Между молекулами коллоидных ПАВ, которые находятся в трех различных состояниях, образуется динамическое равновесие:

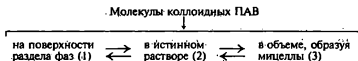


Рис. 22. Положение молекул ПАВ в соответствии с рис. 21

Условие, представленное на рис. 22, означает, что с появлением мицелл истинный раствор переходит в коллоидный, который

называют еще мицеллярным раствором, а коллоидные ПАВ именуют мицеллярными.

Таким образом, коллоидные ПАВ могут образовывать истинный (2) и коллоидный (3) растворы (см. рис. 21).

Подчеркнем различие между истинными и коллоидными растворами ПАВ. Отличительной особенностью истинных растворов является их гетерогенность, т. е. наличие одной жидкой фазы. Раствор чая и сахара в стакане воды образует истинный раствор.

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу; образуется своеобразная граница раздела между мицеллами и растворителем — дисперсионной средой. Растворы этого класса ПАВ обладают дисперсностью и специфической гетерогенностью, т. е. основными признаками коллоидных растворов.

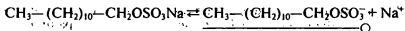
Не все ПАВ являются коллоидными. Низкомолекулярные спирты, амины и кислоты (в том числе и уксусная), имеющие незначительную длину углеводородных радикалов, не образуют мицелл. Углеводородные радикалы коллоидных ПАВ обычно содержат не менее 10 групп  $-\text{CH}_2-$ . Коллоидные ПАВ широко распространены. К ним относятся мыла, многие синтетические моющие средства, красители, тинниды и другие вещества. В основе классификации ПАВ лежит их строение (табл. 4).

Таблица 4  
Классификация водорастворимых ПАВ по их строению



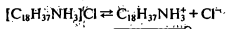
Ионогенные ПАВ диссоциируют в растворе и могут образовывать поверхностно-активные ионы. Неионогенные ПАВ не диссоциируют, а поверхностной активностью обладает сама молекула вещества.

Вследствие ионизации в растворах анионных ПАВ образуются отрицательно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность. Примером анионного ПАВ является жировое мыло, которое в воде диссоциирует на два иона:  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Поверхностную активность в данном случае определяет остаток стеариновой кислоты. К синтетическим анионным ПАВ относится додецилсульфат натрия, который диссоциирует по следующей схеме:



Подобно аниону стеарата натрия анион додецилсульфата натрия обладает поверхностной активностью, имеет гидрофильную часть (схематически она обозначается кружком), и длинный гидрофобный углеводородный радикал (обозначается чертой или ломаной линией).

Из катионных ПАВ распространение получили четвертичные аммониевые соли, представителем которых является октадециламмонийхлорид, диссоциирующий по схеме



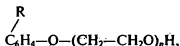
Положительно заряженные органические ионы (в данном случае  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+$ ) определяют поверхностную активность катионных ПАВ.

Амфолитные ПАВ обладают одновременно свойствами анионных и катионных веществ. Примером подобного класса ПАВ является додецил-β-аланин  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Амфолитные коллоидные ПАВ из-за относительной дороговизны и сложности получения менее распространены, чем ПАВ других классов.

К числу применяемых неионогенных ПАВ относятся препараты ОП-7 и ОП-10. Их получают взаимодействием окиси этилена  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$  со спиртами, фенолами, жирными кислотами или



или другими соединениями, в состав которых входят полярные группы. Структуру молекул таких неионогенных ПАВ можно представить в виде



где R — углеводородный радикал  $\text{S}_m\text{H}_{2m+1}$ .

В настоящее время ассортимент коллоидных ПАВ насчитывает тысячи различных наименований. Молекулы ПАВ могут состоять из нескольких полярных групп и поверхностно-активных радикалов. Поэтому представленные здесь структуры различных классов ПАВ следует рассматривать в качестве простейших.

## ККМ

(Критическая концентрация мицеллообразования)

Эти три пока загадочные буквы определяют особенности формирования объемных свойств коллоидных ПАВ.

Коллоидные ПАВ находятся в трех различных состояниях (см. рис. 21, 22). Часть молекул ПАВ адсорбируется на границе раз-

дела жидкости с газом или с твердым телом. Все закономерности, которые были рассмотрены ранее для адсорбции ПАВ на этих границах раздела (см. параграф «Парадокс»), справедливы и для коллоидных ПАВ. Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое 1 и в растворе 2 существует динамическое равновесие. Часть молекул ПАВ в растворе может образовывать мицеллы 3. Молекулы ПАВ в растворе и молекулы, входящие в состав мицелл, также находятся в равновесии. Эти равновесные процессы на рис. 21 показаны стрелками.

Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:



где  $M$  — молекула ПАВ в растворе;  $n$  — число молекул ПАВ, из которых формируются мицеллы;  $(M)_n$  — молекулы ПАВ в составе мицелл.

Адсорбционный слой характеризует поверхностные свойства молекул ПАВ, а мицеллы — их объемные свойства. Связь между поверхностными и объемными свойствами определяется концентрацией ПАВ. По мере роста концентрации ПАВ поверхностное натяжение снижается до тех пор, пока не сформируется адсорбционный монослой молекул ПАВ. Этот монослой будет характеризоваться предельной адсорбцией  $\Gamma_{\infty}$  (см. рис. 10), после насыщения он не в состоянии воспринимать новые молекулы ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ способствует мицеллообразованию (рис. 21).

Для некоторых ПАВ формирование адсорбционного слоя и мицелл может происходить одновременно. Во всех случаях, однако, образование мицелл коллоидных ПАВ наблюдается при определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

ККМ — важнейшая отличительная особенность коллоидных ПАВ. При ККМ истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный. ККМ выражается в молях на литр или в процентах растворенного вещества и составляет для стеарата натрия (при 50° С)  $1,8 \cdot 10^{-3}$ , додецилсульфата натрия (при 25° С)  $8 \cdot 10^{-3}$ , эфиров сахарозы  $(0,5 \div 1,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Величина ККМ незначительна, т. е. достаточно небольшого количества коллоидных ПАВ, чтобы проявились их объемные свойства.

Еще раз подчеркнем, что не все ПАВ в состоянии образовывать мицеллы. Необходимым условием мицеллообразования является наличие полярной группы молекулы ПАВ и достаточно большого углеводородного радикала. Существование мицелл доказано экспериментально. В зависимости от свойств ПАВ мицеллы могут иметь различное строение. Наиболее часто встречаются пластинчатые (см. рис. 21) и сферические (рис. 23) мицеллы.

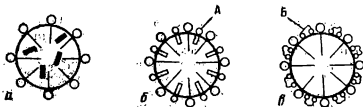


Рис. 23. Сферические мицеллы и солибилизация различных веществ  
а — неполярных; б — с одной полярной и гидрофобной частью А; в — содержащих несколько полярных групп Б

ККМ проявляется в некотором интервале. При концентрации ПАВ выше ККМ происходит два процесса: увеличивается число мицелл и изменяется их форма. Сферические мицеллы теряют форму и могут превратиться в пластинчатые и даже ленточные.

Итак, мицеллы сообщают водным растворам ПАВ новые объемные свойства: они обуславливают переход истинных растворов в коллоидные. Осталось рассмотреть, как проявляются эти свойства.

## ВНАЧАЛЕ ПРИМЕНЕНИЕ, А ЗАТЕМ ОБЪЯСНЕНИЕ

(Моющее действие и моющие средства).

Мыло применялось намного раньше пороха и бумаги, но неизвестно кем и когда. По-видимому, более 6 тысяч лет тому назад у наших предков возникла необходимость жарить мясо на костре. Жир жареного мяса падал на древесную золу, в состав которой входили соли жирных кислот с содержанием натрия и кальция. В результате образовывались комочки, которые к удивлению тогдашних земных обитателей обладали особым свойством — способностью смывать загрязнения. Эти комочки и явились прообразом современного мыла.

С возникновением и становлением коллоидной химии удалось ответить на вопрос: почему мыло моет?

Водные растворы коллоидных ПАВ обладают моющим действием. Моющее действие представляется как совокупность коллоидно-химических процессов, приводящих к удалению загрязнений с различных поверхностей и удержанию этих загрязнений в растворе. Моющим действием обладают только коллоидные ПАВ. Стадия моющего действия можно представить с помощью рис. 24.

Адсорбция ПАВ приводит к снижению поверхностного натяжения и улучшению смачивания поверхности и загрязнений (1-я стадия моющего действия).



Рис. 24. Стадии моющего процесса

*а* — смачивание (1 — обрабатываемая поверхность; 2 — частицы загрязнений); *б* — отрыв частиц загрязнений и их дробление (пептизация); *в* — удержание загрязнений в растворе за счет суспендирувания или эмульгирования (3), солюбилизации (4), пенообразования и флотации (5)

Вспомним формулу (7). ПАВ снижают поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой  $\sigma_{жг}$ . В соответствии с этой формулой снижение  $\sigma_{жг}$  приведет к увеличению  $\cos \Theta$ , а следовательно, и уменьшению краевого угла  $\Theta$ , последнее означает рост смачивания (см. параграф «Лебедь, рак и щука»).

Первая стадия моющего процесса обусловлена поверхностными свойствами растворов ПАВ — смачиванием (см. рис. 8). В результате смачивания снижается адгезия загрязнений, но порой его эффект оказывается недостаточным для их удаления. По этой причине отрыв загрязнений интенсифицируют механическим воздействием: вращением барабана в стиральных машинах, использованием мочалок, протираанием рук и др.

После удаления загрязнений происходит их дробление. В результате дробления загрязнений образуются мелкие частицы (рис. 24, б), которые переходят в раствор (2-я стадия). 3-я стадия моющего действия заключается в удержании частиц загрязнений в жидкой среде и предотвращении их оседания на обрабатываемую поверхность. Удержание определяется целым комплексом коллоидно-химических свойств, и прежде всего солюбилизацией.

Солюбилизация — это растворение в присутствии коллоидных ПАВ тех веществ, которые обычно нерастворимы. В результате солюбилизации в воде растворяются углеводороды (в частности, бензин и керосин), а также жиры.

Солюбилизация связана с проникновением в мицеллы веществ, которые называют солюбилизатами. Мицелла и солюбилизат представляют одно целое. Механизм солюбилизации различной природы солюбилизата можно пояснить при помощи рис. 23. При солюбилизации неполярных веществ (например, бензола, гексана) происходит внедрение их в мицеллу (см. рис. 23, а). Если солюбилизат содержит полярную и неполярные группы молекул, то он располагается в мицелле углеводородным радикалом внутрь, полярная группа обращена наружу (см. рис. 23, б). В отношении веществ, содержащих несколько

полярных групп, наиболее вероятна их адсорбция на наружной поверхности мицеллы (см. рис. 23, в).

Солюбилизация начинается, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл растет и солюбилизация идет интенсивнее. Солюбилизирующая способность ПАВ повышается в пределах данного гомологического ряда по мере увеличения длины углеводородного радикала. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными. Особенно значительна она у биологически активных коллоидных электролитов, находящихся в желчи. Солюбилизация совместно с эмульгированием (см. параграф «Эмульгирование внутри нас») является исходным процессом растворения, а затем и усвоения жиров организмом.

Коллоидные ПАВ обладают пенообразующей, эмульгирующей и суспендирующей способностью. Образование пены и адсорбция ПАВ в слое жидкости обуславливают удержание частиц загрязнений. Этому же способствует адсорбция ПАВ на поверхности жидких и твердых загрязнений.

Неколлоидные ПАВ не обладают объемными свойствами и не в состоянии удерживать загрязнений в растворе. В процессе стирки происходит удаление загрязнений с одного места и их осаждение на другом.

Между молекулами ПАВ, находящимися в растворе, в мицеллах и в адсорбционном слое на поверхности, существует динамическое равновесие (см. рис. 21, 22). Мицеллы не только обеспечивают солюбилизацию, но и являются поставщиками молекул ПАВ в раствор по мере их расходования на пенообразование, эмульгирование и суспендирование.

Растворы, содержащие только ПАВ, тем более только один их вид, обладают определенными недостатками. Например, слабо проявляются некоторые коллоидно-химические свойства (в частности, дробление загрязнений), недостаточно стабилизирующее действие растворов для предотвращения вторичного оседания частиц; иногда применение чистых ПАВ сопровождается отрицательными последствиями (например, усадкой тканей, аллергией кожи и др.).

Один из серьезных недостатков обычных жировых мыл состоит в том, что ионы магния, кальция и многих других многовалентных металлов образуют с анионом мыла нерастворимые соли, не обладающие поверхностной активностью. Именно поэтому обычное мыло плохо моет в «жесткой» воде и совсем не моет в морской.

Хорошо известно, что обычное мыло лучше моет в теплой воде. Это понятно, так как для эффективного моющего действия в воде должна быть достаточная концентрация ПАВ, а мыло в холодной воде растворяется плохо.

Широко применяются синтетические моющие средства. Это многочисленные порошки производственного и бытового назначения, например «Ариэль», «МИФ», «ОМО» и др. В их состав, помимо основного компонента (коллоидного ПАВ или смеси ПАВ), входят активные добавки, интенсифицирующие моющее действие.

Добавки позволяют усилить моющее действие, в том числе и в холодной воде, особенно в жесткой и даже морской, снизить расход препарата (путем уменьшения значения ККМ), учесть особенности различных объектов (жирной посуды, шерстяных и хлопчатобумажных изделий), улучшить потребительские свойства (например, ароматические добавки в туалетное мыло), а также использовать в различных технологических процессах (обогащения руды).

Таким образом, моющие средства включают ПАВ и добавки различного назначения. В настоящее время применяются тысячи композиций моющих средств. Для мойки тары и емкостей из-под жиров моющие средства содержат щелочные вещества, которые способствуют частичному окислению жиров и переводят нерастворимый в воде продукт в растворимый.

В качестве активных добавок в синтетические моющие средства вводят ферменты, которые гидролизуют нерастворимые белковые загрязнения до водорастворимых липидов. В молочной и других отраслях промышленности моющие композиции должны обладать дезинфицирующим действием по отношению к микроорганизмам и бактериям.

Значительное пенообразование некоторых моющих средств вызывает отрицательные последствия. Медленное биологическое разложение коллоидных ПАВ оборачивается серьезной проблемой. ПАВ, содержащиеся в сбрасываемых сточных водах, несмотря на разбавление последних речной водой, продолжают действовать в ней и в малых концентрациях. В частности, неоднократно наблюдалось вспенивание таких больших европейских рек, как Сена и Рейн. Чтобы избежать этого, стараются применять ПАВ, разрушающиеся под действием обычных биологических факторов природной среды.

На пачках моющих средств, применяемых для стирки, дается предупреждающее слово «Автомат». Это означает, что предлагаемое моющее средство предназначено для машинной стирки. Подобные моющие средства не обладают или имеют незначительную пенообразующую способность. Пена нежелательна для стиральных машин, ее пузырьки могут попасть в подшипники и оказать нежелательное влияние на их работоспособность.

Помимо моющего действия коллоидные ПАВ обладают рядом уникальных и специфических свойств. Остановимся на некоторых из них.

Солюбилизация позволяет извлечь из жидкой среды не растворившуюся в ней жидкость, а мицеллярная среда может

способствовать изменению скорости реакции между солюбилизатором и извлеченной жидкостью. Это обстоятельство послужило основанием для возникновения нового направления в коллоидной химии — мицеллярного катализа. Напомним, что катализом называется изменение (ускорение или уменьшение) скорости реакции веществами (катализаторами), которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Мицеллы могут выполнять роль такого катализатора.

Мицеллярный катализ имеет место в случае эмульсионной полимеризации — основного метода получения каучуков и многих полимерных материалов (полистирола, полиакрилатов и др.). Находящиеся в воде капли эмульсии мономера (исходного низкомолекулярного вещества) превращаются в макромолекулы. В мицеллах ПАВ за счет увеличения активной поверхности происходит ускоренное образование и быстрый рост полимерных цепей, что и обуславливает эффективное и регулируемое формирование макромолекул.

Растворы некоторых коллоидных ПАВ благодаря мицеллам могут образовывать жидкие кристаллы. Открытие и использование жидких кристаллов, обладающих свойствами как жидкости, так и кристаллических тел, одно из замечательных достижений современной науки. Отличительная особенность жидких кристаллов заключается в анизотропии физических свойств, т.е. их неодинаковости в различных направлениях, и в изменении этих свойств в результате внешнего воздействия (слабых электрических и магнитных полей, механических усилий, нагрева и др.). Большое значение приобретают жидкие кристаллы для формирования информации, в буквенно-цифровых индикаторах электронных часов, микрокалькуляторах и других устройствах.

В результате внешнего воздействия, в том числе и слабого электрического поля, происходит переориентация молекул в мицеллах коллоидных ПАВ и прекращение их беспорядочного движения. Мицеллы приобретают способность интенсивно рассеивать свет на экранах устройств и тем самым воспроизводить необходимую информацию.

Мицеллы коллоидных ПАВ могут образовываться в неводных средах. В этом случае солюбилизация помогает извлечь из нефти воду и другие примеси и тем самым усилить нефтеотдачу.

За сравнительно короткий срок (примерно за 50 лет) ПАВ стали одним из самых распространенных синтетических продуктов химической промышленности. ПАВ являются мощным средством, позволяющим регулировать не только поверхностные свойства дисперсных систем, но и их устойчивость, прочность и др. Они придают растворам целый комплекс объемных свойств, о которых речь шла ранее.

## 4. НЕВИДИМКИ

*(Высокодисперсные системы)*

### ДО $10^{20}$ УДАРОВ В СЕКУНДУ

*(Броуновское движение)*

Еще в 1914 году немецкий физико-химик Вольфганг Оствальд\* обратил внимание широкой научной общественности на существование мельчайших частиц, которые больше молекул, но невидимы в микроскоп. Для подобных частиц характерны молекулярно-кинетические явления и особое состояние, называемое коллоидным.

Разработка теории молекулярно-кинетических явлений в начале XX в. имела принципиальное значение как прямое доказательство молекулярного строения вещества. Молекулярно-кинетические явления характерны в большей степени для высокодисперсных систем. У средне- и особенно грубодисперсных систем молекулярно-кинетические явления не наблюдаются.

Первая часть слова «молекулярно» подчеркивает, что речь идет о молекулярных свойствах, а вторая часть слова «кинетические» отражает тепловое движение молекул дисперсионной среды, обусловленное их кинетической энергией.

Различие в кинетической энергии молекул и определяет суть молекулярно-кинетических явлений. Кинетическое движение молекул дисперсионной среды является первичным, а результат этого движения — вторичным. В совокупности они объединяются общим названием «молекулярно-кинетические явления», которые реализуются в броуновском движении, диффузии, осмосе и седиментационном равновесии. Последнее, т.е. седиментационное равновесие, будет рассмотрено в связи с проблемой устойчивости дисперсных систем (см. параграф «Кровь и питьевая вода»).

Молекулярно-кинетические явления имеют место в отношении коллоидных систем с жидкой и газовой дисперсионными средами.

Когда затемненную комнату пронизывает луч солнца, то становятся видимыми десятки мельчайших частиц, совершающих

\* Его однофамильца, известного физико-химика, звали Вильгельмом.

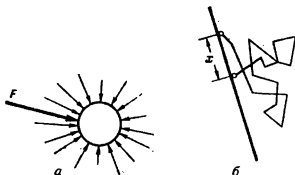


Рис. 25. Схема теплового воздействия молекул дисперсионной среды на частицу дисперсной фазы (а); траектория частиц и сдвиг  $x$  в процессе броуновского движения (б)  
 $F$  — результирующая сила

хаотическое движение во все стороны. Это движение, по имени его первооткрывателя, называют броуновским движением. Частица дисперсной фазы (рис. 25, а) со всех сторон испытывает воздействие молекул дисперсионной среды. Оно вызвано тепловым движением молекул и обозначено на рисунке стрелками. Кинетическая энергия молекул неодинакова, и в связи с этим в каждый конкретный момент их воздействие на частицы дисперсной фазы различно. Это различие схематически показано неодинаковым размером стрелок. В сумме воздействия молекул среды на частицу не компенсируются, и появляется результирующая сила, которая на рис. 25, а обозначена через  $F$ . Она и заставляет коллоидные частицы двигаться.

Молекулы дисперсионной среды таким же образом действуют на частицы средне- и грубодисперсных систем. В связи со значительной массой этих частиц по сравнению с коллоидными частицами это воздействие в отношении средне- и особенно грубодисперсных систем остается без последствий.

Молекулы дисперсионной среды воздействуют на частицы дисперсной фазы постоянно. Эти частицы могут воспринять до  $10^{20}$  ударов в секунду со стороны молекул среды. Направление результирующей силы и движение самих частиц все время меняется. По этой причине определить фактическое перемещение затруднительно.

Итак, броуновское движение — это непрерывное, хаотическое и равновероятное для всех направлений движение высокодисперсных частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

В 1905—1906 гг. выдающийся физик А. Эйнштейн и польский ученый М. Смолуховский предложили броуновское движение частиц дисперсной фазы характеризовать при помощи сдвига.

Сдвиг — это изменение координаты частицы за определенный отрезок времени (рис. 25, в).

Средний сдвиг  $\bar{x}$ , как среднее значение координат  $x$  частиц за определенное время, равен

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta \cdot r}},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $N_A$  — число Авогадро;  $T$  — абсолютная температура;  $\tau$  — время;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $r$  — радиус частиц дисперсной фазы.

Эта формула отражает особенности дисперсных систем:  $RT/N_A$  — характеризует молекулярно-кинетические свойства дисперсионной среды;  $\eta$  и  $r$  отражают свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно; время  $\tau$  определяет воздействие дисперсионной среды на частицы дисперсной фазы.

Неизвестная, мгновенно изменяемая и трудно определяемая величина, к которой относится истинный путь частиц, заменена доступным для измерения сдвигом. Уяснение причин и разработка теории броуновского движения послужили блестящим доказательством молекулярной природы материи в начале XX века. В настоящее время, когда применяются более точные и совершенные методы исследования структуры молекул и атомов, молекулярная природа веществ ни у кого не вызывает сомнений.

## ДУБЛЕНИЕ КОЖИ И МНОГОЕ ДРУГОЕ

(Диффузия)

Шкура животных превращается в прочную поделочную кожу в результате процесса дубления. Дубление вызвано диффузией специальных дубящих веществ в виде ионов или коллоидных частиц в обрабатываемый материал и последующим их взаимодействием с этим материалом.

*Диффузия — самопроизвольный процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.*

Мы рассматриваем диффузию коллоидных частиц. В результате воздействия молекул дисперсионной среды частицы дисперсной фазы перемещаются преимущественно в ту сторону, где их меньше.

Процесс диффузии частиц представлен схематически на рис. 26. В нижней части высокодисперсной системы концентрация частиц ( $v_1$ ) больше, чем в верхней ( $v_2$ ), т. е.  $v_1 > v_2$ . Диффузия идет из области большей концентрации в область меньшей

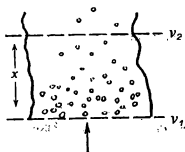


Рис. 26. Схема диффузии  
 $v_1, v_2$  — концентрации частиц дисперсной фазы

(направление диффузии на рис. 26 показано стрелкой) до выравнивания концентраций, когда  $v_1 = v_2$ .

Масса диффундирующего вещества равна

$$= -D \frac{dv}{dx}$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\frac{dv}{dx}$  — градиент концентрации;

$B$  — площадь диффундируемого потока;  $\tau$  — время.

Градиент концентрации  $dv/dx$  показывает изменение концентрации  $v$  (в данном случае частиц), когда расстояние между различными сечениями потока равно  $x$  (рис. 26). В связи с тем, что  $v_1 > v_2$ , а  $v_2 - v_1 < 0$ , градиент концентрации отрицателен. Масса не может быть отрицательной, поэтому в правой части этой формулы ставится знак минус.

Диффузию количественно характеризуют коэффициентом диффузии ( $D$ ), который численно равен скорости переноса массы диффундирующего вещества. Речь идет именно о численном равенстве, так как размерность коэффициента диффузии (в  $\text{м}^2/\text{с}$ ) соответствует объему вещества (в  $\text{м}^3$ ), прошедшего через площадь (в  $\text{м}^2$ ) на расстояние 1 м за 1 с ( $(\text{м}^3/\text{м}^2) \cdot (\text{м}/\text{с}) = \text{м}^2/\text{с}$ ). Наиболее интенсивен процесс диффузии газов, где величина коэффициента диффузии при температуре  $20^\circ \text{C}$  и нормальном давлении равна примерно  $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ . В жидких средах и особенно в твердых телах эта величина существенно меньше. Так, в водной среде коэффициент диффузии ионов составляет  $\sim 10^{-6}$ , молекул  $\sim 10^{-9}$ , а коллоидных частиц  $\sim 10^{-11} - 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ . Минимальный коэффициент диффузии наблюдается для коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой, т. е. для золей. Диффузия коллоидных частиц проходит медленнее по сравнению с диффузией молекул и ионов. Например, время прохождения 1 см коллоидными частицами может составлять около трех лет, а молекулами — несколько часов. В газовой среде диффузия, в том числе и частиц коллоидных размеров, происходит значительно быстрее.

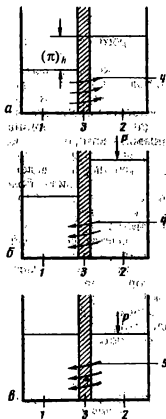


Рис. 27. Схема осмоса (а), обратного осмоса (б) и диализа или ультрафильтрации при  $P \neq 0$  (в). 1 — дисперсионная среда или растворитель; 2 — истинный или коллоидный раствор; 3 — полупроницаемая перегородка; 4 — поток чистой жидкости; 5 — поток примесей;  $(\pi)_h$  — мера осмотического давления;  $P$  — внешнее давление

Ускорить диффузию можно повышением температуры, воздействием внешнего электрического поля и другими способами. За счет этого ускорения интенсифицируются процессы дубления и крашения.

Диффузия способствует всасыванию продуктов питания из кишечника, поглощению минеральных веществ клетками, корневыми волосками растений и другим процессам, обуславливающим жизнедеятельность организмов.

Диффузия сопутствует адсорбции и адгезии (см. главу 2). Незначительная скорость диффузии порой определяет время процесса адсорбции и возникновения адгезионной связи. Диффузный слой противоионов (см. рис. 14) потому так и называется, что в нем происходит диффузия ионов, вызванная тепловым движением.

За счет диффузии можно придать особую прочность (в результате процесса цементирования), абразивную и коррозионную стойкость и другие качества стальной поверхности, образовать защитные металлические покрытия, способствовать окислению поверхности. Диффузия помогает осуществлять сварку, спекать металлические порошки, вызывать процессы, связанные с переносом влаги в атмосфере, и еще многое другое.

## ЖАБРЫ РЫБЫ

(Осмоз, обратный осмос, диализ, ультрафильтрация)

Жабры нужны рыбе не только для дыхания. Они являются своеобразными полупроницаемыми перегородками, способными добирать недостающие организму рыбы соли и выбрасывать их излишки. Особое значение приобретает процесс перехода веще-

ства через полупроницаемые перегородки для жизни флоры и фауны.

В сосуд, разделенный полупроницаемой перегородкой 3, помещен истинный или коллоидный раствор 2 (рис. 27, а). С другой стороны перегородки находится жидкость 1, которая является растворителем или дисперсионной средой коллоидного раствора 2. Полупроницаемая перегородка способна пропускать жидкость и служит препятствием для растворенных веществ или коллоидных частиц. Концентрация жидкости по обе стороны полупроницаемой перегородки будет неодинакова. В правой части сосуда некоторый объем занимают коллоидные частицы или растворенное вещество и концентрация жидкости будет меньше, чем в левой части сосуда с одной жидкостью. Жидкость из области более высокой концентрации самопроизвольно перемещается в область меньшей концентрации, т. е. из левой части в правую. Это перемещение, которое называют осмосом, показано на рис. 27, а стрелками. Подобно диффузии, осмос наблюдается в отношении растворов ионов и молекул, а также коллоидных частиц.

В результате осмоса происходит подъем раствора и повышается гидростатическое давление, под которым находится этот раствор в правой части сосуда. На некоторой высоте подъем раствора прекращается и создается избыточное давление  $\pi$ , называемое осмотическим. Вес поднятой жидкости  $pg_h$  (где  $\rho$  — плотность жидкости) и высота столба этой жидкости служат мерой осмотического давления, которое выражается в паскалях или миллиметрах столба жидкости.

Таким образом, осмос — это самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану в сторону раствора или от более разбавленного раствора в сторону более концентрированного и, следовательно, связан с разностью концентрации растворителя. Она возникает самопроизвольно как следствие молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем.

Движущей силой осмоса, как и других физико-химических процессов, в том числе адсорбции, является химический потенциал. Химический потенциал чистой жидкости 1 (см. рис. 27, а)  $\mu_1$  должен быть выше ее химического потенциала в растворе  $\mu_2$ ; т. е.  $\mu_1 > \mu_2$  и  $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 < 0$ . Возникновение осмотического давления связано со стремлением к выравниванию химических потенциалов и определяется условиями равновесия, когда  $\mu_1 = \mu_2$ .

Полупроницаемые перегородки, через которые осуществляется осмос, называют мембранами. Слово «мембрана» латинского происхождения и означает «перепонка».

Особую роль осмос и осмотическое давление играют в жизнедеятельности всех растительных и животных организмов, состоящих из клеток. Клетки организмов представляют собой микроскопические образования и имеют размеры преимущественно

10—50 мкм. Снаружи клетки ограничены мембраной, толщина которой не превышает 10 нм, т. е. в 1000 раз меньше размера самой клетки. Мембраны являются своеобразным контрольно-пропускным пунктом. Неоднородное строение мембран позволяет регулировать обмен веществ: по определенным участкам «впускать» в клетку необходимые для жизнедеятельности вещества (аминокислоты, сахара, жирные кислоты, некоторые ионы и др.) и «выпускать» из нее подлежащие удалению вредные вещества. Так, кислород из воздуха должен попасть в кровь, а углекислый газ — покинуть ее. Прямой контакт газа с кровью недопустим: газовые пузырьки в крови смертельно опасны.

Осмос в содружестве с другими явлениями, в частности с диффузией, обеспечивает обмен веществ за счет избирательной проницаемости мембраны клетки.

В организме человека диффузия кислорода, необходимая для протекания процессов окисления, ускоряется разностью парциальных давлений  $O_2$  между альвеолярным воздухом и венозной кровью, которая составляет 8—9 кПа, или 60—70 мм рт. ст. Для вывода из организма углекислого газа его парциальное давление в венозной крови должно превышать давление альвеолярного воздуха примерно на 7 мм рт. ст.

Величину осмотического давления можно найти из уравнения Вант-Гоффа, а именно

$$\pi V = nRT,$$

где  $n$  — число молей дисперсной фазы или растворенного вещества.

Используя это уравнение, выразим значение осмотического давления в зависимости от размера частиц дисперсной фазы и их концентрации, а именно

$$\pi = \frac{v_m \cdot M \cdot RT}{(4/3) \cdot r^3 \cdot N_A}, \quad (19)$$

где  $v_m$  — массовая концентрация частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  — радиус частиц;  $\rho$  — плотность материала частиц;  $N_A$  — число Авогадро.

Согласно формуле (19), чем меньше размер частиц, тем значительнее осмотическое давление. Если, например, диаметр частиц коллоидных растворов 100 нм, а молекул растворенного вещества 1 нм, то по сравнению с коллоидным раствором осмотическое давление молекулярного раствора увеличится в  $10^6$  раз при одной и той же концентрации. Осмотическое давление истинных растворов может составлять единицы и даже десятки атмосфер и поддается довольно точному измерению.

Осмотическое давление коллоидных растворов незначительно и составляет единицы и даже доли миллиметров водяного столба.

Размеры и концентрация частиц дисперсной фазы в результате агрегаций и других процессов могут изменяться. В связи с этим изменяется осмотическое давление. Незначительная величина и нестабильность осмотического давления создают определенные трудности его измерения для коллоидных систем.

## ОПРЕСНЕНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ И ИСКУССТВЕННАЯ ПОЧКА

*(Мембранные процессы и мембранная технология)*

Процессы с использованием природных мембран послужили основой для создания новой, так называемой мембранной технологии (о ее перспективах см. в гл. 9).

Мембраны — это тонкие пористые пленки, пронизанные мельчайшими каналами, размер которых не превышает 10 нм. По этой причине поры мембран относятся к двумерным (см. рис. 3) высокодисперсным системам. Применение мембран в технике началось с бычьих пузырей. Затем стали широко использовать керамические, полимерные (например, из целлофана) и другие мембраны.

Кроме осмоса мембраны применяют в процессах, именуемых обратным осмосом, диализом и ультрафильтрацией. Обратный осмос используют для удаления из раствора растворителя, и тем самым происходит концентрирование раствора. Используют мембраны с размерами пор менее 1 нм, например из ацетата целлюлозы. Подобные мембраны обладают особым свойством: они способны задерживать не только частицы коллоидных размеров, но и растворенные молекулы и ионы.

Схема обратного осмоса показана на рис. 27, б. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то поток жидкости правой части сосуда перемещается в левую. Через мембрану 3 будут проходить только молекулы растворителя. Таким образом, содержание области 1 будет обогащаться чистой жидкостью (дисперсионной средой или растворителем), а в области 2 увеличится концентрация частиц дисперсной фазы или растворенного вещества.

Направление движения растворителя в данном случае противоположно направлению движения при осмосе (см. рис. 27, а). По этой причине движение жидкости через полупроницаемую перегородку под действием внешнего давления получило название «обратный осмос».

Для осуществления обратного осмоса избыточное давление над раствором  $P$  должно превышать осмотическое давление  $\pi$ , т. е.

$$\Delta P = P - \pi; \quad P > \pi.$$

Обратный осмос можно использовать для опреснения морской воды в установке, принцип работы которой рассмотрен на рис. 27, б. Соленая вода помещается в емкость 2, а чистая вода поступает через мембрану 3 (поток воды 4 показан стрелками) в емкость 1. Осмотическое давление для опреснения морской воды, содержащей в среднем 3,5% солей, должно несколько превышать 25 атм.

Некоторые важные функции почки человека (выделение отработанных продуктов из крови, регулирование кровяного давления, а также водно-солевого обмена) достаточно полно воспроизводит искусственная почка, которая работает по принципу двух во многом аналогичных процессов: диализа и ультрафильтрации (см. рис. 27, в).

При помощи диализа происходит очистка дисперсионной среды коллоидного раствора от содержащихся в ней примесей. Очистка обеспечивает устойчивость дисперсной системы.

Коллоидный раствор помещают в правую часть сосуда 2 (см. рис. 27, в), отделенную от левой части мембраной 3. Мембрана проницаема для примесей, но задерживает частицы дисперсной фазы. В левой части сосуда находится жидкость. Примеси в результате диффузии из области большей концентрации (правая часть сосуда) самопроизвольно переходят в область меньшей концентрации и накапливаются в левой части сосуда; направление потока примесей 5 показано на рис. 27, в стрелками. Таким образом, в области 1 будут собираться примеси, которые ранее находились в области 2, и коллоидный раствор избавится от них.

Удаляя накапливающуюся в левой части сосуда жидкость с примесями, можно ускорить процесс диффузии и очистки. Очистку коллоидного раствора интенсифицируют также путем приложения внешнего давления  $P$  (см. рис. 27, в). Этот процесс называют ультрафильтрацией, т. е. диализом под давлением.

В искусственной почке вследствие диализа, и ультрафильтрации происходит удаление из плазмы крови ядовитых продуктов (мочевины, мочевой кислоты, токсинов и др.). Кровь движется под давлением, создаваемым сердцем. Это давление достаточно для пропускания через мембрану 3 (см. рис. 27, в) в аппарате «искусственная почка» ядовитых веществ из объема крови 2 в полость 1. Кровь очищается от примесей, которые собираются в полости 1 аппарата.

Обратный осмос и ультрафильтрация (см. рис. 27, б, в) имеют много общего: аналогична аппаратура; необходимо применение внешнего давления. Отличие заключается в размерах пор мембраны. В случае ультрафильтрации они должны быть относительно большими (свыше 1 нм), чтобы пропускать растворенные в жидкости вещества и задерживать коллоидные частицы. Для

осуществления обратного осмоса, напротив, поры должны быть небольшого размера, чтобы свободно проникал растворитель, но задерживались примеси (менее 1 нм).

Ультрафильтрацию применяют для очистки от примесей жидкостей, коллоидных растворов: белков, бактерий, вирусов и других биообъектов. Мембранная технология позволяет получить из молока творог, различные сыры, молочные каши, детского питания, обезживать фруктовые и овощные соки, сиропы и экстракты.

В процессе обычной фильтрации примеси в виде осадка закрепляются на поверхности фильтра. Обратный осмос и ультрафильтрация в принципе отличаются от обычной фильтрации. Через мембрану проходит чистая жидкость или растворенное вещество. По этой причине исключается накопление и осаждение примеси на поверхности мембраны, в результате отпадает необходимость очистки мембраны, что резко повышает экономичность процесса.

Обратный осмос и ультрафильтрация по сравнению с другими методами (испарение, замораживание, дистилляция) позволяет с наименьшими затратами, без потерь и ухудшения качества проводить обезживание и концентрирование продукта, освобождаться от примесей и выделять необходимые вещества, очищать растворы. Опреснение морской воды методом обратного осмоса в 10—15 раз экономичнее по сравнению с перегонкой: в расчете на 1 кг воды можно экономить до крайней мере 2440 кДж, количество примесей при этом не превышает 0,1%. Подобная экономичность и эффективность обратного осмоса позволяют резко интенсифицировать опреснение морской воды и другие процессы.

## ГОЛУБАЯ ОКРАСКА НЕБА, ЖЕМЧУГ И КРАСНЫЕ СИГНАЛЫ СВЕТОФОРА

(Рассеяние света, закон Рэлея)

Казалось, что может быть общего от столь различных явлений и предметов? Оказывается, есть — это оптические свойства, вызванные воздействием света на дисперсные системы.

Жемчуг представляет собой образование, развивающееся в теле некоторых моллюсков, и относится к дисперсным системам типа Т/Т.

Каждая круглая жемчужина состоит из ядра, основной массы — «тела» и оболочки. Тело жемчужины формируется из концентрических слоев мельчайших, одинаково ориентированных призматических кристаллов карбоната кальция в форме арагонита, а поверхностные слои — из его пластинчатых кристаллов толщиной до 2 мкм, а шириной до 3—30 мкм. Каждый из призма-

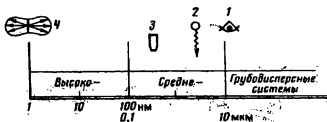


Рис. 28. Нижний предел измерения

1 — глаз человека; 2 — седиментация; 3 — оптический микроскоп; 4 — рассеяние света

тических и пластинчатых кристаллов находится в тончайшей оболочке особого органического вещества — конхиолина, образующего своеобразную сплошную матрицу, в которой как бы диспергированы кристаллики арагонита. Необыкновенные тонкие переливы красок и удивительная игра света благородных жемчужин обусловлены сочетанием оптических эффектов множества в определенном порядке расположенных мельчайших кристаллов, составляющих твердую дисперсную фазу.

Нижний уровень размеров частиц, различаемых глазом человека, зависит от индивидуальных особенностей и может составлять 10 мкм (рис. 28). Ниже этого предела человек обычно не в состоянии ощутить присутствие частиц дисперсной фазы. Кроме того, размеры частиц при помощи органов зрения человека можно оценить лишь ориентировочно. На помощь приходят инструментальные методы, которые позволяют не только увеличить возможности глаза человека, но и точно определить размеры частиц.

Разрешающая способность микроскопа, характеризующаяся наименьшим расстоянием между двумя видимыми точками, составляет половину длины световой волны. В связи с этим возможности лучшего из оптических микроскопов ограничиваются определением размеров частиц не менее 0,2 мкм. Для повышения точности определения размера частиц при помощи специальных приспособлений фотографируют эти частицы или проектируют поле зрения микроскопа на экран телевизора, а также применяют ряд других методов.

Обычный микроскоп не позволяет определить размеры частиц высокодисперсных систем. Поэтому прибегают к другим методам, основанным, в частности, на оптических свойствах этих систем.

Оптические свойства дисперсных систем зависят от размеров частиц. Для средне- и грубодисперсных систем они определяются законами геометрической оптики. При встрече светового луча с частицами дисперсной фазы может происходить преломление,

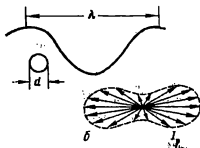


Рис. 29. Рассеяние света частицами дисперсной фазы

$\lambda$  — длина волны;  $d$  — размер частиц.  
 $a$  — соотношение между размерами частиц и длиной волны;  $b$  — диаграмма, характеризующая интенсивность рассеянного света

отражение и поглощение света. По-иному ведут себя частицы высокодисперсных систем, размеры которых не превышают 0,1 мкм. Если размер частиц  $d$  меньше десятой части длины волны света  $\lambda$ , т. е.  $d < 0,1\lambda$  (рис. 29), то наблюдается оптическое явление, характерное только для этого класса систем. Речь идет о рассеянии света. В неоднородных средах, к которым относятся высокодисперсные системы (в том числе и перламутр жемчуга), световые волны под действием частиц дисперсной фазы меняют свое направление. Рассеяние проявляется как несобственное свечение частиц. Рассеяние произойдет, если частицы дисперсной фазы неэлектропроводны, а расстояние между ними меньше длины волны падающего света.

Рассеянный свет распространяется в различные стороны от частиц, как бы увеличивая их размеры. Вблизи космических кораблей космонавты и астронавты наблюдали множество светящихся «малых звезд». Это явление вызвано рассеянием света частицами, образующимися при космическом полете (за счет горючего при работе двигателей, утечки газов и других причин).

Зависимость интенсивности рассеяния  $J_p$  от интенсивности падающего света  $J_0$  определяется уравнением Релея, а именно

$$J_p = 24\pi \cdot \frac{v_c \cdot v^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_1^2} \right)^2 J_0, \quad (20)$$

где  $v_c$  и  $v$  численная концентрация и объем отдельной частицы;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Обратим внимание на следующую закономерность: *интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света.*

Красный свет имеет наибольшую (620—760 нм) длину волны светового спектра и рассеивается в меньшей степени. По этой причине запрещающие сигналы светофоров и других регулирующих устройств имеют красный свет. Наименьшую длину волны

имеют синий и фиолетовый свет (длина волны фиолетового света равна 380—450 нм), который рассеивается наиболее интенсивно. Неслучайно во время Великой Отечественной войны для светового затемнения применялись синие и фиолетовые лампочки. Значительное рассеяние света этих лампочек исключало возможность увидеть объект даже на незначительном расстоянии.

Рассеяние света вызывают не только высокодисперсные частицы, но и ассоциаты молекул, макромолекулы и другие включения, нарушающие однородность среды.

То обстоятельство, что свет коротких волн рассеивается сильнее, определяет голубую окраску неба. Интенсивность рассеянного фиолетового света примерно в 16 раз превышает интенсивность рассеянного красного света, длина волны которого лишь в 2 раза превышает длину волны фиолетового. Окраска неба образуется вследствие рассеяния солнечного света аэрозольными частицами и ассоциатами молекул разреженной атмосферы. Помимо фиолетового, рассеянный свет содержит и другие лучи спектра. Сочетание этих лучей и придает небу голубую окраску. Со стороны Космоса рассеяние не происходит, и космонавты видят голубой ореол Земли и черное небо.

Вернемся к формуле (20). Интенсивность рассеянного света зависит от соотношения между показателями преломления дисперсной фазы  $n_1$  и дисперсионной среды  $n_2$ . Если  $n_1 = n_2$ , то рассеяние не происходит. Показатель преломления воздуха  $n_2 = 1$ , а воды  $n_1 = 1,33$ . Поэтому мельчайшие капли воды в воздухе способны рассеивать свет.

Итак, высокодисперсные системы формируют своеобразный, теперь уже опознанный мир частиц, которому присущи характерные свойства и закономерности.

## 5. СОЗДАТЬ И СОХРАНИТЬ

(Получение и устойчивость дисперсных систем)

### ОЛОВЯННАЯ ЧУМА

(Получение дисперсных систем диспергированием)

Антарктическая экспедиция Р. Скотта погибла в 1912 г. Одна из причин неудачи экспедиций — утечка горючего из емкостей в местах спайки из-за оловянной чумы. Это название характеризует фазовый переход белого олова ( $\beta$ -Sn) с тетрагональной решеткой в серый полупроводник ( $\alpha$ -Sn) с решеткой алмаза, легко рассыпающийся в порошок. Причем серое олово при соприкосновении с белым заражает его. Различная кристаллическая форма, а также неодинаковая удельная масса модификаций олова приводят к образованию порошка олова, т. е. дисперсной системы типа Т/Г.

Дисперсные системы могут создаваться самой природой и появляться в результате сопутствующих процессов. Они возникают при зарождении живых организмов. Грунт сформировался в результате тысячелетних процессов. Выбросы промышленных предприятий загрязняют атмосферу, образуя аэрозоли. Получение дисперсных систем может осуществляться путем смешивания раздробленной дисперсной фазы одной системы с другой. Это имеет место, например, при изготовлении из различных составляющих комбикормов, бетона и других смесей. Дробление руды, минералов, зерна, распыление топлива в двигателе автомобиля, пережевывание пищи и многие другие процессы — это не что иное, как искусственное получение дисперсных систем.

Все способы получения дисперсных систем можно объединить в две группы (рис. 30): первая основана на диспергировании, т. е. получении из сплошного и крупного по размерам тела 3 более мелких частиц дисперсной фазы 2; вторая, напротив, связана с укрупнением частиц 1, в том числе и частиц молекулярных размеров, до размеров частиц определенного класса дисперсных систем 2. Мы даже не подозреваем, что во многих процессах происходит возникновение и разрушение дисперсных систем. Согласно развиваемым в настоящее время представлениям обезболивающий эффект таких препаратов, как хлороформ, диэтиловый эфир, циклопропан, связан с образованием в кровеносных сосудах

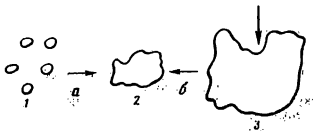


Рис. 30. Способы получения частиц (2) дисперсной системы конденсацией (а) мелких (1) и диспергированием (б) крупных (3) частиц

головного мозга: частицы дисперсной фазы из гидратных микрокристаллов (клатратов). Продолжительность анестезии определяется временем существования клатратов. С течением времени дисперсная система разрушается и анестезирующий эффект прекращается.

Почему в этом и других случаях (в том числе при оловянной чуме) образуются дисперсные системы? В процессе диспергирования система переходит к более вероятному состоянию — распределению дисперсной фазы в дисперсионной среде. Сама система от определенного порядка (сплошное тело) переходит к беспорядку (раздробленное тело). В термодинамике этот переход связан с ростом функции, которую называют энтропией  $S$ . При измельчении энтропийный фактор всегда увеличивается, т. е.  $\Delta S > 0$ . Энтропия здесь и в других случаях выступает как мера неупорядоченности системы.

Для выяснения сущности энтропии рассмотрим правила игры в бильярд. Первоначально шары расположены в пирамиде; после первого же удара порядок расположения шаров нарушается. Система случайно расположенных шаров более вероятна и имеет большую энтропию (неупорядоченность), чем первоначальная. Сколько бы ни старались, с помощью удара по шарам восстановить первоначальный порядок не удастся.

В приведенном примере энтропия увеличивается ( $\Delta S > 0$ ) и выступает, так же как при диспергировании и во многих других процессах, как мера неупорядоченности или беспорядка системы.

Для диспергирования необходимо затратить определенную работу или эквивалентное ей количество теплоты. Эти затраты определяются изменением энтальпии  $\Delta H$  — одной из термодинамических функций состояния. Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть когезию (связь между молекулами, атомами или ионами) внутри тела в пределах одной фазы и затратить определенную работу  $W_k$  (еще раз воспользуемся рис. 7). После образования двух новых поверхностей раздела фаз реализуется определенная работа адгезии  $W_{ad}$  по отношению

к окружающей среде. Поэтому изменение энтальпии можно представить в виде

$$\Delta H = W_k - W_{ад}.$$

Поясним это условие примером. Для того, чтобы из куска теста получить несколько комков, необходимо преодолеть взаимодействие молекул самого теста, т. е. его когезию ( $W_k$ ). Вновь образовавшаяся поверхность комков характеризуется определенной адгезией по отношению к окружающей среде, т. е. адгезией между тестом и воздухом или какой-либо другой поверхностью ( $W_{ад}$ ).

В целом процесс диспергирования определяется соотношением между изменением энтропии  $\Delta S$  (энтропийным фактором), характеризующим рост неупорядоченности системы, и изменением энтальпии  $\Delta H$  (энтальпийным фактором), который обуславливает затраты работы (или эквивалентное ей количество теплоты) на диспергирование.

Энтальпийный и энтропийный факторы определяют изменение поверхностной энергии, которое при помощи энергии Гиббса  $\Delta G$  может быть выражено следующим образом:

$$\Delta G \leq \Delta H - T\Delta S. \quad (21)$$

Условие (21) определяет возможность самопроизвольного процесса, в том числе и диспергирования.

В самопроизвольном процессе, когда  $\Delta G < 0$ , то

$$T\Delta S > \Delta H. \quad (22)$$

Увеличение энтропии обусловлено тем, что упорядоченность системы нарушается. Ранее существующий порядок в системе (например, определенное расположение молекул олова в материале и шаров бильярда по порядку номеров) самопроизвольно переходит в беспорядок (порошок олова, случайное расположение шаров). В случае оловянной чумы и возникновения серого олова когезионные связи нарушаются ( $W_k = 0$ );

Превышение работы адгезии над работой когезии приводит к самопроизвольному разрыву когезионных связей и образованию адгезионных. Энтропия увеличивается, а процесс диспергирования идет без затраты внешней работы.

Системы, в которых реализуется самопроизвольное диспергирование, называют лиофильными, а по отношению к воде — гидрофильными. Лиюфильность (гидрофильность) подчеркивает повышенное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, которая характеризуется небольшими значениями межфазового поверхностного натяжения ( $\sigma_{\pi}$  и  $\sigma_{\pi\sigma}$  см. «Лебедь, рак и щука»). Диспергирование в лиофильных системах может идти не только до частиц коллоидных размеров, но и до молекул и макромолекул. Полученные таким образом системы

термодинамически-устойчивы. Самопроизвольное диспергирование, например, происходит при выливании парафина в жидкий углеводород. В результате образуется золь. Системы, в которых самопроизвольное диспергирование невозможно, называются лиофобными (в отношении воды — гидрофобными). В подобных системах работа когезии ( $W_k$ ) больше энергии межфазового взаимодействия ( $W_{ад}$ ). Разность между ними не компенсируется ростом энтропийного фактора  $\Delta S$ . Когда  $\Delta G > 0$ , то из формулы (21) можно получить

$$\Delta H > T\Delta S, \quad W_{ад} < W_k. \quad (23)$$

В лиофобных системах в противоположность лиофильным процесс диспергирования осуществляется за счет внешней энергии. Получаемые лиофобные системы являются термодинамически неустойчивыми.

Условия (22) и (23), характеризующие возможность диспергирования, являются необходимыми, но не всегда достаточными. На границе раздела фаз могут образоваться адсорбционные слои, которые влияют на процесс диспергирования.

Самопроизвольное диспергирование наблюдается при распаде агрегатов глин на мелкие частицы (например, при размокании в воде), в процессе эмульгирования, при образовании зольных систем путем растворения некоторых мыл. В большинстве случаев получение дисперсных систем происходит в соответствии с условием (23) и требует затраты энергии, а сами системы неустойчивы, и необходимы специальные меры для гарантии их существования.

## ПУТИ ЭКОНОМИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

*(Практика использования коллоидно-химических явлений)*

Примерно 5% производимой в мире энергии расходуется на процесс диспергирования, т. е. получение веществ в раздробленном состоянии, в частности, измельчением и распылением. Энергия, затрачиваемая в нашей стране на измельчение сырья при производстве одного только цемента, соизмерима с энергией, вырабатываемой Волжской ГЭС. Технология целых отраслей промышленности (например, мукомольной, получение бетона) базируется на измельчении.

Измельчением получают системы с твердой дисперсной фазой и жидкой или газовой дисперсионной средой. Системы с жидкой дисперсной фазой, т. е. типа Ж/Г и Ж/Ж, получают распылением, которое происходит в результате дробления жидкости под действием газового, реже жидкого потока. Распылением

например, образуется горючая смесь в цилиндрах двигателя автомобиля.

Работа, необходимая для диспергирования твердого тела и жидкости, затрачивается на деформирование тела ( $W_d$ ) и образование новой поверхности раздела фаз ( $W_{ад}$ ). Деформирование является необходимой предпосылкой разрушения тела. Согласно П. А. Ребиндеру, работа диспергирования равна

$$W = W_{ад} + W_d = \sigma^* \Delta B + k V \quad (24)$$

где  $\sigma^*$  — величина, пропорциональная или равная поверхностному натяжению на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $\Delta B$  — увеличение площади раздела фаз;  $V$  — объем исходного (до диспергирования) тела;  $k$  — коэффициент, эквивалентный работе деформирования единицы объема тела.

Если соотношение (21) характеризует изменение поверхностной энергии, то уравнение (24) дает возможность оценить затраты на диспергирование. Расчеты показывают, что для дробления тонны угля и получения угольной пыли с диаметром частиц 10 мкм необходимо около 2000 кДж энергии, т. е. примерно столько энергии требуется для испарения 1 кг воды.

Использование методов коллоидной химии позволяет в некоторых случаях существенно экономить энергию на диспергирование. К числу этих методов относится адсорбционное понижение прочности, о котором уже шла речь (см. «Капля по капле и камень дробит»). В результате адсорбции ПАВ снижается межфазовое поверхностное натяжение (величина  $\sigma^*$  в формуле (24)) и облегчается деформация твердого тела (уменьшается коэффициент  $k$ ). Небольшие добавки ПАВ (всего 0,1% к массе продукта) позволяют значительно (до 30%) снизить расход энергии на диспергирование.

Снижение энергии диспергирования достигается также сочетанием различных методов, например измельчением с одновременной вибрацией, ведением процесса в жидкой среде с использованием ударной силы потока жидкости, изысканием и применением новых технических решений.

Таким образом, методы коллоидной химии позволяют снизить энергоемкость технологических процессов, к числу которых относится диспергирование.

## ОБЛАКА И ИСКУССТВЕННЫЕ АЛМАЗЫ

*(Получение дисперсных систем методом конденсации)*

Облака относятся к дисперсным системам типа Т, Ж/Г. Они представляют собой взвешенные в воздушной среде капли или кристаллы. Образование капель облаков происходит в результате

конденсации паров, когда молекулы воды укрупняются (см. рис. 27, а) до размеров дисперсных частиц, а система из гомогенной становится гетерогенной.

Необходимым условием конденсации является пересыщение и неравномерное распределение вещества в среде, а также присутствие ядер конденсации или зародышей.

Пересыщение для пара и раствора можно выразить при помощи степени пересыщения  $\beta$ :

$$\beta = P/P_s, \quad \beta = c/c_s, \quad (25)$$

где  $P$ ,  $c$  — давление пересыщенного пара и концентрация вещества в пересыщенном растворе;  $P_s$  — равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью;  $c_s$  — концентрация вещества, соответствующая насыщенному раствору.

Для возникновения облаков необходимо, чтобы степень пересыщения была выше единицы. Это достигается понижением температуры воздуха, т. е. уменьшением  $P_s$ , и притоком испарившихся с земной поверхности паров воды, т. е. ростом  $P$ .

Конденсации водяных паров и образованию капель способствуют мельчайшие частицы, находящиеся в воздухе и являющиеся ядрами конденсации. Ядрами конденсации могут служить продукты сгорания топлива самолетов и ракет, пыль, брызги, содержащие соли, выбросы промышленных предприятий и другие мельчайшие частички. В отсутствие ядер конденсации облака сохраняются при температуре ниже  $0^\circ \text{C}$  и даже при  $-40^\circ \text{C}$ , т. е. в переохлажденном состоянии. В этих условиях при конденсации паров образуются не капли, а кристаллики льда. Процесс перехода твердого тела в газ, минуя жидкое состояние, называют сублимацией, а обратный процесс — десублимацией. Десублимация тоже относится к конденсационным методам получения дисперсных систем. Образование твердой фазы может происходить из пересыщенного раствора в результате кристаллизации.

Таким образом, в основе конденсационных методов получения дисперсных систем лежат процессы конденсации, десублимации и кристаллизации.

Одна из премий имени Д. И. Менделеева была присуждена известному советскому ученому в области поверхностных явлений Б. В. Дерягину (совместно с Д. В. Федосеевым и В. М. Гольяновым) за работу по синтезу алмазов при конденсации углерода в условиях большого пересыщения и быстрого охлаждения образовавшейся твердой фазы. В основе получения алмазов в виде нитей и пыли лежит соотношение (25), т. е. то же, что и для образования облаков.

Синтез алмаза происходит из углеродсодержащих сред: газа (метан, ацетилен и др.) и растворов углерода в расплавленных металлах. Первоначально в качестве центров конденсации

использовали затравочный кристалл алмаза. Освободиться от затравки помог луч лазера. Под его действием капли октана, например, мгновенно испаряются, образуют пересыщенный пар и кристаллизуются в алмазы. Процесс можно представить следующим образом:



Пересыщение создает только необходимые предпосылки образования новой фазы. Возможность этого процесса определяется на основе термодинамических представлений и связана с уменьшением поверхностной энергии. Процесс конденсации пойдет тогда, когда химический потенциал пара или пересыщенного раствора ( $\mu'$ ) превысит химический потенциал образовавшейся фазы ( $\mu''$ ), т. е. при  $\mu' > \mu''$ . Напомним, что химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса [см. формулу (11)], в том числе и конденсации.

Изменение химического потенциала при зарождении новой фазы должно превышать поверхностную энергию:

$$n(\mu' - \mu'') > B\sigma, \quad (26)$$

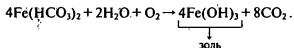
где  $n$  — число молекул вещества;  $B$  — площадь новой фазы (в нашем случае капель воды и кристаллов алмаза);  $\sigma$  — поверхностное натяжение вновь образованной поверхности.

Образование капель и кристаллов облаков относится к так называемой физической конденсации. Возникновение новой фазы происходит в результате изменения температуры и давления. Физическая конденсация может происходить в объеме, а также на твердой охлажденной поверхности.

В соответствии с условием (26) конденсация определяется разностью химических потенциалов, которую можно изменить путем замены растворителя, т. е. дисперсионной среды. Если спиртовые или ацетоновые растворы серы, фосфора, канифоли и некоторых других органических веществ влить в воду, то раствор станет пересыщенным, произойдет кристаллизация и образуются частицы дисперсной фазы. Методом замены растворителя получают золи.

Образование алмаза происходит в результате химической конденсации. В отличие от физической конденсации в этом случае повышенная концентрация вещества, в частности углерода, и пересыщение возникают вследствие химической реакции.

Пересыщение и образование дисперсных систем конденсацией после химической реакции имеют место и в жидкой среде. Характерным примером является красно-коричневая окраска некоторых природных вод. Это происходит в результате окисления и гидролиза растворенного в воде железа:



Образующийся золь гидроксида железа и определяет цвет этой системы.

Частицы различных размеров обладают неодинаковым химическим потенциалом, что согласно условию (26) создает движущую силу процессу переноса вещества. Этот процесс называют изотермической перегонкой. Мелкие капли, характеризующиеся химическим потенциалом  $\mu'$ , испаряются; вещество конденсируется на более крупных каплях, химический потенциал которых равен  $\mu''$ . В результате крупные капли увеличиваются, мелкие становятся еще меньше, а затем совсем исчезают. Этот процесс соответствует переходу, представленному на рис. 27, а.

В отличие от диспергирования конденсацией можно получить дисперсные системы с различным размером частиц, в том числе и высокодисперсные. При этом расход энергии для получения высокодисперсных систем в десятки и даже сотни раз меньше по сравнению с диспергированием. Применение конденсационных методов — это еще одна возможность снижения затрат энергии на образование дисперсных систем.

## КРОВЬ И ПИТЬЕВАЯ ВОДА

(Устойчивость дисперсных систем)

Одним из важнейших свойств дисперсных систем является их способность сохранить себя, именуемая устойчивостью. *Устойчивость означает способность дисперсных систем сохранять состав неизменным, когда концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам в этой фазе остаются постоянными во времени.* Устойчивость — одно из важнейших свойств дисперсных систем с жидкой и газовой дисперсионной средой — систем типа Т/Ж, Ж/Ж, Г/Ж, Т/Г и Ж/Г.

На практике, как это часто бывает, решаются две противоположные задачи: сохранить дисперсную систему или разрушить ее, т. е. сделать устойчивой или неустойчивой (жизнь или смерть). Кровь, например, является дисперсной системой, устойчивость которой сохраняется на все время жизни организма. Вода природных водоемов содержит частицы дисперсной фазы. Для подготовки воды к употреблению необходимо разрушить дисперсную систему и удалить частицы загрязнений. Очистка воздуха — это тоже искусственное разрушение дисперсных систем типа Ж, Т/Г.

На заре становления науки, в 1920 г., один из основателей современной коллоидной химии Н. П. Песков определил два

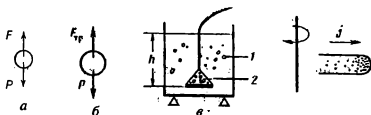


Рис. 31. Силы, действующие на высокодисперсную (а) и среднелдисперсную (б) частицы. Схемы одного из способов седиментационного анализа (в) и оседания частиц в результате центрифугирования (г)  
1 — частицы дисперсной фазы; 2 — чашечка

вида устойчивости дисперсных систем: агрегативную, т. е. устойчивость к агрегации (укрупнению) частиц, и седиментационную. Частицы космической пыли, попадая в верхние слои атмосферы, распространяются затем глобально и не спешат на землю. Их продолжительное нахождение над поверхностью земли обусловлено седиментационной устойчивостью. По этой причине очень опасно даже местное испытание ядерного оружия. Образующаяся высокодисперсная радиоактивная пыль не признает национальных границ, распространяется над земной поверхностью и загрязняет атмосферу. Седиментационная устойчивость определяется способностью противодействовать оседанию частиц дисперсной фазы. Оседание (или седиментация) приводит к разрушению дисперсной системы. Радиоактивные частицы, возникшие после Чернобыльской катастрофы, распространились не только на территории бывшего СССР, но и за пределами его тогдашних границ.

На высокодисперсные частицы (рис. 31, а) действует гравитационная сила (способствующая их оседанию). Концентрация частиц в нижней части системы (рис. 26) окажется выше по сравнению с верхней; возникает диффузионный поток, направленный в сторону, противоположную действию гравитационной силы.

В результате возникает седиментационно-диффузионное равновесие. Концентрация частиц на определенном расстоянии от какой-либо горизонтальной поверхности остается постоянной, но снижается по мере увеличения этого расстояния.

В некоторых случаях противодействие оседанию частиц обусловлено другими причинами. Именно эти причины определяют компактность и относительную седиментационную устойчивость облаков; диаметр капель, которых составляет 2—20 мкм, т. е. за пределами размеров высокодисперсных систем. Капли и кристаллы облаков поддерживаются восходящими потоками воздуха. В процессе горизонтального перемещения облаков возникают вертикальные составляющие, которые способствуют удержанию частиц и препятствуют их седиментации.

Седиментационное равновесие нарушается, и частички начинают оседать, когда их размер превышает 0,1 мкм. Дождь и снег — это результат седиментации частиц облаков, размеры которых вследствие укрупнения увеличиваются примерно в 50 раз.

Для сравнительно крупных частиц, относящихся к средним и грубодисперсным системам, гравитационной силе противодействует сила трения.

При постоянной скорости оседания устанавливается равновесие между гравитационной силой  $P$  и силой трения  $F_{тр}$  (рис. 31, б):

$$P = F_{тр}, \quad 4/3\pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi\eta r v, \quad (27)$$

где  $r$  — радиус частиц;  $\rho$ ,  $\rho_0$  — плотность частиц и среды;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $v$  — скорость оседания.

Условие (27) справедливо для эмульсий и суспензий с размером частиц от 0,1 до 100 мкм. Более крупные частицы будут двигаться ускоренно, и это условие нарушится. Скорость оседания частиц высокодисперсных систем ничтожна. Если, например, скорость оседания частиц  $\text{SiO}_2$  радиусом 1 мкм в воде составляет  $3,6 \cdot 10^{-2}$  см/с, то радиусом 0,1 мкм —  $3,6 \cdot 10^{-6}$  см/с, а радиусом 0,01 мкм — только  $3,6 \cdot 10^{-8}$  см/с. Для оседания на 1 см таким частицам потребуется 323 дня. Фактически оседание будет еще медленнее, так как ему препятствуют незначительные толчки, сотрясения, а также конвективные токи, вызванные перепадом температур.

В кабине космического корабля при отсутствии гравитации, когда даже человек может свободно плавать, в воздушной среде будут находиться взвешенные частицы дисперсной фазы, т. е. при невесомости все дисперсные системы седиментационно устойчивы.

Условие (27) определяет границу седиментационной устойчивости и неустойчивости (жизни и смерти) дисперсных систем. Для аэрозолей, систем с газовой дисперсионной средой возможность воспользоваться этими условиями возникает тогда, когда размеры частиц лежат в пределах 0,1 — 10 мкм.

Более крупные частицы оседают быстрее. На этом принципе основан один из методов дисперсионного анализа (см. рис. 31, в), позволяющего определить размеры частиц дисперсной фазы. Разработано несколько типов приборов седиментационного анализа. Частицы дисперсной системы 1 в результате оседания накапливаются в чашечке 2, где фиксируется их вес. С течением времени  $t$  вес осадка увеличивается до постоянного значения. Высота  $h$  определяет путь движения частиц и время оседания. С учетом, что скорость оседания равна  $v = h/t$ , формула (25) принимает следующий вид:

$$r = \sqrt{9\eta h / 2\pi (\rho - \rho_0) g t}.$$

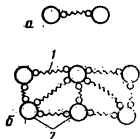


Рис. 32. Флокуляция пары (а) и большого числа (б) частиц

1 — макромолекула ВМС с двумя полярными группами;  
2 — частицы дисперсной фазы.

При помощи этой формулы можно определить размеры частиц сферической или близкой к ней формы. Фактически часто форма частиц отличается от сферической. В связи с этим седиментацией определяют некоторый эквивалентный радиус  $r_s$ . Частицы с эквивалентным радиусом имеют ту же массу и оседают с той же скоростью, что и сферические частицы.

Вместо гравитационного поля и ускорения  $g$  на частицы может действовать центробежное поле с ускорением  $\omega^2 r$  (см. рис. 31, з). Центробежное ускорение на шесть и более порядков превышает ускорение силы тяжести. Одновременно на столько же порядков сокращается время оседания частиц по сравнению со временем оседания под действием гравитации. Центрифугирование позволяет ускорить дисперсионный анализ и повысить его точность.

Центрифугирование широко применяют для разрушения дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой. При сепарировании молока, например, в результате центрифугирования разрушается эмульсия и выделяется животный жир, капельки которого составляют дисперсную фазу эмульсии, именуемой молоком.

Седиментацию применяют для очистки воды. Однако время очистки значительно и составляет, например, около 30 сут в емкости высотой 10 м. Необходимость огромного количества воды для бытовых и технических нужд заставляет изыскивать более эффективные средства очистки воды путем разрушения дисперсной системы седиментацией. Одно из этих средств основано на применении флокулянтов. Макромолекулы флокулянтов имеют линейное строение с полярными группами на концах (рис. 32, а). К числу наиболее доступных флокулянтов относится полиак-



риламид  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ , макромолекулы которого включают полярные группы  $-\text{NH}_2$ . Макромолекулы адсорбируются своими полярными группами на поверхности по крайней мере двух частиц, а затем образуются агрегаты из большого числа частиц (см. рис. 32, б). В результате укрупнения частиц происходит их оседание и дисперсная система прекращает свое существование.

Принцип флокуляции известен еще с давних времен. В индийской ведической литературе, относящейся к первому тысячелетию до н. э., отмечалась способность соков некоторых тропических растений очищать мутную воду. Эти соки содержали полимеры и являлись флокулянтами.

Биофлокулянты способствуют слипанию бактериальных клеток, попадающих в организм человека и животных, и их обезвреживанию. В качестве биологических аналогов флокулянтов выступают защитные белки — иммоглобулины. У растений аналогичные функции выполняют гликопротеиды.

Флокулянты в небольших количествах (сотые доли процента) применяют для извлечения алюминия из бокситов, концентрирования руд в процессе их обогащения, повышения эффективности флотации и в других случаях.

Ускорить оседание частиц можно центрифугированием.

## **ПЕРЕД УПОТРЕБЛЕНИЕМ ВЗБАЛТЫВАТЬ**

*(Пути повышения устойчивости лиофобных систем)*

На этикетках некоторых лекарственных препаратов имеется надпись: «Перед употреблением взбалтывать». Это предупреждение вызвано неустойчивостью дисперсных систем — их способностью к самопроизвольному укрупнению частиц дисперсной фазы (см. табл. 3) и седиментацией.

В эмульсии потеря агрегативной устойчивости, как уже отмечалось, может привести к слипанию капель и их росту (рис. 33, процесс 2). Этот процесс называют коалесценцией. Образуются крупные капли, масса которых равна сумме масс исходных капель. В результате изменяется структура дисперсной системы, капли оседают или всплывают, а система расслаивается (процесс 4). Взбалтывание лекарственных препаратов — один из приемов восстановления прежней структуры дисперсной системы за счет внешнего воздействия.

Укрупнение твердых частиц приводит к образованию агрегатов (см. рис. 33, процесс 1). В результате коагуляции (слипания) частиц дисперсионная система претерпевает изменение — она становится седиментационно-неустойчивой. Образующиеся агрегаты могут оседать или всплывать (процесс 3).

Агрегативно-устойчивые системы с жидкой дисперсионной средой относятся к лиофильным. Подобных систем сравнительно немного. К ним принадлежат, например, высокодисперсные системы типа Т/Ж, которые образуются из глин.

Большинство дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой являются лиофобными, т. е. агрегативно-неустойчивыми.

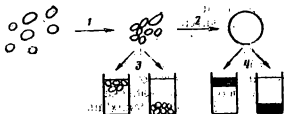


Рис. 33. Агрегативная неустойчивость дисперсных систем

1 — коагуляция (слипание частиц); 2 — коалесценция (слияние капель); 3, 4 — расслоение (оседание и всплывание частиц и жидкости соответственно)

Для сохранения их жизни необходимо применять специальные меры. Эти меры, в частности, связаны с изменением свойств поверхности частиц и их поверхностного натяжения  $\sigma$ . Согласно представлению П. А. Ребиндера, устойчивые лиофильные системы образуются в результате диспергирования вещества с образованием частиц размером  $a$ . Термодинамическое условие самопроизвольного диспергирования можно выразить следующим образом:

$$\sigma a^2 \leq \beta k T \quad (28)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $\beta$  — коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы при диспергировании за счет вовлечения частиц в тепловое движение. ( $\beta = 15-30$ );  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

Величина  $\sigma$  незначительна (см. «Мал золотник, да дорог»). Если условие (28) не соблюдается, то система не способна к жизни — она агрегативно-неустойчива. Сохранить агрегативную устойчивость дисперсных систем можно путем лиофилизации поверхности частиц за счет снижения поверхностного натяжения (см. табл. 3). Это достигается адсорбцией на границе раздела фаз молекул ПАВ, ионов и других веществ. Следует иметь в виду, однако, что условие (28) не учитывает ряд факторов, к числу которых относится деформация зоны контакта капель и толщина слоя жидкости между контактирующими частицами. Кроме того, реализовать на практике условие (28) не всегда удастся. Поэтому для повышения устойчивости системы можно создать препятствие, противодействующее слипанию частиц. Речь идет об адсорбционно-сольватных слоях (рис. 34, а). Молекулы ПАВ, и особенно макромолекулы высокомолекулярных соединений, окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды 3. Полярные молекулы воды формируют гидратную оболочку. Сольватная, гидратная в случае воды, оболочка сопутствует образованию адсорб-

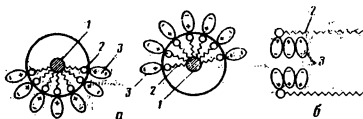


Рис. 34. Адсорбционно-сольватные слои в увеличенном масштабе между частицами (а) и сольватная оболочка между молекулами внутри адсорбционного слоя (б)  
1 — частицы дисперсной фазы; 2 — молекулы ПАВ или макромолекулы ВМС; 3 — полярные молекулы дисперсионной среды, образующие сольватную оболочку

ционных слоев. Адсорбционные слои превращаются в адсорбционно-сольватные. Такие слои обладают определенной прочностью, упругостью и вязкостью и препятствуют сближению частиц. Так, прочность адсорбционно-сольватных белковых слоев на границе воды с углеводородом в 100—1000 раз выше, чем на границе с воздухом.

Таким образом, адсорбционно-сольватные слои обладают структурно-механическими свойствами, которые препятствуют сближению частиц и повышают агрегативную устойчивость.

Кроме того, сольватная оболочка изменяет взаимодействие между частицами вследствие определенной ориентации, которая показана на рис. 34, а. За счет одноименных зарядов молекул, формирующих сольватную оболочку, возникает дополнительная сила отталкивания, которая препятствует сближению частиц.

Сольватная оболочка 3 может образовываться между молекулами 2 внутри адсорбционного слоя (см. рис. 34, б). В результате происходит разрыхление адсорбционного слоя и снижение его прочности, что способствует сближению частиц.

Таким образом, сольватная оболочка в виде адсорбционных слоев экранирует частицы, препятствует их слипанию и тем самым обеспечивает агрегативную устойчивость дисперсных систем. Это и есть ответ на поставленный вопрос: как продлить жизнь?

## КТО КОГО!

(Расклинивающее давление и теория ДЛФО)

Адсорбционно-сольватные слои не являются единственной причиной, обеспечивающей устойчивость дисперсных систем. Слипание и неслипание частиц, т. е. их агрегативная устойчивость, будут зависеть также и от баланса сил притяжения и отталкивания между частицами — кто кого!

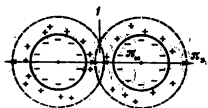


Рис. 35. Взаимодействие двух частиц, имеющих двойной электрический слой  
1 — зона перекрытия одноименно заряженных диффузных слоев

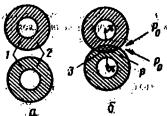


Рис. 36. Возникновение раскливающего давления ( $\pi$ ) между частицами (а, б)  
1 — частицы дисперсной фазы; 2 — сфера действия поверхностных сил; 3 — область перекрытия;  $P$ ;  $P_0$  — давление жидкости в зазоре между частицами и в объеме

Притяжение частиц обусловлено силой межмолекулярного взаимодействия (ее считают орицательной), которая в зависимости от расстояния между частицами  $H$  равна

$$\pi_m = -A/r/12H^2, \quad (29)$$

где  $A$  — константа Гамакера, определяемая свойствами контактирующих тел и окружающей среды;  $r$  — радиус частиц.

При сближении двух частиц (рис. 35) возникает электростатическая сила отталкивания  $\pi_s$ , которая вызвана одноименными зарядами при перекрытии диффузной части двойного электрического слоя на поверхности соседних частиц. Эта сила изменяется по экспоненциальному закону, а именно

$$\pi_s \approx \frac{H}{\lambda}, \quad (30)$$

где  $\lambda$  — толщина диффузной части двойного электрического слоя (см. рис. 14).

Зависимость от расстояния между частицами межмолекулярного взаимодействия [формула (29)] и электростатического отталкивания [формула (30)] аппроксимируется по-разному.

Для слипания и коагуляции частиц необходимо, чтобы силы притяжения превышали силы отталкивания, т. е.  $\pi_m > \pi_s$ . Для предотвращения коагуляции необходимы противоположные меры, превышение электростатического отталкивания над межмолекулярным взаимодействием, т. е.  $\pi_s > \pi_m$ .

Таким образом, соотношение межмолекулярного и электростатического взаимодействий в известных пределах может обеспечить устойчивость или разрушение дисперсных систем.

Учет и баланс сил притяжения и отталкивания рассмотрены в теории ДЛФО, названной так в соответствии с первыми буква-

ми фамилий советских (Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау) и голландских (Е. Фервей, Дж. Овербек) ученых, предложивших эту теорию независимо друг от друга. Теория ДЛФО связана с понятием о расклинивающем давлении, обнаруженном и исследованном Б. В. Дерягиным. Расклинивающее давление возникает в тонких слоях жидкости толщиной менее 200 нм.

Причина возникновения расклинивающего давления и поверхностной энергии (см. рис. 4) одна и та же — особенности взаимодействия молекул на границе раздела фаз. Вблизи любой фазовой границы, в том числе и на поверхности частицы 1 (рис. 36, а), существуют поверхностные силы, сфера действия 2 которых распространяется на некоторое расстояние от поверхности. Дальнодействие поверхностных сил определяется электрическими и межмолекулярными составляющими (см. рис. 35), обуславливающими также способность к образованию адсорбционных слоев. На обособленной поверхности любой фазы действуют поверхностные силы (рис. 36, а). При сближении разных поверхностей на некотором расстоянии (рис. 36, б) происходит перекрытие (область 3) сфер действия поверхностных сил.

До перекрытия сфер действия сил свободная энергия систем оставалась неизменной, а давление  $P$  жидкости в зазоре между телами равно давлению в объеме  $P_0$ . После перекрытия в прослойке жидкости возникает добавочное по сравнению с объемной фазой давление, которое по отношению к поверхностям и является расклинивающим.

Величина расклинивающего давления равна

$$\pi = P_0 - P.$$

В случае положительного расклинивающего давления, препятствующего сближению частиц, давление в тонком слое жидкости  $P$  меньше давления в объеме жидкости  $P_0$ . Жидкость из объема устремится в тонкую прослойку; направление движения жидкости показано на рис. 36, б стрелками. Избыточное давление в слое жидкости приводит к образованию расклинивающего давления. Для сближения двух тел в этих условиях необходимо приложить дополнительное усилие, равное расклинивающему давлению.

Расклинивающее давление зависит от толщины слоя жидкости. При толщине слоя воды в 1 мкм, заключенного между двумя стеклянными поверхностями, расклинивающее давление незначительно и равно 430 Па. С уменьшением толщины слоя воды до 0,04 мкм расклинивающее давление резко увеличивается и составляет уже  $1,88 \cdot 10^4$  Па.

Теория ДЛФО и учение о расклинивающем давлении постоянно совершенствуются и развиваются. Межмолекулярное взаимодействие и электростатическое отталкивание не являются един-

ственными составляющими расклинивающего давления. Кроме них, различают еще адсорбционную и структурную составляющие.

Адсорбционная составляющая расклинивающего давления связана с перераспределением молекул адсорбата вблизи поверхности раздела фаз. В результате адсорбции концентрация вещества в тонкой пленке отличается от его концентрации в объеме жидкости. Возникновение области перекрытия  $Z$  (см. рис. 36, б) адсорбционных слоев в этом случае приводит к появлению дополнительной силы между двумя поверхностями, ограничивающими прослойку жидкости. Эта дополнительная сила и составляет адсорбционную компоненту расклинивающего давления.

В граничных жидких слоях образуются структуры, которые отличаются от структур этой же жидкости в объеме. При сближении частиц происходит перекрытие граничных структурированных слоев и возникает структурная составляющая расклинивающего давления. В отличие от структурно-механического барьера структурная составляющая расклинивающего давления возникает на молекулярном уровне и не обладает прочностью.

Расклинивающее давление проявляется при образовании тонкой пленки жидкости между твердыми частицами, каплями и пузырьками, т. е. во всех дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой.

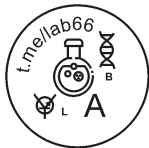
Вернемся еще раз к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем, т. е. о коагуляции. Коагуляцию можно избежать механическим перемешиванием, изменением температуры, воздействием ультразвука, электрическим полем высокого напряжения и различными излучениями (световым, лазерным, электромагнитным, радиоактивным и др.).

Коагуляцию или ее предотвращение можно регулировать на основе теории ДЛФО. Электролиты в состоянии изменить структуру двойного электрического слоя и величину электростатического отталкивания (см. рис. 35).

Электролиты оказывают влияние на формирование структуры почв. Компоненты почв способны переходить в коллоидное состояние, но для сохранения их питательных свойств необходимо иметь агрегаты, т. е. сохранить агрегативную неустойчивость почвенных коллоидов. Применительно к последним дезагрегация и восстановление агрегативной устойчивости являются нежелательными процессами, так как снижается адсорбционная способность почв, из нее удаляются вещества, необходимые для питания растений. Подобный процесс имеет место, например, когда обрабатывают почву электролитами, содержащими ионы  $\text{Na}^+$ . В этом случае в результате ионообменной адсорбции [см. уравнение (17)] вымываются ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , нарушается структура двойного электрического слоя, баланс сил взаимодействия между частицами изменяется в сторону превышения отталкивания над

притяжением (см. рис. 35), агрегаты распадаются на отдельные частицы, которые затем переходят в жидкую среду. Коллоидный раствор восстанавливается, и происходит вымывание коллоидов из почвы.

Таким образом, варьируя концентрацией и свойствами электролита, используя смеси электролитов, можно изменить электростатическую силу отталкивания, увеличить, снизить или исключить ее и тем самым регулировать время жизни дисперсных систем.



Ретушь и обработка  
Сергей Бесараб  
[patreon.com/steanlab](https://patreon.com/steanlab)

## 6. КОГДА ЧАСТИЦ МНОГО

(Структурно-механические свойства дисперсных систем)

### ЧТО ЗНАЧИТ МНОГО?

(Свободнодисперсные и связнодисперсные системы)

Уже ни одно поколение человечества пытается разгадать причину происхождения Земли. Согласно гипотезам советских ученых Ю. О. Шмидта и В. Г. Фесенкова, основанным на косвенных доказательствах, Солнце в начале своего существования представляло массивную звезду, окруженную пылевыми, метеоритными облаками. При движении в Галактике Солнце захватывало пылевые облака. В результате пылинки сталкивались между собой, слипались и образовывали сгустки веществ, которые затем укрупнялись до размеров Земли и планет Солнечной системы.

С точки зрения коллоидной химии образование Земли из пылевого облака означает переход системы из свободно- в связнодисперсную. Разберем особенности этих систем более подробно.

Свойства дисперсных систем зависят от числа частиц дисперсной фазы. Когда частиц немного (рис. 37, а) и контакт между ними исключен либо незначителен, частицы способны к взаимному перемещению, их положение в системе не фиксируется и под действием внешних факторов они могут перемещаться относительно друг друга. Такие системы называются *свободнодисперсными*.

Вязкость свободнодисперсных систем определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Присутствие частиц дисперсной фазы приводит к некоторому увеличению вязкости, которое вызвано расходом энергии на вращение частиц в потоке газа или жидкости. Вязкость дисперсной системы в зависимости от объемной доли дисперсной фазы  $\phi$  определяется по формуле Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + k_\phi \phi),$$

где  $\eta$ ,  $\eta_0$  — вязкость свободнодисперсной системы и дисперсионной среды;  $k_\phi$  — коэффициент, определяемый формой частиц. Формула Эйнштейна справедлива, когда объемная доля дисперсной фазы не превышает 10%.

Зависимость вязкости свободнодисперсных систем от формы частиц справедлива и для крови. Кровь допустимо рассматривать

Рис. 37. Свободнодисперсные (а) и связнодисперсные (б) системы



Рис. 38. Контакты частиц  
а — коагуляционный; б — через прослойку / жидкости; в — фазовый



как свободнодисперсную систему, состоящую из плазмы и форменных элементов, преимущественно эритроцитов. Их концентрация составляет примерно 45%. При такой концентрации вязкость крови должна соответствовать вязкости глицерина или густой сметаны.

Фактически же вязкость движущейся крови лишь втрое превышает вязкость воды. Дело в том, что эритроциты изменяют свою форму. В обычном состоянии они представляют собой диски. В потоке крови в тонких капиллярах диски приобретают форму пули или сильно вытянутых пластинок, ориентированных в сторону движения. Это обстоятельство и обуславливает снижение вязкости крови.

Кровь и пылевое метеоритное облако представляют собой свободнодисперсные системы.

При увеличении числа частиц дисперсная система приобретает новое качество. Частицы взаимодействуют между собой, в результате чего образуется структура (см. рис. 37, б). Структура представляет собой каркас, состоящий из частиц дисперсной фазы и заполненный дисперсионной средой. Отличительный признак структуры — непосредственная связь и взаимодействие между частицами.

Кровь после свертывания, сгустки пылевого вещества и затем образующиеся из них планеты — это уже связнодисперсные системы.

Связнодисперсными называют системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой и образуют структуру. Подобные системы способны противодействовать в определенных условиях внешнему усилию.

Рассмотрим особенности связнодисперсных систем на примере цемента и бетона. Цемент — это порошок, состоящий из

неорганических материалов (глины, известняка и различных добавок) и подвергшийся высокотемпературной обработке. В результате затвердевания смеси, приготовленной из цемента и наполнителей (песок, шлак и др.), образуется одна из разновидностей бетона. Цемент и бетон относятся к связнодисперсным системам, но отличаются взаимодействием между частицами этих систем.

Обратимся к рис. 38. В одном случае поверхность раздела фаз сохраняется и частицы контактируют непосредственно друг с другом (а), либо через прослойку жидкости 1 (б). Этот случай соответствует коагуляционным контактам.

В коагуляционных контактах сохраняется граница раздела фаз между частицами. Структуры, которые образуются в результате коагуляционных контактов, обратимы: после разрушения они с течением времени способны самопроизвольно восстанавливаться. К таким системам принадлежит цемент.

Помимо коагуляционных, существует еще и другой тип контактов, схематически представленный на рис. 35, в. Прослойка между частицами и сами частицы представляют одну фазу, поэтому и контакты называют фазовыми.

Связь между частицами в случае фазовых контактов превышает межмолекулярное взаимодействие коагуляционных структур. После разрушения такой структуры она не восстанавливается. К подобным структурам относится бетон.

Прочность коагуляционных контактов обычно незначительна и колеблется от  $10^{-12}$  до  $10^{-8}$  Н. Усилие лапки мухи около  $10^{-10}$  Н. Прочность фазовых контактов существенно больше и может составлять  $10^{-7}$  —  $10^{-3}$  Н. Если для нарушения коагуляционного контакта порой достаточно усилия одной мухи, то для нарушения фазового контакта потребуется стотысячная армия особей.

Верхний слой земли, из которого формируется земная кора, относится к связнодисперсным системам. Взаимодействие между частицами в нем обусловлено главным образом прочными фазовыми контактами.

## ЗЫБУЧИЕ ПЕСКИ

*(Деформация и реология)*

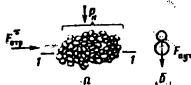
Связнодисперсные системы способны противодействовать внешней нагрузке и обладают комплексом механических свойств (упругостью, пластичностью и прочностью), которые вызваны образовавшейся структурой. Поэтому эти свойства называют структурно-механическими. Механические и объемные свойства материалов выступают как следствие поверхностных явлений в дисперсных системах, обусловленных взаимодействием частиц.

Рис. 39. Структура зыбучих песков



Рис. 40. Схема сдвига частиц (а) и контакта между ними (б)

$F_{\text{отр}}^*$  — усилие сдвига;  $P_n$  — внешняя сила (нормальное давление);  $F_{\text{аут}}$  — сила аутогезии двух частиц



Структурно-механические свойства дисперсных систем изучает физико-химическая механика, составляющая один из важнейших разделов коллоидной химии. Ее основатель академик П. А. Ребиндер так определил задачи этой отрасли науки: изучение структурообразования и механизма деформирования. Под деформированием (деформацией) подразумевают изменение формы или размера тела под действием внешней нагрузки и других факторов.

Деформация структурированных систем зависит от особенности взаимодействия между частицами, которые характеризуются разнообразием размеров и форм. В песочных часах используют довольно крупные частицы, форма которых близка к сферической. Такие частицы могут свободно перемещаться относительно друг друга, т. е. течь. Форма частиц так называемых зыбучих песков позволяет им плотно прилегать друг к другу (рис. 39). Если по такому влажному песку нанести сильный резкий удар, то песчинки не успеют переориентироваться в направлении удара и структура сохранится. При осторожном нажатии контакты между песчинками нарушаются, они ориентируются в направлении движения, вода проникает между ними, и песок начинает течь.

Зыбучие пески относятся к структурированным системам. Подобные системы в коллоидной химии называют порошками, а в технике — сыпучими материалами.

И связно-, и свободнодисперсные системы способны течь. Различие заключается в усилие, необходимом для течения. Почему применяют песочные, а не глиняные или торфяные часы? Дело в том, что внешнее усилие  $F_{\text{отр}}^*$  (рис. 40, а), которое обуславливает движение песчинок, тратится лишь на преодоление трения. Трение вызывается силой  $P_n$ , которая может быть создана за счет массы вышележащих слоев. Движение порошков в этом случае подчиняется закону трения Амонтона

$$F_{\text{отр}}^* \geq F_{\text{тр}} = \mu_0 P_n \quad (31)$$

где  $\mu_0$  — коэффициент внутреннего трения частиц.

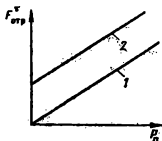


Рис. 41. Зависимость между усилением сдвига  $F_{отр}^{\tau}$  и нормальным давлением  $P_n$ . 1, 2 — при отсутствии и наличии аутогезии соответственно

Между частицами связнодисперсных систем возникает сила аутогезии  $F_{аут}$ . Она направлена нормально к площади контакта двух частиц, прижимает их друг к другу (см. рис. 40, б) и в этом смысле эквивалентна внешнему давлению. Фактически прижим частиц друг к другу обусловлен суммарным действием внешнего давления и силы аутогезии. Для течения порошков необходимо, чтобы внешнее воздействие преодолело трение частиц, т. е.

$$F_{отр}^{\tau} > F_{тр} = \mu_n (P_n + F_{аут}^n), \quad (32)$$

где  $F_{аут}^n$  — сила аутогезии слоя частиц в расчете на единицу поверхности.

Уравнение (32) есть аналитическое выражение двучленного закона трения Дерягина, учитывающего взаимодействие частиц связнодисперсных систем.

Для связнодисперсных систем зависимость между усилением сдвига и внешним давлением характеризуется прямой 2 на рис. 41. Подобная закономерность характерна для зыбучих песков. У песчинок песочных часов аутогезия не проявляется; течение определяется уравнением (31) и прямой 1 на рис. 41.

При помощи двучленного закона трения можно определить состояние связнодисперсных систем. Прямая 2 на рис. 41 является своеобразным рубежом, позволяющим различать состояние порошков. Когда точки, характеризующие зависимость между  $F_{отр}^{\tau}$  и  $P_n$ , находятся ниже этой линии, то порошок образует одну сплошную массу. Перемещения частиц внутри порошка не происходит, что соответствует статическому состоянию. Зависимость, аппроксимируемая прямой 2, соответствует началу течения порошка. Выше этой прямой течение порошка беспрепятственно и характеризует его динамическое состояние.

Таким образом, зависимость, определяемая двучленным законом трения, разграничивает между собой два состояния порошков: статическое и динамическое.

## ПЛАСТИЛИН, РЕЗИНА, БЕТОН

(Прочность дисперсных систем)

Перечисленные в заголовке материалы являются разновидностями связнодисперсных систем, но обладают различными структурно-механическими свойствами: пластилин — пластичностью, резина — упругостью и высокой эластичностью, а бетон — прочностью.

Внешняя сила может вызвать два вида деформации: растяжение (рис. 42, а) и сдвиг. Деформация определяется величиной  $\gamma$ , которая равна  $\Delta x/x$  ( $\Delta x$  при растяжении характеризует удлинение образца, а при сдвиге — его смещение).

Под действием внешней силы изменяется величина  $\gamma$ . Связь между  $P$  и  $\gamma$  представлена на рис. 43. На участке 1 имеет место прямая пропорциональная зависимость между  $P$  и  $\gamma$ , что характерно для упругой деформации; связь между внешней нагрузкой и деформацией будет следующей:

$$P = E\gamma, \quad (33)$$

где  $E$  — модуль Юнга.

Характерной особенностью упругой деформации является способность тел восстанавливать размеры после снятия нагрузки (когда  $P=0$ , то  $\gamma=0$ ). Упругие свойства присущи резине, стали и даже хлебу. Чем черствее хлеб, тем меньше сжимается его мякиш,

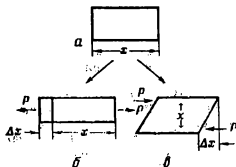


Рис. 42. Виды деформации  
а — исходное положение; б — растяжение; в — сдвиг

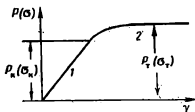


Рис. 43. Зависимость деформации  $\gamma$  внешней силы  $P(\sigma)$

1, 2 — участки, характеризующие упругую и пластическую деформацию соответственно.  $P_n(\sigma_n)$ ,  $P_t(\sigma_t)$  — пределы упругости и текучести

а зависимость между деформацией и нагрузкой становится все ближе к линейной, которая определяется соотношением (33).

Возможность дисперсных систем противодействовать внешнему усилию не беспредельна. При некотором значении  $P = P_x$  может происходить разрушение тела. Величину  $P_x$  (см. рис. 43) называют пределом прочности. Именно прочность и определяет качество бетона. Эта характеристика в сочетании с доступностью и универсальностью обуславливает огромные масштабы его производства. Заметим, что блоки египетских пирамид, прочность которых сохраняется тысячелетиями, изготовлены из искусственного материала типа бетона.

Упругая деформация может переходить в пластическую. Этот переход осуществляется при  $P_y$  равном  $P_T$ , который называют пределом текучести. Под действием внешней нагрузки  $P_T$  тело приобретает способность течь. Деформация тела становится остаточной и после снятия нагрузки не изменяется. Пластическая деформация характерна для пластилина.

Величины, определяющие пределы упругости и текучести, могут быть отнесены к единице площади сечения тела и обозначаться в этом случае соответственно через  $\sigma_x$  и  $\sigma_T$ . Если  $P$  (см. рис. 42, 43) имеет размерность силы в ньютонах, то  $\sigma$  имеет размерность давления в паскалях.

## БУРОВЫЕ СКВАЖИНЫ И ПЛЫВУНЫ

*(Полная реологическая кривая — изменение вязкости структурированных систем)*

Вязкость воды при 20° С составляет  $10^{-3}$  Па·с, а такой вязкой жидкости, как глицерин, — 1,5 Па·с, т. е. увеличивается на три порядка. Вязкость суспензии бентонитовых глин одинаковой концентрации может изменяться на восемь порядков — от  $10^{-2}$  Па·с до  $10^6$  Па·с. «Виноваты» в этом структурно-механические свойства глинистых суспензий.

Бурение многочисленных скважин, в том числе нефтяных, невозможно без промывочных жидкостей, представляющих собой глинистые суспензии. Они обладают адсорбционными, ионообменными и другими коллоидно-химическими свойствами. Использование глинистых суспензий в качестве промывочных жидкостей вызвано изменением их структурно-механических свойств в зависимости от внешней нагрузки, в данном случае напряжения.

Зависимость вязкости структурированных систем от внешнего воздействия выражается при помощи полной реологической кривой, которая приведена на рис. 44. Можно рассмотреть четыре характерных случая, соответствующих четырем участкам кривой

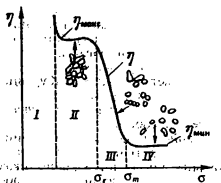


Рис. 44. Полная реологическая кривая — зависимость вязкости  $\eta$  от внешнего усилия  $\sigma$

*I—IV* — характерные состояния структурированных тел;  $\sigma_p$ ,  $\sigma_m$  — предельное напряжение, соответствующее прочности, и минимальное напряжение разрушения

на рис. 44. В первом случае (участок *I*) течение отсутствует. Внешнее воздействие не в состоянии нарушать прочность системы.

При увеличении напряжения (участок *II*) структура начинает течь. Скорость ее перемещения незначительная, вязкость максимальная ( $\eta_{\max}$ ). Связи между частицами после разрушения успевают вновь восстановиться. Структура не разрушается, а наблюдается лишь перемещение частиц относительно друг друга.

Третий случай (участок *III*) характеризует процесс разрушения структуры. Величину  $\sigma_p$ , выше которой начинается разрушение структуры, называют пределом прочности. На границе участков *II* и *III* начинается необратимое разрушение структуры, а на границе участков *III* и *IV* оно заканчивается. Связь между частицами не восстанавливается, вязкость резко снижается, скорость течения увеличивается.

В четвертом случае (участок *IV*) структура разрушается полностью. Вязкость остается постоянной, а величина ее будет минимальной ( $\eta_{\min}$ ).

Скорость движения системы с разрушенной структурой увеличивается пропорционально внешнему воздействию  $\sigma$ . Напряжение, характеризующее потерю прочности и разрушение структуры, называют минимальным напряжением разрушения или максимальным пределом текучести  $\sigma_m$ .

Таким образом, вязкость структурированных систем определяется скоростью их движения и тем внешним воздействием, которое заставляет систему течь. Вязкость структурированных систем — величина переменная.

На практике возможны различные варианты изменения вязкости структурированных систем; от структуры до полного ее разрушения, т. е. от  $\eta_{\max}$  и  $\eta_{\min}$ , и, наоборот, от полностью разрушенной системы до образования структуры, т. е. от  $\eta_{\min}$  до  $\eta_{\max}$ .

Вернемся к глиняным суспензиям. При работе бура под определенным давлением  $\sigma$ , превышающим  $\sigma_m$ , что соответствует участку *IV* (см. рис. 44), суспензия течет и ведет себя как

жидкость. Эта жидкость нагнетается в скважину и выносит на поверхность выбуренную породу. На стенках скважины суспензия затвердевает (участок I), предотвращая тем самым осыпание стенок и обвалы. Структура за счет тиксотропии\* разрушается при остановке бура. Затвердевание в этом случае предупреждает оседание выбуренной породы — она удерживается структурой в объеме суспензии. После возобновления работы бура коагуляционная структура легко разрушается и вновь обретает способность течь.

Свойства глиняных суспензий использовались при минимизации последствий Чернобыльской катастрофы. Внешние вертикальные поверхности зданий оказались загрязненными радиоактивными веществами. При обработке этих загрязненных поверхностей вода и водные растворы быстро стекали, что не давало желаемых результатов. Водные суспензии глины после нанесения на поверхность образовывали структуры, которые закреплялись на этих поверхностях. По истечении определенного срока суспензия превращалась в корку, адсорбирующую радиоактивные вещества. Затем вместе с радиоактивными веществами удалялась корка, обеспечивая очистку (деактивацию) наружных вертикальных поверхностей зданий.

При строительстве и эксплуатации метро приходится сталкиваться с отрицательными последствиями тиксотропии. Так, в 1996 году на одном из участков петербургского метро пришлось на довольно продолжительное время прекратить движение поездов. Причина этому — тиксотропные свойства грунтов, называемых плывунами. Плывуны под действием гидродинамического или механического давления размягчаются, т. е. переходят из состояния I в состояние IV (см. рис. 44); структура разрушается, вязкость резко снижается и грунт «плывет», отсюда и название «плывуны».

Плывут не только камни, породы, но и целые горы. Изучение особенностей и умелое использование тиксотропии позволяют успешно решать ряд технологических и технических задач. Тиксотропия используется в технических дисперсных системах. К последним относятся, например, масляные краски. При перемешивании структура краски нарушается (см. рис. 44, участок IV) и облегчается ее нанесение на поверхность. Затем структура восстанавливается, вязкость краски увеличивается, что препятствует ее стеканию с вертикальных поверхностей.

Пластичные структурированные смазки, называемые консистентными, являются типичными тиксотропными системами. Без нагрузки это твердые тела, а при нагрузке в узлах трения смазка превращается в жидкость. Подобные смазки не вытесняются из

---

\* Тиксотропия — способность коагуляционных структур самопроизвольно восстанавливаться после их разрушения в результате механического воздействия.

открытых или негерметизованных узлов трения, а механизмы не требуют периодической смазки.

Тиксотропия, образование и разрушение структур нашли широкое применение в процессах закрепления почв для борьбы с эрозией и повышения их агротехнических свойств, при добыче нефти, природного газа, торфа, угля, сланцев и других полезных ископаемых. Можно перечислить отдельные технологии и даже отрасли промышленности (переработка нефти, получение бетона, полиграфия и др.), в которых широко используется регулирование структурно-механических свойств применяемых дисперсных систем.

## ТВЕРЖЕ СТАЛИ, ЛЕГЧЕ АЛЮМИНИЯ

*(Создание материалов с заранее заданными свойствами)*

Еще со времен египетских фараонов при изготовлении кирпичей в глину добавляли солому, которая выполняла роль армирующего материала. Древние строители использовали принципы физико-химической механики интуитивно.

Целенаправленного регулирования структурно-механических свойств можно достигнуть за счет частиц, размеры которых колеблются в узких пределах. Для получения методами порошковой технологии качественных изделий важно также, чтобы частицы были близки по форме. В случае производства керамики в глиняный порошок добавляют различные минеральные композиции. Структурные свойства исходного материала оказывают влияние на прессование, сушку, отжиг и в целом на изготовление керамических изделий. Особые требования к монодисперсности и тонкому измельчению частиц предъявляют при изготовлении фарфора. Исходным материалом в данном случае служит смесь пластинчатой глины, каолина, кварца и полевого шпата. Стержень обычного карандаша — это структурированная смесь тонкоизмельченного графита с различными связующими.

На основе физико-химической механики можно не только объяснить особенности структурообразования, но и разработать пути регулирования структурных свойств. Речь идет о создании материалов с заранее заданными свойствами.

Теоретические основы физико-химической механики зиждятся на фундаментальных представлениях коллоидной химии. Для получения прочных структур необходимо материал превратить в высокодисперсную систему. Казалось бы, зачем тратить энергию на разрушение, если затем вновь превратить материал в единое целое? Дело в том, что структура реальных тел имеет множество дефектов и вызванных ими «слабых мест» за счет трещин, неровностей, неравномерного строения

кристаллической решетки и других причин. В результате прочность реальных твердых тел в сотни и даже тысячи раз меньше максимальной, когда дефекты отсутствуют.

Измельчение устраняет эти дефекты, так как собственно процесс разрушения проходит по слабым местам. Образующиеся дисперсные системы обладают большой нереализованной избыточной поверхностной энергией (см. гл. 1), что позволяет направленно создавать необходимые структуры.

На основе достижений современной физико-химической механики получены новые материалы, к числу которых относятся ситаллы, керметы и так называемый САП.

Ситаллы — это закристаллизованные стекла. Они принадлежат к системе типа Т/Т; помимо стекловидной фазы, в структуре содержатся кристаллы. Размеры кристаллов, которые образуются в результате введения в стекло небольших количеств различных веществ (металлов, их оксидов и др.), не превышают 1 мкм. Множество переплетающихся кристаллов сообщают структуре прочность, в 10 раз превышающую прочность прокатанного стекла.

По структуре ситаллы напоминают бетон. Гравий и щебень в бетоне выполняют ту же роль, что и кристаллы в стекле, а цемент эквивалентен стекловидной фазе. Некоторые марки ситаллов тверже углеродистой стали и легче алюминия, а по термостойкости не отличаются от кварца.

Керметы — металлокерамические материалы — сочетают свойства керамики (тугоплавкость, твердость, жаростойкость) и металлов (проводимость, пластичность и др.).

Название САП образовано от первых букв слов «спеченный алюминиевый порошок». Этот материал по сравнению с чистым алюминием имеет повышенную механическую прочность, стойкость к агрессивным средам и жаропрочность. Причина заключается в том, что каждая частица исходного алюминиевого порошка покрыта слоем оксида алюминия — корунда. В результате получается не чисто металлический, а своеобразный металлокерамический материал с особыми свойствами.

В настоящее время под материалами САП подразумевают не только алюминиевые, но и композиции, составленные из других металлов и их высокодисперсных тугоплавких оксидов.

*Физико-химическая механика открывает почти безграничные возможности по созданию принципиально новых материалов.* Речь идет о строительных, резиновых, керамических, абразивных, термостойких и других материалах. Использование полимеров в композиционных материалах создает дополнительные возможности.

Союз коллоидной химии с механикой оказался настолько плодотворным, что без него невозможны современная технология и материаловедение.

## 7. ВОЗДУХ, ХЛЕБ, НЕФТЬ И МНОГОЕ ДРУГОЕ

(Виды дисперсных систем)

### ЗОЛЬ ЗОЛОТА

(Системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой — золи и суспензии)

Дисперсные системы отличаются друг от друга свойствами частиц и среды; их агрегатным состоянием (см. табл. 1). Каждая система имеет свои особенности. Эти особенности и являются предметом дальнейшего рассмотрения.

Системы типа Т/Ж с твердой дисперсной фазой называют золями и суспензиями.

Сравнительную характеристику им можно представить следующим образом:

|                                                      | Золи             | Суспензии                 |
|------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|
| Класс дисперсных систем                              | Высокодисперсные | Средне- и грубодисперсные |
| Седиментационная устойчивость                        | Проявляется      | Отсутствует               |
| Молекулярно-кинетические свойства                    | То же            | Практически отсутствуют   |
| Электрокинетические явления                          | То же            | Проявляются частично      |
| Рассеяние света                                      | Имеет место      | Отсутствует               |
| Адсорбция и образование двойного электрического слоя | Проявляется      | Проявляется               |
| Связнодисперсные системы                             | Гели             | Пасты                     |

Золи могут быть весьма устойчивыми. Например, золь золота, приготовленный М. Фарадеем, более ста пятидесяти лет демонстрировался в качестве музейного экспоната. Суспензия менее стойкая. В летний период многочисленные любители купания сильно взмучивают воду, особенно если водоем имеет илистое дно, и образуется суспензия; к утренним часам частицы загрязнений успевают осесть и вода становится более чистой. Суспензия «живет» несколько часов или дней.

Итак, золи — седиментационно устойчивые, а суспензии — седиментационно неустойчивые системы. Эти качественные особен-

ности определяются размерами частиц твердой дисперсной фазы. Золи относятся к высокодисперсным системам, реализующим молекулярно-кинетические явления (см. гл. 4), а суспензии — к средне- и грубодисперсным системам (см. табл. 2), в которых эти явления не наблюдаются.

Особенно резко изменяются оптические свойства золь и суспензий. Золи, в отличие от суспензий, рассеивают свет, их называют коллоидными растворами.

Визуально трудно отличить истинный раствор от коллоидного. Действием луча света можно определить особенности всех трех систем. Луч света проходит истинный раствор без следа, а в коллоидном растворе он оставляет четко видимый конус. Золи способны рассеивать свет по закону, характерному для высокодисперсных систем (см. рис. 29), а суспензии отражают и преломляют свет как обычные тела по законам геометрической оптики. Общее между золями и суспензиями обусловлено наличием границы раздела Т — Ж, на которой происходят адсорбционные процессы и образуется двойной электрический слой.

Увеличение размеров частиц суспензии по сравнению с золем вносит поправки в электрокинетические явления (см. рис. 16, 17). Для суспензий характерны электроосмос, потенциалы седиментации и течения, а электрофорез выражен слабо.

Золи металлов (золота, железа) и неметаллов (серы, селена и др.), оксидов (например, оксида серебра) и солей (например, бромистого и иодистого серебра, сернистой ртути) могут быть получены в воде, в некоторых случаях в спирте, глицерине, бензоле и других жидкостях. Золь образуется после взбалтывания муки и оседания крупных частиц в воде. Сок сахарной свеклы, из которого в дальнейшем получают сахар, тоже представляет собой золь. Его дисперсную фазу составляют пектины, белки и красящие вещества. Вода природных водоемов содержит мельчайшие взвеси грунта, остатков растительности и других загрязнений, являющихся высокодисперсными частицами.

Золото, в отличие от стали, не взаимодействует с обычными смазками. Для смазки золота приходится применять золь, в частности дибутилсульфид олова  $\text{Sn}(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$  в нефтяном масле.

Суспензии применяют в строительной технологии, в производстве керамики, пластмасс, бумаги, лакокрасочных материалов. Типичный суспензией является пульпа — смесь измельченного полезного ископаемого или породы с водой, которая образуется при гидродобыче, гидротранспорте, при работе землесосных снарядов.

Масса, из которой готовят бумагу, представляет собой суспензию древесины с добавками наполнителей (каолин, тальк), красящих и проклеивающих веществ (канифоль, клей, крахмал, смолы). Масляные краски, содержащие твердые пигменты, являются

суспензиями. Суспензии могут быть глиняные, цементные, извешковые и крахмальные.

Золи и суспензии относятся к свободнодисперсным системам. Различие между ними проявляется при переходе в связнодисперсные системы. В результате возникновения структуры суспензии переходят в пасты, а золи — в гели.

Пасты представляют собой концентрированные суспензии или осадок, который образуется в результате потери седиментационной устойчивости суспензий. Пасты могут быть получены искусственно путем растирания твердых тел или порошков в жидкой среде. Для этой цели часто применяют жидкости, имеющие повышенную вязкость и температуру кипения. Так, некоторые зубные пасты представляют собой частички измельченного мела в вязкой дисперсионной среде, полученной путем варки крахмала в глицериновом водном растворе с добавкой небольшого количества моющих средств.

Гель получается из золя, когда между частицами возникает контакт и образуется структура. Свойства гелей будут рассмотрены ниже (см. гл. 8).

Особенности золь и суспензий еще раз подтверждают, что размеры частиц дисперсной фазы (дисперсность) определяют существенные качественные отличия между двумя дисперсными системами, относящимися к одному и тому же типу.

## НЕФТЬ И МОЛОКО

*(Эмульсии — системы с жидкой дисперсной фазой и дисперсионной средой)*

Нефть и молоко, битумы и сливочное масло, млечный сок каучуконосных растений и майонез — эти разнообразные дисперсные системы относятся к одному и тому же типу, называемому эмульсией. В эмульсиях частицы одной жидкой фазы распределены в другой. Эта система имеет обозначение Ж/Ж. Например, в молоке капли жира образуют дисперсную фазу, а водный раствор — дисперсионную среду.

Наибольший практический интерес представляют эмульсии, в которых одной из жидких фаз является вода (В). В подобных эмульсиях другая фаза — водонерастворимая неполярная жидкость, называемая в общем случае маслом (М) (например, жидкий жир, углеводороды, минеральные масла и др.).

В зависимости от состава дисперсной фазы и дисперсионной среды могут быть прямые и обратные эмульсии. Прямые эмульсии типа М/В есть дисперсии масла в воде. Раздробленной фазой в прямых эмульсиях является масло (рис. 45). В обратной эмульсии типа В/М частицы воды распределены в масле. Прямые

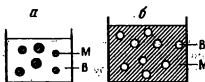


Рис. 45. Прямая типа М/В (а) и обратная типа В/М (б) эмульсии

эмульсии — битумы, молочный сок, майонез, а обратные — сливочное масло.

Нефть — типичный представитель обратной эмульсии, в которой капли воды распределены в масле, т. е. в жидких углеводородах. В некоторых случаях искусственным путем она может быть переведена в прямую эмульсию. Обратная эмульсия нефти значительно устойчивее прямой. Это обстоятельство используют на практике. После опорожнения резервуара на его стенках остается часть нефти (на крупном танкере она может достигать 500 т). До недавнего времени оставшуюся нефть смывали и выливали в море. Обработка резервуара раствором препарата, содержащего небольшое количество ПАВ (до 0,1%), способствует смыванию нефти и образованию неустойчивой прямой эмульсии типа М/В. После разрушения такой эмульсии нефть, ранее считавшуюся бросовой, можно использовать вновь. Каждая тонна препарата позволяет получить сотни тонн регенерированной нефти.

Молоко (тип М/В) и сливочное масло (тип В/М) не только относятся к двум разновидностям эмульсий, но и отличаются концентрацией дисперсной фазы. Жирность молока, которая фиксируется на этикетках (например, 3,2%), означает концентрацию дисперсной фазы.

Относительно устойчивы разбавленные эмульсии с концентрацией дисперсной фазы до 0,1%. В этих эмульсиях вероятность столкновения капель и коалесценция (см. рис. 33) незначительны, что и обуславливает их устойчивость. Частицы дисперсной фазы разбавленных и более концентрированных эмульсий сохраняют сферическую форму. При увеличении концентрации дисперсной фазы свыше 74% наблюдается деформация капель и их сферичность нарушается: они превращаются в многогранники.

Высококонцентрированные эмульсии могут содержать до 99% частиц дисперсной фазы. Подобные эмульсии имеют довольно плотную консистенцию и способны сохранять определенную форму. К эмульсиям такого вида и относятся сливочное масло, маргарин, различные мази и кремы.

Мази, используемые в качестве наружных средств для кожи, представляют собой эмульсии, в одну из дисперсных фаз которых входят ланолин, вазелин и другие вещества, а в другую — лекарственные или косметические препараты. Иногда в состав

мази вводят небольшое количество порошка. В этом случае мази становятся сложной системой типа Т, Ж/Ж. Примером такой сложной системы является губная помада. Ее основа — свежеприготовленный воск. Кроме того, в ее состав входят ПАВ, титановые белила, маскирующие природную окраску воска, и красители, которые сообщают цвет, соответствующий вкусу потребительниц и моде.

Кремы, применяемые для украшения кондитерских изделий, могут быть нескольких составов. Масляные кремы получают сбиванием сливочного масла с сахарным сиропом с добавлением молока и яиц. Белково-сбивные кремы готовят из белков, растворов сахара и некоторых других веществ. Подобные кремы представляют концентрированную прямую эмульсию типа М/В, содержащую газовую фазу.

Как и в отношении других дисперсных систем, на практике решаются две противоположные задачи: сохранить или разрушить эмульсию. Одной из начальных стадий нефтепереработки является разрушение эмульсий природной нефти и выделение воды. В отношении молока, напротив, принимаются меры для обеспечения его устойчивости как эмульсии. Усиление седиментационной устойчивости молока достигается, в частности, дроблением капель жира молока и снижением их среднего диаметра с 3,0 до 0,2 мкм; подобный процесс называют гомогенизацией. Размер капель в микроэмульсиях и мицеллярных эмульсиях (см. гл. 9) составляет 10—50 нм, т. е. они относятся к высокодисперсным седиментационно устойчивым коллоидным системам.

По сравнению с суспензиями и особенно с золями эмульсии менее устойчивы. Дело в том, что на границе раздела жидкость — жидкость электрический поверхностный заряд распределяется диффузно в обеих жидких фазах; это обстоятельство приводит к значительному снижению электростатического отталкивания. После столкновения капель коалесценция происходит быстрее, чем образование агрегатов из твердых частиц.

## ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ВНУТРИ НАС

*(Образование и свойства эмульсий)*

Организм человека усваивает жиры только в виде эмульсии. Молоко, сливки, сметана, сливочное масло являются уже готовыми эмульсиями. А вот как быть с растительным маслом и животным жиром? Эти продукты питания находятся в пище не в эмульгированном состоянии. То, что «недоработано» природой, восполняет организм человека.

Эмульгирование растительного масла и животного жира осуществляется сначала в желудке, а потом в двенадцатиперстной

кишке. В качестве вещества, способствующего образованию эмульсии, выступает желчь, в состав которой входят желчные кислоты (в щелочной среде образуются соли этих кислот, которые являются хорошим эмульгатором).

Обратимся еще раз к основополагающим представлениям. Самопроизвольное, именно самопроизвольное, без помощи извне, эмульгирование возможно при соблюдении условий (21) и (28). При этом происходит снижение поверхностной энергии (энергии Гиббса), которое в соответствии с условием (3) представляется в виде

$$\Delta G < \sigma_{жж} \Delta B + B \Delta \sigma_{жж}, \quad (32)$$

где  $\sigma_{жж}$  — поверхностное натяжение на границе двух жидкостей, образующих эмульсию;  $B$  — поверхность раздела фаз до эмульгирования.

Снижение энергии Гиббса  $\Delta G$ , характеризующее поверхностную энергию и самопроизвольный процесс, возможно за счет уменьшения поверхностного натяжения  $\Delta \sigma_{жж}$  и поверхности раздела фаз  $\Delta B$  (см. табл. 3).

При образовании эмульсии в процессе смешивания двух жидкостей поверхность раздела фаз не снижается, а увеличивается. Поэтому для самопроизвольного эмульгирования необходимо, чтобы снижение поверхностного натяжения  $\Delta \sigma_{жж}$  компенсировало это увеличение.

Это условие выполняется при переваривании пищи в желудке. Минимальное поверхностное натяжение воды на границе с маслом  $\sigma_{жж}$  составляет 40 мДж/м<sup>2</sup>. Растворы солей желчных кислот резко снижают (по крайней мере, в 40 раз) межфазовое поверхностное натяжение, которое становится ниже 1 мДж/м<sup>2</sup>. Это означает, что выполняется условие (28); система будет лиофильной, в желудке произойдет самопроизвольное эмульгирование, а образующаяся эмульсия будет устойчивой.

Диспергированию жира в организме человека способствует также перистальтика кишечника. Совместные усилия эмульгатора и механического перемешивания кишечником приводят к образованию прямой эмульсии жира в воде типа М/В. Затем эмульсия через тонкие стенки кишок поступает в лимфу и кровь и усваивается организмом.

Самопроизвольное эмульгирование можно вызвать искусственным путем. В результате применения щелочных растворов некоторых ПАВ снижается поверхностное натяжение  $\sigma_{жж}$ , выполняется условие (28) и самопроизвольно возникает битумная эмульсия — важнейший материал дорожного строительства, который идет на приготовление асфальта. В самопроизвольном эмульгировании — общность технологии дорожного строительства и процесса пищеварения.

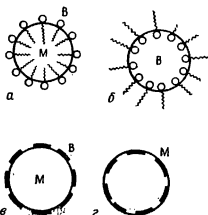


Рис. 46. Адсорбционные слои ПАВ прямой (а), обратной (б) эмульсий; стабилизация прямой (в) и обратной (г) эмульсий гидрофильными частицами

В нефтехимической, топливной, парфюмерной и других отраслях промышленности для создания эмульсий часто применяют механическое перемешивание. Методы коллоидной химии позволяют освободиться от излишних энергетических затрат и использовать преимущества самопроизвольного эмульгирования.

Устойчивость и неустойчивость эмульсии достигаются путем изменения межфазового поверхностного натяжения  $\sigma_{\text{жж}}$ . Снижать величину  $\sigma_{\text{жж}}$  и повышать устойчивость эмульсий можно при помощи веществ, называемых эмульгаторами. К таким эмульгаторам относится желчь, вырабатываемая организмом человека.

Наиболее распространенными эмульгаторами являются ПАВ, которые способны растворяться в одной из фаз эмульсий или в обеих ее фазах.

Ориентация адсорбционного слоя ПАВ происходит в соответствии с правилом уравнивания полярности Ребиндера (см. рис. 19). Полярный радикал молекул ПАВ обращен к полярной жидкости, а неполярный — к неполярной. В связи с этим для прямой эмульсии (рис. 46, а) полярная часть молекул ПАВ будет обрамлять наружную поверхность капли, а в случае обратной эмульсии (рис. 46, б) — ее внутреннюю поверхность.

Возможность формирования адсорбционных слоев определяется еще и соотношением между полярным радикалом и числом звеньев неполярной части молекул ПАВ.

Для короткоцепочечных ПАВ (рис. 47, а) преобладает гидрофильное взаимодействие, в результате которого молекула втягивается в воду. Противоположный эффект обнаруживается в случае длинноцепочечных молекул ПАВ. Гидрофобное взаимодействие по отношению к воде и лиофильное — к маслу обуславливает нахождение этих молекул в масле (рис. 47, б). Уравновешивание

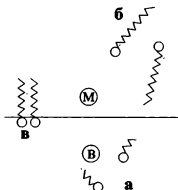


Рис. 47. Положение молекул ПАВ в зависимости от сочетания гидрофильных и лиофильных свойств  
 а — гидрофильное взаимодействие; б — лиофильное взаимодействие; в — образование адсорбционного слоя

гидрофильного и лиофильного взаимодействия, так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), т. е. оптимальное соотношение действий воды и масла на молекулы ПАВ, определяет условия образования адсорбционного слоя на границе раздела двух жидкостей (рис. 47, в).

Лучшими эмульгирующими способностями в отношении прямых эмульсий обладают коллоидные ПАВ (см. гл. 3), число атомов углерода гидрофобной части молекул которых составляет 12—18.

В результате адсорбции ПАВ, помимо снижения межфазового поверхностного натяжения на границе раздела фаз, образуются ориентированные определенным образом адсорбционно-сольватные слои (см. рис. 34).

Прочные адсорбционные слои образуют белки, углеводы (декстрины, желатин) и другие вещества, имеющие сравнительно слабую поверхностную активность. Устойчивость молока и сливкам придают белки, экранирующие наружную поверхность жировых частиц. На поверхности эритроцитов, составляющих дисперсную фазу крови, адсорбируются молекулы белков, аминокислот и ионы, которые выступают в качестве эмульгаторов и способствуют устойчивости всей дисперсной системы.

Для стабилизации эмульсий применяют высокодисперсные порошки, частицы которых различным образом смачиваются водой и маслом. Гидрофильные порошки: глины, бентониты, каолины, некоторые оксиды, а также карбонаты и сульфаты — лучше смачиваются водой и закрепляются со стороны водной фазы. Защитный слой таких частиц для прямой эмульсии образуется в дисперсионной среде (рис. 46, в), а для обратной — в дисперсной фазе (рис. 46, з).

Положение гидрофобных частиц (сажа, сульфиды тяжелых металлов (например,  $PbS$ ,  $MoS_2$  и другие твердые, богатые углеродом составные части битума и сырой нефти), которые не

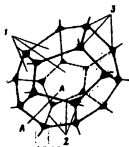


Рис. 48. Схема полиэдрической пены  
1 — пленка жидкости; 2 — каналы; 3 — узлы

смачиваются водой; а смачиваются маслом, обратно тому, что показано на рис. 46, 2; — они обрамляют поверхность масла. В прямых эмульсиях этот слой находится в дисперсной фазе, а в обратных — в дисперсионной среде.

Эмульсии все же менее устойчивы, чем золи. Они могут «жить» сутками и даже месяцами, но не в течение нескольких лет.

## «ПЕНОЮ СЕДОЙ...»

(Свойства пен)

В поэме М. Ю. Лермонтова «Черкесы» есть такие строки: «...подале Терек за горой; высокий берег подмывает, крутясь пеною седой». С точки зрения коллоидной химии в этих строках показан процесс образования речной пены.

Жидкая пена представляет собой дисперсную систему типа Г/Ж, в которой дисперсной фазой является газ или пар, а дисперсионной средой — жидкость. Часто дисперсной фазой служит воздух, пузырьки которого находятся в воде. К пенам относятся концентрированные и высококонцентрированные системы; низкоконцентрированные системы (содержание дисперсной фазы менее 0,1%) называют газовыми эмульсиями (см. табл. 1).

Плотность жидкости в сотни и даже в тысячи раз превышает плотность газа. В газовых эмульсиях происходит «обратная седиментация», т. е. всплытие газовых пузырьков. В концентрированных и высококонцентрированных системах, образующих пену, пузырьки соприкасаются и лишены возможности свободного перемещения.

Пены относятся к грубодисперсным системам; в момент возникновения пузырьки видны невооруженным глазом. При образовании пены ее ячейки имеют сферическую форму, которая с течением времени переходит в полиэдрическую, где грани ячеек — тонкие жидкие пленки (рис. 48).

Пленки жидкости, находящиеся между пузырьками, образуют так называемые треугольники Плато. В каждом ребре многогранника

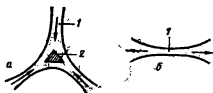


Рис. 49. Структура жидких пленок пен в треугольнике Плато (а) и между пузырьками газа (б)

1 — пленка жидкости; 2 — канал

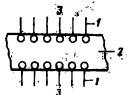


Рис. 50. Структура адсорбционного слоя ПАВ оболочки пены

1 — адсорбционные слои в пленке жидкости; 2 — пленка жидкости; 3 — газовая среда

(рис. 49, а) сходятся три жидкие пленки 1, которые являются стенками пузырьков. Эти пленки образуют между собой углы, близкие к  $120^\circ$ . Сечение пленки жидкости пены по линии АА (см. рис. 48) показано на рис. 49, а.

В местах стыков пленок образуются утолщения, которые называют каналами 2 (см. рис. 48; 49, а). Каналы в поперечном сечении являются треугольниками. Четыре канала с углом между ними около  $109^\circ$  сходятся в одной точке, создавая узлы 3 (см. рис. 48). Каналы и узлы пронизывают всю структуру пены.

Жидкие пленки в центре плоскопараллельны (см. рис. 49, б; 50). Вблизи каналов они утолщены и становятся вогнутыми. В результате возникает капиллярное давление, вызывающее отток жидкости из пленок в каналы; этот отток на рис. 49, б показан стрелками. Жидкие пленки утончаются. Под действием гравитации жидкость собирается в каналы и по узлам стекает в нижнюю часть пены. Кроме того, уменьшение поверхности раздела фаз  $\Delta B$ , которое согласно условию (3) происходит самопроизвольно, способствует сжатию эластичных стенок пузырьков. Внутреннее давление (см. рис. 6) у мелких пузырьков больше по сравнению с крупными. Все это приводит к снижению размеров, гибели относительно мелких пузырьков и разрушению пены.

В то же время за счет гравитации происходит стекание жидкости по пленкам, каналам и узлам, что приводит к сокращению размера пузырьков, особенно крупных. Из всех дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой пена — самая неустойчивая. Время ее жизни определяется временем существования пленки жидкости. В воде, не имеющей примесей, время жизни пены ничтожно мало. Пена разрушается практически сразу после ее образования.

Устойчивость пенам придают вещества, называемые пенообразователями. Особенно эффективны ПАВ и высокомолекуляр-

ные соединения (ВМС) (см. гл. 8). Время жизни пены составляет в случае их применения минуты и даже часы.

Как показали эксперименты, проводимые космонавтами на околоземных орбитах, в условиях невесомости, точнее, микрогравитации сток жидкости в пленках и каналах (см. рис. 48) исключен, возрастает значительно и время жизни жидких пен.

Очевидно, некоторая устойчивость речной пены обусловлена глинистыми частицами и растворимыми веществами, поднимающимися со дна реки, что помогает Тереку «крутиться пеною седой».

Своеобразный рекорд долготы поставил мыльный пузырь диаметром 61 см, в котором содержалось 113 л. воздуха. Он был изготовлен при помощи специальных технических усовершенствований и в искусственных условиях «прожил» два года, постепенно уменьшаясь в объеме, пока в конце концов не превратился в пленку.

Механизм стабилизации жидких пен заключается в том, что в результате введения различных веществ в тонком слое жидкости, составляющем оболочку пены, образуются адсорбционные слои, которые в увеличенном масштабе показаны на рис. 50. Адсорбция вызывает изменение поверхностного натяжения на границе воды с воздухом (рис. 4). В результате уменьшения поверхностного натяжения замедляется отток жидкости из пены и ее утончение, что приводит к увеличению времени жизни пены. Адсорбционные слои обладают определенными структурно-механическими свойствами, которые способствуют устойчивости пены.

В пене, которая образуется на поверхности моря, особая жизнь. Концентрация бактерий в ней в сотни и тысячи раз выше, чем в водной толще. Стабилизация такой пены происходит за счет «своих» ПАВ.

При сильном дожде через некоторое время на лужах могут образоваться пузыри. Это явление отнюдь не признак продолжительности дождя, а вызвано присутствием ПАВ, в частности вымываемых из почвы.

Истинно седая пена образуется на поверхности расплавленного свинца при добавлении в него расплавленного цинка. Пена дает возможность извлечь золото и серебро, которые в качестве сопутствующего продукта присутствуют в свинцовых рудах.

На практике нередко необходимо исключить возникновение пены как нежелательного явления. При производстве бумаги, сахара, в ряде гальванических процессов наблюдается обильное пенообразование, которое отрицательно сказывается на выходе готового продукта. Для предотвращения образования пены применяют специальные вещества, называемые пеногасителями.

Несмотря на короткую жизнь, жидкие пены успевают сделать многое. За время существования пены можно выстирать белье,

очистить поверхность, принять ванну, предотвратить или потушить пожар, извлечь нефтяные загрязнения с поверхности моря, определить герметичность сварных швов и еще многое другое. Даже отрицательные свойства пузырьков, а именно их седиментационную неустойчивость, можно разумно использовать. Речь идет о пенной флотации, одном из основных методов обогащения минералов. Частицы минералов прилипают к пузырьку и вместе с ним всплывают на поверхность, образуя концентрат. Частицы пустой породы остаются во взвешенном состоянии или оседают.

«Мыльный пузырь не исчерпал себя и по сей день» — эта фраза, сказанная академиком П. А. Ребиндером в конце 60-х годов прошлого столетия, справедлива и сегодня. Пена, элементарной ячейкой которой является мыльный пузырь, находит все новые и новые сферы практического применения.

## ХЛЕБ, ДЕРЕВО, ИЗУМРУД

*(Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой)*

Некоторые сорта стали, хлеб, древесина, драгоценные камни, бумага, пемза, пенопласт и еще многое другое представляют собой дисперсные системы с твердой дисперсионной средой.

Среда вносит существенные коррективы в поверхностные и объемные свойства подобных систем. Частицы одного вещества, из которых формируется дисперсная фаза, закреплены в каркасе твердого тела, образующего дисперсионную среду. Это обстоятельство сообщает телам определенную прочность и устойчивость, предотвращает коагуляцию, изменяет молекулярно-кинетические и электрокинетические явления.

Высокодисперсные системы типа Т/Т по аналогии с системами с жидкой дисперсионной средой (см. табл. 1) называют твердыми золями, а с более крупными частицами — сплавами. Подобное деление все же несколько условно, так как существует разброс значений размеров частиц дисперсной фазы.

Твердые золи как высокодисперсные системы обладают способностью рассеивать свет (см. рис. 29). Окраску драгоценных и полудрагоценных камней определяют ничтожные количества примесей тяжелых металлов и их оксидов. Эти примеси находятся в раздробленном состоянии и составляют дисперсную фазу.

В естественных рубинах и изумрудах такими примесями служат соединения хрома. Искусственные рубиновые стекла, технология изготовления которых связана с именем М. В. Ломоносова, получают из обычного стекла с незначительным содержанием (0,01—0,1%) раздробленных частиц золота диаметром от 4 до 30 мкм.

Переменчивая окраска александрита вызвана небольшой примесью хрома. В зависимости от длины падающего света александрит способен по-разному рассеивать свет и поэтому меняет свою окраску: при дневном освещении она изумрудно-зеленая, а при искусственном — вишнево-красная.

К дисперсным системам типа Т/Т относятся минералы, горные породы, эмали и некоторые сплавы металлов. Определенные сорта стали представляют дисперсную систему, в которой дисперсная фаза образуется из цементита  $Fe_3C$ . В чугунах дисперсную фазу составляют частицы углерода. Присутствие дисперсной фазы в стали и чугуне влияет на их прочностные и другие свойства.

Системы типа Т/Т многочисленны, но не исчерпывают все многообразие систем с твердой дисперсионной средой.

В дисперсных системах типа Г/Т пузырьки газа окружены твердой оболочкой. Эти системы называют твердыми пенами. Типичным представителем природной твердой пены является пемза. Она возникает в результате застывания быстро извергающейся вулканической лавы, в которой под высоким давлением растворены вулканические газы. В процессе извержения вулкана давление быстро падает, растворенные газы выделяются из лавы и вспучивают застывающую лаву. Эта «технология природы» воспроизведена в широких промышленных масштабах при производстве твердых и эластичных пен.

Достоинство твердых пен — небольшая объемная масса и высокие изоляционные свойства — обуславливает их широкое применение в качестве искусственных материалов. К ним относятся прежде всего пенопласты — газонаполненные пластмассы с преобладающим числом изолированных газовых ячеек. В пенопластах дисперсной фазой является воздух, пузырьки которого более или менее равномерно распределены по всему объему материала. Если в материале преобладают сообщающиеся ячейки, то он называется поропластом. Поропласты по сравнению с пенопластами имеют худшие тепло- и электроизоляционные свойства, но обладают более высокой звуко- и виброизоляционной способностью.

Среди пенопластов особое место занимают эластичные пеноматериалы — поролон. Они характеризуются малой объемной массой (всего 30—40 кг/м<sup>3</sup>), хорошими теплоизоляционными свойствами, воздухопроницаемостью и стойкостью к маслам и бензину. Поролон применяют для изготовления подушек, сидений, матрацев, мебели, теплых прокладок одежды и обуви, а также для упаковки мебели, посуды и в других случаях.

В строительной практике используют ячеистые бетоны, органические и минеральные пены, в частности пеностекло. Пеностекло применяют для очистки вод промышленных предприятий в биофильтрах, в декоративных и акустических целях.

Вспенивание пищевых продуктов усиливает восприятие вкуса пищи, делает ее более привлекательной. В большом почете твердая пена у кондитеров. Потребительские вкусовые качества пастилы, зефира, безе, суфле определяются тем, что эти продукты представляют собой затвердевшие пены. В популярном торте «Птичье молоко» твердая пена образуется из полисахаридов (в частности, агар-агара), сиропа, сливочного масла и сгущенного молока.

Вспенивание происходит при изготовлении теста. В дрожжевом тесте дрожжи вызывают брожение, при котором образуется углекислый газ, вспенивающий тесто. В других случаях в тесто добавляют соду или «пекарский порошок» — карбонат аммония, разлагающийся при нагревании с выделением углекислого газа. Перед формовкой в тесте образуются пузырьки, имеющие круглую или овальную форму. Расстояние между пузырьками не менее 0,5 мм, а газопроницаемость отсутствует, поэтому в тесте поры не сливаются. При росте температуры в процессе выпечки хлеба газ в порах расширяется, перегородки утончаются и могут разорваться. Поры укрупняются и принимают неправильную форму. Диаметр пор мякиша хлеба может достигать нескольких миллиметров.

Количественно объем газовых включений определяется пористостью. Пористость показывает, какую часть объема занимает газовая (воздушная) дисперсная фаза от объема всей массы системы. Пористость теста может достигать 10%, а пористость хлеба колеблется от 52 до 76%.

Особыми свойствами обладают капиллярно-пористые тела, твердая дисперсионная среда которых пронизана порами капиллярных размеров (см. рис. 3, а). Если капилляры заполнены газом, то эти тела образуют систему типа Г/Г, а в случае поглощения влаги — типа Ж/Г. Возможно заполнение жидкостью части пор, т. е. образование системы типа Г, Ж/Г.

Жарким летним днем или в засушливое лето листья деревьев интенсивно испаряют влагу, а корни не успевают восполнить эту потерю и дерево «худеет»; ночью или в период дождей поры заполняются водой и дерево вновь восстанавливает свою «талию».

Из дерева получают древесину — ткань растений, состоящую из клеток с одревесневшими оболочками и имеющую сосудистую (капиллярную) проводящую систему. Удивительные механические свойства древесины как замечательного конструкционного материала обусловлены ее ячеистой (дисперсной) структурой. Если древесину пропитать водной суспензией фторопласта, то получится новый конструкционный материал, не требующий смазки.

К капиллярно-пористым телам, помимо древесины, относятся ткани, бумага, кирпич, войлок, фетр, которые в зависимости

от содержания влаги можно рассматривать как системы типа F/T, Ж/Т или Г, Ж/Т.

Как бы ни уплотняли бетон, в нем могут быть поры. Типичная форма этих пор — сетка из коротких цилиндрических каналов диаметром от 0,6 до 1000 нм. Особое значение приобретает состояние влаги в порах бетона. Вода, заполняя поры, становится главным врагом бетона. По этой причине лучшим качеством обладает тот бетон, в котором нет воды.

Почвы также можно рассматривать как капиллярно-пористые тела. Пористость почв колеблется главным образом от 40 до 60%, в торфяных почвах она возрастает до 90%, а в заболоченных снижается до 27%. Поровое пространство почвы заполнено воздухом, в котором находятся летучие органические соединения. Кроме того, там же помещается жидкая часть почвы — почвенный раствор, осуществляющий перенос веществ внутри почвы, вынос их из почвы, снабжение растений водой и растворенными веществами.

Таким образом, поровое пространство является важным фактором, который определяет плодородие почв.

Дисперсные системы типа Ж/Т по аналогии с системами с жидкой дисперсионной средой типа Ж/Ж называют твердыми эмульсиями (см. табл. 1). Твердые эмульсии в чистом виде встречаются сравнительно редко. Например, существует черный фарфор, который получают диспергированием руты в расплаве полуфабриката.

Итак, дисперсные системы с твердой дисперсионной средой многочисленны и весьма разнообразны по составу и применению.

## ВОЗДУХ

*(Аэрозоли — дисперсные системы с газовой дисперсионной средой)*

Дисперсные системы с газовой дисперсионной средой называют аэрозолями. «Аэро» характеризует непрерывную газовую дисперсионную среду, а корень «золь» — раздробленность дисперсной фазы.

Для аэрозолей сложилась своя классификация. Высоко- и среднедисперсные системы типа Т/Г обычно называют дымом, а грубодисперсные — пылью. Системы типа Ж/Г образуют туман (см. табл. 1). Системы, дисперсная фаза которых состоит одновременно из жидких и твердых частиц Т, Ж/Г, нередко называют смогом. Кроме того, могут образовываться аэрозольные пены, т. е. такие системы, в которых пузырьки газа, заключенный в жидкую или твердую оболочку, находится в газовой среде. В одной и той же

среде могут быть твердые частицы различного размера. Подобные системы одновременно являются и дымом, и пылью.

Аэрозоли, как и любая другая дисперсная система, не остаются неизменными; в них происходят также процессы коагуляции, коалесценции и оседания, что сказывается на качественной характеристике этой системы. Важнейшее значение в жизни людей имеют атмосферные аэрозоли. Атмосфера нашей планеты состоит из аэрозолей, которые возникают в ней естественным путем, образуются искусственно, а также сопутствуют промышленному производству. В последнем случае говорят о промышленной пыли.

На рис. 51 показаны основные источники атмосферных аэрозолей. Большая часть их образуется естественным путем: (I): почвы и растительный мир (1) дают 50—80%, водная поверхность (2) — 10—20%, космическая пыль (3) — до 30% всех аэрозолей. Искусственным путем (II) получается до 10% (4), выбросы промышленных предприятий (5) вносят 5—45%, а транспорт (6) — до 10% всех аэрозолей. Эти цифры средние: в разных районах земли доля, приходящаяся на аэрозоли различного происхождения, неодинакова.

Переход почвы в аэрозольное состояние может произойти под действием ветра. В сухую погоду порывы ветра поднимают загрязнения с улиц и тротуаров, превращая их в столбы пыли. Аэрозоль образуется при выветривании горных пород. К сожалению, приходится еще наблюдать, как за кузовом автомобиля и за железнодорожной платформой, которые перевозят сыпучие материалы (известняк, песок и др.), образуется пылевое облако.

Под действием воздушного потока сначала переходят в аэрозольное состояние частицы, сила взаимодействия между которыми незначительна или совсем отсутствует, т. е. нарушаются наиболее слабые связи. Если скорость воздушного потока незначительна, не превышает нескольких метров в секунду и недостаточна для взвешивания частиц, то они только перемещаются около поверхности. Перемещение частиц в этом случае аналогично поземке, когда перенос снега ветром происходит при отсутствии снегопада над поверхностью снежного покрова. Шквалистый ветер, скорость которого достигает нескольких десятков метров в секунду, способен снести и перевести в аэрозольное состояние часть верхнего слоя почвы.

На земле насчитывается свыше 600 действующих вулканов. Каждое извержение сопровождается выбросом в атмосферу нескольких десятков тонн грунта, большая часть которого переходит в аэрозольное состояние.

Микроорганизмы, вирусы, пыльца и споры растений подхватываются потоком воздуха и образуют аэрозоли. В засушливое лето часто возникают лесные пожары, которые сопровождаются

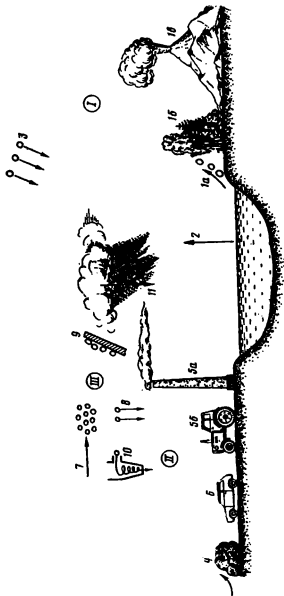


Рис. 51. Круговорот аэрозолей в природе

I — образование аэрозолей естественным путем за счет ветровой эрозии почвы (1а), генерации растениями (1б), извержения вулкана (1в), испарения с поверхности воды (2), поступления из космоса (3); II — образование аэрозолей искусственным путем: за счет сопутствующих процессов в промышленности (5а) и сельском хозяйстве (5б), в процессе работы транспорта (6); III — разрушение аэрозолей в результате движения совместно с воздушным потоком (7), оседания (седimentации) (8), осаждения на препятствие (9), принудительного разрушения (10) и образования осадков (11)

образованием многокилометрового облака дыма и пыли. Облако порой достигает населенных пунктов, жители которых ощущают последствия стихийного бедствия.

Мировой океан, моря и многочисленные водоемы земли поставляют в атмосферу водяной пар (см. рис. 51, процесс 2). В результате конденсации пара возникают облака, также представляющие собой аэрозоли и состоящие из капель и кристаллов воды. Воды в облаках всего 10<sup>-7</sup>% от общего количества воды на земле, но этого количества достаточно, чтобы определять климат и погоду, влиять на урожай, условия труда и жизни людей.

Атмосферные аэрозоли могут быть образованы искусственным путем, в частности при выполнении сельскохозяйственных работ. При помощи самолетов и наземных средств распыляются огромные массы различных ядохимикатов, которые превращаются в аэрозоли. Выполнив свое назначение, большая часть их остается в воздухе.

Промышленные области до настоящего времени не избавлены от своеобразного «украшательства» в виде шлейфа, извергаемого дымовыми трубами. В результате не только загрязняется атмосфера, но буквально выбрасываются в трубу многие ценные продукты. В шахтах, на вскрышных карьерах, по добыче полезных ископаемых, около металлургических и химических комбинатов, при работе различного рода агрегатов (дробилок, мельниц, тепловых электростанций и многочисленных котельных) образуются аэрозоли, загрязняющие воздух.

Все виды наземного, воздушного и морского транспорта являются генераторами аэрозолей за счет неполного сгорания топлива и вследствие движения. Автомобили, например, оставляют за собой на проселочной дороге в сухую погоду огромное облако пыли.

Итак, источников образования аэрозолей более чем достаточно.

## ВОЗВРАЩЕНИЕ НА КРУГИ СВОЯ

*(Циркуляция атмосферных аэрозолей)*

Ежегодно в среднем один квадратный километр земной поверхности выбрасывает в атмосферу 20 т раздробленной массы, которая превращается в атмосферные аэрозоли. Если бы это количество аэрозолей все время накапливалось в воздухе, то нам буквально нечем было бы дышать. К счастью, существует круговорот аэрозолей в природе, и они возвращаются в исходное положение («возвращение на круги своя»).

Разрушение аэрозолей происходит (см. рис. 51, III) за счет процессов оседания (8), осаждения (9), а также принудительным путем (10). Рассмотрим эти процессы подробнее. Как бы тща-

тельно ни протирали домашние предметы, уже через несколько дней на них образуется слой пыли. Причина этому — разрушение аэрозолей в результате оседания.

При необходимости можно разрушить аэрозоли искусственным путем (см. рис. 51, 10), хотя это и очень непростое. Такая потребность возникает, в частности, в связи с проблемой охраны окружающей среды и необходимостью извлечения ценных продуктов. Разрушение аэрозолей осуществляют осаждением частиц за счет инерции на фильтрующую основу под действием электрического поля, а также за счет коагуляции и пылеподавления, когда в результате орошения происходит захват частиц каплями воды.

Газовая среда аэрозолей обуславливает их отличие от систем с жидкой дисперсионной средой. Электрические свойства аэрозолей принципиально отличаются от электрических свойств золь и суспензий. Для этих систем типа Т/Ж электрическое состояние характеризуется взаимодействием между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой; образуется двойной электрический слой, происходит компенсация заряда частиц, и система становится электрически нейтральной (рис. 14). Заряд аэрозолей не компенсируется и является избыточным, а величина и знак заряда — переменными.

В обычных условиях отдельные аэрозольные частицы в воздухе несут до 100 элементарных зарядов ( $1,6 \cdot 10^{-17}$  Кл). В результате трения или под действием электрического поля величина заряда отдельной частицы резко возрастает и может достигать  $10^7$  элементарных зарядов, или  $1,6 \cdot 10^{-12}$  Кл. Увеличение заряда способствует осаждению частиц в электрофильтрах.

По сравнению с золями, суспензиями и даже эмульсиями аэрозоли в большей степени агрегативно-неустойчивы. Незначительная вязкость среды (вязкость воздуха по сравнению с вязкостью воды меньше примерно в 1000 раз) обуславливает их седиментационную неустойчивость. Если в воздухе скорость оседания частиц диаметром 50 мкм (плотность материала частиц равна  $1,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) составляет примерно 0,2 м/с, то в воде скорость оседания таких частиц уменьшается до  $2 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Влага в атмосфере обновляется 42 раза в год, т. е. ежегодно 42 раза вода возвращается на круги своя из атмосферы на землю с тем, чтобы опять перейти с земли в атмосферу.

Осадки (11) (см. рис. 51) в виде дождя, снега, града возникают в результате оседания (седиментации) укрупненных капель или кристаллов льда. Если в облаках капли воды имеют диаметр в пределах от 2 до 20 мкм, то диаметр дождевых капель может увеличиться до 3 мм, т. е. максимально в сотни раз.

При оседании капли дождя захватывают более мелкие твердые частицы, и образуются системы Т, Ж/Г. Происходит процесс пылеподавления и разрушение атмосферных аэрозолей.

Газовая среда по сравнению с жидкостью более подвижна. Поэтому броуновское движение и диффузия (см. гл. 4) в аэрозолях будут интенсивнее, чем в золях. Для частиц диаметром менее 0,1 мкм скорость броуновского перемещения превышает скорость седиментации, а это означает, что устанавливается определенное седиментационное равновесие и высокодисперсная система становится устойчивой.

Подвижность дисперсионной среды обуславливает перемещение частиц (см. рис. 51, 7), движущихся одновременно с этой средой. Подобное движение может совершаться по инерции под действием градиента температуры и электрического поля.

В результате движения газовой воздушной среды и его турбулентности возникает вертикальная составляющая, которая способствует удержанию частиц. Горизонтальное перемещение частиц в совокупности с вертикальной составляющей является дополнительным фактором устойчивости аэрозолей, в том числе и атмосферных.

Таким образом, седиментационная устойчивость аэрозолей, с одной стороны, уменьшается вследствие небольшой плотности газовой (воздушной) среды, а с другой — интенсификация броуновского движения и диффузия, горизонтальное перемещение аэрозольных масс и возникновение вертикальной составляющей повышают устойчивость аэрозолей по сравнению с системами с жидкой дисперсионной средой.

Газовый (воздушный) поток, несущий аэрозольные частицы, встречается с различными препятствиями. Это могут быть деревья, выступы местности, различные предметы, здания и иные строения. На поверхности этих препятствий может осаждаться часть аэрозолей.

Аэрозоли многолики: попадая в легкие, они могут лечить (ингаляция) или вызывать болезни (бронхит, силикоз), способны тушить пожары и в то же время достаточно небольшой искры, чтобы мучная пыль загорелась и произошел взрыв. В аэрозольном состоянии сгорает топливо, происходит сушка, интенсифицируется ряд процессов окисления и восстановления, орошаются посевы, применяются многие препараты при помощи аэрозольных баллончиков (краски, освежители), осуществляется масса других процессов.

Аэрозоли достойны большего внимания, но целенаправленность нашего изложения в рамках коллоидной химии заставляет ограничиться сказанным.

(Читатели, интересующиеся более подробно свойствами аэрозолей, могут воспользоваться книгой автора — А. Д. Зимон. Джинн, вырвавшийся из бутылки. Аэрозоли. М.: Химия. 1993. 212 с.).

## 8. БЕЗ ВИНЫ ВИНОВАТЫЕ

(Высокомолекулярные соединения — ВМС)

### СЛЕЗЫ ДЕЛЬФИНА И СКОЛЬЗКАЯ ВОДА

(Структура и конформация макромолекул ВМС)

Во второй половине двадцатого века, как никогда ранее, наука определяла технический прогресс. Одним из направлений этого прогресса является создание искусственных полимерных материалов. Шестьдесят лет тому назад синтетические полимерные материалы были редкостью, а в девятнадцатом столетии их вообще еще не было. Сейчас трудно себе представить нашу жизнь без полиэтилена, фторопласта, полиамида и других полимерных материалов. Между тем значительная часть природных веществ, которые, подобно синтетическим полимерам, относятся к высокомолекулярным соединениям (ВМС), существует с зарождением жизни на Земле, т. е. миллиарды лет.

Высокомолекулярными называют соединения с большой молекулярной массой — от нескольких тысяч до миллионов (обычно  $10^4$ — $10^6$ ). К природным ВМС относятся важнейшие вещества растительного и животного происхождения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), натуральный каучук и др. Белки содержатся во всем живом и во всех его частях. Большого разнообразия, чем у белков, творящих весь органический мир, трудно себе представить.

Слезы человека и некоторых млекопитающих содержат природные ВМС (лизоцим и другие белки), которые способны рассеивать свет и при определенных условиях усиливать блеск глаз. Специфическими природными ВМС являются слезы дельфина, которые не связаны с эмоциями, а создают своеобразные искусственные очки для защиты глаз от механических и химических повреждений. Слезы дельфина имеют ограниченные функции, синтетические же полимерные материалы обладают уникальными и многогранными свойствами, которые в природных веществах отсутствуют или проявляются не в полной мере. К таким свойствам относятся повышенная прочность, стойкость к агрессивным средам, термо- и морозостойкость и многие другие.

ВМС состоят из макромолекул, т. е. гигантских молекул. Они содержат большое число повторяющихся одинаковых



Рис. 52. Конформация звена 1 вокруг связи 2

группировок, называемых мономерными звеньями. Например, мономерным звеном полиэтилена является группа  $-\text{CH}_2-$ , а полистирола — группа  $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2-$ .

Положение мономолекулярных звеньев характеризуется конформацией макромолекул. Конформацией называют энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие при повороте мономерных звеньев без разрыва химических связей. Схематически конформация звена 1 вокруг связи 2 приведена на рис. 52.

Конформация и различные состояния макромолекул ВМС объясняются стремлением к самопроизвольному уменьшению энергии Гиббса  $\Delta G$ , т. е.

$$\Delta G < \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta G < 0, \quad T\Delta S > \Delta H, \quad (35)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия;  $\Delta S$  — энтропия.

Конформация характеризует оптимальную пространственную форму макромолекул, отвечающую максимуму энтропии  $\Delta S$ , что соответствует условию (35). Для одной и той же макромолекулы число конформаций может быть большим, т. к. множество звеньев могут вращаться независимо друг от друга в различных направлениях и сочетаниях. Незначительные изменения состава макромолекул или действие растворителя могут резко влиять на энергию внутримолекулярных связей и конформацию в целом.

При этом обеспечивается наиболее вероятностное состояние системы, соответствующее переходу от определенного порядка с небольшим числом конформаций к беспорядку с увеличением числа конформационных состояний. Причем процесс перехода в наиболее вероятное состояние происходит самопроизвольно и сопровождается ростом энтропии. Способность к изменению размеров и формы макромолекул в широких пределах является важнейшим свойством ВМС.

Внутри макромолекул существует два типа различных связей. Первая — между мономерными звеньями цепи, вторая — между цепями макромолекул или отдельными их фрагментами. Связи первого типа — химические; они характеризуются энергией в десятки и сотни килоджоулей на моль. Связи второго типа обусловлены межмолекулярным взаимодействием, энергия которого значительно (в 10—100 раз) ниже энергии химической связи. Подобная связь на рис. 53, б показана пунктиром. Наличие связей двух типов обуславливает вращение мономерных звеньев и гибкость

Рис. 53. Макромолекула в виде клубка (а) и глобулы (б)

1 — связь между мономерными звеньями



макромолекул, что позволяет им принимать различное конформационное состояние.

Энергия единичного межмолекулярного взаимодействия незначительна по сравнению с химической связью, но межмолекулярных взаимодействий много; по этой причине макромолекулы способны сохранять свою форму.

В результате конформационных изменений молекулы могут быть в различных состояниях — от цепей до клубка и даже глобул (см. рис. 53). Глобула — это шаровидная частица из скрученной макромолекулы. В отличие от клубка, размеры которого могут изменяться, в глобуле осуществляется связь между соседними звеньями; макромолекула как бы сворачивается на себя. В результате глобула имеет постоянный размер, а ее плотность приближается к плотности соответствующего ВМС.

Конформация играет определенную роль в процессе черствения хлеба. Черствение, в частности, вызвано взаимодействием между крахмалом и белком в мякише хлеба. Гибкие звенья макромолекул крахмала сближаются и связываются макромолекулами белка, одновременно выделяется влага. В результате возникает более прочная структура мякиша, обуславливающая черствение.

Вязкость является одной из важнейших характеристик растворов ВМС, но ее определение связано с некоторыми трудностями. Вязкость обычных растворов одного и того же вещества при фиксированной температуре и концентрации постоянна. Вязкость же растворов ВМС зависит от условий определения, в частности от давления. Дело в том, что одни и те же макромолекулы ВМС могут находиться в различных конформационных состояниях от линейных до глобулы. По этой причине вязкость концентрированных растворов ВМС может быть анизотропична, т. е. неодинакова в различных направлениях движения раствора и давления, которое испытывает этот раствор. У макромолекул с выпрямленными звеньями и ориентированными хаотично по отношению к направлению движения жидкости вязкость выше по сравнению с макромолекулами, которые имеют форму клубка.

Если вязкий полимер или его раствор продавливать через капилляр под давлением, то макромолекулы будут ориентироваться и вытягиваться, а измеряемая вязкость системы — снижаться.

Образование клубков, однако, наблюдается не всегда. Отсутствие клубков и линейная структура макромолекул определяют особые свойства воды. Скорость судна неожиданно возрастает в тех местах, где цветет вода. Это явление вызвано так называемой скользкой водой. Растворенные в воде макромолекулы синтетических и природных ВМС (последние в виде планктона животного и растительного происхождения) ориентированы в сторону движения воды и гасят перемешивание слоев воды, снижая сопротивление движению корабля и увеличивая тем самым его скорость.

Таким образом, скользкая вода своим происхождением обязана линейному строению макромолекул ВМС и их ориентации при движении воды или какого-либо тела в воде.

Вязкость растворов ВМС в значительной степени зависит от свойств растворителей. Различные растворители сольватируют макромолекулы, способны придать им различную форму и тем самым изменить вязкость одного и того же ВМС. Поэтому вязкость раствора ВМС, определяемая природой самих ВМС и растворителя, является важнейшей характеристикой этого класса веществ.

Кроме того, вязкость связана с молекулярной массой макромолекул ВМС:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \quad \lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

$$\lg M = \frac{\lg [\eta] - \lg K}{\alpha}$$

Приведенное уравнение по имени авторов называют уравнением Марка — Куна — Хаувина.

В различных вариантах этого уравнения величина  $[\eta]$  есть характеристическая вязкость, которая определяется на основе вискозиметрических изменений; коэффициент  $K$  — постоянный для раствора ВМС одного гомологического ряда, а  $\alpha$  — зависит от конформаций макромолекул.

## ОТРИЦАНИЕ ОТРИЦАНИЯ

*(Особенности растворов ВМС)*

Наука о ВМС развивалась спиралеобразно и противоречиво. Как уже указывалось, своим названием коллоидная химия обязана растворам природных ВМС, обладающим клеящим действием, и название «коллоид» означает клееподобный. В начале зарождения коллоидной химии, т. е. в 60-х годах XIX столетия, никто не сомневался, что растворы ВМС являются объектами коллоидной химии. Позже, в 30-х годах прошлого столетия, растворы ВМС стали без

вины виноватыми — их исключили из рассмотрения в качестве объектов коллоидной химии. Основанием послужила термодинамическая равновесность некоторых растворов ВМС: несмотря на большие размеры макромолекул, в растворах ВМС зачастую отсутствует граница раздела фаз — один из существенных признаков дисперсных систем. В связи с этим растворы ВМС стали рассматривать как истинные, а не как коллоидные.

В конце концов всё стало на свои места. В последние годы определилось новое научное направление — коллоидная химия ВМС (полимеров) как составная часть коллоидной химии.

Нельзя считать, что растворы ВМС принадлежат только к истинным или только к коллоидным растворам. Отрицая свойства тех и других, они являются носителями признаков как истинных, так и коллоидных растворов.

Растворы ВМС являются типичными лиофильными обратимыми системами. Они образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы. Сухой остаток ВМС в состоянии самостоятельно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

В то же время растворы ВМС обладают некоторыми свойствами коллоидных растворов. Размеры макромолекул ВМС соответствуют размерам частиц высокодисперсных систем: 1—100 нм, чаще в пределах 40—80 нм. В определенной ситуации при компактной конформации (см. рис. 50) макромолекулы можно рассматривать в качестве самостоятельной фазы. Напомним, что фаза — однородная по составу и свойствам система. Своеобразная граница раздела возникает между структурами (макромолекулами) и бесструктурным веществом (растворителем). Кроме того, макромолекулы могут взаимодействовать между собой и образовывать ассоциаты. С увеличением концентрации ВМС или с понижением температуры размеры и время существования ассоциатов увеличиваются и их можно рассматривать как своеобразную фазу.

Растворы ВМС, как и многих других веществ, в зависимости от природы растворителя могут быть истинными или коллоидными. Желатин, например, представляет собой белок, в состав которого входят полярные группы (карбоксильные, amino и др.), имеющие большое сродство к воде. Поэтому неудивительно, что в воде желатин образует истинный раствор. Стоит только заменить воду на спирт, как истинный раствор желатина переходит в коллоидный и образуется золь.

Обратный переход из коллоидного раствора в истинный по аналогии с другими веществами наблюдается для натуральных и синтетических каучуков. Они растворимы в бензоле, бензине и других углеводородных растворителях, но нерастворимы в воде и образуют в водной среде эмульсии, называемые латексами.

Кроме гетерогенности, характеризующейся появлением границы раздела фаз, растворы ВМС роднит с коллоидными растворами ряд свойств, которые присущи тем и другим.

Для растворов ВМС, как и любых других, характерны диффузия, осмос и обратный осмос. Сами ВМС (полимеры) могут образовывать суспензии, эмульсии и пены. Наполненные полимеры относятся к системам Т/Т и Ж/Т, а твердые пены — к системам Г/Т. Для растворов полимеров характерны также такие поверхностные явления, как адсорбция и адгезия.

Растворы ВМС, подобно коллоидным растворам, способны рассеивать свет, а макромолекулы — совершать броуновское движение.

Таким образом, коллоидная химия ВМС на основе общих закономерностей и явлений, присущих дисперсным системам, рассматривает особые, характерные только для этого класса веществ свойства.

## ВОДА И ВЕРБЛЮД

*(Набухание и студнеобразование)*

Организм верблюда подобен губке. Единым духом верблюд может влить в себя около 200 л воды, хотя в желудке нет для нее специальной емкости. Роль своеобразного бачка выполняют горб и красные кровяные клетки крови — эритроциты, которые набухают в воде.

*Набухание — увеличение массы и объема ВМС в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее паров.* Для верблюда набухание природных ВМС происходит в результате взаимодействия их с водой.

Набухание — широко распространенное явление. К основным компонентам муки относятся природные ВМС — белки и крахмал. Процесс приготовления теста заключается в смешивании муки с водой и добавке веществ, стимулирующих брожение. Образование из муки теста происходит в результате набухания.

Набухание количественно характеризуется степенью набухания  $\alpha$ , показывающей относительное увеличение массы ВМС:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 = m_{\text{ж}} / m_0, \text{ или } \alpha = (m_{\text{ж}} / m_0) \cdot 100\%, \quad (36)$$

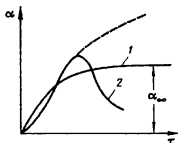
где  $m_0$ ,  $m$  — масса ВМС до и после набухания;  $m_{\text{ж}}$  — масса поглощенной жидкости.

Для крахмала степень набухания исчисляется единицами процентов, а для белка она может достигать 200%.

Степень набухания может изменяться в широком диапазоне. Для природных ВМС она обычно не превышает 1600%. Хлеб также способен набухать; степень набухания свежего хлеба может

Рис. 54. Зависимость степени набухания от времени процесса

1 — ограниченное; 2 — неограниченное набухание



достигать 15%, а черствого — 4%. Степень набухания сухарей составляет уже 25—35%.

Степень набухания изменяется с течением времени и определяется взаимодействием растворителя с макромолекулами ВМС. Белок связывает определенное количество воды, поэтому подобное набухание называют ограниченным. При ограниченном набухании (рис. 54, кривая 1) макромолекулы ВМС поглощают жидкость, но сами в ней практически не растворяются. Степень набухания достигает максимального значения и в дальнейшем не увеличивается.

Приведем несколько примеров ограниченного набухания. Синтетические ВМС — контактные линзы, которые применяют вместо очков, ограниченно набухают во влажной среде глаз. Набухший материал линз содержит определенное количество воды (не больше и не меньше), которое необходимо для придания материалу характерных оптических свойств.

Прорастанию зерна всегда сопутствует ограниченное набухание. В результате ограниченного набухания белков образуется эластичное и плотное по консистенции тесто. Когда часть белков переходит в растворенное состояние, свойства теста ухудшаются: оно становится жидким и липким. Набухание в этом случае будет неограниченным (см. рис. 54, кривая 2).

Неограниченное набухание заканчивается растворением. Подобный процесс наблюдается при набухании натурального и синтетического каучука в углеводородных жидкостях, а желатина в горячей воде.

Набухание сопровождает жизнедеятельность всех растительных и животных организмов, не является исключением и человек. Почка имеет две основные функции: выведение шлаков и регулирование количества воды в организме. Вследствие набухания ее соединительных тканей из растворов шлаков извлекается излишек воды, который затем возвращается в кровь.

Процесс набухания избирателен и зависит от природы ВМС и растворителя. Ограниченное набухание имеет место при

взаимодействии полярного ВМС в полярном холодном растворителе (например, белка в воде) или неполярного ВМС в неполярной холодной жидкости (каучука в бензоле).

Ограниченное набухание характерно для так называемых сшитых полимеров, к числу которых относится резина, набухающая в углеводородах (например, в бензине). Цепи сшитых или трехмерных полимеров образуют за счет химической связи единую пространственную структуру; макромолекулы ВМС как бы сшиты между собой — отсюда и название подобных полимеров. Сетка создает препятствие неограниченному набуханию.

Вид набухания и его скорость могут определяться температурой растворителя. Для одного и того же ВМС можно наблюдать одновременно ограниченное и неограниченное набухание (растворение). Подобный процесс имеет место при набухании крахмала:

Набухание сопровождается увеличением объема ВМС. Если исходная масса вещества заключена в емкость, то в процессе набухания за счет увеличения объема стенки этой емкости будут испытывать давление. Это давление называют давлением набухания. Оно может быть значительным. Древние египтяне воспользовались этим явлением для раскалывания горных пород. Куски сухого дерева забивали в трещины скал, а затем поливали водой — дерево набухло и разрывало скалы. Для некоторых пищевых масс (гороха, бобов, зерна и др.) давление набухания может достигать десятки и даже сотни атмосфер. Горб и мембраны эритроцитов верблюда эластичны, и поэтому избыточное давление внутри организма не возникает.

Набухание происходит в несколько стадий. Первая стадия связана с нарушением взаимодействия между макромолекулами, диффузией растворителя в макромолекулу ВМС, образованием сольватных слоев из молекулы растворителя и разрывом слабых связей в макромолекуле (рис. 55, а). В результате первой стадии полярные молекулы растворителя 1 образуют сольватные, а в случае воды — гидратные слои 2. Во второй стадии происходит перемещение уже самих макромолекул или их звеньев в растворитель. Вследствие сольватации и отталкивания одноименно заряженных сольватных слоев (рис. 55, б) рвется слабая связь 3. Макромолекулы приобретают способность диффундировать в раствор (рис. 55, в). Направление диффузии показано стрелкой.

Набухание — самопроизвольный процесс и определяется снижением энергии Гиббса:

$$\Delta G < \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta G < 0.$$

В начальной стадии, называемой энтальпийной, происходит выделение теплоты (рис. 55, а), порядок расположения макромолекул не изменяется и  $\Delta S = 0$ , а  $\Delta H < 0$ . Вторая стадия — энтро-

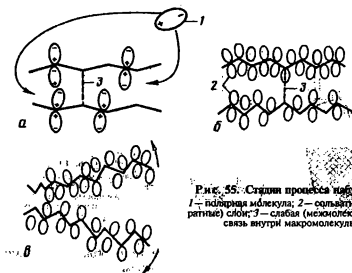


Рис. 55. Стадии процесса набухания  
1 — полиэфир молекула; 2 — соляные (гидратные) слои; 3 — слабая (межмолекулярная) связь внутри макромолекулы

пийная (рис. 55, б), порядок макромолекул нарушается, и энтропия растет  $\Delta S > 0$ .

В заключение подчеркнем, что все природные и значительная часть синтетических ВМС способны в той или иной мере к набуханию. В некоторых довольно частых случаях набухание определяет функциональные процессы организмов.

## И ТВЕРДОЕ ТЕЛО, И ЖИДКОСТЬ

(Свойства студней, синерезис)

Для поддержания волос в порядке и придания им естественного вида и свежести применяют гель. Гель представляет собой структурированную систему, каркас которой состоит из частиц коллоидных размеров (собственно гель, рис. 56) или макромолекул ВМС (студни).

В зарубежной и часто в отечественной научной литературе не делают различия между гелем, полученным из золя, и студнем, сформированным из ВМС. Последний рассматривают как частную форму гелей. Мы будем придерживаться этих позиций.

В обыденной жизни понятие о студнях органически ассоциируется с такими блюдами, как кисель и холодец. Фактически же студни имеют большее распространение. К собственно гелям можно отнести тесто, мармелад, различные кондитерские желе, многие клеи. При замешивании муки, увлажнении, хлеба, сухарей и печенья также образуются гели.

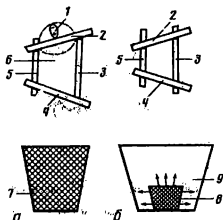


Рис. 56. Структура и объем геля до (а) и после (б) синерезиса

1 — полярная молекула связанной жидкости; 2 — 5 — нумерация частиц; 6 — свободная жидкость; 7, 8 — гель; 9 — жидкость, выделившаяся в результате синерезиса

Несмотря на разновидности, все гели обладают свойствами и твердых тел, и жидкости. К свойствам твердых тел относятся прочность, упругость, эластичность; способность сохранять определенную форму. Упругие и эластичные свойства студней проявляются при работе мышц человека. Мышечные волокна состоят из клеток, содержащих гелеобразную протоплазму, состояние которой меняется под влиянием нервных импульсов. Поэтому мышцы способны сокращаться и растягиваться, совершать работу и обеспечивать двигательные процессы организма человека.

Свойства твердых тел обусловлены наличием каркаса и структуры. У собственно гелей каркас формируется при повышении концентрации дисперсной фазы и перехода системы из свободной дисперсной в связнодисперсную (см. рис. 37). Переход золь — гель зависит еще от формы частиц. Частицы золя оксида ванадия  $V_2O_5$  имеют палочкообразную форму и образуют гель при незначительной концентрации, равной всего 0,01%.

Студни могут возникать двумя способами: в результате ограниченного набухания и вследствие охлаждения раствора ВМС. Застуднение — это процесс увеличения вязкости, сопровождающийся ростом эластичности. Образование студня происходит в результате усиления взаимодействия между макромолекулами.

Макромолекулы ВМС неоднородны, имеют лиофильные (в воде гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные) участки. У гидрофильных групп макромолекул  $-NH_2$ ,  $-CO$ ,  $>NH$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  образуются гидратные слои. Эти слои экранируют отдельные участки макромолекулы (см. рис. 55, а). Гидрофобные группы, например группы  $-CH_2-$  боковых звеньев белков, способны формировать подобные слои. Наличие свободных, не защи-

ценных сольватной оболочкой участков макромолекул при определенных условиях, в частности при росте концентрации ВМС; приводит к тому, что между этими участками возникает взаимодействие. В результате образуется структура, т. е. сетка из макромолекул ВМС.

Застуднение вызывается понижением температуры, изменением состава раствора при данной температуре и внешними факторами. Возможно получение студня под действием света.

На процесс застуднения оказывает влияние форма макромолекул. Системы, состоящие из линейных макромолекул, застудневают лучше по сравнению с системами из макромолекул в виде клубка. Застуднение происходит за некоторое время, которое может колебаться от нескольких секунд до недель.

Одним из замечательных свойств гелей является тиксотропность, т. е. способность восстанавливаться после разрушения. Например, протоплазма лимфоцитов разжижается в результате внешнего воздействия (укалывания), затем быстро восстанавливает свою структуру. В виде гелей связана часть воды почвы. Почвенная вода совместно с другими факторами определяет влагостойкость почвы. При пахоте и под воздействием других механических усилий гели разрушаются, а затем вновь восстанавливаются.

Гель содержит большое количество воды, иногда более 99%. Типичным живым телом (студнем) является медуза; при ее высыхании получается ничтожный осадок.

Жидкость в гелях может быть связанной и свободной. Связанная жидкость входит в состав сольватной, а в случае воды — гидратной оболочки. На рис. 55, а и 56, а схематически показано формирование гидратных слоев, в котором участвует полярная молекула воды 1. Связанная вода обладает ограниченной подвижностью и сообщает студням повышенную по сравнению с жидкостью прочность. Связанная вода замерзает при более низкой температуре, которая может достигать  $-15^{\circ}\text{C}$ . Пониженная температура замедления связанной воды в почве обеспечивает сохранность зимующих семян или растений и благоприятно влияет на урожай.

Основная часть жидкости механически включена в каркас геля. Часть жидкости б (см. рис. 56, а), которая не входит в сольватную (гидратную) оболочку, называют свободной или иммобилизованной. Механическое включение жидкости в ячейки структуры подобно удержанию в губке впитавшейся воды. Жидкость входит в ячейки каркаса и теряет свою подвижность. В то же время большое количество воды в гелях сообщает им свойства, которые характерны для жидкости. В гелях могут протекать такие физико-химические процессы, как диффузия, электрическая проводимость и др.

В космическом эксперименте «Гель» определялось движение жидкости в условиях действия внешнего электрического поля, т. е. в процессе электроосмоса, схема которого приведена на рис. 17. В условиях невесомости при помощи электрического поля из геля, образованного раствором полиакриламида, удалось извлечь свободную жидкость и даже часть жидкости сольватной оболочки. При отсутствии гравитации путем изменения напряженности электрического поля удается определить прочность связи жидкости, находящейся в сольватированном состоянии.

При нагревании каркас студня разрушается и система разжижается. 6%-й студень желатина при  $45-50^{\circ}\text{C}$  переходит в раствор. Аналогичный процесс происходит в организме верблюда при высвобождении запасенной воды. Разжижение студня и выделение жидкости достигается также механическим воздействием — перемешиванием и встряхиванием.

Непрочное состояние жидкости в гелях проявляется в таком явлении, как синерезис. Синерезис заключается в сближении частиц, сжатии каркаса геля (см. рис. 56) и выдавливании в первую очередь свободной жидкости. Этот процесс на рис. 56, б показан стрелками. Вследствие синерезиса гель сжимается, сохраняя первоначальные контуры. Жидкость, которая выделяется при синерезисе, может включать часть связанной воды и даже частицы дисперсной фазы. Так, жидкость, выделяющаяся после образования простокваши, является слабоконцентрированным золем.

Синерезис проявляется при отмокации таких кондитерских изделий, как мармелад, желе, фруктовые джемы, карамель, а также блюда, именуемого в обиходе холодцом. В процессе созревания сыра самопроизвольное выделение воды сначала из творога, затем из полупродукта определяется синерезисом. Мясо молодых животных сочнее и нежнее по сравнению с мясом старых животных, поскольку с возрастом в тканях животных, склонных к синерезису, происходит потеря части свободной и даже связанной воды.

Коллоидно-химическими процессами, в том числе и синерезисом, объясняется повышение жесткости и снижение эластичности тканей с увеличением возраста человека.

## КОСМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ «ТАВРИЯ»

*(Белки как полиэлектролиты)*

Почти 30 лет тому назад на борту орбитального комплекса Светлана Савицкая завершила ранее начатый эксперимент «Таврия». Результаты превзошли все ожидания.

Методом электрофореза (см. рис. 16), т.е. под действием внешнего электрического поля, белки, которые на Земле не разделялись, в Космосе дали пять фракций. Из смеси белков удалось выделить чистый интерферон. Интерферон; одна из разновидностей белков, обладает уникальным свойством: он препятствует попаданию в организм постороннего вируса и является универсальным защитным фактором организма. Степень очистки белков в условиях невесомости почти в 100 раз эффективнее, чем на Земле. Зародилась новая отрасль науки — космическая биотехнология.

Белки являются основным субстратом жизни. Они входят в состав всех животных и растительных организмов и составляют продукты их жизнедеятельности. Они обеспечивают возможность существования, развития, созревания и воспроизводства потомства любого организма.

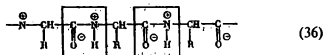
Мы остановимся лишь на коллоидно-химических свойствах белков. Способность белков к электрофорезу свидетельствует о наличии двойного электрического слоя на границе между макромолекулами белков и жидкой средой. В состав макромолекул белков входят группы, склонные к ионизации в растворе. По этой причине подобные ВМС называют полиэлектролитами.

Полиэлектролиты содержат большое число ионогенных групп («иониз»), а их растворы способны пропускать ток («электролиты»). Ионогенные группы могут быть и кислотными, и основными, и одновременно кислотными и основными. Кислотная карбоксильная группа —COOH, например, входит в растворимую часть крахмала. Особенность белков как полиэлектролитов заключается в том, что, помимо кислотных групп, они содержат еще и основные группы (—NH<sub>2</sub>).

Карбоксильные группы —COOH и аминогруппы —NH<sub>2</sub> аминокислот образуют между собой пептидные связи —N—C—, ко-



торые формируют первичную структуру белка из полипептидных цепей:



В прямоугольники заключены полипептидные связи, а знаки «+» и «+» указывают на избыточный заряд в связи со смещением электронного облака.

Полипептидная цепь белков состоит из многих десятков и даже сотен аминокислот в различных сочетаниях, что обуславливает многообразие белков.

Между функциональными группами полипептидных цепей (амино- и карбоксильными) возникают водородные связи. Они могут быть внутри- и межмолекулярными. Это означает возникновение связей внутри самих макромолекул белков, а также связи между макромолекулами и с молекулами растворителя.

Главная особенность белков, определяющая их индивидуальность, заключается в способности самопроизвольно формировать пространственную структуру, свойственную данному белку, что можно охарактеризовать как своеобразную самоорганизацию структуры.

Белки, которые способны к образованию глобул (см. рис. 53), называют глобулярными. Глобулярные белки состоят из макромолекул преимущественно шаровидной или эллипсоидной формы, они гидрофильны, т. е. хорошо растворяются в воде. Большая часть полярных гидрофильных центров [см. формулу (36)] макромолекул белков находится снаружи глобул, что и определяет их высокую реакционную способность. Глобулярные белки содержатся в крови, лимфе, протоплазме клеток. К белкам этой группы относятся альбумин, глобулины яичного белка, молока, сыворотки крови, пепсин желудочного сока.

Часть белков не образует глобул. Макромолекулы этих белков, которые называют фибриллярными, представляют собой тонкие вытянутые нити, обычно соединенные между собой. В организме они выполняют в основном структурные и механохимические функции. Например, к фибриллярным белкам относятся коллаген и желатин, которые являются составной частью тканей кожи и сухожилий. Кератин входит в состав волос, а миозин — в состав мышечных клеток.

Вернемся к электрофорезу. Длинная полипептидная цепь белка [см. формулу (36)] на концах имеет только две ионизированные группы молекул, в боковых цепях макромолекул белков находится большое число ионогенных групп, которые способны диссоциировать в воде:



Именно эти боковые группы создают условия для образования двойного электрического слоя.

Когда число amino- и кислотных групп одинаково и степень диссоциации их одна и та же, то происходит нейтрализация образующихся ионов. Это состояние обусловлено определенным значением pH. В большинстве случаев степень диссоциации и число групп  $-COOH$  и  $-NH_2$  не одинаковы. Для таких белков, как казеин, коллаген, альбумин, и некоторых других,

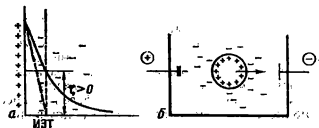


Рис. 57. Структура двойного электрического слоя белка (а) и электрофорез (б) в случае подавления диссоциации карбоксильных групп

кислотные группы превалируют над основными. Преобладание щелочных групп наблюдается в растворах глиаина пшеницы, протамина и др.

Изменяя свойства среды, можно регулировать ионизационную способность белков. В кислой среде при избытке кислоты (например, HCl) подавляется диссоциация карбоксильных групп, равновесие (37) смещается в левую сторону, а равновесие (38) — в правую.

Макромолекула белка обретает избыточный положительный заряд (рис. 57), возникает ДЭС, а дзета-потенциал будет положительным; при электрофорезе в кислой среде молекулы белка движутся к катоду.

В щелочной среде при избытке NaOH подавляется диссоциация основных групп, равновесие (38) смещается в левую сторону, а равновесие (37) — в правую. Макромолекула белка приобретает отрицательный заряд; образуется ДЭС, структура которого показана на рис. 15, а, дзета-потенциал становится отрицательным, и при электрофорезе макромолекулы будут двигаться к аноду. Подобными свойствами обладают крахмал и гуммиарабик.

Такое состояние, когда число диссоциированных основных и кислотных групп одинаково, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ) белка. В ИЭТ число разноименных зарядов белковой частицы одно и то же. Макромолекулы свертываются в клубки (см. рис. 53, б), вязкость растворов белков становится минимальной, а растворимость падает. В ИЭТ дзета-потенциал равен нулю.

Диссоциация amino- и карбоксильных групп обуславливает образование ДЭС и возможность электрофореза. Макромолекулы белков отличаются друг от друга числом функциональных групп, структурой ДЭС, дзета-потенциалом и скоростью электрофореза, которая зависит от заряда макромолекул белка, дзета-потенциала, напряженности внешнего электрического поля и вязкости жидкой среды. В связи с тем, что заряд макромолекул белков определяется их строением, при помощи электрофореза можно разделить белки из их смеси.

В условиях невесомости формирование двойного электрического слоя будет определяться структурой белка и не зависит от массы ионов, которые образуют адсорбционный и диффузные слои (см. рис. 14—17). При отсутствии гравитации скорость электрофореза не зависит от массы различных фракций белков, а определяется величиной дзета-потенциала. Различная скорость электрофореза способствует разделению смеси белков, совсем немного отличающихся друг от друга по величине молекулярной массы. Именно это обстоятельство создало благоприятные возможности успешного осуществления космического эксперимента «Таврия». Получение сверхчистых биологически активных веществ, начало которому положено экспериментом «Таврия», широко применялось в последующих космических полетах.

Итак, при помощи электрофореза можно разделить белки, определить их строение, а также соотношение между основными и кислотными группами.

Современные исследования опираются на знание конформации и структуры белковой макромолекулы с использованием принципа структурно-функциональной организации белка — от структуры к функции.

## ВАРЕННЫЕ ЯЙЦА

*(Денатурация белков)*

Белки обладают свойствами ВМС. Образование студня (геля) и его синерезис имеют место при свертывании крови. Под действием фермента растворимый белок фибриноген превращается в нерастворимый фибрин, одновременно расщепляются несколько пептидных связей и оголяются активные центры. В результате взаимодействия этих центров образуется структура и студень. Затем быстро наступает синерезис.

Протоплазма, в состав которой входят белки, является подвижным тиксотропным студнем, обладающим способностью к расслаиванию. На основе этих процессов осуществляются функциональные свойства клетки.

Белки, имеющие специфическую структуру, характеризуются еще и другими коллоидно-химическими свойствами, которые присущи только им.

Яичный белок в кипящей воде свертывается и изменяет свою структуру. Этот процесс называют денатурацией. Денатурация связана с разрывом наиболее слабых (межмолекулярных) водородных связей внутри макромолекулы и проявляется в отношении глобулярных белков (см. рис. 53). В результате макромолекулы распрямляются и меняют свою структуру, что приводит к снижению биоло-

гической активности, увеличению вязкости и уменьшению растворимости белка. К глобулярным белкам относятся альбумин и глобулин яичного белка, сыворотки крови и молока, органов и тканей. Образованию студней у глобулярных белков предшествует денатурация и вытягивание макромолекул.

Денатурация происходит под действием различных физических и химических факторов. Особое практическое значение имеет свертывание белков при термической обработке; типичным в этом отношении являются вареные яйца. Тепловая денатурация белка имеет место в хлебопечении, при варке мяса и рыбы. Кроме нагревания, денатурация яичного белка происходит в процессе сбивания его со сливками и превращения в пену. Тонкие жидкие слои пены содержат белки с развернутыми пептидными цепями. Развертывание этих цепей сопровождается разрывом водородных связей, но уже в результате не термической, а механической обработки.

Денатурация может быть кислотной. При скисании молока образуется кислота, которая разрушает слабые водородные связи внутри макромолекул белка. В результате разрыхляется структура и меняется форма макромолекул белка.

Денатурация — не единственный процесс нарушения структуры белков. Растворы белков как представителей ВМС являются лиофильными, а следовательно, термодинамически устойчивыми системами. Под действием электролитов устойчивость их нарушается и может произойти выпадение в осадок растворенного ВМС. Этот процесс называется высаливанием и характерен для белков как коллоидных систем.

Заряд белков в большей степени обусловлен химической природой макромолекул и в меньшей степени свойствами жидкой среды. Поэтому для высаливания белков необходимы более высокие концентрации электролитов, чем для коагуляции зелей. Так, яичный глобулин выпадает в осадок из раствора под действием полунасыщенного раствора сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а яичный альбумин — уже при полном насыщении этого раствора. В результате высаливания образуются волокна, хлопья или творожистый осадок.

*Высаливание связано с разрушением сольватной (гидратной) оболочки, окружающей макромолекулу белков (см. рис. 55). Полярные молекулы растворителя, образуя связанную воду, взаимодействуют с электролитами. Сольватная оболочка разрушается, и происходит процесс, обратный сольватации, называемый десольватацией или высаливанием. Интенсивность высаливания определяется степенью сольватации вводимого электролита и структурой сольватной (гидратной) оболочки белка.*

На фотохимическом дублировании, происходящем при освещении фотосенсибилизированного желатина, основано получение печатных

форм для широко распространенного ныне процесса плоской печати.

По своим последствиям высаливание похоже на денатурацию: и в том и в другом случае образуется осадок. Существенное отличие заключается в конечном результате процесса: глубокая денатурация необратима в отличие от обратимого высаливания.

Иногда обратимые и необратимые процессы выступают в совокупности, что имеет место при дублении кожи. Процесс заключается в обработке кожи солями и дубящими веществами, диффузии их в кожу, разрушении сольватной оболочки (высаливание) с разрывом слабых связей внутри макромолекул (денатурация). В дальнейшем между макромолекулами белка образуются новые прочные связи, под действием которых волокнистые макромолекулы сшиваются макромолекулами дубителя и образуют прочную структуру.

В заключение отметим, что уникальное значение белков в живых организмах подчеркивается их названием — «протеины», от греческого слова πρωτος — «протос», что означает первый. Белки являются необходимыми компонентами продуктов питания. Шелк и шерсть — это природные белковые волокна. С обработкой белков связана технология производств кожи, желатина, некоторых видов клеев, медицинских препаратов (гормонов, сы-вороток и др.).

## 9. ДРЕВО НАУКИ

### ВЕТВИ ДРЕВА

*(Дисперсные системы планеты Земля)*

В этой главе будет рассмотрена научная и практическая значимость коллоидной химии. Следует оговориться, что для подобного изложения всех аспектов коллоидно-химических процессов не хватило бы несколько десятков подобных книг. По этой причине *значимость коллоидной химии будет представлена обобщенно и кратко*, не претендуя на исчерпывающее изложение.

Обратимся к древу науки, рис. 58 (в дальнейшем будут приведены только позиции этого рисунка). Напомним, что коллоидная химия (1) — это наука о дисперсных системах (2) и поверхностных явлениях (3). Научная основа и ее специфичность (корни древа) определяются дисперсностью (4) и избытком поверхностной энергии (5).

Условно представим роль и значимость коллоидно-химических закономерностей и явлений в следующих аспектах: практическое использование (6), среда обитания (7) и научно-технический прогресс (8).

Разберем одну ветвь этого древа, связанную со средой обитания (7).

Верхняя часть земной поверхности (9) — почва и грунт являются дисперсными системами. Почвой называют поверхностный слой, несущий на себе растительный покров суши и обладающий плодородием. Грунт — это обобщенное наименование горных пород, основа зданий и сооружений, объект земляных работ.

Своеобразие почвы как дисперсной системы определяется раздробленным состоянием и различным соотношением трех фаз: твердой, жидкой и газовой, т. е. системой типа Ж, Г/Т. В то же время частицы почвы можно представить в качестве дисперсной фазы, а почвенный раствор и воздух — дисперсионной среды, формирующей систему типа Т/Ж, Г.

Адсорбционная способность почв определяется главным образом почвенными коллоидами. Почвенные коллоиды представляют только некоторую часть почвы как сложной дисперсной системы. Катионы почвы легко вступают в ионный обмен [см. уравнение



степи США и Канады. Вспашка больших площадей в степной полосе привела к сильной ветровой эрозии и возникновению пыльных бурь. В черноземных степях Украины, Нижнего Поволжья и Северного Кавказа пыльные бури, которые в этих местах бывают довольно часто, называют черными; тучи пыли порой заслоняют солнце, а днем становится темно.

Грунты представляют собой сложные дисперсные системы. Значительная часть территории России характеризуется слабыми и структурно-неустойчивыми грунтами, что создает трудности в строительстве зданий, сооружений и дорог. На основе закономерностей коллоидной химии можно искусственно и целенаправленно улучшать инженерные характеристики грунтов.

Механические методы, основанные на уплотнении грунта, увеличении числа контактов и силы взаимодействия между частицами, обеспечивают рост прочности грунта. Гидродинамические методы приводят к обезвоживанию грунта, в том числе при помощи электроосмоса. Пропитка грунта вяжущими материалами и последующее их затверждение сообщают грунту повышенную прочность.

Недра Земли обладают несметными богатствами, к числу которых относятся природные ископаемые. Каменный уголь, нефть, руда, газ, торф и другие полезные ископаемые представляют собой сложные дисперсные системы. Каменный уголь, например, нередко включает в дисперсном состоянии серосодержащие минералы, чаще всего пирит, следы растительных остатков и др. Часть полезных ископаемых встречается в самородном состоянии, например, в виде россыпей, которые относятся к дисперсным системам. Коллоидное состояние характерно для мышьяка, золота, платины, а также для углерода.

Итак, наша планета состоит из типичных дисперсных систем, для которых характерны основополагающие закономерности коллоидной химии.

## **ЗЕМЛЯ, ВОДА, ВОЗДУХ**

*(Дисперсные системы в среде обитания)*

Образование, особенности и разрушение дисперсных систем, находящихся в трех сферах (9) (воздух, вода, земля), неразрывно связаны с проблемой охраны окружающей среды (10).

В воздухе, воде и на земле частицы природного происхождения сосуществуют с частицами загрязнений, которые образуются искусственно. Природа не признает деления на отрасли. По этой причине мы будем рассматривать в совокупности дисперсные системы различного происхождения в трех сферах, нас окружающих.

В ходе производительной деятельности людей ежегодно перемещается ~10 млрд. т различных пород и почвы; сюда входит добыча строительных материалов и ископаемых, выбросы и вынос пустой породы, в частности при вскрышных работах, перепашка посевов, сооружение каналов, плотин, дамб, дорог, зданий, выемка грунта под фундамент и т. д.

Вода в природных водоемах загрязнена, в том числе и частицами, составляющими дисперсную фазу. Они образуют дисперсные системы типа Т/Ж, Ж/Ж, а иногда и Г/Ж. Чаше возникают сложные дисперсные системы. В речных водоемах содержатся частицы кремнезема, глинистых минералов, гумусовых веществ, оксидов железа, карбонатов кальция и магния. В озерах и прудах взвесь образуется из придонного ила. В морскую воду реки приносят минеральные и органические частицы; они дополняются биологическими живыми существами — бактериями, планктоном. В воде океанов коллоидные растворы и грубые взвеси формируются продуктами жизнедеятельности организмов и разложения после их гибели.

Реки планеты ежегодно перемещают до 16 миллионов тонн, а ветры выдувают до 2,5 миллиардов тонн породы (для сравнения гора с вершиной Эверест, самая высокая в мире — 8848 м, содержит примерно 2,5 миллиарда тонн породы). В виде смылов и в результате аварий и других причин около 5 тонн нефти и нефтепродуктов ежегодно попадают в реки, а затем и в море. Растекаясь по воде, нефть образует одномерную дисперсную систему, которая способна испортить десятки миллионов литров воды.

Заметим, что человечество ежегодно потребляет до 7 миллиардов м<sup>3</sup> чистой воды, что по объему эквивалентно стоку воды в море десятков таких рек, как Волга.

В мире каждый год в результате сгорания топлива выбрасывается в атмосферу более 100 млн. т твердых веществ и свыше 1 млн. т газообразных. В пересчете на душу населения ежегодно скапливается более 500 кг промышленных и бытовых отходов, которые сливаются в водоемы, выбрасываются в воздух, складываются в отвалы. В большинстве своем отходы — это дисперсные системы.

Достаточно вспомнить Чернобыльскую катастрофу. Образовавшееся радиоактивное аэрозольное облако, при своем движении, за счет оседания радиоактивных частиц, оставляло убийственный след. Этот след и в настоящее время, и в обозримом будущем (период полураспада радионуклидов стронция и цезия, формирующих след, составляет 30 лет) представляет реальную опасность.

Итак, *природа засорена дисперсными системами, значительная часть их оказывает пагубное влияние на наше существование и жизнедеятельность. Но! Человечество уже давно осознало эту угрозу и борется с ней.*

## БОРЬБА ЗА ЧИСТОТУ СФЕРЫ ОБИТАНИЯ

(Охрана окружающей среды)

Если бы все выбросы накапливались, то нам нечем было бы дышать, а чистая вода стала бы дефицитом (кстати, уже сейчас торгуют экологически чистой водой).

Человечество давно осознало возможность экологической катастрофы и принимает меры (которые еще нельзя признать достаточными) для ее предотвращения. *Остановимся вкратце на тех вопросах охраны окружающей среды (10), в основе которых лежат коллоидно-химические процессы.*

Сама природа (11) старается защитить себя. На рис. 51 показана динамика атмосферных аэрозолей. Их разрушение и очистка воздуха происходит в результате естественного круговорота аэрозолей. Своеобразным фильтром, способствующим очистке воздуха, является крона деревьев. Однако одна природа не в состоянии «переварить» такое огромное количество отходов. Приходится применять дополнительные меры, связанные с очисткой воздуха путем фильтрации, орошения водой (с захватом частиц и их осаждением с каплями воды) и другими методами.

Дисперсные системы на основе нефти давно погубили бы океаны и моря, если бы не морские организмы — своеобразные санитары. Для многих микроорганизмов (моллюсков, губок, водорослей, креветок) нефтяные загрязнения — это пища. Они разрушают дисперсную систему, поглощают органические загрязнения и очищают воды.

Как и в отношении воздуха, природа не в состоянии справиться и с очисткой воды. Для этой цели активно применяют коллоидно-химические процессы, к которым относятся фильтрация, мембранная технология, адсорбенты (см. «Опреснение морской воды и искусственная почка», «Пища растений», «Волосы, глина, уголь»).

Одним из способов охраны окружающей среды является утилизация отходов — превращение их в доходы.

Безотходная технология (12) позволяет сохранить природу и использовать вторичное сырье. Принципы безотходной технологии заложены в организме человека. Эритроциты крови живут недолго — всего 120 дней. В ликвидации старых эритроцитов принимают участие печень и селезенка. Для строительства новых клеток из остатков эритроцитов извлекается все полезное, в том числе полностью железо.

Производство эритроцитов в организме построено на рациональном использовании вторичного сырья и является образцом безотходной технологии.

Через дымовые трубы «утекают» продукты и отходы многих промышленных предприятий (цементных, металлургических,

химических и др.). Некоторые цементные заводы выбрасывают в трубу до 25% произведенного пылевидного цемента. Безотходная технология позволяет собрать раздробленный продукт и использовать его по прямому назначению.

Ежегодно скапливается огромное количество отработавшего машинного масла; на один легковой автомобиль его приходится до 4 л. Регенерация масла, в том числе и фильтрация через активированный уголь, позволяет использовать вторично до 90% бросового сырья.

Есть еще один вид безотходной технологии, связанный с охраной окружающей среды: прекращение использования в качестве пестицидов, гербицидов и ПАВ веществ, которые после выполнения своей функции вызывают отрицательные последствия.

Вторичное использование отходов многогранно (14), и подход с позиций дисперсных систем играет в нем не последнюю роль. Шлак применяют в качестве дисперсного строительного материала, в частности в виде твердой пены. Древесные стружки и опилки находят применение в дисперсных системах типа Т/Т, так называемых ДСП — древесно-стружечных плитах, в которых связующим — дисперсной средой — являются клеи. Макулатура становится сырьем для бумаги.

Драгоценные отходы резины и полимеров захламляют весь мир. Только в странах СНГ за год собирается около миллиона тонн отходов резины. Если эти отходы погрузить в товарные вагоны, то длина поезда составит 300 км. Отечественный ученый Б. А. Догадкин еще в конце 50-х годов прошлого столетия разработал технологию получения порошкообразной резины из отходов путем механического диспергирования в щелочной жидкой среде и в присутствии ПАВ. После перемешивания и высушивания жидкой массы получают порошок, который авторы назвали «диспор».

Академик Н. С. Ениколопов предложил получать полимерный порошок в шнековом экструдере, аналоге домашней мясорубки. Его шнек одновременно перемешивает, нагревает, сдавливают и проталкивает материал через калиброванное отверстие. Подобрав конструкцию и режим работы экструдера, из материала получают порошок. Экструдер позволяет превращать в порошки отходы полимеров и резины, решая таким образом задачу утилизации вторичного сырья.

Если при создании безотходной технологии в отношении аэрозолей необходимо собрать раздробленное вещество, то для резины и полимерных материалов требуется нечто обратное — их дробление и использование в раздробленном состоянии.

Приведенные примеры охватывают только часть большой проблемы, связанной с охраной окружающей среды. Эти примеры подтверждают лишь масштабность этих проблем.

Роль коллоидной химии в охране окружающей среды определяется не только тем, что вода, воздух, многочисленные выбросы, стоки и отходы являются дисперсными системами, но и тем обстоятельством, что при помощи методов коллоидной химии создается возможность не допустить загрязнение трех сфер, излечить много ценных продуктов и создать безотходные технологии.

Охрана окружающей среды — это не только научная, в том числе и коллоидно-химическая и техническая проблема, но в первую очередь социальная и экономическая проблема. Для заживления ран, наносимых человечеством природе, необходимо платить. Пока эта плата не соответствует принесенному ущербу.

## И ЖНЕЦ И ШВЕЦ

*(Практическое применение коллоидно-химических процессов)*

Так говорят об умельце, мастере на все руки. (согласно В. И. Далю, швец — это означает «что-то шить», т. е. «созидать»). Для коллоидной химии характерно множество практических приложений, которые свидетельствуют о созидательности этой науки. Рассмотрим лишь некоторые наиболее распространенные из них.

Значительная часть так называемых технических дисперсных систем (15) широко применяется в промышленности. Перечислим некоторые из них: строительные материалы (кирпич, бетон, цемент, керамика и др.); сырье для некоторых отраслей промышленности (на основе древесины, кожи и ткани); вспомогательные материалы (сорбенты, катализаторы, наполнители подимерров, пигменты лаков и красок, электроды и др.). К техническим дисперсным системам относятся вяжущие дисперсные системы, в частности битумные материалы: асфальты как минералы, смолы.

Большое практическое значение имеет асфальт в качестве дорожного покрытия (дисперсная система типа Т/Т) — смесь битума с измельченными минеральными наполнителями (песком, гравием, щебнем).

К числу вяжущих материалов относится гипс, магнизиальная известь и так называемый портландцемент. Последний представляет собой смесь части минеральных веществ, содержащую  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гипс и активные добавки. Важнейшие свойства портландцемента — повышенная прочность, твердость, водостойкость и морозостойкость — делают его основным материалом для бетонных покрытий автомобильных дорог, взлетно-посадочных полос аэродромов и других строителств.

Без смазки невозможна работа двигателей, различных машин и механизмов. Эффективное действие жидких масел определяется

комплексом коллоидно-химических свойств: адгезией и смачиванием, адсорбцией и образованием граничных слоев, структурными и вязкостными свойствами, а также рядом других.

К дисперсным системам относится латекс — продукт, из которого получают каучук и резиновые изделия. Размеры, форма и структура частиц латекса влияют на их свойства (устойчивость и ряд других), являющиеся определяющими в процессе производства резиновых изделий (корда покрышек автомобилей), клея, красок, пленочных материалов, искусственной кожи, бумаги, изоляционных и других материалов.

Коллоидно-химические процессы лежат в основе использования топлива (16) в различных транспортных средствах. В цилиндрах двигателя автомобиля происходит диспергирование топлива, образуется множество капель, большая удельная поверхность которых создает условия для быстрого сгорания и образования газа. За счет давления газа осуществляется перемещение поршня цилиндра, а в конечном счете движение автомобиля.

Для ракет различного класса применяют жидкое и твердое топливо. Горючим может быть жидкий водород, керосин, несимметричный диметилгидразин; а окислителем служит жидкий кислород, пероксид водорода и димер диоксида азота  $N_2O_4$ . Улучшение энергетических свойств и быстрое сгорание топлива в ограниченном объеме обеспечиваются введением добавок. Добавками служат высокодисперсные порошки.

Впервые твердое топливо было применено в реактивных снарядах знаменитых «катюш». Твердые топлива, в том числе и «катюш» — это типичные представители дисперсных систем, у которых и дисперсионная среда, и дисперсная фаза состоят из твердых веществ, т. е. системы Т/Т. На некоторых космических кораблях смонтированы двигатели на твердом топливе. Эти двигатели используют в качестве ускорителей полета корабля после старта. Помимо твердого, применяют гелеобразное ракетное топливо, которое в настоящее время получают на основе загущенного гидразина ( $N_2H_4$ ) в смеси с порошками металлов размером частиц порядка 0,1 мкм.

Таким образом, современное ракетное топливо представляет собой дисперсную систему и является типичным объектом коллоидной химии.

Энергетическая проблема была и остается одной из основных. В процессе добычи и использования топлива коллоидно-химические процессы играют активную роль.

Сформировалась коллоидная химия нефти и нефтепродуктов, которая рассматривает поверхностные явления при добыче, транспортировке и переработке нефти и в процессе применения нефтепродуктов. В газовой промышленности особые трудности вызывают образовавшиеся газовые гидраты (клатраты), белые

хлопьеобразные соединения, формирующие частицы дисперсной фазы. Важнейшим топливом и сырьем для промышленности остается каменный уголь. Добыча угля связана с превращением монолитной массы в раздробленную систему, что на языке коллоидной химии означает диспергирование (см. рис. 30, б).

В качестве топлива используются также торф и сланцы. Торф образуется из отмерших болотных растений и представляет собой дисперсные системы с широким диапазоном размеров частиц — от высоко- до грубодисперсных. Сформировалась коллоидная химия торфа, которая определяет специфические свойства этой дисперсной системы. Торф можно использовать, в частности, в качестве адсорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Горючие сланцы — это дисперсная система в виде осадочной горной породы.

Обратимся к другой проблеме — обеспечения продуктами питания.

Коллоидная химия, являясь фундаментальной наукой, переплетается с другими науками, в том числе и прикладными. В свою очередь, они являются базовыми для всех отраслей агропромышленного комплекса (17). Важнейшие сельскохозяйственные работы, как пахота, боронование, посев и уборка урожая, с точки зрения коллоидной химии — это разрушение или по крайней мере изменение дисперсных систем (18).

Рациональное использование удобрений связано с коллоидно-химическими процессами: смачиванием, впитыванием, адсорбцией и некоторыми другими. Особое значение поверхностные явления приобретают при использовании пестицидных препаратов, которые применяют для борьбы с вредителями полезных растений, а также для подавления или стимулирования роста растений. Пестицидные препараты в виде порошков (дугов), гранул, эмульсий и суспензий должны закрепляться на листьях растений.

В основе мелиорации также лежат коллоидно-химические процессы. Выемка грунта для ирригационных каналов — это разрушение одной (грунт) и образование другой, (отвал) дисперсной системы; укрепление берегов канала достигается приданием грунту структурно-механических свойств; полив при помощи дождевальных установок связан с искусственным образованием дисперсной системы типа Ж/Г.

Пищевые массы (сырье, промежуточные продукты, полуфабрикаты, продукты питания) являются дисперсными системами. Технология пищевых масс во многом определяется коллоидно-химическими свойствами этих систем (19). Пищевых масс множество, поэтому не представляется возможным отразить многообразие этих свойств и придется остановиться на таких распространенных продуктах, как мука и хлеб.

Диспергированием (см. рис. 30, б) из зерна получают муку (20). Зерна размером несколько миллиметров превращаются в муку, средний размер частиц которой исчисляется уже микрометрами. Превращение зерна в муку означает увеличение площади раздела фаз примерно в 1 000 000 раз. Это обстоятельство дает возможность раскрыться тем качествам, которые не проявились в исходном продукте. Мука обретает свойства образовывать тесто, которое является структурированной системой и обладает определенной упругостью, эластичностью и пластичностью.

На всех стадиях технологического процесса получения хлеба (21) (замес, брожение, формование заготовок, расстойка и выпечка) происходят сложные биохимические и химические, в том числе коллоидно-химические, процессы. Даже перечисление этих процессов свидетельствует о их многообразии: осмос, набухание, структурообразование, денатурация белка, разрушение и возникновение дисперсных систем, гелеобразование и др.

Хлеб — уникальный продукт; другого такого нет. Он употребляется ежедневно и никому еще не надоел. Хлеб представляет собой дисперсную систему типа Г/Т, в которой воздушные включения (дисперсная фаза) обрамлены твердым каркасом (дисперсионная среда).

Невозможно охватить все аспекты использования коллоидно-химических процессов в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производств. Даже приведенный неполный перечень подобных процессов свидетельствует о практической значимости коллоидной химии и справедливости заголовка параграфа.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС

*(Коллоидная химия — передовая наука)*

*Коллоидная химия в содружестве с другими науками определяет научно-технический прогресс.* В этом можно убедиться из последующего содержания этого параграфа.

Остановимся еще раз на одной из важных проблем — получении новых конструкционных материалов с заранее заданными свойствами (22).

При помощи электрофореза и электролиза получают композиционные металлополимерные покрытия и материалы (23). Металлополимеры составляют гетерогенную дисперсную систему типа Т/Т из полимерной дисперсионной среды и высокодисперсной металлической фазы. В металлополимерных покрытиях защитные свойства полимеров дополняются металлическими, что позволяет регулировать их электрические и магнитные параметры.

Сочетание положительных свойств металлов и полимеров находит применение в композиционных материалах для сухих смазок. Так, фторопласт обладает низкой теплопроводностью и износостойкостью. Металлофторопластный слой (фторопласт в сочетании с бронзой, медью и наполнителем) является прекрасной сухой смазкой. Сухие смазки широко используются в космических аппаратах.

Методы коллоидной химии порой оказываются единственными для решения некоторых технических задач. Совмещение седиментации с электрофорезом позволяет формировать покрытия люминофоров на экранах электронно-лучевых трубок и оксидных соединений в чувствительных элементах газоанализаторов.

Содружество коллоидной химии и физики привело к созданию нового направления, основанного на использовании магнитной жидкости, так называемой феррожидкости. Феррожидкость представляет собой устойчивый коллоидный раствор магнитных материалов. При изменении направления и напряженности магнитного поля частицы дисперсной фазы способны перемещаться. По этой причине магнитное поле может творить чудеса: феррожидкости приобретают способность двигаться и кипеть, герметизировать и смазывать, шлифовать и полировать, собирать нефтепродукты с поверхности моря, стабилизировать суспензии...

Новое научно-техническое направление — космическая технология (24) — успешно использует методы и объекты коллоидной химии. Особенность космической технологии заключается в том, что она осуществляется в специфических условиях при отсутствии гравитации.

Сварка, плавка, пайка, напыление золота, меди и различных сплавов, получение многочисленных конструкционных материалов — все эти и другие процессы, широко применяемые в космических технологиях, связаны с поверхностными явлениями.

В Космосе затормаживается процесс образования зародышей как центров возникновения частиц дисперсной фазы. В то же время космическая технология может поправить «дефекты природы» и получить частицы дисперсной фазы в виде шариков.

В настоящее время происходит своеобразное возрождение каменного века. Новую жизнь обретает керамика, получаемая из глины, запасы которой практически безграничны. Из керамики, относящейся к дисперсной системе, можно изготавливать двигатели внутреннего сгорания, детали автомобилей и даже двигатели для самолетов.

Пористость, которая является признаком двумерных дисперсных систем (см. рис. 3, а), придается синтетическим полимерным материалам, применяемым для изготовления одежды. Уже имеются полимерные материалы, не уступающие по своей воздухопроницаемости натуральным.

Технический прогресс, используя достижения фундаментальных исследований, в значительной степени происходит на стыке наук. В этом мы можем еще раз убедиться.

Новое научное направление родилось в области механики, граничащей с химией. Эта механохимия (25), которая изучает химические превращения веществ (в том числе и связанные с поверхностными явлениями), происходящие под действием механических усилий. Механохимия проявляется и в отношении неорганических веществ: металлов, солей и оксидов. Причем механохимические процессы происходят как в объеме, так и на поверхности тел, а объемные свойства оказывают влияние на поверхностные.

В результате тонкого измельчения реакционная способность веществ становится отличной от исходного продукта: изменяются дефекты структуры, а кристаллическая структура может перейти в аморфную. Кристаллический кварц, например, при диспергировании становится аморфным. Избыточная поверхностная энергия после измельчения каменного угля реализуется в его повышенной химической активности.

Механохимические процессы проявляются при формировании структуры поверхности в процессе размола волокнистых материалов при получении бумаги, картона и искусственной кожи.

Из системы с жидкой дисперсной фазой можно получить порошок. Такое превращение осуществляется при помощи микрокапсулирования. Все началось с копирки. В 1953 г. была создана безуглеродная копировальная бумага, которую называли самокопирующей. На такую бумагу наносят тонкий слой микрокапсул, содержащих в оболочке красящие вещества. Оболочка при нажатии разрушается, а их содержимое копирует на бумаге буквы и цифры.

Микрокапсулирование получило широкое развитие. По существу, это своеобразный способ упаковки продукта, который позволяет устранить летучесть, возгорание, неприятный запах и ряд других его нежелательных свойств. Твердые, особенно жидкие и даже газообразные вещества заключаются в оболочку, и тем самым обеспечивается сохранность продукта. В качестве капсулируемого продукта могут быть витамины и агрессивные жидкости, продукты питания и горючее, удобрения и жидкие кристаллы, окислители и восстановители — практически любое вещество.

Возникнув на стыке коллоидной химии с другими науками, мембранная технология в последнее время переживает бурное развитие. Принципы мембранной технологии заимствованы у природы. Клетку живого организма можно рассматривать как огромную макромолекулу с оболочкой мембранного типа. Как

уже отмечалось, биологические мембраны осуществляют обмен между клеткой и окружающей средой.

Мембраны (см. рис. 27) и технология на их основе намного эффективнее других технологий и требуют значительно меньше энергетических затрат для осуществления аналогичных процессов. В процессе разделения веществ мембраны играют роль своеобразного барьера. Мембранная технология универсальна. Она применяется для очистки и разделения газов, жидкостей, а также газов и жидкостей, граничащих с твердыми телами. При помощи мембран можно извлечь вещества из раствора, разделить их между собой, в том числе и такие, которые другими способами разделить невозможно или трудно (например, редкоземельные элементы), получить необходимые вещества из сточных вод (например, бор), выделить ПАВ и ВМС.

ПАВ применяют (26) для регулирования таких процессов, как смачивание, смазка, адгезия, адсорбция, прочность материалов, кроме того ПАВ используют в качестве стабилизатора эмульсий и пен, а также для дезэмульгирования и пенопогашения.

Подчеркнем еще некоторые практические применения коллоидно-химических процессов: использование пористых структур в качестве катализаторов, флотация и обогащение различных руд, обработка древесины и ряд других.

В этом параграфе были рассмотрены только отдельные отрасли и некоторые проблемы, которые определяют технический уровень промышленности и ее развитие. Фактически вклад коллоидной химии в технический прогресс этим не ограничивается.

Заметим, что по мере изложения предыдущего материала рассматривались вопросы практического применения коллоидно-химических процессов и их место в научно-техническом прогрессе.

## МАЛ ЗОЛОТНИК, ДА ДОРОГ

*(Наночастицы)*

Более сорока лет тому назад известный ученый в области коллоидной химии Г. И. Фукс обосновал нижний предел высокодисперсных систем, равный одному нанометру ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Радиус молекулы воды составляет 0,138 нм. Одна молекула воды и других низкомолекулярных веществ не может образовывать ни жидкость, ни газ, ни твердое тело. Необходимо по крайней мере 20—30 молекул для того, чтобы из них образовался агрегат и возникла фаза. По этой причине самая маленькая частичка, из которой формируется дисперсная фаза, не может быть ниже 1 нм. По существу, был сформулирован нижний предел существования высокодисперсных систем (табл. 2).

В последнее время (примерно 30—35 лет) произошло своеобразное второе рождение этих систем. В связи с большой практической значимостью подобные частицы стали называть *наночастицами* (27).

Исследованию свойств и применению наночастиц способствовало появление точных методов изучения строения таких частиц (а именно: ядерно-магнитный резонанс, атомно-силовая и электронная микроскопия; компьютерное моделирование; фотон-корреляционная спектроскопия и другие). Появилась возможность измерения предельно малых значений поверхностных натяжений.

Остановимся вкратце на коллоидно-химических особенностях наночастиц, их получении и применении.

Вернемся к условию (28). Из этого условия следует, что для образования наночастиц размером 1—100 нанометров необходимо значительное снижение межфазового поверхностного натяжения — ниже  $10^{-3}$  мДж/м<sup>2</sup> (напомним, что поверхностное натяжение воды при 20° равно 72, 75 мДж/м<sup>2</sup>). К наночастицам, полученным в результате снижения поверхностного натяжения, относятся золи, микроэмульсии, газовые пузырьки, кристаллы, мицеллярные системы, пленки на различных поверхностях. Кроме того, наночастицы формируются из кластеров, клатратов и фракталов.

Остановимся на получении наночастиц. Золи возникают в результате конденсации (см. «Облака и искусственные алмазы»). Мицеллы коллоидных ПАВ (рис. 21—23) — типичные представители наночастиц. Микроэмульсии (см. «Эмульгирование внутри нас») являются лиофильными дисперсными системами; они возникают в результате самопроизвольного диспергирования жидкости за счет резкого снижения межфазового поверхностного натяжения, см. в условии (28). Кроме того, микроэмульсии могут быть прямые и обратные (рис. 45). Следует отметить, что для микроэмульсий характерно незначительное поверхностное натяжение —  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  мДж/м<sup>2</sup>.

Обратные микроэмульсии часто используют для получения твердых наночастиц. С этой целью смешивают две идентичные микроэмульсионные системы В/М, водные фазы которых содержат два разных вещества. Размеры частиц новой фазы соответствуют размерам капель полярной фазы микроэмульсии.

Наночастицы металлов могут быть получены также путем введения в микроэмульсию, содержащую соли металла, восстановителя (в частности, водорода или гидразина) или при пропускании газа (например, CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S) через эмульсию. Подобным способом впервые были получены монодисперсные металлические частицы Pt, Pd, Rh и Ir размером 3—5 нм. Аналогичный метод был использован для синтеза биометаллических наночастиц платины и палладия.

К наночастицам относятся фракталы. Фракталы рассматриваются как множество с крайне нерегулярной разветвленной структурой. Своеобразные фракталы возникают при агрегации частиц. В начале координат кристаллической решетки помещается затравочная частица, к которой примыкают другие частицы за счет броуновского блуждания по решетке. К ранее прилипшим частицам налипают новые. В результате возникает сильно разветвленный фрактальный кластер — дендрит.

Наблюдается разнообразие форм и природы наночастиц: аморфные и кристаллические, хлопьевидные, в виде пленок и цилиндров, фрактальные структуры и дендриты, кластеры. Причем структура наночастиц может существенно отличаться от подобных частиц средне- и грубодисперсных систем. Для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb; Sn, In, Bi; Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления. Прочность нитевидных кристаллов и волокон может в несколько раз превышать прочность макроскопических тел.

Основные фундаментальные представления коллоидной химии требует некоторой корреляции в отношении наночастиц. Подобная корреляция обусловлена зависимостью поверхностного натяжения от размеров частиц; образованием поверхностного слоя, свойства которого отличаются от объемных свойств; влиянием на величину расклинивающего давления и условиями смазывания.

Наночастицы широко распространены. Перечислим некоторые из них. В химии — это материалы с заранее неизвестными свойствами, новые каталитические и сенсорные системы (элементы небольших размеров — доли или единицы микрометров). Подобные системы применяют также для получения сведений о процессах в зависимости от концентрации компонентов. В физике наночастицы способствуют миниатюризации и образованию микросхем для записи информации, преобразованию излучений, в том числе плазменных, созданию принципиально новых материалов в электронике.

Буквально на булавочной головке можно разместить несколько сотен элементов оптоэлектронных, интегральных схем, имеющих размер менее 100 нанометров. Подобный эффект достигается с использованием так называемых планарных технологий, когда формирование поверхности производится наночастицами в виде линий или точек с последующим закреплением этих частиц травлением. В этом суть миниатюризации технических средств.

В результате введения в смазочные материалы наночастиц металлов, графита, асбеста и некоторых других веществ (в частности, дисульфида молибдена) сильно снижается трение.

Для улучшения качества в состав жидких топлив можно добавлять наночастицы металлов. Небольшие количества раздробленного

свинца, кадмия, марганца и бериллия образуют золи и предотвращают детонацию топлива. Золи, входящие в состав горючего для авиационных газовых турбин, препятствуют образованию нагара на лопатках этих турбин. Золи молибдена в бензоле применяются для удаления серы из моторных топлив.

Золи металлов, дисперсная фаза которых обладает большой поверхностью и активностью, являются катализаторами синтеза и гидрирования некоторых органических веществ: жиров, исходных продуктов для синтетических каучуков, сернистых соединений, жидких топлив.

В биологии наночастицы участвуют в жизнедеятельности таких систем, как: гены, клетки, липосомы, ферменты. Нанохимия способствует получению новых лекарственных препаратов.

Некоторые металлы, раздробленные до наночастиц, обладают бактерицидным действием. Частицы металлов с тканями организмов образуют многочисленные и продолжительно действующие источники металлических ионов, способных восстанавливаться по мере израсходования. Коллоидные препараты серебра (колларгол, протаргол), ртути, соединений висмута, молибдена и некоторых других металлов используются в качестве лекарств.

В перечисленных (в известной степени частных) примерах речь идет не только о наночастицах, но и о создании новой нанотехнологии, которая определяет научно-технический прогресс. О бурном развитии исследований и практическом применении наночастиц свидетельствуют многочисленные публикации, ежегодное число которых составляет несколько сотен.

## **ДРЕВО НАУКИ ВСЕМИ КОРНЯМИ СВЯЗАНО С ПРАКТИКОЙ**

*(Вместо заключения)*

Эти слова, принадлежащие академику А. Н. Несмеянову, относятся ко всем наукам. Коллоидная химия не составляет исключения. Дерево науки определяет фундаментальные положения и исследования (рис. 58). Без этих исследований не может развиваться наука. В то же время практика диктует направленность теоретических изысканий (28).

Эти представления в полной мере относятся к коллоидной химии, которая, по образному выражению академика П. А. Ребиндера, как купол венчает здание физической химии, соединяя между собой его стены — термодинамику, кинетику, электрохимию и другие разделы. Основными фундаментальными направлениями и проблемами коллоидной химии, которые в конце 60-х годов прошлого столетия сформулировал П. А. Ребиндер, есть и будут следующие (см. табл. 3): образование, свойства

и устойчивость дисперсных систем (I); поверхностные явления и межфазные слои (II); контактные взаимодействия и структурообразование (III). Связь между поверхностными явлениями и основными проблемными направлениями коллоидной химии дана в этой же таблице.

Остановимся на этих направлениях более подробно. Все они базируются на закономерностях коллоидной химии, которые связаны с избытком свободной энергии поверхности и самопроизвольным ее уменьшением.

Получение дисперсных систем неизбежно приводит к затратам энергии. По этой причине по-прежнему остается проблемой изыскание и применение наиболее экономичных методов, позволяющих одновременно сообщать дисперсным системам определенные качества.

Современная коллоидная химия располагает целым арсеналом методов регулирования свойств и устойчивости дисперсных систем. Эти методы основаны на изменении формы, размера и концентрации частиц дисперсной фазы и (или) на введении добавок в жидкую дисперсионную среду, т. е. путем варьирования свойствами дисперсионной среды. Кроме того, дисперсные системы можно изменить в результате внешнего воздействия электрического и магнитного полей, электромагнитного и радиоактивного излучений, светового импульса, лазерного луча и других источников.

Придание конкретным дисперсным системам определенных, заранее заданных свойств (например, устойчивости, светорассеяния, вязкости, прочности, электрических, магнитных и др.) является активной и непреходящей задачей коллоидной химии.

Поверхностные явления неизбежно сопутствуют всем дисперсным системам. Значительные усилия исследователей направлены на рассмотрение поверхностных явлений твердых тел различной природы в зависимости от шероховатости, энергетической неоднородности, лиофильности и лиофобности.

Такое поверхностное явление, как адсорбция, представлено настолько разносторонне, что даже отдельные разделы его обрели самостоятельность.

Методы коллоидной химии позволяют активными средствами решать задачу: как с наименьшими затратами в случае необходимости усилить или исключить то или иное поверхностное явление.

Еще в конце 20-х годов прошлого столетия известный ученый в области поверхностных явлений и коллоидной химии Б. В. Дерягин сформулировал концепцию трехмерного подхода к рассмотрению свойств жидких межфазных слоев, в том числе и находящихся между частицами дисперсной фазы. Не только линейные размеры, длина и ширина этих слоев, но главным

образом их структура в зависимости от толщины (третье измерение) оказывает решающее влияние на свойства систем с жидкой дисперсионной средой.

Межфазные слои могут образовываться за счет молекул ПАВ и макромолекул ВМС, структурированных пленок, диффузного слоя адсорбированных ионов, сольватных (гидратных) оболочек. В самих межфазных слоях возможны собственные фазовые превращения, химические реакции, эмульсионная полимеризация, структурообразование и ряд других процессов, которые определяют свойства этих слоев и дисперсных систем.

Таким образом, межфазовые слои превратились в средство, предопределяющее свойства дисперсных систем. К числу этих свойств относятся контактные взаимодействия и структурообразование.

Контактные взаимодействия отражают результат соприкосновения твердых тел — частиц дисперсной фазы с поверхностью (адгезия) и между собой (аутогезия), когда отсутствует перемещение тел. В динамических условиях контактными взаимодействиям соответствует трение. Контактные взаимодействия формируют прочность структурированных тел и композиционных материалов.

Методы коллоидной химии позволяют в зависимости от нужд практики изменять величину контактных взаимодействий на несколько порядков и тем самым регулировать прочностные и другие характеристики структур и композиционных материалов.

Помимо основных фундаментальных проблем и направлений исследования, имеется много частных задач и вопросов, которые выдвигаются практикой и успешно решаются в рамках общих закономерностей коллоидно-химической науки.

Коллоидно-химические процессы проявляются практически во всех отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства, в среде обитания. Они определяют жизнедеятельность организмов и существование растительного мира. Научно-технический прогресс тесно связан с преимуществом, которое определяется раздробленностью дисперсной фазы.

*Коллоидная химия находится в постоянном развитии и совершенствовании. Практика выдвигает новые задачи и стимулирует теорию, путем взаимного обогащения возникают свежие идеи и оригинальные решения.*

## ЛИТЕРАТУРА

### Для углубленного изучения

Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. Изд. 3-е, испр. и доп. — М.: Агар, 2001. — 320 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1989. — 473 с.

Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1990. — 463 с.

Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Физическая химия. — М.: Химия, 2000. — 320 с.

### Научно-популярная по отдельным направлениям

Зимон А. Д. Что такое адгезия. — М.: Наука, 1983. — 175 с.

Зимон А. Д. Джин, вырвавшийся из бутылки. Аэрозоли. — М.: Химия, 1993. — 212 с.

Зимон А. Д. Популярная физическая химия. — М.: Радэкон, 2000. — 176 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| От автора .....                                                                                                                                       |    |
| <b>1. ЧЕЛОВЕК — ХОДЯЧИЙ КОЛЛОИД</b> ( <i>Дисперсные системы и поверхностные явления</i> ) .....                                                       |    |
| Альвеолы легких и эритроциты крови ( <i>Характеристика дисперсных систем</i> ) .....                                                                  |    |
| Имя, отчество, фамилия ( <i>Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды</i> ) .....                |    |
| Мука и поверхность Луны ( <i>Классификация дисперсных систем в зависимости от размеров и форм частиц дисперсной фазы</i> ) .....                      |    |
| Внутри нас — волейбольная площадка и футбольное поле ( <i>Площадь поверхности раздела фаз в дисперсных системах</i> ) .....                           |    |
| Водяные пауки ( <i>Поверхностное натяжение</i> ) .....                                                                                                |    |
| Кривое зеркало ( <i>Особенность дисперсных систем</i> ) .....                                                                                         |    |
| Сферическая форма капли в кабине космического корабля ( <i>Классификация поверхностных явлений</i> ) .....                                            |    |
| Почему у слона большие уши, а камни плачут? ( <i>Интенсификация процесса на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой</i> ) ..... |    |
| <b>2. ЖИЗНЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b> ( <i>Адсорбция, адгезия, электрокинетические явления</i> ) .....                                                    |    |
| Какого цвета ремесла? ( <i>Основные представления об адгезии</i> ) .....                                                                              |    |
| Лебедь, рак и щука ( <i>Адгезия жидкости и смачивания</i> ) .....                                                                                     |    |
| Как с гуся вода ( <i>Работа адгезии жидкости</i> ) .....                                                                                              |    |
| Морские желудки и термиты ( <i>Неравновесная адгезия</i> ) .....                                                                                      |    |
| Странная болезнь Ньютона и версия отравления Наполеона ( <i>Адсорбция как поверхностное явление</i> ) .....                                           |    |
| Чем пахнут ремесла? ( <i>Причины адсорбции</i> ) .....                                                                                                |    |
| Волосы, глина и уголь ( <i>Пористые адсорбенты</i> ) .....                                                                                            |    |
| Пища растений ( <i>Ионообменная адсорбция</i> ) .....                                                                                                 |    |
| Электрокардиограмма ( <i>Образование и строение двойного электрического слоя — ДЭС</i> ) .....                                                        |    |
| Спортивное табло ( <i>Электрокинетические явления</i> ) .....                                                                                         |    |
| <b>3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)</b> .....                                                                                                  | 52 |
| Парадокс ( <i>Поверхностные свойства ПАВ</i> ) .....                                                                                                  | 52 |
| Капля по капле и камень долбит ( <i>Адсорбционное понижение прочности</i> ) .....                                                                     | 55 |
| ПАВ — не только ПАВ ( <i>Объемные свойства ПАВ</i> ) .....                                                                                            | 58 |
| ККМ ( <i>Критическая концентрация мицеллообразования</i> ) .....                                                                                      | 60 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вначале применение, а затем объяснение (Моющее действие и моющие средства) .....                             |     |
| 4. НЕВИДИМКИ (Высокодисперсные системы) .....                                                                |     |
| До $10^{24}$ ударов в секунду (Броуновское движение) .....                                                   |     |
| Дубление кожи и многое другое (Диффузия) .....                                                               |     |
| Жабры рыбы (Осмоз, обратный осмос, диализ, ультрафильтрация) .....                                           |     |
| Опреснение морской воды и искусственная почка (Мембранные процессы и мембранная технология) .....            |     |
| Голубая окраска неба, жемчуг и красные сигналы светофора (Рассеяние света, закон Рэлея) .....                |     |
| 5. СОЗДАТЬ И СОХРАНИТЬ (Получение и устойчивость дисперсных систем) .....                                    |     |
| Оловянная чума (Получение дисперсных систем диспергированием) .....                                          |     |
| Пути экономии энергетических ресурсов (Практика использования коллоидно-химических явлений) .....            | 83  |
| Облака и искусственные алмазы (Получение дисперсных систем методом конденсации) .....                        | 84  |
| Кровь и питьевая вода (Устойчивость дисперсных систем) .....                                                 | 87  |
| Перед употреблением взбалтывать (Пути повышения устойчивости гидрофобных систем) .....                       |     |
| Кто кого! (Расклинивающее давление и теория ДЛФО) .....                                                      |     |
| 6. КОГДА ЧАСТИЦ МНОГО (Структурно-механические свойства дисперсных систем) .....                             | 98  |
| Что значит много? (Свободнодисперсные и связнодисперсные системы) .....                                      | 98  |
| Зыбучие пески (Деформация и реология) .....                                                                  | 100 |
| Пластлин, резина, бетон (Прочность дисперсных систем) .....                                                  | 103 |
| Буровые скважины и плывуны (Полная реологическая кривая — изменение вязкости структурированных систем) ..... | 104 |
| Тверже стали, легче алюминия (Создание материалов с заранее заданными свойствами) .....                      |     |
| 7. ВОЗДУХ, ХЛЕБ, НЕФТЬ И МНОГОЕ ДРУГОЕ (Виды дисперсных систем) .....                                        | 109 |
| Золь золота (Системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой — золи и суспензии) .....      | 109 |
| Нефть и молоко (Эмульсии — системы с жидкой дисперсной фазой и дисперсионной средой) .....                   |     |
| Эмульгирование внутри нас (Образование и свойства эмульсий) .....                                            |     |
| «Пеною седой...» (Свойства пен) .....                                                                        |     |
| Хлеб, дерево, изумруд (Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой) .....                              | 120 |

|                                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Воздух (Аэрозоли — дисперсные системы с газовой дисперсионной средой) .....      |            |
| Возвращение на круги своя (Циркуляция атмосферных аэрозолей) .....               |            |
| <b>8. БЕЗ ВИНЫ ВИНОВАТЫЕ (Высокомолекулярные соединения — ВМС) .....</b>         | <b>129</b> |
| Слезы дельфина и скользкая вода (Структура и конформация макромолекул ВМС) ..... | 129        |
| Отрицание отрицания (Особенности растворов ВМС) .....                            | 132        |
| Вода и верблюд (Набухание и студнеобразование) .....                             | 134        |
| И твердое тело, и жидкость (Свойства студней, синергизис) .....                  | 137        |
| Космический эксперимент «Таврия» (Белки как полиэлектролиты) .....               | 140        |
| Вареные яйца (Денатурация белков) .....                                          | 144        |
| <b>9. ДРЕВО НАУКИ .....</b>                                                      |            |
| Ветви дерева (Дисперсные системы планеты Земля) .....                            |            |
| Земля, вода, воздух (Дисперсные системы в среде обитания) .....                  |            |
| Борьба за чистоту сферы обитания (Охрана окружающей среды) .....                 |            |
| И жнец и пшвец (Практическое применение коллоидно-химических процессов) .....    | 153        |
| Научно-технический прогресс (Коллоидная химия — передовая наука) .....           | 156        |
| Мал золотник, да дорог (Наночастицы) .....                                       | 159        |
| Древо науки всеми корнями связано с практикой (Вместо заключения) .....          | 162        |

Анатолий Давыдович Зимон

## ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Лицензия ИД № 03740 от 12.01.2001

Сдано в набор 2.04.2002 г. Подписано в печать 3.09.2002 г.

Гарнитура «Ньютон». Формат 60×88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 10,5.

Уч.-изд. л. 10,19. Бумага типографская. Печать офсетная. Тираж 2000 экз.

Заказ 6768

Издательство «Агар»

103045, Москва, Костянский пер., д. 6

Тел./факс: (095) 956-76-15, 232-29-90

Отпечатано с готовых диапозитивов в филиале I государственного ордена

Октябрьской Революции, Ордена Трудового Красного Знамени

Московского предприятия «Первая Образцовая типография»

Министерства Российской Федерации по делам печати,

теле-радиовещания и средств массовых коммуникаций

115114, Москва, Шлюзовая наб., 10

## Московская государственная технологическая академия

*образована в 1953 году и за время своего существования  
подготовила 82 тыс. специалистов, работающих в России, странах СНГ  
и государствах дальнего зарубежья.*

*Пролицензирована (№ 24Г—0739 от 18.11.99 г.), прошла государственную  
аттестацию и аккредитацию (№ 25—0604 от 26.07.99 г.).*

*В академии, ее 18 филиалах и 48 представительствах в 34 регионах  
России по дневной (д), вечерней (в) и заочной (з) формах обучения  
ведется подготовка высококвалифицированных специалистов (полный  
и сокращенный срок обучения) по следующим 28 специальностям:*

Технология продуктов общественного питания (д, в, з)  
Товароведение и экспертиза товаров (з)  
Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий (з)  
Технология бродильных производств и виноделия (д, з)  
Технология консервов и пищевых концентратов (з)  
Технология хранения и переработки зерна (з)  
Технология рыбы и рыбных продуктов (з)  
Технология сахаристых продуктов (з)  
Технология жиров, эфирных масел, парфюмерно-косметической  
продукции (з)  
Водные биоресурсы и аквакультура (з)  
Биоэкология (з)  
Дизайн (д)  
Юриспруденция (д, в, з)  
Психология (д, з)  
Мировая экономика (з)  
Педагогика (д)  
Антикризисное управление (з)  
Экономика и управление на предприятии (в, з)  
Бухгалтерский учет, анализ и аудит (д, в, з)  
Финансы и кредит (д, в, з)  
Менеджмент организации (д, з)  
Коммерция (торговое дело) (з)  
Автоматизированные системы обработки информации и управления (з)  
Автоматизация технологических процессов и производств (з)  
Техника и физика низких температур (з)  
Машины и аппараты пищевых производств (з)  
Пищевая инженерия малых предприятий (з)

Имеются подготовительные курсы.

Государственный диплом академии о высшем образовании дает право  
на ведение профессиональной деятельности не только в России,  
но и за рубежом. Во время обучения по дневной форме дается отсрочка  
от призыва в вооруженные силы.

В академии обучается 28 тыс. студентов.

В числе преподавателей академии 88 профессоров и докторов наук,  
179 доцентов и кандидатов наук

Адрес академии: Россия, 109004, Москва, ул. Земляной вал, д. 73

Контактные телефоны: (095) 915-52-10, 915-79-09, 915-23-24



Анатолий Давыдович Зимон — почетный профессор Московской государственной технологической академии, доктор технических наук, заслуженный деятель науки России, академик Международной академии экологии и безопасности жизнедеятельности, фронтовик-ветеран Отечественной войны, полковник в отставке.

Обосновал и создал новое направление в области адгезии, имеющее крупное научное и прикладное значение и получившее признание в нашей стране и за ее пределами. Семь монографий автора, в том числе две, изданные в США, составили своеобразную энциклопедию адгезии. В книге «Дезактивация», изданной в Японии и Германии, на основе собственных исследований представлены теория и практика дезактивации и их апробация после Чернобыльской катастрофы. Опубликованы пять научно-популярных книг, из них впервые по физической и коллоидной химии, изданы учебники по физической и коллоидной химии. За 1967—2001 годы опубликовано 26 книг, а с учетом переиздания — 37, объемом 571 печатных листов.

**Справки по адресу:**

**109004 Москва, ул. Земляной вал, д. 73, МГТА**

**Телефоны:**

**915-23-24, 302-40-77**