

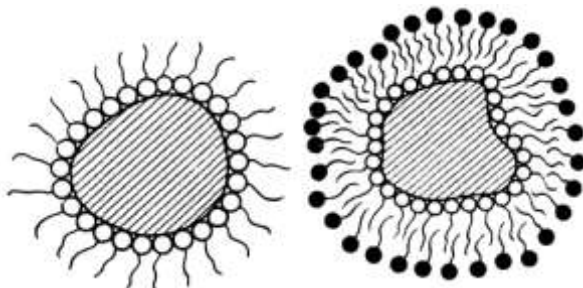
МИНИСТЕРСТВО ХЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И
ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧЕРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ГРОДНЕНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
(для проведения лабораторных занятий)

для студентов инженерно-технического факультета



ГРОДНО 2013

УДК 544 . 77(072)

ББК 24.6

К 60

Авторы: Кулеш И.В., Валентюкевич О. И.

Рецензенты: доктор биологических наук, доцент Макариков А.Ф.,
кандидат биологических наук, доцент Кубышин В.Л..

К-60 Практикум по физической химии: учеб.-мет.
пособие / И. В. Кулеш, О. И. Валентюкевич.- Гродно:
ГГАУ, 2013 – 94с.

Данное пособие предназначено для студентов технологических специальностей аграрного университета. Целью данного пособия является оказание помощи в изучении теоретического материала, а также выработка навыков экспериментальной работы.

УДК
ББК

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно-технического факультета УО «ГГАУ» (Протокол № 3 от 28.11.2012г.).

© И.В. Кулеш, 2013
© «ГГАУ», 2013

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РАЗДЕЛ 1. СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Золи (коллоидные растворы) — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Размер частиц дисперсной фазы обычно лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ см.

Золи, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно, растворяться в ней, называются *лиофобными*.

Лиофобные золи обладают рядом специфических свойств: электрических, оптических, молекулярно-кинетических и др. С некоторыми из этих свойств мы познакомимся в этой главе. Многие важные свойства зольей и, в частности, их устойчивость, обусловлены возникновением на поверхности частиц *двойного электрического слоя*.

Двойной электрический слой.

В соответствии со вторым законом термодинамики на границе двух фаз самопроизвольно должны протекать процессы, снижающие избыточную поверхностную энергию. Если соприкасающиеся фазы содержат заряженные частицы (электроны, анионы, катионы) или хотя бы полярные молекулы, то результатом этих процессов становится образование на границе фаз *двойного электрического слоя* (ДЭС).

Это очень важно, так как именно двойной электрический слой обуславливает многие интереснейшие свойства дисперсных систем.

Как возникает двойной электрический слой? На любой твердой поверхности при ее контакте с жидкостью возникает избыточный электрический заряд (положительный или отрицательный). Этот заряд компенсируется находящимися в жидкой фазе ионами противоположного знака (противоионами).

В результате этих процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз формируется двойной электрический слой. Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму. Избыточный электрический заряд на твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью, может возникнуть тремя путями.

Первый путь — ионная адсорбция. Поверхность кристалла адсорбирует из дисперсионной среды подходящие ионы; обычно это такие анионы или катионы, которые способны достраивать его кристаллическую решетку.

Второй путь — поверхностная ионизация; в этом случае с поверхности твердого тела в дисперсионную среду переходят ионы одного знака, а на поверхности частицы оказывается избыток ионов другого знака.

Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой, за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжена отрицательно.

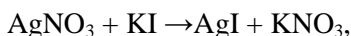
Третий путь — в тех редких случаях, когда межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул в поверхностном слое.

Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кена. Согласно этому правилу: *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.* Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с

водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Образование ДЭС путем ионной адсорбции.

Рассмотрим образование ДЭС на поверхности кристалла AgI, полученного при взаимодействии водных растворов нитрата серебра и иодида калия:



причем одно из реагирующих веществ (например, KI) взято в избытке.

Образующиеся в результате реакции мелкие кристаллы AgI находятся в растворе, содержащем ионы K^+ , NO_3^- , I. Начинается процесс адсорбции ионов, в котором кристаллы AgI являются адсорбентом.

Согласно правилу адсорбции (правилу Панета-Фаянса), на кристалле адсорбируются:

- 1) ионы, которые способны достраивать его кристаллическую решетку, т. е. ионы, из которых построена данная решетка или изоморфные им;
- 2) ионы, которые могут образовывать с ионами кристаллической решетки малорастворимые соединения.

В рассматриваемом случае в соответствии с правилом Панета-Фаянса кристалл AgI будет адсорбировать ионы I. Адсорбция ионов I происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Поверхность кристалла заряжается отрицательно. Ионы I, сообщившие поверхности этот заряд, называются *потенциаловразующими ионами*.

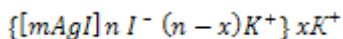
Оставшиеся в растворе ионы противоположного знака (противоионы) электростатически притягиваются к поверхности. Слой противоионов, компенсирующих заряд

твердой поверхности, имеет сложное строение. Принято считать, что он состоит из двух частей.

Первая часть — это противоионы, которые непосредственно примыкают к заряженной поверхности твердой частицы и удерживаются на ней не только электростатическими, но и адсорбционными силами. Эти ионы образуют вместе с потенциалобразующими ионами *адсорбционную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца)*. Противоионы адсорбционного слоя удерживаются поверхностью настолько прочно, что передвигаются вместе с твердой частицей, не отрываясь от нее, и образуют с ней единое кинетическое целое — *коллоидную частицу*.

Вторая часть — остальные противоионы, которые совершают тепловое движение около заряженной поверхности и удерживаются вблизи нее только электростатическими силами. Эти ионы образуют *диффузионную часть двойного электрического слоя*.

Кристаллик иодида серебра, находящийся в растворе, содержащем избыток иодида калия, в соответствии с нашими представлениями о двойном электрическом слое, возникающем вокруг кристаллика, можно схематично изобразить с помощью рисунка (рис.) и записать следующим образом его строение:



коллоидная частица мицелла, где m - число молекул AgI , образующих кристаллик; n - число потенциалобразующих ионов; $(n - x)$ - число противоионов адсорбционного слоя; x - число противоионов диффузного слоя.

Кристаллик нерастворимого вещества, окруженный двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Мицелла электронейтральна. Кристаллик вместе с прочно удерживаемыми на его поверхности ионами адсорбционного

слоя называется *коллоидной частицей*. Коллоидная частица заряжена; в нашем примере она отрицательна, ее заряд составляет « - x ».

Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала электрического поля на границе фаз.

Потенциалобразующие ионы, адсорбируемые поверхностью, создают вокруг кристалла электрическое поле, которое постепенно ослабляется, так как заряд поверхности постепенно экранируется (компенсируется) противоионами. Интенсивность электрического поля в данной точке пространства характеризует значение электрического потенциала в этой точке φ .

Потенциал поверхности φ_0 называют *термодинамическим потенциалом*, его величина характеризует полный скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором. Противоионы, находящиеся в адсорбционном слое, частично компенсировали заряд поверхности, поэтому потенциал электрического поля на границе адсорбционного и диффузного слоя понизился. Падение (уменьшение) потенциала в адсорбционном слое в рамках *теории Штерна* считают линейным:

$$\varphi = \varphi_0 - ar,$$

где a - постоянная величина; r - расстояние от поверхности кристалла.

Ионная атмосфера, т. е. противоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности и на некотором расстоянии потенциал поля, созданного потенциалобразующими ионами становится равным нулю.

При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные противоионы. Разрыв происходит по *поверхности скольжения*, которая расположена или на границе

адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя.

Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим*, или *потенциалом (дзета-потенциалом)*. Его можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле или скорость движения дисперсионной среды в пористых телах, так как именно от величины электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

Согласно теории Штерна, падение потенциала в диффузионном слое не линейно, а подчиняется экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\alpha r},$$

где r - расстояние от поверхности; α - параметр Дебая, который связан с толщиной ионной атмосферы соотношением $\alpha=1/\delta$.

Толщина адсорбционного слоя определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает 1-2 Å. Толщина диффузного слоя δ зависит от концентрации ионов в дисперсионной среде и может составлять 1^{-10} Å, т. е. ионная атмосфера может простираться в глубь дисперсионной среды в несколько тысяч раз больше, чем адсорбционный слой.

Влияние электролитов на двойной электрический слой.

Добавление электролитов в дисперсионную среду, в которой находятся мицеллы $\{[mAgI] \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+\} \cdot xK^+$, изменит двойной электрический слой, образовавшийся на поверхности кристаллов AgI.

Различают электролиты *индифферентные* (безразличные) и *неиндифферентные* («родные») по отношению к данному кристаллу.

Влияние индифферентных электролитов.

Индифферентными называются электролиты, ионы которых *не способны к хемосорбции данной поверхностью* и в соответствии с правилом Панета-Фаянса не могут быть потенциалобразующими. Индифферентные электролиты *не меняют потенциал поверхности* φ_0 .

По отношению к кристаллу $[mAgI]$ такими электролитами являются $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$. Их добавление не может изменить число ионов I^- на поверхности кристалла AgI и, следовательно, не изменит φ_0 , но толщина ионной атмосферы δ , после добавления этих электролитов изменится, так как увеличение концентрации противоионов (в нашем случае катионов) приводит к тому, что отрицательный заряд поверхности полностью компенсируется на меньшем расстоянии от поверхности, чем раньше. Итак, добавление индифферентного электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя, причем сжатие двойного слоя вызывают те ионы электролита, знак которых тот же, что и у противоионов диффузного слоя. Большую роль играет величина заряда ионов. Трехзарядный ион Al^{3+} сильнее экранирует отрицательный заряд поверхности, чем двухзарядный Ca^{2+} или однозарядный Na^+ , чем больше заряд противоиона добавленного электролита, тем сильнее сжимается двойной электрический слой.

Если добавить к рассматриваемому золю иодида серебра $\{[mAgI]nI^-(n-x)K^+\} \cdot xK^+$, индифферентный электролит, имеющий противоионы, заряд которых равен трем и выше (например, $AlCl_3$ или $Fe(CH_3COO)_3$), в большом количестве, то можно наблюдать интересное явление - *перезарядку* коллоидных частиц. Отрицательно заряженные коллоидные частицы станут положительно заряженными. Знак ζ - потенциала тоже изменится: из отрицательного он станет положительным.

Способность к обменной адсорбции возрастает с увеличением заряда иона. Многозарядные ионы вытесняют однозарядные противоионы и из диффузного, и из адсорбционного слоев. После замены однозарядных противоионов K^+ на ионы Al^{3+} последние, уже в адсорбционном слое полностью нейтрализуют заряд частицы; затем происходит специфическая сверхэквивалентная адсорбция ионов Al^{3+} на поверхности кристалла, приводящая к появлению на ней избыточного положительного заряда. Положительный заряд компенсируется отрицательными ионами из раствора (например, Cl^-) и на поверхности кристалла возникает новый ДЭС с положительным зарядом частицы и отрицательным слоем противоионов.

В новом ДЭС (после перезарядки) ϕ_0 не изменился, но в адсорбционном слое находятся ионы Al^{3+} в сверхэквивалентном количестве, поэтому потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоя поменял знак (в нашем случае стал положительным), ζ -потенциал тоже поменял знак.

Влияние неиндифферентных электролитов. Неиндифферентные электролиты способны изменить потенциал поверхности.

Если к золю иодида серебра, стабилизированного KI, добавить еще некоторое количество иодида калия или другого растворимого иодида, т. е. увеличить концентрацию потенциалообразующих ионов I^- в дисперсионной среде, то количество адсорбированных поверхностью кристалла $[mAgI]$ ионов I^- станет еще больше и потенциал поверхности ϕ_0 станет более отрицательным (увеличится по абсолютной величине).

То же произойдет, если к золю добавить любой электролит, который содержит анионы, способные достраивать кристаллическую решетку AgI , т. е. хемосорбироваться его поверхностью.

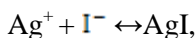
Чтобы понизить φ_0 , нужно уменьшить концентрацию потенциалообразующих ионов в дисперсионной среде. Для этого добавляют электролиты, ионы которых могут связывать потенциалообразующие ионы, образуя с ними малорастворимые соединения.

В нашем примере к золю



следует добавить $AgNO_3$ или другую растворимую соль серебра.

Ионы Ag^+ связывают ионы I^- :



концентрация ионов I^- в среде уменьшается, следовательно, уменьшается и их количество в адсорбционном слое. Это приводит к снижению φ_0 (уменьшению его абсолютной величины).

Добавление $AgNO_3$ снижает термодинамический потенциал (φ_0) вплоть до 0, после чего при дальнейшем добавлении $AgNO_3$ на кристалле $[mAgI]$ начинают адсорбироваться в качестве потенциалообразующих уже ионы Ag^+ , поверхность кристалла $[mAgI]$ приобретает положительный заряд. Термодинамический потенциал φ_0 , а следовательно, и ζ - потенциал меняют знак и становятся положительными.

Перезарядка поверхности под влиянием неиндифферентного электролита, сопровождающаяся изменением знака термодинамического φ_0 и электрокинетического (ζ) потенциалов, называется *химической* (или *нейтрализационной*) *перезарядкой*.

РАЗДЕЛ 2. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Проблема устойчивости — одна из основных проблем коллоидной химии, это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Устойчивость системы зависит от многого: размеров

частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, присутствия примесей. Практика, как всегда, ставит противоположные задачи: сохранить дисперсную систему или разрушить ее, т. е. сделать систему устойчивой или неустойчивой. Кровь, например, является дисперсной системой, устойчивость которой должна сохраняться на протяжении всей жизни организма. Устойчивыми дисперсными системами должны быть пищевые массы: молоко, майонезы, шоколадные и творожные массы и т. п. В других случаях дисперсную систему требуется разрушить, например, очистить от взвешенных частиц воду природного водоема или воздушную среду и т. п.

Агрегативная и седиментационная устойчивость.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают неизменность ее основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц в дисперсионной среде. Другими словами в устойчивых дисперсных системах частицы дисперсной фазы не слипаются и не оседают (или не всплывают) под действием силы тяжести. Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы характеризует ее *агрегативную устойчивость*. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена слипанием частиц, называемым *коагуляцией*.

Способность системы противодействовать оседанию (или всплыванию) частиц под действием силы тяжести характеризует ее *седиментационную устойчивость*. Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет седиментационную устойчивость.

Образующиеся в результате коагуляции коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования)

различной структуры — плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капелек жидкой фазы называется *коалесценцией*.

Термодинамические основы и факторы агрегативной устойчивости.

Согласно 2-му закону термодинамики, все самопроизвольные процессы, протекающие в системе при постоянных давлении и температуре, должны приводить к уменьшению свободной энергии Гиббса (G).

Для лиофобных систем $G_2 - G_1 > 0$ ($\Delta G > 0$); такие системы не могут образовываться из макрофаз самопроизвольно; *лиофобные дисперсные системы*. — это *неравновесные, термодинамически неустойчивые системы*, их коагуляция (разрушение) является с точки зрения термодинамики выгодным процессом, так как слипание частиц приводит к уменьшению свободной энергии системы G, следовательно, коагуляция лиофобных дисперсных систем является самопроизвольным процессом.

Если рассмотреть термодинамику процесса диспергирования лиофобной фазы окажется, что энергия, выделяющаяся при сольватации лиофобных частиц, не может перекрыть затрат на ее дробление:

$$\Delta H = E_1 - E_{\text{сольватации}} \gg 0.$$

$\Delta H > T\Delta S$ и, следовательно, $\Delta G > 0$. Таким образом, главной причиной термодинамической неустойчивости лиофобных систем является то, что межмолекулярное притяжение внутри фаз значительно превышает межфазные взаимодействия, поэтому дробление фазы приводит к накоплению значительной поверхностной энергии и возрастанию G системы.

Таким образом, *любая лиофобная дисперсная система неравновесна и рано или поздно обязательно начнет коагулировать*, однако это происходит не мгновенно: некоторые лиофобные системы сохраняют устойчивость в течение суток и месяцев.

Что же мешает частицам слипаться, несмотря на то, что термодинамически это выгодно?

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор устойчивости обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря ионной адсорбции. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться.

Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости. Устойчивость некоторых зелей и эмульсий обеспечивают, вводя в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности частицы (или капельки) и образуют адсорбционные слои, что сильно снижает избыточную поверхностную энергию ($\sigma_{\text{частица/среда}}$ уменьшается при добавлении ПАВ).

Адсорбционные слои окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (обычно воды). Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*.

Структурно-механический фактор устойчивости. Адсорбционные слои, которые образуют некоторые ПАВ и ВМС (глюкозиды, белки, производные целлюлозы и др.) образуют пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затрат энергии и времени.

Здесь названы только важнейшие факторы, обеспечивающие устойчивость лиофобных дисперсных систем, но есть и другие. Следует учитывать и то, что в реальной системе действуют, как правило, не один, а несколько факторов. Все это сильно затрудняет создание общей теории устойчивости и коагуляции.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться.

Любое внешнее воздействие при достаточной интенсивности вызывает коагуляцию:

- повышение или понижение температуры;
- воздействие электрических и электромагнитных полей;
- перемешивание, встряхивание или другое механическое воздействие;
- ультразвук;
- добавление электролитов и т. п.

Изменение агрегативной устойчивости с помощью электролитов. Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно зелей, является введение электролитов.

Электролиты могут изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить ζ - потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

Лиофобные золи очень чувствительны к электролитам. Ничтожные добавки солей ведут к выпадению дисперсной фазы этих зелей в осадок. Все электролиты, добавленные в определенных количествах, способны вызвать коагуляцию, в том числе и электролиты-стабилизаторы. *Минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 дм³ золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется порогом коагуляции золя данным электролитом (c_k , ммоль/дм³).* В

результате экспериментальных исследований установлено приближительное правило.

Под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение ζ - потенциала называют критическим.

Различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию электролитами.

Нейтрализационную (адсорбционную) коагуляцию вызывают неиндифферентные электролиты, имеющие ионы, которые способны адсорбироваться поверхностью и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности ϕ_0 и ζ - потенциала, что в свою очередь вызывает ослабление электростатического отталкивания и слипание частиц.

При *концентрационной коагуляции* потеря устойчивости вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменном потенциале поверхности ϕ_0 .

Концентрационная коагуляция протекает под действием индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Сжатие ДЭС приводит к перемещению ионов из диффузионного слоя в адсорбционный и снижению ζ -потенциала.

На диффузионный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых тот же, что и у противоионов мицеллы, именно эти ионы сжимают ДЭС, снижают ζ -потенциал и вызывают коагуляцию.

Правила электролитной коагуляции.

1. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.
2. Чем больше заряд иона-коагулянта Z , тем меньше порог коагуляции золь данным электролитом c_k . Количественно

эта закономерность часто описывается эмпирическим *правилом Шульце-Гарди*:

$$c_k = \alpha(1/Z)^6,$$

где α - постоянная для данного золь величина; Z - заряд иона-коагулянта.

3. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона-коагулянта, поэтому ионы органических соединений обладают более высокой коагулирующей способностью, чем неорганические ионы того же заряда.
4. Если в качестве коагулянта использовать электролит, способный вызвать перезарядку коллоидных частиц, можно наблюдать интересное явление: при введении коагулянта золь сначала коагулирует, но при добавлении новых порций коагулянта золь восстанавливается и остается устойчивым, пока продолжающееся добавление электролита не приведет к повторной и окончательной коагуляции. Неиндифферентные электролиты, снижающие ϕ_0 , или индифферентные, содержащие многозарядные противоионы, способны перезарядить коллоидную частицу и изменить знак ζ - потенциала. На рис. показана зависимость ζ - потенциала от концентрации таких электролитов. Золь устойчив, если $|\zeta| > 30$ мВ, и коагулирует, если $|\zeta| < 30$ мВ. Так как ζ - потенциал меняет знак, наблюдается чередование зон устойчивости и неустойчивости золь. Чередование устойчивости и неустойчивости золь при добавлении электролитов, способных вызвать перезарядку частиц, называется *явлением неправильных рядов*.
5. Интересные закономерности наблюдаются при коагуляции смесями электролитов. Коагулирующее действие смеси может быть равно сумме коагулирующих действий отдельных электролитов (аддитивное действие электролитов), может быть больше (*синергизм* действия) или меньше этой суммы (*антагонизм* действия электролитов). Явление аддитивности наблюдается сравнительно редко, обычно в тех случаях, когда ионы-коагулянты имеют одинаковый за-

ряд и близкую степень гидратации; например, смесь NaCl и KCl при коагуляции золь с отрицательными частицами. Явление антагонизма встречается чаще всего. Установлено, что оно обычно наблюдается, когда ионы-коагулянты имеют разные заряды; например, смесь CaCl_2 и NaCl при действии на золи с отрицательными частицами. Иногда коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается. Примером может служить смесь LiCl и CaCl_2 при действии на гидрозоль HgS . Изучение коагуляции смесью электролитов очень важно, этот вид коагуляции имеет место в природе, например, в почвах. В технологических процессах для коагуляции часто применяют смеси нескольких (обычно двух) электролитов.

6. Еще в начале XX столетия было обнаружено явление привыкания, которое состоит в том, что при медленном прибавлении электролита для коагуляции золя требуется большее его количество, чем при прибавлении его одновременно. Наблюдается и обратное явление: при медленном прибавлении электролита его, наоборот, требуется меньше, чем при одновременном прибавлении всего количества. Это явление называется отрицательным привыканием. Привыкание можно объяснить разными причинами, в любом случае следует учитывать, что каждая следующая порция электролита действует на уже «изменившийся» золь, дестабилизированный или, наоборот, стабилизированный предыдущей порцией электролита.

РАЗДЕЛ 3. РАСТВОРЫ ВМС

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 а.е.м. до нескольких миллионов. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах. Такие огромные молекулы часто называют макромолекулами.

При полимеризации или поликонденсации получают макромолекулы различных размеров. Поэтому говорят о полидисперсности полимера и о средней молекулярной массе:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^i n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^i n_i}$$

где n_i — число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

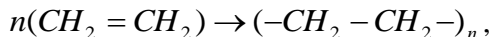
Высокомолекулярные соединения не летучи, не способны перегоняться, при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления.

ВМС классифицируют по различным признакам.

1. По происхождению ВМС делятся на природные (натуральные) и синтетические.

Природные ВМС — это белки животного или растительного происхождения, полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук.

Синтетические ВМС — ВМС, получаемые в результате химического синтеза. Синтетические полимеры широко используются для получения материалов с заданными свойствами (прочностью, эластичностью, химической стойкостью), которых нет в природе. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения — *мономеры*. Макромолекула полимера состоит из множества повторяющихся звеньев. Так, в результате полимеризации этилена образуется полиэтилен по следующей схеме:



где $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ — звено; n — степень полимеризации (число повторяющихся звеньев в макромолекуле).

2. По *химическому составу* различают органические (белки, полисахариды, каучук, полиэтилен) и неорганические ВМС («пластическая» сера, слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз).

3. По *структуре молекул* различают линейные, пространственные, разветвленные полимеры.

Линейные макромолекулы характерны, например, для натурального каучука, полибутадиена. Линейность молекул определяет типичные свойства полимеров: эластичность, способность образовывать прочные пленки и нити, набухать, давать вязкие растворы. Одной из особенностей строения линейных полимеров является гибкость макромолекул. Гибкость обусловлена внутримолекулярным вращением звеньев вокруг одинарных связей. Благодаря этому макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва). В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулы. Глобула — это скрученная макромолекула.

Макромолекулы *пространственных* (сетчатых) полимеров образуют трехмерную пространственную сетку. Типичным примером полимера с пространственной структурой является вулканизированный каучук, состоящий из линейных молекул, «сшитых» друг с другом мостиками из серы. Такие полимеры не способны растворяться, не текучи, ограниченно набухают.

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул с боковыми ответвлениями, причем боковые ветви могут иметь длину того же порядка, что и основная цепь. Разветвленные полимеры имеют свойства промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

Взаимодействие ВМС с растворителем.

Растворение полимера является сложным процессом. Первым этапом растворения полимера является набухание.

Набухание — это самопроизвольное поглощение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающееся увеличением массы и объема полимера. При этом общий объем системы «полимер + растворитель» уменьшается (явление контракции). Причина набухания состоит в том, что подвижность маленьких молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул. Поэтому переход макромолекул в растворитель происходит медленно, в то время как молекулы растворителя быстро проникают в сетку полимера и сольватируют макромолекулы. Такое межмолекулярное взаимодействие обуславливает специфичность набухания: в полярном растворителе набухают полимеры, содержащие в основном полярные группы, и наоборот. Так, каучук набухает в неполярных растворителях — бензине, бензоле; а белки набухают в полярных растворителях — воде, спиртах.

Процесс набухания протекает самопроизвольно. Согласно второму закону термодинамики процесс, протекающий самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Выделяют две стадии набухания:

1. На первой стадии набухания происходит сольватация макромолекул, которая сопровождается выделением значительного количества тепла, т. е. $\Delta H < 0$. Взаимодействие макромолекул с молекулами растворителя приводит к большей упорядоченности и, следовательно, к незначительному уменьшению энтропии: $\Delta S < 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, следовательно,

$$\Delta G \approx \Delta H < 0,$$

Итак, первая стадия обусловлена *энтальпийным* фактором.

2. Дальнейшее поглощение жидкости происходит без заметного теплового эффекта $\Delta H \approx 0$, но с возрастанием энтропии $\Delta S > 0$, так как разрыхление сетки полимера увеличивает число конформаций: $\Delta G \approx -T\Delta S < 0$.

Таким образом, вторая стадия набухания обусловлена *энтропийным* фактором.

Набухание бывает *неограниченным* и *ограниченным*. При неограниченном набухании проникновение молекул растворителя в полимер ослабляет, а затем разрушает связи между макромолекулами. Это приводит к диффузии макромолекул полимера в растворитель и к образованию однородного истинного раствора полимера. При ограниченном набухании растворения полимера не происходит.

Набухание характеризуется *степенью набухания* α :

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

или

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}$$

где m_0, m — масса полимера до и после набухания; V_0, V — объем полимера до и после набухания.

При неограниченном набухании степень набухания достигает максимального значения, а затем уменьшается за счет растворения полимера. В этом случае набухание является первой стадией растворения. В случае ограниченного набухания степень набухания достигает максимального при данной температуре и концентрации значения α_∞ и далее не меняется. Ограниченное набухание приводит к образованию студня.

Изменение степени набухания за единицу времени называется *скоростью набухания* v_H . Математически скорость набухания выражается уравнениями:

$$v_H = \frac{d\alpha}{d\tau} \text{ (мгновенная скорость)}$$

$$v_H = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau} \text{ (средняя скорость)}$$

Набухание протекает по механизму реакции первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (\alpha_\infty - \alpha_\tau)$$

где k — константа скорости набухания; $\alpha_\infty, \alpha_\tau$ — максимальная степень набухания и степень набухания за время τ .

После интегрирования уравнения $\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (\alpha_\infty - \alpha_\tau)$ можно определить константу скорости набухания:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\tau}$$

Скорости набухания различных полимеров сравнивают по наклону касательных, проведенных к кинетическим кривым набухания из начала координат, а способность полимеров к набуханию характеризуют максимальной степенью набухания. Более подробно о кинетических исследованиях см. работу 4.

На процесс набухания влияют:

1. природа растворителя и полимера (полярность, дисперсность полимера);
2. температура и давление (по принципу Ле Шателье);
3. pH среды;
4. добавление электролитов.

Рассмотрим эти факторы подробнее.

1. Выше было сказано, что процесс набухания избирателен: полярные полимеры набухают в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных.

На набухание влияет также структура полимера. В «хороших» растворителях линейные полимеры обычно набухают

неограниченно, пространственные — ограниченно, а полимеры, сшитые мостичными связями, вообще не набухают.

Повышение степени дисперсности (раздробленности) полимера способствует его набуханию, так как уменьшаются размеры отдельных частиц, увеличивается их удельная поверхность, в результате чего возрастает площадь соприкосновения фаз. Свежеприготовленные или специально пластифицированные полимеры набухают быстрее, чем полимеры после длительного хранения. Это связано с процессами синерезиса и старения, когда образуются дополнительные связи между макромолекулами полимера в структурированной системе.

2. Набухание зависит от температуры. На первой стадии набухания, являющейся экзотермическим процессом, степень набухания с повышением температуры понижается. Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры (в определенных пределах). Кроме того, увеличивается подвижность макромолекул полимера и ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия. В ряде случаев при увеличении температуры ограниченное набухание может переходить в неограниченное, как, например, при растворении желатина, агар-агара, крахмала.

Повышение внешнего давления способствует процессу контракции и тем самым ускоряет первую стадию набухания.

3. Влияние рН среды на набухание особенно сильно проявляется у полиэлектролитов (см. 4.3). Так, степень набухания белков минимальна в *изоэлектрической точке*, т. е. при таком рН, при котором молекула белка имеет одинаковое количество отрицательно и положительно заряженных ионных групп, являясь условно электронейтральной.

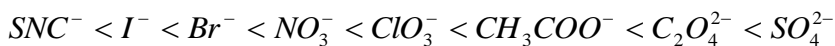
4. Добавление к растворителю хорошо сольватирующихся ионов электролита уменьшает растворимость полярных ВМС, затрудняет процесс набухания.

По влиянию на процесс набухания анионы располагаются в определенной последовательности, называемой лиотропным рядом:



—————→
степень набухания растёт

Больше того, под действием растворов солей большой концентрации происходит осаждение ВМС из растворов — *высаливание*. Сущность понижения растворимости полимеров в присутствии электролитов заключается в том, что вода, которая расходуется на гидратацию ионов соли, не способна участвовать в растворении полимера. Вследствие этого раствор в отношении ВМС из-за недостатка растворителя становится пересыщенным, что приводит к выпадению ВМС в осадок. По усилению высаливающего действия анионы располагаются в обратном порядке:



Высаливание внешне похоже на коагуляцию. Оба процесса вызываются добавлением электролитов. Их отличия состоят в следующем.

1) Причиной коагуляции является сжатие ДЭС и понижение (или полное исчезновение) заряда на поверхности коллоидной частицы. Причина высаливания — понижение растворимости ВМС.

2) Коагуляция, в отличие от высаливания, происходит при добавлении небольших количеств электролита и подчиняется правилу Шульца-Гарди.

3) Коагуляция солей обычно необратимый процесс, а высаливание — обратимый (выпавшее в результате высаливания в осадок ВМС при добавлении растворителя снова переходит в раствор).

Свойства растворов ВМС.

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением свободной энергии. По этой причине растворы полимеров термодинамически устойчивы, не

требуют присутствия стабилизатора и являются *лиофильными* системами. Сухой остаток ВМС может самопроизвольно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

В то же время растворы ВМС обладают некоторыми свойствами коллоидных растворов, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем.

Кроме того, макромолекулы могут взаимодействовать друг с другом и образовывать ассоциаты. С увеличением концентрации ВМС и понижением температуры размеры и время существования ассоциатов увеличиваются.

Растворы ВМС в зависимости от природы растворителя могут быть истинными или коллоидными. В «плохих» растворителях молекулы полимеров несольватированы, они сворачиваются в компактные клубки и приобретают свойства фазы.

Таким образом, для растворов ВМС характерны три группы свойств: присущие истинным растворам, коллоидным растворам и специфические только для растворов ВМС: набухание и студнеобразование.

Вязкость. Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций.

Вязкость полимера зависит от природы и температуры растворителя: чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы малосольватированы, свернуты в компактные клубки — вязкость раствора низкая.

Вязкость раствора зависит еще и от условий определения. Одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул. По этой причине вязкость концентрированных растворов может быть *анизотропной*, т. е. неодинаковой в различных направлениях. Вязкость раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Таким образом, вязкость растворов ВМС, имеющих одинаковый состав, концентрацию и температуру, может быть переменной. Поэтому ее сравнивают с вязкостью растворителя. Для растворов ВМС различают относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ — это отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ — относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 \cdot c$$

где $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$ — *приведенная вязкость*; $[\eta]$ — *характеристическая вязкость*, k — константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молекулярной массы полимера; в «хороших» растворителях $k = 0,2 \div 0,3$; c — концентрация раствора.

При $c \rightarrow 0$ (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right)$$

Характеристическая вязкость $[\eta]$, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Более подробно о графическом определении характеристической вязкости см. в работе 3.

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера (M). Связь между $[\eta]$ и M обычно удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где K и α — константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Константы K и α для каждой системы полимер-растворитель находят эмпирически, путем подстановки в уравнение $[\eta] = KM^\alpha$ найденного значения $[\eta]$ и молекулярной массы, определенной одним из абсолютных методов (например, методом светорассеяния).

Теоретические расчеты показывают, что константа α для растворов полимеров в «плохих» растворителях равна 0,5. В «хороших» растворителях значение α повышается и может достигать 0,8.

В таблице приведены значения констант K и α для некоторых полимеров.

Константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка

Полимер	Растворитель	Температура растворения, °С	K	α	Диапазон молекулярных масс, $M \cdot 10^{-3}$
Полиэтилен	декалин	100	10,5	0,63	23-35
Полипропилен	—	135	1,0	0,80	110-1100
Полиизобутилен	толуол	25	8,7	0,56	110-340

Полибутадиен	бензол	32	1,0	0,77	143-1640
Бутилкаучук	бензол	25	69,0	0,50	1,1-500
Полистирол	циклогексан	34	8,2	0,50	4,7-6270
Поливиниловый спирт	вода	25	5,95	0,67	11,6-195
Полиакриламид	вода	25	0,63	0,80	10-5000
Полиметилметакрилат	этилацетат	35	4,79	0,60	38,1-455
Поливинилацетат	ацетон	50	2,80	0,67	77-850
Натуральный каучук	толуол		2,80	0,67	40-1500
Ацетилцеллюлоза	ацетон	25	1,59	0,82	
Метилцеллюлоза	вода	25	2,80	0,62	
Оксиэтилцеллюлоза	вода	25	3,70	0,80	
Полиметилметакрилат	хлороформ	20	0,49	0,82	56-980

При стоянии растворов ВМС возможно изменение вязкости — *старение*. Это происходит в результате разрыва макромолекул или связывания их в ассоциаты под воздействием кислорода воздуха. В первом случае вязкость уменьшается, а во втором — увеличивается.

Осмотическое давление. Осмотическое давление л разбавленных растворов низкомолекулярных веществ подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{c}{M} RT$$

где c — весовая концентрация; M — молярная масса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

К растворам полимеров закон Вант-Гоффа в приведенном виде неприменим. опыты показали, что давление растворов полимеров значительно выше, чем это требует закон Вант-Гоффа. Объясняется тем, что макромолекула благодаря своей гибкости ведет себя как несколько более коротких молекул. Кроме того, с повышением концентрации осмотическое

давление растворов полимеров возрастает не прямолинейно, как это должно быть по закону Вант-Гоффа.

Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров было предложено уравнение:

$$\pi = \frac{c}{M}RT + bc^2$$

где b — второй вириальный коэффициент, отражающий флуктуацию (спонтанное отклонение от среднего равновесного значения в малом объеме системы) конформационных структур.

Если разделить левую и правую части уравнения на c , то получится выражение:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc$$

В таком виде это уравнение представляет собой уравнение прямой, по которой графически можно определить молекулярную массу полимера. Для этого строят график в координатах $c - \pi/c$ и экстраполируют прямую до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсеченный прямой на оси ординат, равен RT/M , а коэффициент b определяется как тангенс угла наклона прямой к оси ординат.

Определение молекулярной массы полимера по осмотическому давлению является одним из наиболее распространенных методов.

Диффузия и седиментация. Вследствие большого размера макромолекул растворы полимеров характеризуются малой диффузионной способностью. Несмотря на это, растворы полимеров седиментационно устойчивы, так как являются истинными растворами.

Оптические свойства. Растворы полимеров гомогенны и линейные макромолекулы приближаются к коллоидным частицам только по длине, а в двух других направлениях

соответствуют размерам обычных молекул. Поэтому макромолекулы нельзя обнаружить при ультрамикроскопических наблюдениях. Растворы полимеров способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем коллоидные растворы. Растворы полимеров способны избирательно поглощать свет.

Агрегативная устойчивость. Растворы полимеров, как и все истинные растворы, агрегативно устойчивы. Однако при введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора — высаливание, которое принципиально отличается от коагуляции. Причиной высаливания является уменьшение растворимости полимера.

Полиэлектролиты.

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы и в полярных растворителях способны диссоциировать с образованием полиионов, называются *полиэлектролитами*.

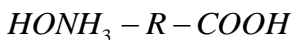
Различают:

1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу: $-COO-$, $-OSO_3-$ — (растворимый крахмал, агар);

2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, $-NH_3^+$;

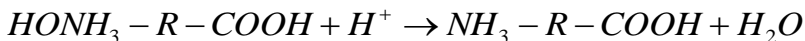
3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы. Сюда следует отнести белки, содержащие группы $-COO-$ и $-NH_3^+$.

Условно белковую молекулу обозначают:

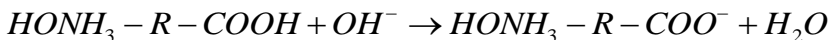


где R — это достаточно длинная углеводородная цепочка. Ионогенные группы располагаются не только на концах макромолекулы белка, но и в виде боковых цепей по всей длине основной цепи.

В кислой среде (избыток ионов H^+) диссоциация кислотных групп подавлена, белок диссоциирует как основание, молекулы белка приобретают положительный заряд:

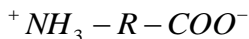


В щелочной среде (избыток ионов OH^-) белок диссоциирует как кислота, молекула приобретает отрицательный заряд:



В кислой и щелочной средах заряженные макромолекулы при столкновении в силу одноименности заряда не могут объединяться в крупные агрегаты. Кроме того, гибкая макромолекула не свертывается в клубок, а распрямляется.

Существует такое промежуточное значение рН, при котором в равной степени протекают процессы диссоциации по типу кислоты и основания. Макромолекулы приобретают и положительный и отрицательный заряды, которые друг друга уравнивают, и в целом макромолекулы оказываются нейтральными:



Состояние белковой молекулы, в котором она нейтральна, называется *изоэлектрическим*. Значение рН, при котором белковая молекула находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой белка* (ИТБ).

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, при этом белок выпадает в осадок. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, в результате все физико-химические свойства раствора белка резко меняются: вязкость, набухание, светопропускание, осмотическое давление имеют минимальное значение, а оптическая плотность, показатель преломления — максимальное. ИТБ можно определить экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от рН белкового раствора.

В таблице приведены значения **изоэлектрической точки некоторых полиэлектролитов:**

Белок	ИТБ	Белок	ИТБ
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,8
Казеин	4,6	Шерсть	4,6
Альбумин яйца	4,8	Шелк	5,0

Полиэлектролиты находят широкое применение в качестве флокулянтов суспензий. Длинная молекула полиэлектролита, адсорбируясь на отдельных частицах суспензии, связывает их в крупные агрегаты — *флокулы*, выпадающие в осадок. Полиэлектролиты используют в качестве ионообменных смол для очистки воды, а также для производства бумаги, краски, клея. Полиэлектролиты находят применение и в пищевой промышленности. Например, казеин, получаемый из молока путем изменения рН до ИТБ казеина, используют для производства мороженого, сгущенного молока, колбас.

РАЗДЕЛ 4. СТУДНИ. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Студни — это структурированные системы «полимер-растворитель», содержащие связанную и свободную жидкость, обладающие признаками жидкости и твердого тела.

Студни получают из растворов ВМС (застудневание) или в результате ограниченного набухания ВМС.

Причина студнеобразования состоит в возникновении связей между макромолекулами в результате взаимодействия полярных групп или ионизированных ионогенных групп макромолекул. Кроме того, между макромолекулами могут возникать химические связи. Следовательно, студнеобразование — это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

Свойства студней во многом сходны со свойствами гелей. Однако имеются и принципиальные отличия. Студни образуются в результате взаимодействия отдельных *макромолекул* и их следует рассматривать как *гомогенные* системы. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных

частиц и являются, следовательно, *гетерогенными* системами. Кроме того, различна природа связей: в гелях пространственная сетка образована за счет ван-дер-ваальсовых сил, а в студнях — между макромолекулами возникают более прочные химические или водородные связи. Такие связи возникают не только по концам макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, которые могут взаимодействовать друг с другом.

На процесс студнеобразования влияют концентрация ВМС, форма и размеры макромолекул, температура, время, присутствие электролитов и неэлектролитов, pH среды.

Свойства студней. Все студни, как и гели, обладают свойствами твердого тела и жидкости. К свойствам, характерным для твердого тела, относятся прочность, упругость, эластичность, способность сохранять определенную форму.

Большинство студней не тиксотропны.

В студнях содержится большое количество жидкости в связанном и свободном состоянии. Связанная жидкость входит в состав сольватной оболочки. Свободная жидкость механически включена в каркас студня и сообщает системе некоторые свойства жидкости. В студни могут диффундировать низкомолекулярные вещества, ВМС с не слишком большими молекулами, частицы с коллоидной степенью дисперсности. Интересной особенностью является то, что диффузия в студень идет практически с той же скоростью, что и в жидкости, из которой он получен.

Электропроводность студней близка к электропроводности растворов, из которых эти студни были получены, несмотря на различия вязкостей студней и растворов. Это объясняется тем, что трехмерная сетка, образующаяся в студне, не мешает движению относительно малых ионов.

Непрочное состояние жидкости в студнях обнаруживается в таком явлении, как *синерезис*. Синерезис заключается в сжатии каркаса студня (или геля) и выдавливании преимущественно свободной жидкости. Вследствие синерезиса структура сжимается, сохраняя первоначальную форму. Для студней процесс синерезиса может быть обратимым.

Иногда достаточно простого нагревания, чтобы вернуть систему в первоначальное (до синерезиса) состояние.

Студни, как и коллоидные системы, способны рассеивать свет.

К удивительным свойствам студней следует отнести их «память» к тому, как они были получены. Если высушить до одного и того же содержания влаги два студня, один из которых был получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, а затем дать им снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина этого явления состоит в том, что при высушивании до известной степени в студнях сохраняется внутренняя структура, возникшая при их образовании.

РАЗДЕЛ 5. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы — гетерогенные системы, состоящие из двух или нескольких фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз обычно образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Если частицы дисперсной фазы имеют размеры от 1 мкм и выше, то такие системы называют *микрөгетерогенными*. Условно их обозначают в виде дроби, числитель которой указывает агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель — дисперсионной среды. На этом обычно и основана классификация микрөгетерогенных систем:

1. Г/Ж — суспензии;
2. Ж₁/Ж₂ — эмульсии;
3. Г/Ж — пены;
4. Т, Ж/Г — аэрозоли;
5. Т/Г — порошки.

Остановимся на описании только тех микрогетерогенных систем, которые рассмотрены в лабораторном практикуме.

Суспензии

Суспензии (Т/Ж) — это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы твердого вещества размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой — жидкость.

Можно дать суспензиям и другое определение: суспензии — это взвеси порошков в жидкостях.

Данное определение, являясь менее формальным, чем первое, ближе к реальной жизни уже потому, что сам термин «суспензия» (*suspensio*) в переводе с позднелатинского означает «подвешивание».

Формально суспензии от лиозолой (коллоидных растворов) отличаются только размерами частиц дисперсной фазы. Размеры твердых частиц в суспензиях ($d \geq 10^{-5}$ см) могут быть на несколько порядков больше, чем в лиозолях ($10^{-7} - 10^5$ см). Это количественное различие обуславливает чрезвычайно важную особенность суспензий: в большинстве суспензий частички твердой фазы не участвуют в броуновском движении. Поэтому свойства суспензий существенно отличаются от свойств коллоидных растворов; их рассматривают как самостоятельный вид дисперсных систем.

Классификация суспензий. Суспензии классифицируются по нескольким признакам:

- 1) по природе дисперсионной среды: органосуспензии (дисперсионная среда-органическая жидкость) и водные суспензии;
- 2) по размерам частиц дисперсной фазы:

- 1) грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см);
- 2) тонкие суспензии ($5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см);
- 3) мути ($10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).

По концентрации частиц дисперсной фазы: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление между частицами отсутствует и каждая частица кинетически независима. Разбавленные суспензии — это *свободнодисперсные бесструктурные системы*.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Таким образом, концентрированные суспензии — это *связнодисперсные структурированные системы*.

Методы получения разбавленных суспензий. Суспензии так же, как и любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: со стороны грубодисперсных систем — *диспергационными методами*, со стороны истинных растворов — *конденсационными методами*.

Рассматривая конкретные методы получения суспензий, полезно вспомнить, что суспензии — это взвеси *порошков* в жидкости. Следовательно, наиболее простым и широко распространенным как в промышленности, так и в быту, методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание соответствующего порошка в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т.д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие порошки растирают с небольшим количеством жидкости.

Все методы, которые используются для получения лиозолой, можно применять и для получения суспензий. При этом необходимо, чтобы степень измельчения диспергационными методами была меньше, чем при получении лиозолой. При конденсационных методах конденсацию необходимо проводить так, чтобы образовывались частицы, имеющие размеры $10^{-5} - 10^{-2}$ см. Размер образующихся частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей кристаллов и их роста. При *небольших* степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при *больших* — мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию практически

монодисперсных суспензий. Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании, когда мелкие кристаллы растворяются, а за их счет растут крупные.

При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать также введением ПАВ.

Оптические свойства разбавленных суспензий. Длины волн видимой части спектра лежат в пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-5}$ см (красный свет). Световая волна, проходя через суспензию, может поглощаться (тогда суспензия окрашена), отражаться от поверхности частиц дисперсной фазы по законам геометрической оптики (тогда суспензия выглядит как мутная) и только в высокодисперсных суспензиях — мутях ($5 \cdot 10^{-5}$) может наблюдаться светорассеяние, отклоняющееся от закона Рэлея.

В оптический микроскоп видны частицы, размер которых не менее $5 \cdot 10^{-5}$ см, что соответствует большинству разбавленных суспензий.

Электрокинетические свойства водных суспензий. Электрокинетические свойства суспензий подобны аналогичным свойствам гидрозолей и обусловлены образованием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и возникновением электрокинетического потенциала. Величина ξ -потенциала в суспензиях такого же порядка, что и в золях:

- 1) суспензия кварца -44 мВ;
- 2) суспензия глины -49 мВ;
- 3) суспензия плавленного корунда (Al_2O_3) -20,5 мВ;
- 4) золь сернистого мышьяка -90 мВ;
- 5) золь гидроксида железа (III) +52 мВ.

Измерить величину ξ -потенциала в суспензиях можно электроосмотическим способом, наблюдая за объемной скоростью передвижения жидкой дисперсионной среды через неподвижную диафрагму, приготовленную из порошка, получившегося в результате седиментации данной суспензии (обычно такую диафрагму получают центрифугированием суспензии).

Использование для определения ξ -потенциала частиц в суспензии электрофореза, как принято в случае лиозолей, затруднено тем, что крупные частицы суспензий будут не столько передвигаться к электроду, сколько оседать под действием силы тяжести. Однако в суспензиях проявляются все 4 вида электрокинетических явлений, наблюдаемых в лиофобных золях: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации.

Более того, явление электрофореза было впервые описано Рейссом именно на примере суспензии глины, а явление электроосмоса — на примере суспензии кварца, которой являлась диафрагма из кварцевого песка.

Молекулярно-кинетические свойства разбавленных суспензий. Размеры частиц в суспензиях охватывают довольно большой интервал: от $1 \cdot 10^{-5}$ см до 10^{-2} см и более. Поэтому молекулярно-кинетические свойства суспензий различны и определяются степенью их дисперсности.

Для суспензий, размеры частиц в которых $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа-Перрена:

$$V_h = V_0 \cdot e^{Ah}, \quad A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT}$$

где ρ - плотность частицы; ρ_0 - плотность дисперсионной среды; g - ускорение свободного падения; V_0 - концентрация частиц у дна сосуда, когда $h = 0$; V_h - концентрация частиц на

высоте h от дна сосуда; V - объем частицы, для сферических частиц радиуса r $V = 4/3 \pi r^3$.

На этих суспензиях сильно сказываются конвекционные тепловые потоки, которые препятствуют оседанию и установлению равновесия.

В суспензиях, размеры частиц в которых лежат в пределах от 10^{-4} см до 10^{-2} см, броуновское движение практически отсутствует, в них наблюдается быстрая седиментация, скорость которой $U_{сед}$ определяется уравнением:

$$U_{сед} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{2\eta}$$

где η — вязкость среды.

Если измерить $U_{сед}$, то можно определить радиус частицы (r):

$$r = \sqrt{\frac{9U_{сед}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Этот подход лежит в основе седиментационного анализа суспензий и порошков. Подробное описание седиментационного анализа дано в лабораторной работе «Седиментационный анализ порошков и суспензий».

Области применения суспензий. Области распространения суспензий — это вся наша планета Земля, и это ни в коей мере не преувеличение, так как суспензиями являются почвы и грунты при достаточном содержании влаги; вода природных и искусственных водоемов (рек, озер, морей, океанов, прудов, водохранилищ). Всю твердообразную пищу животные, в том числе и человек, усваивают в виде суспензий, которые они начинают готовить уже в момент пережевывания.

Любая отрасль промышленности и сельского хозяйства в той или иной степени использует суспензии. Отметим две из них.

1. Пищевая промышленность. Многие пищевые продукты представляют собой суспензии: плодово-ягодные соки, разнообразные пасты (томатная, шоколадная, шоколадно-

ореховая и т. д.), соусы и кетчупы, готовая горчица и др. Но еще более важным является то, что практически любое пищевое производство на той или иной стадии связано с образованием, переработкой или разрушением суспензий. *Сахарная промышленность* - получение и очистка диффузного сока сахарной свеклы, который является суспензией. *Масло-жировая промышленность* - адсорбционное рафинирование растительного масла, основанное на использовании в качестве адсорбента суспензии бентонитовых глин. *Крахмально-паточная промышленность* - производство крахмала, как картофельного, так и кукурузного, связано с получением суспензий на начальных стадиях (крахмальное молоко, мельничное молоко), их очисткой и разрушением с выделением готового продукта на завершающем этапе. *Молочная промышленность* - суспензии образуются при производстве казеина, получении и переработке творога, ассортимент изделий из которого весьма велик. *Мясная промышленность* - производство мясных фаршей, различных колбас, паштетов связано с приготовлением и переработкой высококонцентрированных суспензий (паст). *Хлебопекарная и макаронная промышленность* основана на замесе и обработке теста, которое в отношении твердых компонентов является пастой. *Кондитерская промышленность* - шоколадная масса при температуре несколько выше 35°C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. Помадные массы кондитерского производства представляют собой пасты, твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой - водный раствор сахарозы, глюкозы и мальтозы.

2. *Химическая промышленность*. Суспензии являются объектами производственных процессов при получении удобрений, катализаторов, красителей и т. д. В современной химической технологии получает распространение суспензионная полимеризация. Она заключается в том, что полимеризация происходит в каплях мономера, диспергированного в воде, в результате образуется суспензия полимера с размером твердых частиц от нескольких мик-

рометров до нескольких миллиметров. Этим методом получают полимеры из плохо растворимых в воде мономеров, например, эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола, дивинилбензола, винилацетата и др.

Эмульсии

Эмульсией называется микрогетерогенная система, состоящая из взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек.

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется дисперсной фазой. Жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Условно эмульсии обозначают в виде дроби Ж/Жг, где в числителе указано агрегатное состояние фазы (жидкость 1), а в знаменателе агрегатное состояние среды (жидкость 2).

Классификация эмульсий. Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам.

1. По концентрации дисперсной фазы c_d :

- разбавленные ($c_d < 0,1\%$ об);
- концентрированные ($0,1\% < c_d < 74\%$ об);
- высококонцентрированные (желатинированные) ($c_d > 74\%$ об).

2. По полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды:

- эмульсии I рода (прямые) - М/В;
- эмульсии II рода (обратные) - В/М

(принято любую полярную жидкость обозначать буквой «В» - «вода», а неполярную буквой «М» - «масло»).

В эмульсиях I рода капельки неполярной жидкости (масла) распределены в полярной (воде). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярна.

Методы получения эмульсий. Система из двух несмешивающихся жидкостей будет находиться в термодинамически устойчивом состоянии, если она будет состоять из двух сплошных слоев: верхнего (более легкая жидкость) и нижнего (более тяжелая жидкость). Как только мы начнем один из сплошных слоев дробить на капельки, чтобы получить

эмульсию, будет возрастать межфазная поверхность, а следовательно, свободная поверхностная энергия, и система станет термодинамически неустойчивой. Чем больше энергии будет затрачено на образование эмульсии, тем более неустойчивой она будет. Чтобы придать эмульсии *относительную* устойчивость, используют специальные вещества — стабилизаторы, называемые *эмульгаторами*. Практически все эмульсии (за исключением некоторых, образующихся самопроизвольно) получают только в присутствии эмульгаторов.

Капли требуемых размеров могут быть получены двумя различными путями: *конденсационным* методом, выращивая их из малых центров каплеобразования, и *дисперсионным*, дробя крупные капли.

1. Конденсационные методы

Конденсация из паров. Пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется под поверхность другой жидкости (дисперсионная среда). В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером порядка 1 мкм. Эти капли стабилизируются в жидкости, содержащей соответствующий эмульгатор.

На размер образующихся капель существенным образом влияют давление инжектируемого пара, диаметр впускного сопла, эмульгатор. Этим методом легко получают капли с размерами до 20 мкм.

Эмульсии можно также получить, используя монодисперсный аэрозоль, полученный конденсационным методом. Для этого в слегка пересыщенный пар вводят мелкие (с размерами около 10^{-6} см) частицы и позволяют центрам каплеобразования расти в течение некоторого времени. В результате образуется практически монодисперсный туман, при пропускании которого в дисперсионную среду получают монодисперсную эмульсию.

Замена растворителя (понижение растворимости). Вещество, которое в будущей эмульсии должно находиться в виде капель, растворяют в «хорошем» растворителе с образованием истинного раствора. Если затем в полученный

раствор ввести другой растворитель, который существенно «портит» первый, то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию. Например, для бензола этанол является «хорошим» растворителем, в котором бензол находится в виде молекул. При добавлении к этому раствору воды происходит образование капелек бензола в водно-спиртовой дисперсионной среде — возникает эмульсия I рода. Этот процесс легко наблюдается визуально — система из прозрачной становится мутной, так как капельки бензола, в отличие от молекул бензола, рассеивают и отражают свет.

2. Диспергационные методы

Эти методы основаны на дроблении грубодисперсной системы, которая представляет собой два несмешивающихся жидких слоя. В зависимости от вида работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на 3 группы.

Механическое диспергирование. Механическая работа, затрачиваемая для диспергирования, сводится к встряхиванию, смешению, гомогенизации, выдавливанию сплошных жидкостей, одна из которых содержит эмульгатор.

1. Метод прерывистого встряхивания ($d_{\text{капель}}$ - от 50 до 100 мкм). Образование эмульсии легко продемонстрировать, если пробирку, в которую налиты две жидкости, энергично встряхивать.

Бриге (1920) установил, что прерывистое встряхивание с постоянными интервалами между толчками гораздо более эффективно, чем непрерывное. Например, для приготовления эмульсии 60% бензола в 1%-ном растворе олеата натрия необходимо непрерывное встряхивание в течение 7 мин (за это время механическое устройство совершает 3000 толчков). Такая же эмульсия может быть приготовлена путем 5 встряхиваний вручную в течение 2 мин, если интервалы между двумя толчками составляют 20-30 с. При каждом толчке сплошная поверхность между двумя жидкостями становится волнистой и деформируется. Эта волнистость вначале приобретает вид пальцевидных отростков, которые затем разрушаются на мелкие

капли. Этот процесс совершается в течение, примерно, 5 сек. Если увеличивать интервалы между встряхиваниями, можно ускорить этот процесс. При ручном встряхивании капли будут иметь шаровую форму и размер 50-100 мкм.

2. *Применение смесителей.* Промышленность выпускает смесители разнообразных конструкций: с мешалками пропеллерного и турбинного типов, коллоидные мельницы, гомогенизаторы.

Гомогенизаторы — это устройства, в которых диспергирование жидкости достигается пропусканием ее через малые отверстия под высоким давлением. Эти устройства широко применяются для гомогенизации молока, в ходе которой средний диаметр капель молока понижается до 0,2 мкм и такое молоко не отстаивается.

Эмульгирование ультразвуком. Образование эмульсий при интенсивном ультразвуковом воздействии впервые наблюдали Вуд и Лукис (1927), которые работали с кварцевым генератором большой мощности и частотой 200 кГц. По мере развития ультразвуковой техники появился целый поток исследований в этой области.

Ультразвуковая область частот лежит выше предела слышимости человека (более 15 кГц) и распространяется вплоть до 10^9 Гц. Для эмульгирования должен применяться ультразвук большой мощности, наиболее эффективной является область частот 20-50 кГц.

Следует отметить, что эмульгирование ультразвуком весьма перспективно, хотя пока не находит широкого применения в промышленности.

Эмульгирование электрическими методами. Метод электрического «дробления» известен давно, хотя стал привлекать внимание к себе лишь в последние годы.

Электрические методы диспергирования в настоящее время находятся в стадии развития и совершенствования. Они имеют ряд очевидных преимуществ, из которых главное — высокая монодисперсность получаемых эмульсий. Эти методы позволяют получать эмульсии обоих типов с меньшей концентрацией эмульгатора, чем с помощью других методов.

Однако электрические методы имеют и недостатки. Так, если жидкости обладают заметной вязкостью, то эмульгирование затруднено или вообще невозможно.

Основные характеристики эмульсий. Для оценки свойств эмульсий существует несколько характеристик, основными из которых являются:

- 1) дисперсность эмульсии;
- 2) устойчивость во времени;
- 3) концентрация дисперсной фазы.

Дисперсность эмульсии определяется размерами частиц дисперсной фазы. Если эмульсия полидисперсна, то для ее характеристики необходимо указать распределение частиц по размерам, чаще всего в виде гистограммы.

Устойчивость во времени обычно характеризуется одной из двух величин — скоростью расслоения эмульсии и временем жизни отдельных капель в контакте с другими.

Скорость расслоения эмульсии определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии.

Время жизни отдельных капель определяют путем микроскопических наблюдений за каплей, помещенной на межфазную границу. Например, капля масла подводится к границе раздела со стороны воды и измеряется время, через которое она сольется с фазой масла.

Чаще используется первая характеристика эмульсии.

Концентрация дисперсной фазы. Концентрация капелек в эмульсиях играет большую роль и во многом определяет их свойства. Один из способов классификации эмульсий непосредственно основан на концентрации частиц дисперсной фазы. Подробно эта классификация дана в кратких теоретических положениях к лабораторной работе «Эмульсии».

Агрегативная устойчивость эмульсий — это способность сохранять во времени неизменными размеры капель дисперсной фазы, т. е. противостоять коалесценции. Существует несколько факторов агрегативной устойчивости:

- 1) электростатический фактор устойчивости;
- 2) адсорбционно-сольватный фактор устойчивости;
- 3) структурно-механический фактор устойчивости.

Какой из перечисленных факторов агрегативной устойчивости будет играть главную роль, а какой — вспомогательную, зависит от используемого эмульгатора.

Типы эмульгаторов.

Неорганические электролиты являются наименее эффективными эмульгаторами. Так, при добавлении тиоцианата калия KNCS к смеси «вода-масло» в небольшой концентрации можно получить временную разбавленную эмульсию I рода. Ее относительная устойчивость может быть объяснена возникновением ДЭС на водной стороне межфазной поверхности, который образуется вследствие избирательной адсорбции SCN^- . Эти ионы создают малый отрицательный потенциал на межфазной поверхности и плотность поверхностного заряда мала. Поэтому силы отталкивания между ДЭС каплей также невелики. Этот тип стабилизации слишком слаб для получения эмульсии нужной концентрации и с недостаточным временем жизни.

Коллоидные поверхностно-активные вещества — дифильные молекулы, содержащие в своем углеводородном радикале не менее 8-10 атомов углерода. Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными («липос» - жир) свойствами неполярной группы (углеводородного радикала) определяется *гидро-фильно-липофильным балансом - числом ГЛБ*.

Стабилизация эмульсий ионогенными коллоидными ПАВ связана с адсорбцией и определенной ориентацией молекул ПАВ на поверхности каплей. В соответствии с *правилом уравновешивания полярностей Ребиндера* полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы — к неполярной фазе. Чтобы ПАВ могло защитить каплю от слияния с другой, оно должно создавать защитную оболочку *снаружи* капли. Поэтому оно должно лучше (но не полностью!) растворяться в жидкости, которая является дисперсионной средой, чем в жидкости, из которой состоит капля. Растворимость ПАВ

характеризуется числом ГЛБ. Чем оно больше, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, тем лучше данное вещество растворяется в воде.

ПАВ с числом ГЛБ от 8 до 13 лучше растворимы в воде, чем в масле, они образуют эмульсии I рода. ПАВ с числом ГЛБ от 3 до 6 образуют эмульсии II рода.

Наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий I рода являются натриевые соли жирных кислот (мыла) с числом углеродных атомов 8-10 и выше, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др. В ряду жирных кислот лучшими эмульгаторами являются лауриновая ($C_{11}H_{20}COOH$) и миристидиновая ($C_{13}H_{27}COOH$) кислоты, дающие согласно правилу Траубе наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда.

Ионогенные ПАВ образуют двойной электрический слой. Существенно, что для предотвращения прямого контакта и коалесценции капель нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя, достаточно, если этот слой занимает 40-60% поверхности капли.

Углеродородные радикалы ПАВ в эмульсиях I рода уходят в глубь капель, причем для хорошей вертикальной ориентации они должны состоять не менее, чем из 8-10 атомов углерода.

Вертикальная ориентация неионогенных ПАВ на поверхности раздела приводит к образованию слоя полярных групп, являющихся центрами гидратации — создается защитный гидратный слой.

Стабилизация обратных эмульсий (В/М) с помощью ПАВ не ограничивается факторами, обуславливающими уменьшение поверхностного натяжения. ПАВ, особенно с длинными радикалами, на поверхности капелек воды могут образовывать пленки значительной вязкости (реализуется структурно-механический фактор устойчивости), а также обеспечивать энтропийное отталкивание благодаря участию радикалов в тепловом движении.

Высокомолекулярные вещества. Еще большая стабильность эмульсий может быть достигнута при использовании

ВМС: протеинов, каучука, смолы, резины, крахмала и других полисахаридов (например, декстрина, метилцеллюлозы), а также синтетических полимеров (например, поливинилового спирта). В отличие от мыл, длинные цепные молекулы этих веществ с равномерным распределением полярных групп располагаются *горизонтально* в плоскости раздела «капля-среда», где они могут легко переплетаться между собой с образованием двухмерных структур. Адсорбция высокомолекулярных соединений обычно является медленной и практически необратимой. Некоторые протеины, адсорбируясь, становятся не растворимыми в воде. Если такие слои сжимать, происходит их разрушение с образованием микроскопических осадков, которые остаются на межфазной поверхности в виде прочной эластичной оболочки. Понятно, что капля, находясь в такой «капсуле», неограниченно устойчива против коалесценции, однако количественные закономерности этого явления неизвестны. Можно считать эффективным высокомолекулярный эмульгатор, образующий эластичный гель: он разбухает в непрерывной фазе, а попыткам к сжатию этого геля препятствуют большие осмотические силы (давление набухания).

Таким образом, при использовании в качестве эмульгаторов ВМС, в первую очередь реализуется структурно-механический фактор устойчивости - на поверхности капли создается структурированная прочная пленка. В случае высококонцентрированных эмульсий, в которых капли имеют форму многогранников, а среда находится в виде тонких прослоек между ними, эти прослойки одновременно являются структурированными защитными оболочками, они придают всей системе ярко выраженные *твердообразные свойства*.

Многие ВМС содержат ионогенные группы и в растворах распадаются с образованием полиионов. Группу $-COOH$, например, содержат альгинаты, растворимый крахмал, группу $-OSO_2$ - агар. Полиэлектролиты могут одновременно содержать как кислотную, так и основную группы. Их яркими представителями являются белки, содержащие группы $-COOH$ и $-NH_2$. В этих случаях к отмеченному выше структурно-

механическому фактору устойчивости добавляется электростатический фактор.

Тонкоизмельченные нерастворимые порошки. Этот тип стабилизаторов характерен только для эмульсий. Давно известно, что некоторые высокодисперсные порошки эффективно стабилизируют эмульсии против коалесценции. Химическая природа этих частиц менее важна, чем их поверхностные свойства. Основные требования к порошкам:

4) размер частиц должен быть очень маленьким по сравнению с размером капель;

5) частицы должны иметь определенный угол смачивания в системе «масло-вода-твердое вещество».

Действие порошка преимущественно заключается в предотвращении утончения жидкой прослойки между каплями. Гладкие сферические частицы порошка не пригодны; хорошие результаты получаются с пластинчатыми по форме частиц порошками, такими как бентонитовая глина.

Твердые порошкообразные вещества (гипс, графит и др.) способны скапливаться на границе раздела капель и среды, благодаря *избирательной смачиваемости* твердых тел. Например, частицы гипса в эмульсии М/В благодаря своей гидрофильности, почти полностью входят в воду и лишь частично в каплю масла, вследствие чего они окружают каплю масла сплошным слоем и препятствуют ее слипанию с другими каплями. Однако избирательное смачивание не должно быть полным, так как в этом случае частицы стабилизатора оказались бы целиком в водной фазе и капли масла оказались бы незащищенными.

При неполном избирательном смачивании гидрофильных частиц (графит, ZnS , CuS и др.) они могут быть стабилизаторами эмульсий В/М. Таким образом, механизм действия порошков аналогичен механизму действия ПАВ.

Способы разрушения эмульсий. Проблема деэмульгирования не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов и т. д. На деэмульгировании

основано обезвоживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10-60% до 1%, очистка сточных вод и многие другие важные процессы.

Разрушение эмульсий может быть достигнуто двумя путями: седиментацией и коалесценцией.

Седиментация наблюдается, например, при отделении сливок от молока. При этом не происходит полного разрушения эмульсии, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой. Так, в обычном молоке содержится 8-10% жира, а в сливках - 30-35%. Известно, что капля радиусом r и плотностью ρ будет всплывать в более тяжелой жидкости с плотностью ρ_0 и вязкостью η со скоростью U_{sed} , которая определяется уравнением Стокса

$$U_{sed} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

Если $\rho > \rho_0$, то капля будет опускаться на дно под действием силы тяжести. Таким образом, осаждение капель в эмульсии - седиментация - есть следствие образования больших капель и большого различия в плотностях жидкостей. Для типичных эмульсий $r \approx 1$ мкм; $\rho - \rho_0 \approx 0,2$ г/см³; $\eta = 0,01$ Па и скорость имеет порядок нескольких сантиметров в сутки. Чтобы ускорить процесс, например, для получения масла, обычно применяют центрифугирование, где центробежное ускорение более чем в 100 раз превышает ускорение свободного падения.

Коалесценция - полное разрушение эмульсии, когда выделяются в чистом виде отдельные компоненты. При разрушении эмульсии имеют место две стадии: флокуляция и собственно коалесценция.

На первой стадии капли дисперсной фазы образуют агрегаты, которые легко распадаются при слабом перемешивании. На второй стадии капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Этот процесс необратим в том смысле, что для разрушения больших капель на малые и воссоздания эмульсии

требуется очень сильное перемешивание. Разделение фаз при коалесценции видно невооруженным глазом.

Практическое применение эмульсий. Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, причем не только созданные руками человека, но и природные, среди которых, в первую очередь, следует выделить молоко, предназначенное природой для вскармливания потомства и содержащее все необходимое для растущего организма, желток яйца, играющего аналогичную роль, млечный сок растений и т. д. Значение этих природных эмульсий трудно переоценить. Человек научился использовать их непосредственно, перерабатывать, получая из них массу продуктов и изделий. Но, вероятно, более важным является то, что человек, разобравшись в преимуществах эмульгированного состояния, смог искусственно получать эмульсии и использовать их в различных областях. Отметим основные из них:

- 1) пищевая промышленность;
- 2) фармацевтическая промышленность;
- 3) химическая промышленность.

Пены

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

Термин «грубодисперсные» означает, что пузырьки газа могут иметь и *макроразмеры*, вплоть до 10 см. Слово «высококонцентрированная» означает, что в системе концентрация пузырьков газа (c_d) должна быть больше, чем 74% (объемных). В этом случае пузырьки газа имеют не сферическую форму, а форму многогранников. Если пена монодисперсна, т. е. все пузырьки газа имеют одинаковые размеры, то каждый пузырек газа имеет форму правильного пентагонального додекаэдра - двенадцатигранника, любая сторона которого представляет собой правильный пятиугольник.

Многогранные пузырьки газа разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. В зоне соприкосновения трех пленок, принадлежащих трем соприкасающимся пузырькам, образуется канал Плато (по имени известного бельгийского ученого Ж. Плато, занимавшегося исследованием устойчивости дисперсных систем). В плоскости рисунка канал имеет форму зазора между тремя соприкасающимися цилиндрами - пузырьками газа.

Поскольку натяжение пленок $\gamma = 2\sigma$ (σ - поверхностное натяжение жидкости) одинаково, силы натяжения их в одной плоскости могут уравновеситься только при одинаковых углах между пленками, равных 120° (первое правило Плато).

В каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся 4 канала, образуя угол, равный $109^\circ 28'$ (второе правило Плато). Место пересечения каналов называется *узлом*. Каналы пронизывают всю структуру пены, представляя собой цельную систему. Получается протранстенная конструкция, в разрезе похожая на пчелиные соты. Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, а, следовательно, она наиболее устойчива.

Если же пена *полидисперсна* (пузырьки газа имеют разные размеры), форма правильного пентагонального додекаэдра нарушается и это приводит к снижению устойчивости.

Следует отметить, что если бы концентрация дисперсной фазы была меньше 74% (объемных) - пузырьки газа имели бы сферическую форму, и толщина жидких прослоек была бы соизмерима с размерами газовых пузырьков, мы имели бы систему, называемую *газовой эмульсией*. Примерами газовых эмульсий являются газированная вода, шампанское в бокале и т. д. Газовые эмульсии, в отличие от пен, являются *бесструктурными системами*.

Несмотря на то, что пузырьки газа могут иметь *макро-размеры*, пена является *микроретерогенной системой*. Это обусловлено тем, что дисперсионная среда (жидкость) хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие *микроразмеры* (пленки часто обнаруживают интерференцию - радужную окраску, что показывает, что

толщина пленки соизмерима с длиной световой волны). Это дало основание П. А. Ребиндеру определить пены как *пластинчато-диспергированную жидкость в газе*.

Методы получения пен. Установлено, что образование сколько-нибудь устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества - стабилизатора, часто называемого *пенообразователем*.

Основные стадии образования пены можно проследить на примере поведения нескольких пузырьков газа, всплывающих в воде, содержащей пенообразователь. В качестве пенообразователя возьмем ПАВ. Как только в таком растворе появятся пузырьки газа, на их поверхности начнут адсорбироваться молекулы ПАВ и образуют своеобразную «шубу», состоящую из одного слоя молекул. Всплывая, каждый пузырек достигает поверхности жидкости, давит на нее, растягивает и образует полусферический купол. Молекулы пенообразователя из раствора устремляются к растущей поверхности, адсорбируются на ней, предотвращая разрыв пленки жидкости. Таким образом, пузырек оказывается окруженным оболочкой уже из двух монослоев пенообразователя, между которыми находится пленка жидкости.

Адсорбционные слои ПАВ обеспечивают длительное существование возникающих пленок. Увеличение числа пузырьков на поверхности раствора приводит к их сближению, при этом форма пузырьков постепенно переходит из сферической в многогранную, а толщина жидких перегородок уменьшается, возникают тонкие жидкие пленки. В результате на поверхности раствора сначала образуется монослой газовых пузырьков, затем формируются последующие слои, что приводит к возникновению объемной пены. В конце концов, вся жидкость превращается в пену.

Пену, как любую дисперсную систему можно получить двумя путями: из грубодисперсных систем, используя *диспергационные методы*, и из истинных растворов с помощью *конденсационных методов*.

Диспергационные методы основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Обычно небольшие порции газа вводят в раствор и дробят их до мелких пузырьков. Легче всего этого добиться, продувая газ через трубку, опущенную в жидкость.

В промышленности обычно используют следующие принципы.

1. Прохождение струй газа через жидкость в аэрационных и барботажных установках, в аппаратах с «пенным слоем», в пеногенераторах с сеткой, орошаемой раствором пенообразователя.
2. Действием движущихся устройств на жидкость или движущейся жидкости на преграду (в технических аппаратах с быстроходными мешалками; при взбивании, встряхивании, переливании растворов).
3. Эжектирование (*франц. ejection* - выбрасывание) воздуха движущейся струей раствора в пеногенераторах.

В настоящее время в технике пены готовят, в основном, диспергационными методами. Во всем мире непрерывно ведется разработка более эффективного оборудования.

Конденсационные методы. В этих случаях будущая газовая фаза вначале присутствует в виде отдельных молекул, из которых затем образуются пузырьки. Конденсационный способ пенообразования можно осуществить четырьмя путями:

Первый путь - изменить параметры физического состояния системы:

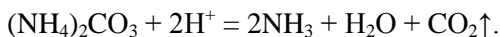
- понижая давление пара над раствором;
- повышая температуру раствора.

Этот метод почти мгновенного вспенивания служит наглядной иллюстрацией закона: растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и понижении температуры. Если снизить давление и увеличить температуру, газ, растворенный в жидкости, сразу начнет выделяться из нее и, если жидкость содержит пенообразователь, образуется пена. Стойкость пены зависит от свойств и концентрации пенообразователя. Так, лимонад почти не содержит веществ,

которые могут играть роль пенообразователей, поэтому, когда мы наливаем его из бутылки в стакан, возникающая на поверхности жидкости пена почти мгновенно разрушается. Другое дело пиво, которое содержит много пенообразователей.

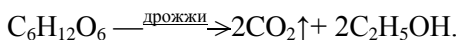
Аналогичная картина наблюдается при кипячении жидкостей. Если кипящая жидкость содержит пенообразователь, то на ее поверхности образуется пена, объем и стойкость которой зависят от природы и концентрации пенообразователя. Достаточно сравнить кипящую воду и кипящее молоко - обильная пена, возникающая над последним, переливается через край кастрюли, попадает на раскаленную плиту и превращается в аэрозоль, который образуется из продуктов горения пены.

Второй путь - провести химическую реакцию, сопровождающуюся выделением газа. Примерами могут служить взаимодействие соды с кислотой, пероксида водорода с перманганатом калия, разложение карбоната аммония. Этот путь используется при приготовлении пресного теста, когда в качестве «разрыхлителя» используют питьевую соду NaHCO_3 или карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Эти реакции протекают в кислой среде, поэтому в муку добавляют лимонную кислоту или смешивают с ней разрыхлитель, готовя так называемый пекарский порошок.

Третий путь - использовать микробиологические процессы, сопровождающиеся выделением газов, чаще всего CO_2 . Таким путем получают дрожжевое тесто: под действием дрожжей идет спиртовое брожение гексоз:



Выделяющийся углекислый газ обуславливает разрыхление теста, оно увеличивается в объеме в несколько раз. При

производстве пива углекислый газ также образуется в результате микробиологического процесса.

Четвертый путь связан с электрохимическими процессами. При электролизе воды на катоде выделяется водород, а на аноде - кислород. За счет пузырьков газа в присутствии ПАВ, вводимого в раствор, образуется пена. Этот метод используется при электрофлотации.

Конденсационные методы широко применяются в пищевой промышленности, при производстве пенопластмасс, в бытовых огнетушителях, в технологии производства пенобетона.

Основные характеристики пен. Для оценки свойств пены, а значит, ее пригодности для тех или иных целей, существует много общих и специальных характеристик.

Основные показатели:

1. кратность пены;
2. дисперсность пены;
3. устойчивость во времени.

Для оценки *дисперсности* пены используют:

- средний радиус пузырька - радиус сферы, эквивалентной по объему пузырьку полиэдрической пены;
- максимальное расстояние между противоположными «стенками» пузырька (условный диаметр);
- удельная поверхность раздела жидкость-газ.

Существуют следующие методы определения дисперсности пен.

Микрофотографирование пены - метод прямого определения размеров пузырьков. Фотосъемку ведут в отраженном или проходящем свете при увеличении в 10-100 раз. Пены, в которых размер пузырьков быстро изменяется, предварительно замораживают жидким кислородом или азотом.

Определение дисперсности пены по электропроводности. Измеряют электрическое сопротивление цилиндрического столба однородной пены, заключенного между двумя пористыми пластинками.

Определение дисперсности пены путем измерения ее удельной поверхности. Удельная поверхность - это площадь

поверхности пузырьков в 1 см^3 или в 1г пеномассы. Ее определение основано на измерении различных параметров пены.

Время существования пены. Для характеристики пены часто приводят время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половины объема пены. Пену также характеризуют временем жизни отдельного пузырька газа на поверхности жидкости, из которой он образовался. Однако эта характеристика пены весьма относительна, так как время жизни отдельного пузырька газа может значительно отличаться от времени жизни его в пене.

Устойчивость пены. Пены, как и другие дисперсные системы, являются *термодинамически неустойчивыми системами*. Их образование сопровождается *увеличением свободной энергии*. Избыточная энергия вызывает самопроизвольные процессы, которые ведут к уменьшению дисперсности и разрушению ее как дисперсной системы. Минимальное значение свободной энергии достигается при полном разделении пены на две сплошные фазы: жидкос и газ. Пленки пены лопаются потому, что площадь (и, следовательно, поверхностная энергия) полученных капель меньше площади первоначальной системы. У пузырька радиусом 1 см и толщиной стенок 10^{-3} см площадь поверхности равна 25 см^2 , а капля жидкости, которая образуется при разрушении этого пузырька, имеет площадь всего около $0,1 \text{ см}^2$. Разность энергий так велика, что когда пленка лопается, образовавшаяся капелька жидкости летит со скоростью 1000 см/с .

Таким образом, пены обладают только *относительной устойчивостью*, которая подразделяется на два вида:

- а) кинетическая (седиментационная) устойчивость - способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т. е. способность системы противостоять силе тяжести;
- б) агрегативная устойчивость - способность сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы (дисперсность) и их индивидуальность.

Агрегативная устойчивость пены. Реальная пена, как правило, является *полидисперсной*, т. е. пузырьки газа в ней имеют разные размеры. Чем меньше пузырек газа, тем больше в нем давление. Следовательно, во времени *самопроизвольно* идет процесс диффузии газа из маленьких пузырьков в большие, при этом маленькие пузырьки становятся еще меньше, а большие - увеличиваются, что приводит к изменению стабильности пены - говорят, «пена стареет». Чем больше различия в размерах пузырьков (больше степень полидисперсности), тем сильнее проявляется диффузия газа. Кроме степени полидисперсности на скорость диффузионного разрушения пены влияют:

- растворимость газа в жидкой пленке;
- коэффициент диффузии газа в жидкой пленке, для большинства газов, которые используются для получения пен, он равен примерно 10^{-5} см²/с;
- толщина жидких пленок;
- поверхностное натяжение раствора пенообразователя.

Экспериментальные данные показывают, что диффузия газа в пене - процесс относительно медленный и можно утверждать, что пены являются относительно агрегативно устойчивыми.

Седиментационная устойчивость. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и, в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Жидкость стекает по каналам Плато. Если сосуд наполнить пеной и оставить на некоторое время, то постепенно на дне собирается слой жидкости, который будет расти до тех пор, пока в пленках пены не останется совсем мало жидкости или пока пленки не лопнут. Истечение жидкости из пены может происходить и вследствие капиллярного всасывания (всасывание через границы Плато). Стенка между соприкасающимися пузырьками одинакового размера в пене плоская, это своего рода плоский капилляр, поэтому жидкость,

заполняющая стенку, находится под таким же давлением, как и газ в двух пузырьках. Однако поверхность жидкость-воздух вблизи места соединения трех пузырьков (граница Плато) вогнута по отношению к воздушной фазе. Следовательно, жидкость на границе Плато находится под отрицательным капиллярным давлением, и перепад давления гонит жидкость из плоской стенки между пузырьками к границе Плато. Процесс истечения жидкости из пленки очень сложен и не может быть описан простым математическим уравнением. Утончение пленок возможно не только в результате вытекания жидкости, но и при ее испарении. Большая поверхность пены этому способствует, а замкнутость газовых пузырьков тормозит этот процесс.

Разрыв пленки, по Дерягину, включает 3 стадии:

- постепенное утончение всей пленки;
- скачкообразное появление отдельных участков меньшей толщины, чем толщина всей пленки;
- образование на этих участках отверстий, расширяющихся с большой скоростью.

Факторы, влияющие на устойчивость пены. Эти факторы можно разделить на 3 группы.

1. Факторы, связанные с наличием пенообразователя. В качестве пенообразователей обычно используются:

- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Обычно в качестве пенообразователей используются средние члены гомологических рядов, причем анионные ПАВ лучше, чем катионные и неионогенные. Лучшими пенообразователями среди ВМС являются полиэлектролиты, например, белки.

2. Факторы, связанные со свойствами дисперсионной среды.

Дисперсионную среду в пене характеризуют обычно следующими параметрами:

- вязкостью - чем больше вязкость, тем устойчивее пена;

- водородным показателем рН;
- наличием в жидкости низкомолекулярных электролитов.

Два последних параметра определяют состояние и свойства пенообразователя. Так, жирные кислоты и их щелочные соли в кислой среде практически не образуют пену. Максимальное пенообразование обычно наблюдается при рН=8-9, а пенообразование в случае олеата натрия наступает только при рН=9, но даже при рН=12 не достигает максимального значения. С увеличением длины гидрофобной цепи в ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот максимум пенообразования смещается в щелочную область.

Пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от рН в интервале 3-9. Белковые растворы проявляют максимальную пенообразующую способность в изоэлектрической точке. Растворы желатина и лактальбумина имеют максимальную вспениваемость при рН=4,5. При рН=2 их пенообразующая способность также несколько повышается.

Увеличение еспениваемости растворов желатина наблюдается в щелочной среде. В жесткой воде, (т. е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невысока, а в морской воде она совсем низкая.

3. Факторы, связанные с внешними воздействиями:

- температура;
- испарение жидкости из пены;
- механическое воздействие - сотрясение, ветер и т. д.

Повышение температуры отрицательно влияет на устойчивость пены, так как:

- усиливает десорбцию молекул пенообразователя;
- ускоряет испарение жидкости из пленки;
- понижает вязкость жидкости в пленке.

Однако для некоторых пен, стабилизированных ВМС (тесто, белковая пена), термическая обработка приводит к переходу жидкой дисперсионной среды в твердообразную, образуется *твердая пена*, что делает пену практически абсолютно устойчивой.

Механические воздействия отрицательно влияют на устойчивость пены, так как происходит механическое разрушение структуры пены и усиливается испарение жидкости из пленки.

Методы разрушения пен. Пену нужно обязательно уничтожать при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод, при обработке пряжи и тканей и во многих других случаях.

Способы пеногашения столь же многообразны, как и способы получения пены.

Возможны два пути борьбы с пеной:

- предупреждение пенообразования;
- разрушение образовавшейся пены.

Предупреждение пенообразования. Для предупреждения пенообразования используют, прежде всего, химические способы, т. е. применяют вещества, препятствующие образованию пены.

Другое направление - удаление из технологических растворов, содержащих ПАВ, стабилизаторов пен. При этом устойчивость пены резко снижается и она самопроизвольно разрушается.

Еще одно направление - изменение режима технологического процесса, параметров технических аппаратов. Например, известно, что при равных объемах аппарата, чем больше диаметр сосуда, тем меньше высота столба пены и тем менее она устойчива.

Все известные способы разрушения пен можно подразделить на две группы - химические и нехимические.

1. Химические пеногасители (антивспениватели). Вещества для химического пеногашения должны отвечать следующим требованиям:

- быстро гасить пену уже при малых концентрациях и длительное время препятствовать новому вспениванию растворов;
- не изменять свойств перерабатываемых и вновь получаемых веществ, а также не замедлять технологический

процесс и не снижать производительность оборудования;

- не изменять свои свойства при хранении, а также при нагревании в процессе пеногашения.

Многие производства предъявляют к химическим пеногасителям и особые требования, например, в пищевой промышленности они должны быть нетоксичными, а в микробиологической промышленности стерильными.

Для пеногасителей характерна *специфичность действия*: вещества, вызывающие гашение пены в одной среде, оказываются малоэффективными в другой.

В качестве пеногасителей применяют природные жиры и масла, органические кислоты, кремнийорганические соединения, силиконовые масла, спирты, эфиры, неорганические вещества.

2. Нехимические способы разрушения пен делятся на физические и механические.

Физические способы гашения:

- термические (пены разрушаются при нагревании);
- акустические (воздействие ультразвуком)
- электрические (разрушение под действием электрического поля).

Наиболее старый и распространенный способ - термический. При нагревании происходит испарение жидкости из пленки пены, что обеспечивает их разрыв.

Акустический способ применяют для гашения пены в промышленных аппаратах небольшого объема: при производстве растворимого кофе, красителей и т.д. Из физических методов он является наиболее перспективным.

Проходят также промышленные испытания пеногашения с помощью электрического разряда непосредственно в пене. Подача высокоимпульсного напряжения вызывает почти мгновенное оседание пены. При этом легко разрушаются даже высокостойкие белковые пены. Однако применение этого метода требует надежных мер безопасности, так как должно использоваться очень высокое напряжение, а пены обладают достаточно высокой электрической проводимостью.

Механические способы пеногашения разнообразны. Для этого служат специальные устройства: диспергаторы, сетки и крыльчатки, струи пара или воздуха, вакуумные устройства и т. д.

По характеру воздействия на пену механические способы могут быть центробежными (движущая пена разрушается, ударяясь о неподвижную поверхность), гидродинамическими и аэродинамическими (пена разрушается струей жидкости или газа, выбрасываемыми под давлением), барометрическими (пена разрушается в результате изменения давления в аппаратах).

Недостатками механических способов являются:

- малая эффективность при разрушении высокоустойчивых низкократных пен;
- сложность и громоздкость оборудования;
- большой расход энергии.

Кроме того, механические способы пеногашения обычно только понижают объем и кратность пены, но не разрушают ее полностью.

Выбор того или иного способа гашения определяется:

- стойкостью пены;
- технологическими требованиями;
- экономическими показателями.

Практическое применение пен. Область применения пен необъятна. Ограничимся только перечислением наиболее популярных из них.

1) Многие пищевые продукты представляют собой пены: хлебулочные изделия, кремы, муссы, торты, конфеты, взбитые сливки, коктейли, мороженое и др.

2) Пеносушка - сушка с предварительным вспениванием, обеспечивает получение сухих продуктов с тонкой структурой, которая определяется геометрическими размерами ячеек пены. Пеносушка используется при производстве сухого картофельного пюре, кофе, овощных и фруктовых пюре, соков, порошков для приготовления шипучих напитков, казеинатов, кормовых дрожжей и т. д.

- 3) Многие лекарства мы принимаем в виде пен.
- 4) В химической промышленности используются эффективные пенные аппараты для проведения процессов в газожидкостных системах: адсорбции, десорбции, испарения, конденсации, сушки, очистки газов. Большая скорость процессов достигается увеличением поверхности контактирующих фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

Цели работы. 1. Освоение методики измерения оптической плотности золя. 2. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа сульфатом натрия.

Краткие теоретические положения. Исследование коагуляции зелей можно проводить с помощью турбидиметрического метода по изменению светорассеяния системы. Интенсивность светорассеяния коллоидных систем существенно зависит от размеров частиц. С увеличением размеров частиц интенсивность рассеянного света растет и оптическая плотность золя D_λ повышается:

$$D_\lambda = \lg I_0/I,$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I — интенсивность прошедшего света. Поскольку при пропускании белого света через окрашенные золи часть светового излучения рассеивается, а часть поглощается, для наблюдения за коагуляцией таких зелей методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света. Для этих целей пользуются светофильтрами. Турбидиметрические измерения окрашенного в красный цвет золя гидроксида железа следует проводить с красным светофильтром.

Оборудование и реактивы. 1. Фотоколориметр. 2. Штатив с пробирками — 20 шт. 3. Пипетки на 10 и 5 см³. 4. Гидрозоля гидроксида железа (III). 5. Растворы Na₂SO₄ 1,25 и 0,125 ммоль/дм³.

Составляют план следующей серии опытов, для чего рассчитывают необходимый объем воды и вносят цифры в таблицу. Количество воды определяют, исходя из соображений, что общий объем воды и растворов Na_2SO_4 1,25 ммоль/дм³ (V_0) и 0,125 ммоль/дм³ (V_2) должен составлять 10 см³.

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 10 - V_0 - V_2$$

В каждую из 10 сухих пробирок добавляют 10 см³ золя, и рассчитанное количество воды. Поскольку процесс коагуляции протекает во времени, электролит не следует вводить во все пробы одновременно. Исследование коагуляции проводят последовательно в каждой пробе золя. В очередную пробирку вносят сначала нужный объем V_2 разбавленного (0,125 ммоль/дм³), а затем V_0 см³ более концентрированного (1,25 ммоль/дм³) раствора Na_2SO_4 . Содержимое пробирки перемешивают и через 3 мин определяют оптическую плотность D_λ .

Определение D_λ на фотокolorиметре проводят со светофильтром 8 или 9 (при $\lambda = 620\text{--}625$ нм). Данные D_λ заносят в таблицу и строят зависимость $D_\lambda = f(V_2)$. По графику находят пороговое значение объема раствора электролита, вызывающего быструю коагуляцию золя. Величину порога быстрой коагуляции рассчитывают по формуле:

$$c_k = \frac{1.25 (V_0 + 0.1V_2)}{V_{\text{золя}}} \frac{\text{ммоль}}{\text{см}^3}$$

где V_0 — объем раствора концентрации 1,25 ммоль/дм³, см³; V_2 — минимальный объем электролита концентрации 0,125 ммоль/дм³, добавление которого вызвало коагуляцию, см³; $V_{\text{золя}}$ — объем золя, см³.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики проведения эксперимента, таблицу с экспериментальными результатами, график $D_\lambda = f(V_2)$, расчет порога коагуляции золя, краткий вывод.

Контрольные вопросы

1. Что называется порогом коагуляции золя?
2. Каково строение мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированного FeCl_3 ?
3. Какие ионы электролита-коагулянта, катионы или анионы вызывают сжатие двойного электрического слоя мицеллы исследуемого золя?
4. Может ли сульфат натрия вызывать перезарядку коллоидных частиц исследуемого золя? Почему?

Работа 2. СУСПЕНЗИИ

Цели работы. 1. Ознакомление с методикой исследования кинетики седиментации суспензий. 2. Выяснение влияния разных факторов на агрегативную устойчивость суспензий.

Краткие теоретические положения. Большинство суспензий содержат частицы, размеры которых больше 10^{-4} см. Эти частицы не способны участвовать в броуновском движении, что делает суспензии *седиментационно* неустойчивыми системами. Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то они всплывают, а если больше - оседают.

Изучение седиментации суспензий связано, в первую очередь, с получением кривых накопления осадка:

$$m = f(\tau) \text{ или } V = f(\tau),$$

где m — масса; V — объем осадка; τ — время.

Установлено, что вид кривых седиментации зависит от того, является ли седиментирующая суспензия агрегативно устойчивой или нет.

В агрегативно устойчивых суспензиях частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, поэтому их размеры остаются такими же, как в исходной суспензии. На кривой седиментации отсутствует перегиб. Оседание частиц происходит значительно медленнее, чем в агрегативно неустойчивых суспензиях с такой же исходной дисперсностью.

Формируется очень плотный осадок. Объясняется это тем, что поверхностные слои препятствуют агрегированию частиц; скользя друг по другу, частицы могут перейти в положение с минимальной потенциальной энергией, т. е. с образованием упаковки, близкой к плотнейшей. В этом случае расстояние между частицами и координационное число (число соседних частиц) в осадке такой седиментирующей, но предельно стабилизированной суспензии, определяется соотношением между следующими факторами:

- силой тяжести;
- межмолекулярным притяжением частиц;
- силами отталкивания между частицами, обеспечивающими агрегативную устойчивость суспензии.

Таким образом, объем осадка в агрегативно устойчивой суспензии небольшой и увеличивается во времени по мере оседания частиц. Предельное время оседания τ_{∞} достаточно велико.

В агрегативно неустойчивых суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее, так как оно сопровождается образованием рыхлых агрегатов. Выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем, так как частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при первом же контакте, силы сцепления между ними соизмеримы с силой тяжести или больше ее. Образовавшийся осадок имеет коагуляционную структуру. С течением времени эта структура может несколько уплотниться за счет силы тяжести, что приведет к некоторому уменьшению объема осадка. Объем седиментационного осадка перестает меняться через относительно малое время, а предельный объем осадка V_{∞} большой, причем осадок рыхлый и легко взбалтывается.

Различие седиментационных объемов агрегативно устойчивых и неустойчивых систем наиболее четко проявляется, если частицы имеют средние размеры. Если частицы крупные, то несмотря на то, что суспензия агрегативно неустойчивая, осадок получается более плотным из-за значительной силы тяжести, зачастую преобладающей над силами сцепления

между частицами. Если же частицы очень мелкие, то и в агрегативно устойчивой системе из-за малой силы тяжести образуется чрезвычайно подвижный осадок.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензии необходимо выполнение, по крайней мере, одного из двух условий:

- 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой;
- 2) наличие стабилизатора.

Первое условие. Если частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты. Хорошая смачиваемость частиц наблюдается в суспензиях полярных частиц в полярных жидкостях и неполярных частиц в неполярных жидкостях, например суспензия кварцевого песка в воде и сажи в бензоле.

Второе условие. Если частицы суспензии не смачиваются или плохо смачиваются дисперсионной средой, то используют *стабилизатор* - вещество, которое препятствует слипанию частиц.

В качестве стабилизаторов суспензий применяют:

- низкомолекулярные электролиты;
- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Механизм их стабилизирующего действия различен. В зависимости от природы стабилизатора реализуется один, а чаще несколько факторов устойчивости. Отметим возможные факторы устойчивости:

- адсорбционно-сольватный;
- электростатический;
- структурно-механический;
- энтропийный;
- гидродинамический.

Методы разрушения разбавленных суспензий. Задача разрушения суспензий является весьма насущной проблемой, так как очистка сточных вод от твердых частиц — это,

фактически, разрушение суспензий. Существует множество методов разрушения суспензий. Обычно их подразделяют на четыре группы:

- 1) механические;
- 2) термические;
- 3) химические;
- 4) электрохимические.

Остановимся несколько подробнее на химических методах разрушения суспензий. Они основаны на использовании химических реагентов, поэтому их часто называют *реагентными методами* разрушения суспензий.

Химическое действие реагентов может быть различным, но цель добавления химических реагентов одна — понизить агрегативную устойчивость суспензии, т. е. уничтожить потенциальный барьер коагуляции. В зависимости от факторов устойчивости, которые реализовывались в данной суспензии, и стабилизаторов, которые в ней присутствовали, подбирают необходимые химические реагенты.

Если главный фактор устойчивости суспензии — электростатический, т. е. обусловлен наличием на поверхности твердой частицы ДЭС и ξ -потенциала (суспензия стабилизирована низкомолекулярным неорганическим электролитом), то необходимо использовать химические реагенты, уменьшающие абсолютное значение дзета-потенциала частицы вплоть до нуля. В качестве таких химических реагентов используются индифферентные электролиты. Кстати сказать, плодородные дельты больших рек — Тигра, Евфрата, Нила, Волги и т. д. возникли в результате того, что частички плодородных почв и ила, присутствующие в речной воде в виде суспензии, при встрече с соленой водой морей и океанов (содержащей ионы Na^+ , K^+ и т. д.) коагулируют и выпадают в осадок.

Если суспензия стабилизирована амфолитным полиэлектролитом, то эффективным является приближение рН среды к его изоэлектрической точке.

Для разрушения суспензий, частицы которых имеют заряд, широко используется *гетерокоагуляция* — слипание

разнородных частиц. Если в исходной суспензии частицы были положительно заряжены, то в нее полезно добавить многозарядные анионы (в виде хорошо растворимых солей).

В том случае, когда в исходной суспензии присутствуют только отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы, эффективным является добавление солей алюминия или железа, например, сульфата алюминия или хлорида железа. В результате гидролиза этих солей образуются положительно заряженные золи гидроксидов алюминия или железа, которые вызывают взаимную коагуляцию взвешенных отрицательных частиц суспензии.

Весьма эффективно применение коагулянтов с повышенной основностью, например, гидроксосульфатов и гидроксохлоридов железа и алюминия. Они проявляют себя в виде полимерных гидроксокомплексов, которые дают прочные, крупные хлопья. Наиболее оптимальными являются смеси этих солей.

Эффективным методом понижения агрегативной устойчивости суспензий является *сенсбилизация*. Для этого обычно используются флокулянты — линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мк, несущие полярные группы на обоих концах цепи. Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком — образуются флокулы — рыхлый хлопьевидный осадок.

Широко применяются выпускаемые отечественной промышленностью полиакриламид и поливиниловый спирт.

Необходимая концентрация флокулянта в суспензии зависит от концентрации в ней взвешенных частиц. Количество флокулянта должно составлять 0,01-2% от массы твердой фазы, в противном случае может быть достигнут противоположный эффект — произойдет коллоидная защита взвешенных частиц.

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Цилиндры с притертыми пробками на 100 см^3 — 5 шт. 3. Пипетки на 2 см^3 — 4 шт. 4. Порошок мела. 5. Дисперсионная среда: водный раствор Na_2CO_3 (01 моль/дм^3), раствор CaCl_2 ($0,3 \text{ моль/дм}^3$),

раствор FeCl_3 (0,2 моль/дм³), 0,1%-ный раствор полиакриламида; 3%-ный раствор желатина.

Порядок выполнения работы. Готовят 5 суспензий. Для этого в пять цилиндров наливают по 50 см³ дисперсионной среды, насыпают по 15 г порошка мела (порошок мела взвешивают на технических весах).

В I цилиндр добавляют с помощью мерной пипетки 1,5 см³ дистиллированной воды; во II цилиндр — 1,5 см³ раствора CaCl_2 ; в III цилиндр — 1,5 см³ раствора FeCl_3 ; в IV цилиндр — 1,5 см³ раствора полиакриламида; в V цилиндр — 1,5 см³ раствора желатина.

Цилиндры плотно закрывают пробками, выдерживают в течение 10 мин, затем содержимое цилиндров тщательно перемешивают. Поставив цилиндры в ряд, измеряют объемы седиментационных осадков через определенные промежутки времени до тех пор, пока объем седиментационного осадка не перестанет изменяться (достигнет предельного значения V_∞). Результаты измерений записывают в таблицу /

Кинетика седиментации суспензий

№ опыта	Время от начала опыта, мин	Объём седиментационного осадка, V, см ³				
		1	2	3	4	5
1	1					
2	2					
3	3					
4	4					
5	7					
	10					
	...					

По типу седиментационной кривой и предельному объему седиментационного осадка V_∞ оценивают сравнительную агрегативную устойчивость исследованных суспензий и объясняют причину их поведения.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткий конспект теоретической части,

краткую методику проведения опыта, заполненную таблицу, вывод.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается агрегативная устойчивость суспензии?
2. Почему объём седиментационного осадка агрегативно неустойчивой суспензии значительно больше, чем объём осадка агрегативно устойчивой суспензии?
3. Какие вещества используются в качестве стабилизаторов суспензий?
4. Перечислите методы разрушения суспензий.
5. Как понизить агрегативную устойчивость суспензии глины (ее частицы несут отрицательный заряд)?

Работа 3. ЭМУЛЬСИИ

Цель работы. Ознакомление со свойствами эмульсий, их классификацией, методами определения типа, закономерностями образования и разрушения.

Краткие теоретические положения. Эмульсии — это дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) распространена в другой (дисперсионной среде) в виде мельчайших капелек.

Эмульсии получают, главным образом, диспергационными методами.

Различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

К *разбавленным* относятся эмульсии с концентрацией дисперсной фазы $c_{\phi} < 0,1$ объемн. %. Их особенностью является очень малый размер частиц дисперсной фазы ($\approx 0,1$ мк), большая устойчивость и способность образовываться без добавления стабилизирующего вещества (эмульгатора).

К *концентрированным* относят эмульсии, у которых $0,1 < c_{\phi} < 74$ объемн. %. При такой концентрации частицы эмульсии еще сохраняют сферическую форму и подвижность.

В *высококонцентрированных* эмульсиях ($c_{\phi} > 74$ объемн. %) капельки деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей их слияние. Такие

эмульсии имеют ячеистую структуру, обладающую определенной жесткостью. Так, водные эмульсии, содержащие 95-99% углеводов, обладают свойствами гелей. Например, 99% эмульсию бензола в 1%-ном растворе олеата натрия можно резать ножом.

Концентрация высококонцентрированных эмульсий ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до критической величины, ниже которой пленка теряет прочность, и эмульсия разрушается. Эмульсии, стабилизированные защитными слоями критической толщины, называются *предельно-концентрированными*.

Помимо концентрации эмульсии классифицируют по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если капельки неполярной жидкости распределены в полярной, то такие эмульсии называют *прямыми*, или *эмульсиями первого рода*. Если капельки полярной жидкости распределены в неполярной, то это *обратные* эмульсии, или *эмульсии второго рода*.

Прямые эмульсии часто обозначают через М/В (масло в воде), обратные - В/М (вода в масле). Под термином «масло» подразумевают любую жидкость, не смешивающуюся с водой.

Тип эмульсии легко различить, определив свойства ее дисперсионной среды. Среди методов определения типа эмульсии наиболее часто применимы следующие.

Метод смешения. Эмульсия легко смешивается с жидкостью, которая составляет ее дисперсионную среду. Каплю эмульсии и каплю воды помещают рядом на предметное стекло. Наклоняют стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то значит дисперсионной средой в эмульсии служит вода (эмульсия М/В), если не сольются — эмульсия относится к типу В/М.

Метод смачивания гидрофобной поверхности. Если капля эмульсии, нанесенная на парафиновую пластину, растекается, следовательно дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу В/М, если не растекается — М/В.

Метод окрашивания непрерывной среды. Эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде.

Эмульсия М/В равномерно окрашивается водорастворимым красителем (метиловый оранжевый, метиловый голубой и т. д.).

Эмульсия В/М окрашивается маслорастворимым красителем (судан III, фуксин).

Троннер (1960) развил этот метод. На кружок фильтровальной бумаги, смоченный 20%-ным водным раствором хлорида кобальта и затем высушенный, помещают каплю эмульсии. Эмульсия М/В вызывает быстрое появление розового окрашивания, с эмульсией В/М никаких цветовых изменений не происходит. Смесь эмульсий М/В и В/М вызывает медленное появление слабо-розового окрашивания.

Метод измерения электрической проводимости. Водная непрерывная фаза обладает большей проводимостью, чем масляная, поэтому прямые эмульсии показывают значительно большую электрическую проводимость по сравнению с обратными.

Агрегативная устойчивость эмульсий. Эмульгаторы. Эмульсии обычно неустойчивы, капельки дисперсной фазы при столкновениях сливаются (*коалесцируют*). Коалесценция приводит к расслоению эмульсии на два слоя составлявших эмульсию жидкостей.

Для получения агрегативно устойчивой эмульсии необходимо присутствие в системе стабилизирующего эмульсию вещества — эмульгатора.

Различают четыре класса эмульгаторов.

1. Неорганические электролиты.
2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — ионогенные и неионогенные.
3. Высокомолекулярные соединения (ВМС).
4. Тонко измельченные нерастворимые порошки.

Тип образующейся эмульсии зависит от соотношения объемов жидких фаз, условий эмульгирования и других факторов, но главную роль играет природа эмульгатора.

Очевидно, что эмульгатор препятствует коалесценции только тогда, когда он (или его стабилизирующая часть) находится у поверхности с наружной стороны капелек. Следовательно, дисперсионной средой является та жидкость, в которой лучше растворим или которой лучше смачивается эмульгатор. Это правило было сформулировано Банкрофтом.

Эмульгирующее действие ПАВ определяется балансом между его гидрофильными и липофильными свойствами (ГЛБ), то есть дифильная молекула «хорошего» эмульгатора должна обладать родством как к полярной, так и к неполярной жидкостям эмульсии с некоторым преобладанием одного из них.

Эмульгаторы, в молекулах которых действие полярной части превалирует над действием неполярной (углеводородной цепи), лучше растворяются в воде и, следовательно, способствуют образованию эмульсии М/В.

Эмульгаторы, в которых действие неполярной части молекулы преобладает над действием полярной, лучше растворяются в углеводородных растворителях и, следовательно, способствуют образованию эмульсии типа В/М.

Зависимость типа образующейся эмульсии от многих факторов делает возможным *обращение*, или *инверсию* эмульсий: эмульсия М/В может превратиться в эмульсию В/М и наоборот. Инверсии эмульсий способствует:

- длительное механическое воздействие;
- увеличение количества дисперсной или эмульгированной фазы;
- добавление эмульгатора, стабилизирующего эмульсию противоположного типа;
- добавление вещества, изменяющего природу эмульгатора;
- изменение рН среды.

Эмульсии могут быть разрушены различными методами. Потеря устойчивости разбавленных эмульсий, стабилизированных неорганическими электролитами, происходит под действием электролитов по правилу Шульце-Гарди.

Эмульсии М/В, стабилизированные ПАВ, разрушаются химическим путем при добавлении неорганических солей щелочноземельных и тяжелых металлов. При этом образуются нерастворимые в воде соли этих металлов и жирных кислот, а значит эмульсия лишается стабилизатора. Следует помнить, что эти соли могут являться эмульгаторами обратных эмульсий, и при их некотором избытке возможно обращение эмульсий.

Можно разрушить эмульсии по принципу адсорбционного вытеснения. Для этого к эмульсии добавляется ПАВ, обладающее большей поверхностной активностью, чем эмульгатор, но не являющееся само эмульгатором.

Разрушить эмульсии в некоторых случаях можно фильтрованием, центрифугированием.

Приборы и реактивы. 1. Микроскоп. 2. Штатив для пробирок. 3. Пробирки с пробками — 3 шт. 4. Колба на 250 см³. 5. Предметные стекла — 2 шт.; предметное стекло, покрытое парафином. 6. Мерные пипетки на 2 см³ — 3 шт. 7. Глазные пипетки. 8. Стеклянная палочка. 9. Ацетон. 10. Подсолнечное масло. 11. Олеат натрия (2%). 12. СаСl₂, насыщенный раствор. 13. Краситель судан III. 14. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Получение эмульсии путем понижения растворимости. 0,5 см³ растительного масла, подкрашенного Суданом III, растворяют в 5 см³ ацетона и при интенсивном перемешивании вливают в 200 см³ воды. Расслаивается ли полученная эмульсия? Определите тип полученной эмульсии.

2. Получение концентрированной эмульсии путем диспергирования.

В пробирку № 1 вливают 2 см³ воды и 2 см³ масла, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 2 мин, с одним перерывом в 30 с. Помещают пробирку в штатив и наблюдают расслоение.

В пробирку № 2 вливают 2 см³ раствора олеата натрия и 2 см³ масла, подкрашенного Суданом III. После интенсивного встряхивания в течение 2 мин с одним перерывом в 30 с

пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли эмульсия. Объясните наблюдения. Определите тип полученной эмульсии методами смешения, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Пробирку № 2 следует оставить для 3-го опыта.

3. Разрушение и обращение эмульсии.

К устойчивой эмульсии из пробирки № 2 (п. 2) добавляют 2 капли CaCl_2 . Наблюдается расслоение. В пробирку с расслоившейся смесью добавляют еще 7 капель CaCl_2 и интенсивно встряхивают в течение 2 мин с перерывом в 30 с. Пробирку помещают в штатив и наблюдают образование 2 слоев: нижнего — воды и верхнего — эмульсии. Глазной пипеткой осторожно отбирают из верхнего слоя 1-2 капли, помещают на предметное стекло и наблюдают под микроскопом. Сделайте вывод о типе полученной эмульсии.

4. Получение эмульсии второго рода.

В чистую пробирку вливают 2 см³ олеата натрия и 15-капель CaCl_2 . На стенках пробирки образуется осадок олеата кальция. Жидкость из пробирки сливают, а к осадку приливают 2 см³ подкрашенного масла. Перемешивают стеклянной палочкой до растворения в масле осадка.

К содержимому пробирки приливают 2 см³ воды. После интенсивного встряхивания в течение 2 мин с перерывом в 30 с пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли полученная эмульсия. Определите тип полученной эмульсии.

Обработка экспериментальных данных. По результатам эксперимента необходимо сделать выводы об устойчивости получаемых эмульсий, о роли эмульгатора. От каких факторов зависит тип эмульсии? Назовите, какими способами были получены и разрушены эмульсии. Укажите роль хлорида кальция в наблюдаемых превращениях.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее целей, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, наблюдения и выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, по каким признакам они классифицируются?

2. Назовите методы определения типа эмульсии.
3. Какие типы эмульгаторов Вам известны? Какие факторы устойчивости реализуются в случае разных эмульгаторов?
4. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
5. Чем определяется эмульгирующее действие ПАВ?
6. Что называется обращением фаз эмульсии? Какие факторы его вызывают?
7. Назовите методы разрушения эмульсий.

Работа 4. ПЕНЫ

Цели работы. 1. Получение пен диспергационными методами в присутствии различных пенообразователей. 2. Изучение влияния различных факторов на устойчивость пены.

Краткие теоретические положения. Пены (Г/Ж) — это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой — жидкость в виде тонких пленок.

Пены имеют сотовую структуру: пузырьки газа полиэдрической формы отделены друг от друга тонкими прослойками жидкости. Чтобы пузырьки газа имели форму многогранников, пена должна быть высококонцентрированной: концентрация дисперсной фазы C_d в ней должна быть больше 74% объем. Если же концентрация окажется меньше, то пузырьки примут сферическую форму, а пена превратится в газовую эмульсию.

Классификация пен часто основывается на такой важной характеристике пен, как кратность β :

$$\beta = \frac{V_p}{V_j}$$

где V_p — объем пены; V_j — объем жидкости, которая использована при образовании пены.

И тот и другой объем легко измерить.

Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $\beta \leq$

10, пены называют жидкими, а если в пределах 10-1000 — сухими.

Пену можно получить из грубодисперсных систем (газа и жидкости, содержащей пенообразователь), используя диспергационные методы. Они основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя, а также при взбивании, встряхивании, переливании раствора пенообразователя, находящегося в контакте с газовой фазой.

Основные характеристики пен:

- 1) кратность;
- 2) дисперсность пены;
- 3) устойчивость пены во времени.

Обычно определяют время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половины объема пены $\square/2$.

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми системами, так как их образование сопровождается увеличением свободной энергии системы. Пены обладают только *относительной устойчивостью*, которая подразделяется на два вида:

- агрегативная устойчивость;
- седиментационная устойчивость.

Так как диффузия газа в пене протекает достаточно медленно, то можно утверждать, что пены являются *относительно* агрегативно устойчивыми.

Седиментационная устойчивость — это способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т. е. способность системы противостоять силе тяжести. Понятие это для пен весьма своеобразно и отличается от других дисперсных систем. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом *самопроизвольного стелания* жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и в конце концов к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Именно нарушение седиментационной устойчивости приводит к разрушению пены.

Для повышения седиментационной устойчивости пен используют пенообразователи, в качестве которых применяют

- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Установлено, что большей пенообразующей способностью обладают те пенообразователи, которые способны стабилизировать эмульсии I рода (М/В).

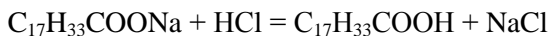
Под пенообразующей способностью понимают объем пены, получающийся при данных условиях (температура, концентрация пенообразователя, способ пенообразования) из определенного объема раствора.

Важную роль играет концентрация пенообразователя *c*. Для пенообразователей — коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая способность достигается в определенном интервале концентраций, при дальнейшем росте концентраций она остается постоянной или даже снижается. В случае высокомолекулярных пенообразователей с увеличением концентрации возрастает и пенообразующая способность.

Кроме того для пенообразователей — белков важно значение рН среды. Они проявляют максимальную пенообразующую способность в изоэлектрической точке.

В жесткой воде (т.е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невелика.

В ряде случаев пенообразование является нежелательным процессом. Разрушение пен можно вызвать введением *пеногасителей*. Их действие специфично и определяется типом пенообразователя в пене, подлежащей разрушению. Все пеногасители можно разделить на 2 группы. К первой группе относятся вещества, вступающие в реакцию с пенообразователем и меняющие его природу. Так, если к пене, стабилизированной олеатом натрия, добавить HCl, то произойдет реакция



и пенообразователь из сильного электролита ($C_{17}H_{33}COONa$) превратится в слабый ($C_{17}H_{33}COOH$), что

значительно уменьшит электростатический фактор устойчивости пены и приведет к разрушению пены.

Ко второй группе относятся вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные образовывать прочные адсорбционные пленки. К ним относятся средние гомологи спиртов, например, октиловый спирт, кетоны, полиамиды жирных кислот, пропиленгликоли, сложные эфиры и т. д. Они вытесняют пенообразователи из поверхностного слоя, делают его менее прочным и способствуют разрыву стенок пузырьков пены. Так происходит, например, при добавлении к пене, стабилизированной желатином, ацетона.

Приборы и реактивы. 1. Мерные цилиндры с притертой пробкой на $50-100 \text{ см}^3$ — 2 шт. 2. Мерные колбы на 50 см^3 — 5 шт. 3. Колбы на 50 см^3 — 8 шт. 4. Пипетка на 25 см^3 — 1 шт. 5. Пипетка на 10 см^3 — 1 шт. 6. Пипетка на 5 см^3 — 1 шт. 7. Пипетка на 1 см^3 — 1 шт. 8. Секундомер. 9. pH-метр. 10. Раствор желатина конц. 1%. 11. Раствор олеата натрия ($0,02 \text{ моль/дм}^3$). 12. Раствор KCl ($0,01 \text{ моль/дм}^3$). 13. Раствор HCl ($0,1 \text{ моль/дм}^3$). 14. Раствор NaOH ($0,1 \text{ моль/дм}^3$). 15. Концентрированный раствор HCl. 16. Ацетон.

Порядок выполнения работы.

Опыт 1. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя — коллоидного ПАВ.

В качестве коллоидного ПАВ используется $0,02 \text{ моль/дм}^3$ раствор олеата натрия ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$). Из исходного раствора олеата натрия в мерных колбах на 50 см^3 путем последовательного разбавления вдвое готовят 5 растворов.

В цилиндр емкостью $50-100 \text{ см}^3$ с помощью пипетки вносят 10 см^3 приготовленного раствора (оставшийся раствор сохраняют для опыта 2), закрывают пробкой. Встряхивают содержимое цилиндра в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости под слоем пены $V_{\text{ост}}$. Максимальный объем пены $V_{\text{п}}$ вычисляется по уравнению:

$$V_{\text{п}} = V - V_{\text{ост}}$$

Отмечают время, за которое максимальный объем пены уменьшится вдвое $\tau_{1/2}$. Затем опыт повторяют с каждым из приготовленных растворов. Результаты записывают в таблицу 1.

Таблица 1.
Зависимость устойчивости пены от концентрации олеата натрия

№ колбы	Концентрация олеата натрия, моль/дм ³	V, см ³	V _{ост} , см ³	V _п , см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1						
2						
3						
4						
5						

Рассчитывают кратность пены β по уравнению

$$\beta = \frac{V_n}{V_{ж}}$$

V_n — максимальный объем пены; $V_{ж} = V_0 - V_{ост}$; V_0 — исходный объем жидкости, в данном опыте $V_0 = 10 \text{ см}^3$.

Значения вносят в таблицу 1. По результатам опыта строят графики:

1. зависимости максимального объема пены от концентрации олеата натрия;
2. зависимости кратности пены от концентрации олеата натрия;
3. зависимости $\tau_{1/2}$ от концентрации олеата натрия.

Делают вывод о влиянии концентрации коллоидного ПАВ на устойчивость пены.

Опыт 2. Влияние электролита на устойчивость пены, стабилизированной коллоидным ПАВ.

Для проведения данного опыта используют растворы олеата натрия, оставшиеся от предыдущего опыта.

В цилиндр емкостью 50-100 см³ с помощью пипетки вносят 9 см³ раствора олеата натрия и 1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора KCl. Далее опыт проводят как предыдущий. Отличие заключается в том, что в этом опыте 1 см³ раствора олеата натрия заменяют на 1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора KCl.

Результаты записывают в таблицу 2. Данные таблицы 1 сравнивают с данными таблицы 2. Делают вывод о влиянии сильного электролита на устойчивость пены, стабилизированной ионогенным коллоидным ПАВ.

Таблица 2.

Влияние сильного электролита на пенообразующую способность олеата натрия

№ колбы	Концентрация олеата натрия, моль/дм ³	Концентрация KCl, моль/дм ³	V, см ³	V _{ост.} , см ³	V _{п.} , см ³	τ _{1/2}	β
1							
2							
3							
4							
5							

Опыт 3. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя-полимера.

В качестве пенообразователя используется 1%-ный раствор желатина.

В цилиндр на 50-100 см³ с помощью пипетки вносят 10 см³ исходного раствора желатина. Закрывают пробкой и встряхивают в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости V_{ост.} Отмечают время, за которое объем пены уменьшится вдвое -

τ_{1/2}. Результаты записывают в таблицу 3.

Таблица 3.
Зависимость устойчивости пены от концентрации желатина

№ колбы	Объем раствора желатина	Объем H_2O_{dist} , cm^3	С желатина, %	V, cm^3	$V_{уст}$, cm^3	$V_{п}$, cm^3	$\tau_{уст}$	β
1	10	0						
2	7	3						
3	6	5						
4	3	7						
5	1	9						

Далее опыты проводят с растворами, приготовленными в соответствии с таблицей. Рассчитывают β . По результатам эксперимента строят графики:

1. зависимости максимального объема пены от концентрации желатина;
2. зависимости кратности пены от концентрации желатина;
3. зависимости $\tau_{уст}$ от концентрации желатина.

Делают вывод о влиянии концентрации полимера на устойчивость пены.

Опыт 4. Зависимость пенообразующей способности желатина от pH среды.

В 8 пронумерованных колбочек вместимостью 50 cm^3 вносят по 25 cm^3 свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина. Затем добавляют $0,1\text{ моль/дм}^3$ растворы HCl или NaOH в соответствии с таблицей. Аккуратно перемешивают растворы, не допуская образования пены. Измеряют pH раствора.

В цилиндр на 50-100 см³ с помощью пипетки вносят 10 см³ раствора желатина. Закрывают пробкой и встряхивают в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости ($V_{ост}$). Отмечают время, за которое объем пены $V_{п}$ уменьшится вдвое - $T_{1/2}$. Результаты записывают в таблицу 4.

Таблица 4.
Зависимость пенообразующей способности желатина от pH среды

№ колбы	Объем 0,1 моль/дм ³ HCl, см ³	Объем 0,1 моль/дм ³ NaOH, см ³	pH раствора		V , см ³	$V_{ост}$, см ³	$V_{п}$, см ³	$T_{1/2}$	β
			расчет.	изм.					
1	2,35	-	3,0						
2	1,69	-	3,5						
3	1,12	-	4,0						
4	0,59	-	4,5						
5	0,32	-	5,1						
6	—	0,15	7,0						
7	-	0,38	9,0						
8	-	1,99	11,0						

Таким же образом проводят опыты с остальными растворами желатина. Рассчитывают кратность пены P (см. опыт 1). По результатам эксперимента строят графики:

- 1) зависимости максимального объема пены от pH раствора;
- 2) зависимости кратности пены от pH раствора;
- 3) зависимости $T_{1/2}$ от pH раствора.

Делают вывод о влиянии pH раствора на пенообразующую способность белка.

Опыт 5. Проведение гашения пен с использованием пеногасителей

В два чистых пронумерованных цилиндра объемом 50-100 см³ с помощью пипетки на 10 см³ вносят 10 см³ 0,01 моль/дм³ раствора олеата натрия, одновременно встряхивают в течение 20 с. Определяют максимальный объем пены $V_{п.}$. Затем в один цилиндр добавляют 2 капли концентрированной HCl, а во второй — 2 капли ацетона. Отмечают время, прошедшее от момента добавления пеногасителя до полного разрушения пены τ . Данные заносят в таблицу 5.

Таблица 5.

**Исследование влияния природы пеногасителя на
устойчивость пены**

№	Пенообразователь	$V,$ см ³	$V_{ост.}$ см ³	$V_{п.}$ см ³	Пеногаситель	$\tau,$ с
1	10 см ³ 0,01 моль/дм ³ раствора олеата натрия				HCl	
2	10 см ³ 0,01 моль/дм ³ раствора олеата натрия				ацетон	
3	10 см ³ 1% раствора желатина				HCl	
4	10 см ³ 1% раствора желатина				ацетон	

Аналогично проводят гашение пены, стабилизирован-1 ной 1%-ным раствором желатина. Данные заносят в таблицу.

Делают вывод об эффективности пеногасителей. Объясняют механизм разрушения пены концентрированной HCl и ацетоном.

По результатам наблюдений делают вывод о влиянии различных факторов (указывают их) на устойчивость пены. |

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткий конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опытов, заполненные таблицы, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются пенами? Какую структуру имеют пены?

2. Назовите методы получения пен.
3. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
4. В чем заключается агрегативная устойчивость пен?
5. В чем заключается седиментационная устойчивость пен? Как ее повысить? Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
6. Где применяются пены?
7. Назовите методы разрушения пен.

Работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА

Цели работы. 1. Исследование устойчивости белковых растворов. 2. Определение изоэлектрической точки белка.

Краткие теоретические положения. В кислой и щелочной средах молекулы белка обладают некомпенсированным зарядом, распределенным по всей длине молекул. Такие молекулы вытянуты в виде нитей, они не могут объединяться в агрегаты и сворачиваться в плотные клубки.

В изоэлектрическом состоянии отрицательные и положительные заряды на молекуле белка скомпенсированы и в целом молекула электрически нейтральна. В этом состоянии молекулы белка сворачиваются в плотные клубки и способны объединяться в крупные агрегаты, выпадающие в осадок.

В изоэлектрическом состоянии такие свойства белкового раствора, как набухание, светопропускание, осмотическое давление, вязкость имеют минимальные значения, а оптическая плотность, показатель преломления — максимальные.

Изоэлектрическую точку белка определяют экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от pH белкового раствора: положение минимума или максимума на соответствующих графиках соответствует ИТБ.

Вариант 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ КАЗЕИНА МЕТОДОМ ВИЗУАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ

Приборы и реактивы. 1. рН-метр. 2. Технические весы. 3. Мерные колбы на 50 см³ — 8 шт. 3. Пипетки на 5 см³ и 10 см³. 4. Цилиндр на 50 см³. 5. Водяная баня. 6. Ступка фарфоровая. 7. Термометр. 8. Фильтровальная бумага. 9. Казеин. 10. СН₃СООН (1,0; ОД; 0,01 моль/дм³). 11. СН₃СООНa (1,0 моль/дм³). 12. Дистиллированная вода

Порядок выполнения работы. Определение изоэлектрической точки казеина в данной работе основано на экспериментальном выявлении связи между рН белкового раствора и его прозрачностью. С этой целью готовится серия растворов казеина с различным содержанием СН₃СООН, обеспечивающим различные значения рН в этих растворах. Путем сопоставления визуальных наблюдений за прозрачностью растворов со значениями их рН, измеренными с помощью рН-метра, определяют интервал рН, в котором находится ИТБ.

Приготовление исходного раствора казеина. Казеин растирают в ступке до состояния пудры. На технических весах берут навеску казеина около 0,2 г. В мерную колбу на 50 см³ вносят навеску казеина, наливают с помощью цилиндра 30-40 см³ дистиллированной воды и пипеткой 5 см³ раствора ацетата натрия. Смесь следует нагревать на водяной бане (температура не выше 50-70°С) при перемешивании до наиболее полного растворения казеина. Затем смесь в горячем состоянии отфильтровывают через бумажный фильтр, фильтрат охлаждают и доливают водой до 50 см³.

Приготовление рабочих растворов казеина. В 7 мерных колб вносят в указанных в таблице 31 количества растворы уксусной кислоты, исходный раствор казеина и дистиллированную воду. Полученные растворы перемешивают, доводят водой объем до метки и снова перемешивают. При этом ацетат натрия, содержащийся в исходном растворе белка, и уксусная кислота составляют буферную смесь, обеспечивающую в каждом растворе определенный уровень рН.

Определение изоэлектрической точки казеина. Через 10 минут в каждом из приготовленных растворов измеряют

Определение изоэлектрической точки казеина

Жидкость	Номер колбы и количество приливаемой в нее жидкости, см ³						
	1	2	3	4	5	6	7
СНзСООН, 0,01 моль/дм ³	3,1	0	0	0	0	0	0
СНзСООН, 0,1 моль/дм ³	0	1,2	2,6	5,0	10,0	0	0
СНзСООН, 1,0 моль/дм ³	0	0	0	0	0	4,0	8,0
Исходный раствор казеина							
	Добавляют столько, чтобы объем раствора в колбе довести до метки						
рН раствора							
Прозрачность раствора (визуально)							

рН с помощью рН-метра (методику измерения см. в инструкции к прибору), прозрачность растворов (если есть осадок — «+», если нет осадка — «-») определяют визуально. Результаты измерений и наблюдений вносят в таблицу.

Обработка экспериментальных данных. Сопоставляя значения рН и прозрачность растворов, определяют интервал значений рН, в котором находится изоэлектрическая точка казеина.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с исходными данными и результатами эксперимента, выводы по работе.

Вариант 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА ПО ВЯЗКОСТИ ЕГО РАСТВОРОВ

Приборы и реактивы. 1. рН-метр. 2. Вискозиметр. 3. Секундомер. 4. Колбы на 50 см³. 5. Пипетки на 5 см³. 6. Раствор желатина 1%. 7. Растворы HCl и NaOH (0,1 моль/дм³).

Порядок выполнения работы. Определение изоэлектрической точки желатина в данной работе основано на экспериментальном выявлении связи между рН белкового раствора и его вязкостью. С этой целью готовится серия растворов желатина с одинаковой концентрацией, но различными значениями рН. Различные значения рН создаются добавлением к растворам желатина разного количества кислоты и щелочи. ИТБ определяют по минимуму на кривой зависимости вязкости от рН растворов желатина.

Экспериментальные данные и результаты расчета

№ колбы	V _{HCl} , см ³	V _{NaOH} , см ³	рН раствора		Время истечения раствора, с					
			Расч.	Изм.						
1	2,35	—	3,0							
2	1,69	—	3,5							
3	1,12	—	4,0							
4	0,59	—	4,5							
5	0,32	—	5,1							
6	—	0,15	7,0							
7	—	0,38	9,0							
8	—	1,99	11,0							

Вязкость измеряют с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда, методика измерения описана в работе 3.

2) В 8 пронумерованных колб вместимостью 50 см³ вносят по 25 см³ свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина и в указанных в таблице 32 количествах растворяют HCl или NaOH.

2) После перемешивания (без взбалтывания) выдерживают растворы 10 мин в термостате при заданной температуре.

2) С помощью вискозиметра Оствальда определяют время истечения дистиллированной воды t_0 и приготовленных растворов желатина x .

2) С помощью рН-метра производят измерения рН всех приготовленных растворов.

Результаты измерений вносят в таблицу.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, таблицу с исходными данными и результатами эксперимента, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются полиэлектролитами?
2. На какие группы делятся полиэлектролиты?
3. К какой группе полиэлектролитов относятся белки?
4. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной средах?
5. Что называется изоэлектрическим состоянием и изоэлектрической точкой белка?
6. На чем основаны методы определения изоэлектрической точки белка?

Учебное издание

Кулеш Инна Владимировна
Валентиюкевич Ольга Ивановна

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ст. корректор
Компьютерная вёрстка: О. И. Валентиюкевич

Подписано в печать
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать Riso.
Усл.печ.л. 8,25. Уч.-изд.л. 9,14
Тираж ... экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. №02330/0133326 от 29.06.2004
230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела

Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный университет».

230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28