

ЛИОФИЛЬНЫЕ И ЛИОФОБНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лиофильные системы отличаются сильным взаимодействием дисперсных частиц с дисперсионной средой, такая ситуация имеет место при сходной химической природе дисперсной фазы и дисперсионной среды, однако при отсутствии химических реакций между ними и условии большой взаимной растворимости. В лиофильных системах межфазная поверхностная энергия мала – ниже $0,01 \text{ мДж/м}^2$. Примеры: мицеллярные растворы ПАВ, микроэмульсии, критические эмульсии.

Лиофобные системы соответствуют слабому (молекулярному взаимодействию) дисперсной фазы и дисперсионной среды, поэтому удельная свободная поверхностная энергия границы раздела велика – $1-100 \text{ мДж/м}^2$. Примеры: частицы малорастворимых солей и оксидов в воде, капли воды в органической жидкости (нефть) и др.

Лиофильные системы образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы.

Лиофобные системы – термодинамически не устойчивы и для их получения требуются затраты энергии

Лиофильные

дисперсные системы

Лиофобные

$$dF_{обр} \leq 0$$

$$dF_{обр} > 0$$

Лиофильные

дисперсные системы

Лиофобные

$$dF_{обр} \leq 0$$

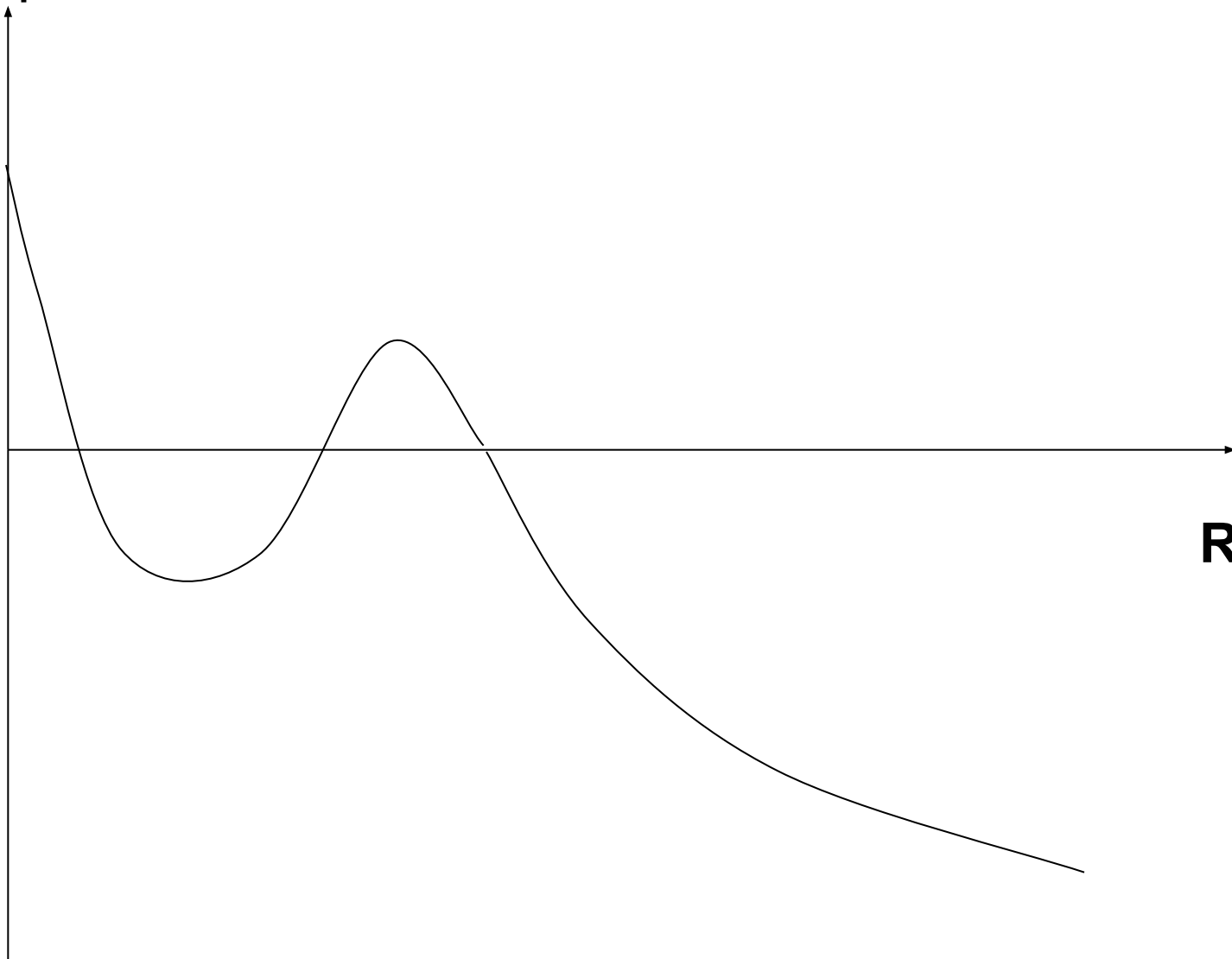
$$dF_{обр} > 0$$

$$dF = dU - TdS + \sigma dS$$

$$\text{при } dU = 0$$

$$TdS = \sigma dS$$

$dF_{обп}$



R

КРИТЕРИЙ РЕБИНДЕРА - ЩУКИНА

$$\Delta S = R \left(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) = k \left(\mathcal{N}_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 N_A \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \quad (1)$$

$$\Delta S \approx k \mathcal{N}_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx k \beta \mathcal{N}_1 \quad (2)$$

$$\beta = \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 \div 30 \quad (3)$$

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{N}_1 4\pi r^2 \sigma - T \Delta S \quad (4)$$

$$\Delta \mathcal{F} \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta k T) \mathcal{N}_1 \approx (\alpha d^2 \sigma - \beta k T) \mathcal{N}_1 \quad (1)$$

$$\Delta \mathcal{F}(d) \approx \alpha d^2 \sigma \mathcal{N}_1 - \beta k T \mathcal{N}_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{\beta V_1 k T}{d^3} \quad (2)$$

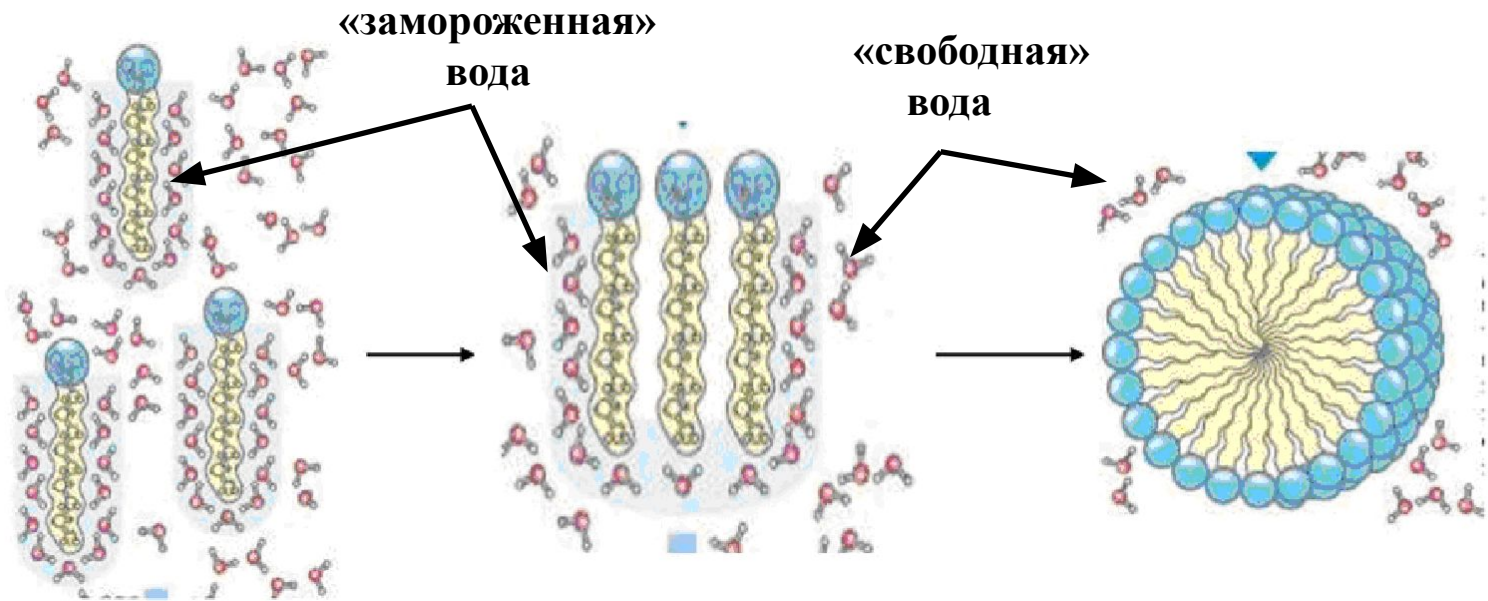
$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T. \quad (3)$$

$$\sigma \leq \sigma_c = \frac{\beta k T}{4\pi r^2} = \frac{\beta k T}{\alpha d^2} = \beta' \frac{k T}{d^2} \quad (4)$$

$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta k T}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' k T}{b^2 \sigma}} \geq 5 \div 10 \quad (5)$$

Схема возникновения гидрофобных взаимодействий в водных растворах ПАВ

Причина гидрофобного взаимодействия – потеря энтропии молекул воды при образовании кластерных структур (замороженной) воды, контактирующей с гидрофобными молекулами (группами), которая не происходит при изоляции гидрофобных молекул (групп) на границе раздела фаз, надмолекулярных структурах (мицеллах ПАВ) или отдельной масляной фазе.



молекулярный раствор
ПАВ в воде

ассоциаты молекул ПАВ
в воде

надмолекулярная форма
ПАВ в воде – прямая
мицелла ПАВ

Возможные пути, приводящие к изоляции гидрофобных молекул (групп) от воды (на примере солей высших жирных кислот – мыла)

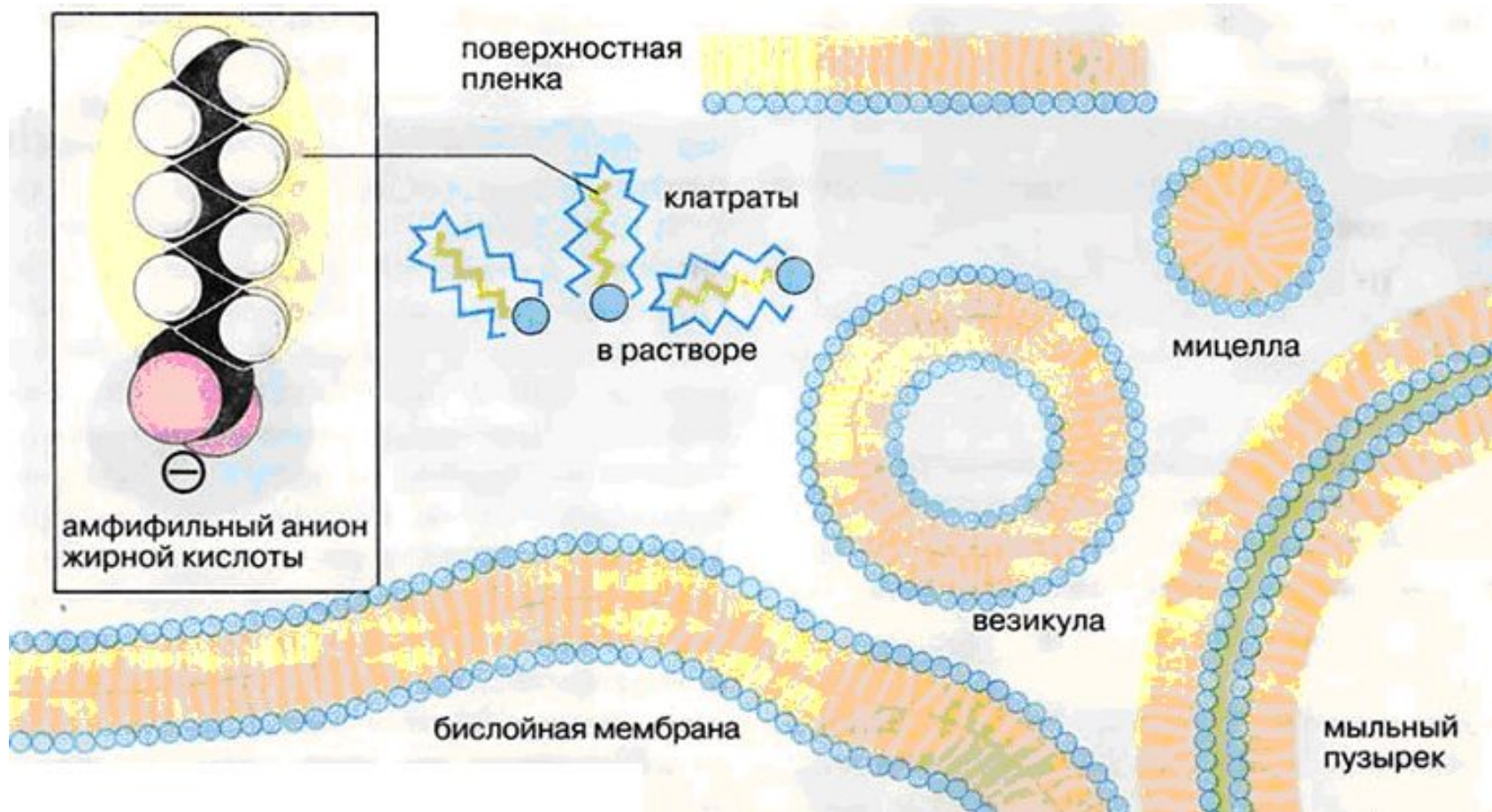
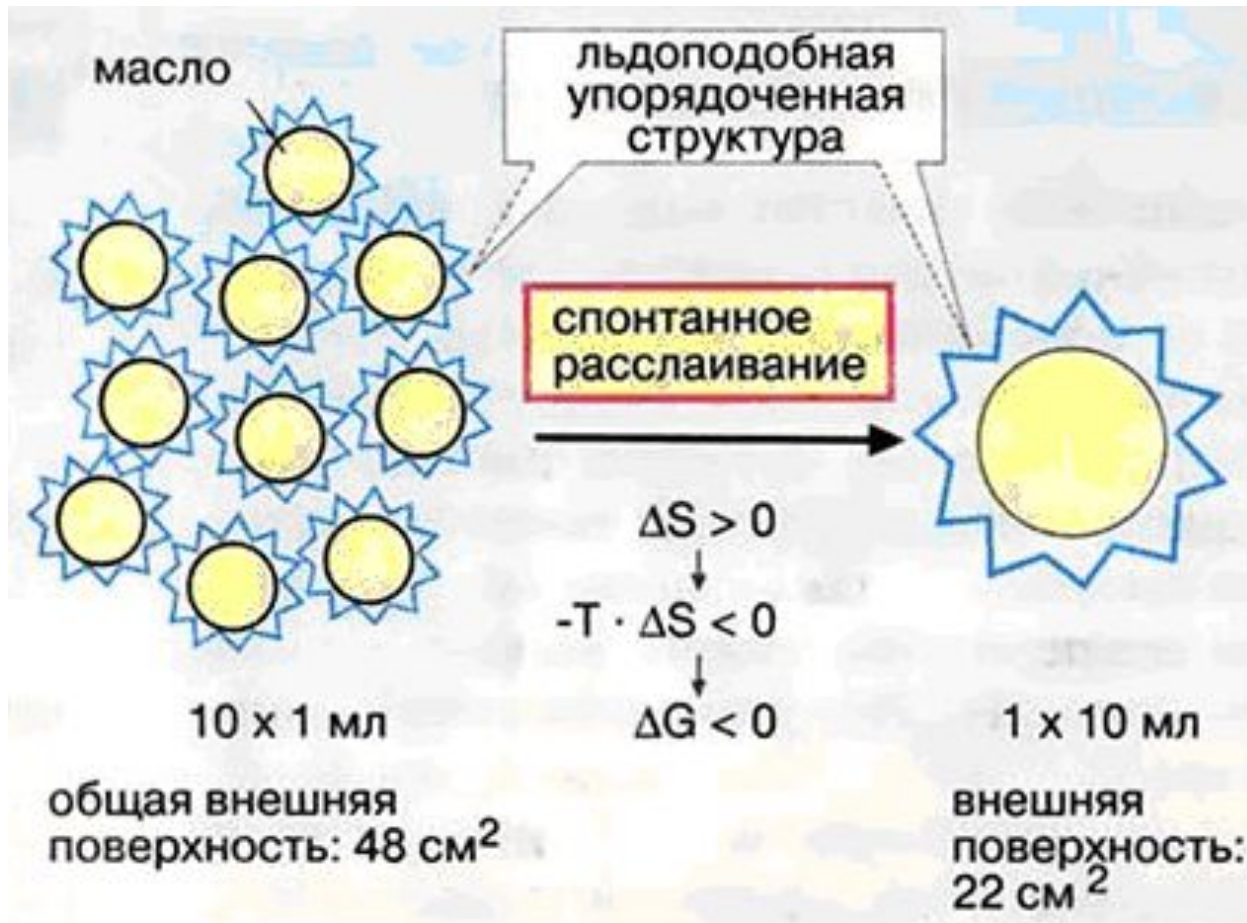
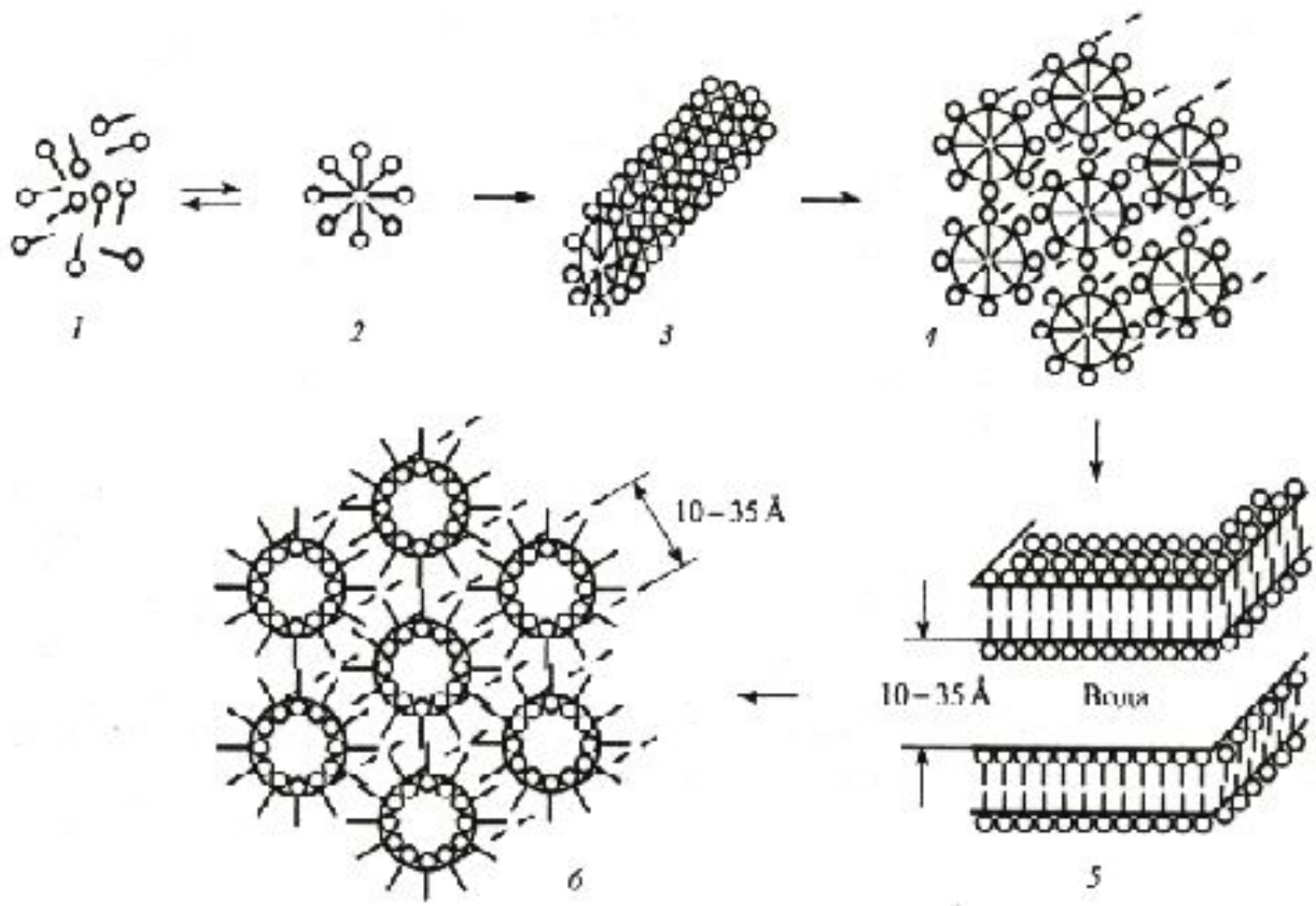


Схема разрушения эмульсии углеводорода в воде

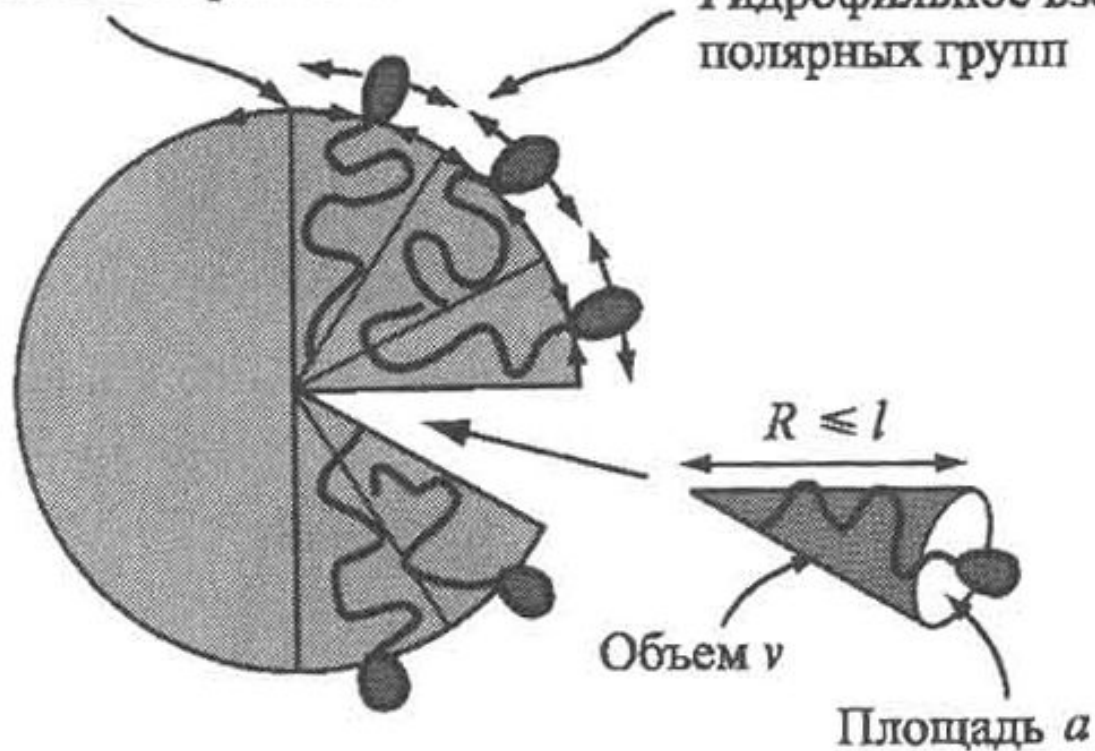
Изменение свободной энергии равно сумме изменений поверхностной энергии – $\sigma\Delta s$ и ΔS «размороженной» воды.





Гидрофобное притяжение
на межфазной поверхности

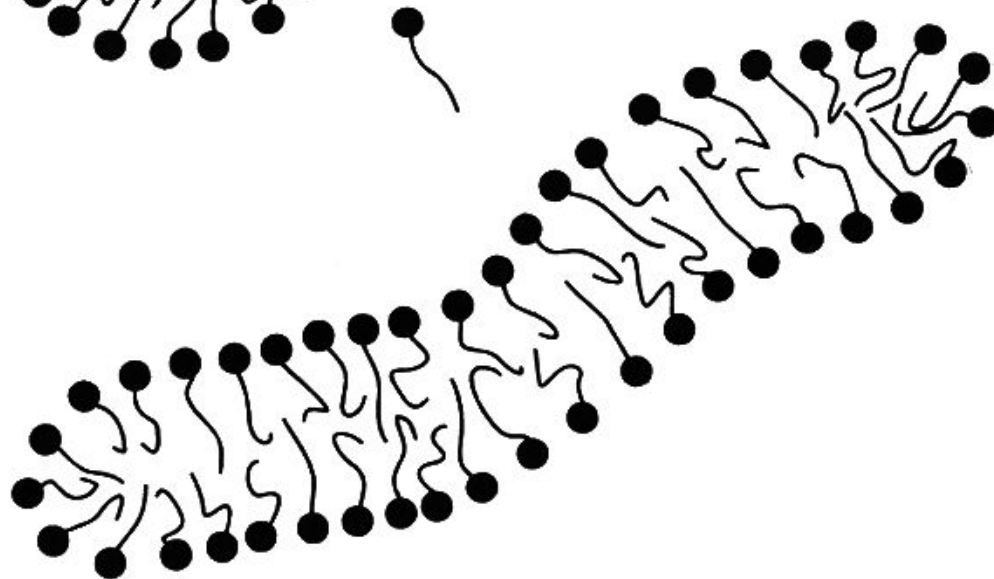
Гидрофильное взаимодействие
полярных групп



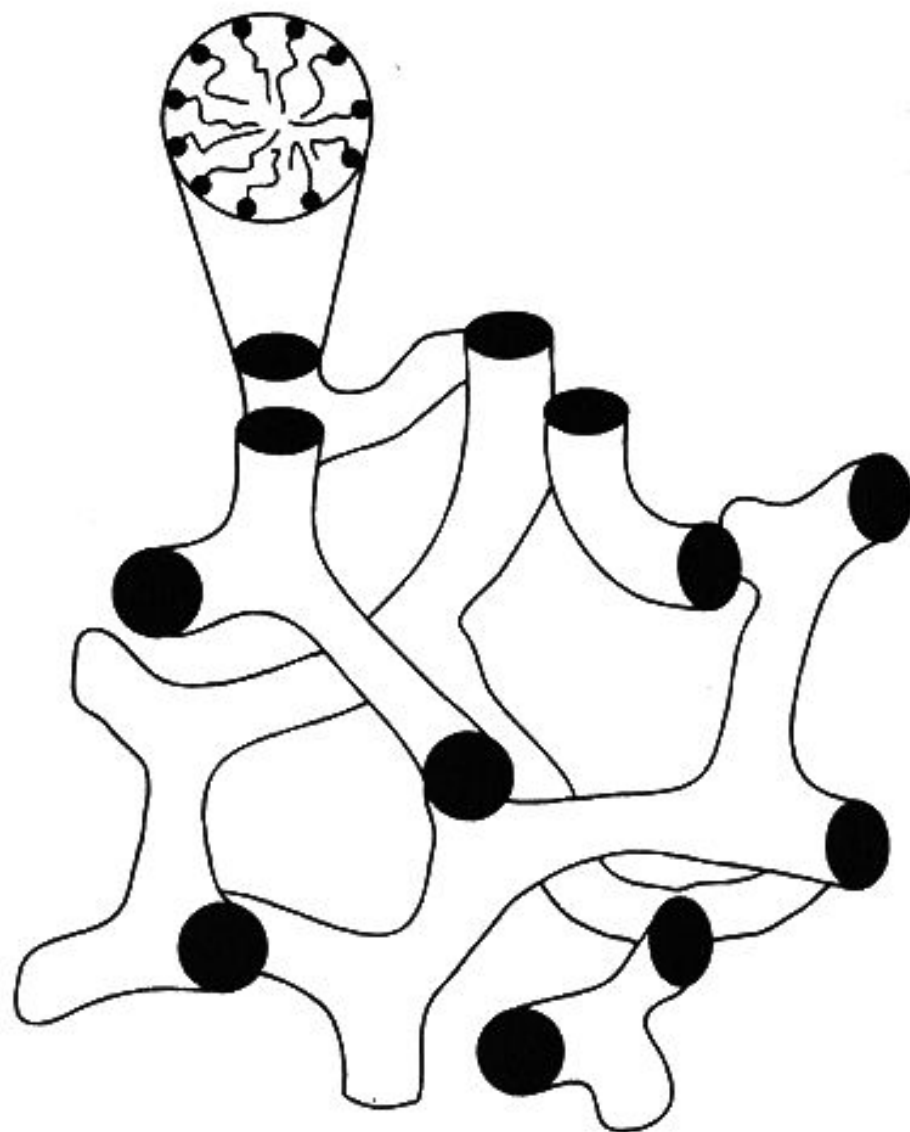
Сферическая мицелла



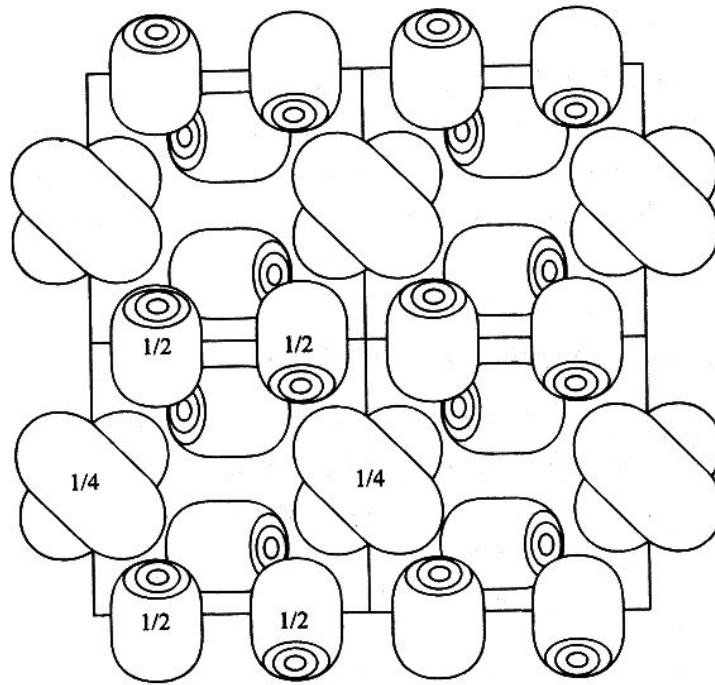
Стержнеобразная мицелла



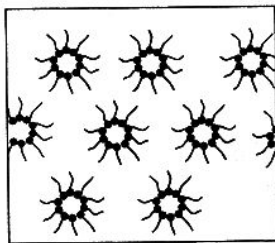
При повышении концентрации часто наблюдается переход от сферических агрегатов к длинным стержнеобразным или червеобразным мицеллам



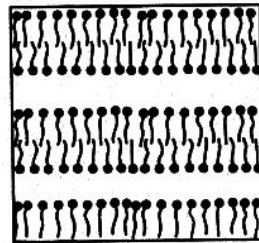
Разветвленные мицеллы



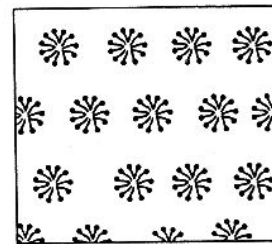
Кубическая фаза, образованная из дискретных мицелл.



Обращенная гексагональная



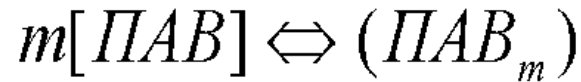
Лямеллярная



Прямая гексагональная

Схематические изображения анизотропных жидкокристаллических фаз

Термодинамика мицеллообразования



$$c_{\text{МИЦ}} = K_{\text{МИЦ}} c_M^m$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{МИЦ}}$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} = -\frac{RT}{m} (\ln c_{\text{МИЦ}}^* - m \ln \text{ККМ}) = -RT \left(\frac{\ln c_{\text{МИЦ}}^*}{m} - \ln \text{ККМ} \right)$$

$$\Delta G_{\text{МИЦ}} \approx RT \ln \text{ККМ}$$

$$\Delta H_{\text{МИЦ}} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{МИЦ}}}{T} \right)}{\partial (1/T)} = -RT^2 \frac{d \ln \text{ККМ}}{dT}$$



Диаграмма состояния
системы мицеллообразующее
ПАВ — вода

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Солюбилизация – способность мицелл аккумулировать внутри себя значительное количество веществ, которые не растворяются в жидкой дисперсионной среде (коллоидное растворение).

Прямые мицеллы солюбилизируют неполярные вещества, а обратные мицеллы полярные вещества.

Солюбилизат – поглощенное мицеллами вещество

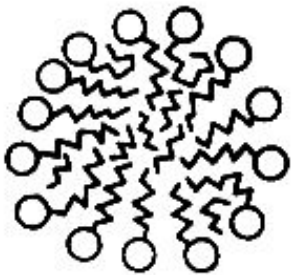
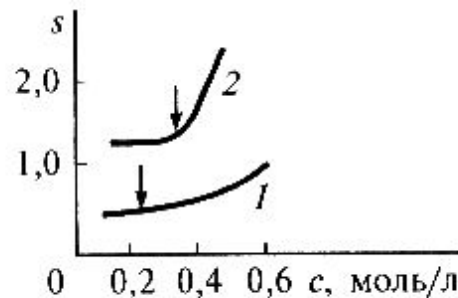
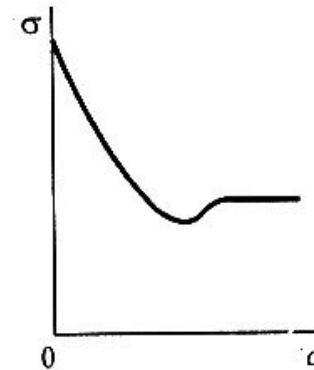


Схема солюбилизации углеводорода в прямой мицелле



Зависимость относительной солюбилизации s октана (кривая 1) и циклогексана (кривая 2) от концентрации олеата натрия выше ККМ



Изотерма поверхностного натяжения раствора мицеллообразующего ПАВ, содержащего солюбилизируемые сильно поверхностно-активные примеси

$$S = \frac{N_{\text{сол}}}{N_{\text{миц}}}$$

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сол}}}{RT^2}$$

$\Delta H_{\text{сол}}$ — энтальпия солюбилизации, определяемая энергетикой перехода углеводорода из его макрофазы в мицеллы и перестройкой самих мицелл при солюбилизации.

МИКРОЭМУЛЬСИИ

Микроэмульсиями называют самопроизвольно образующиеся (термодинамически устойчивые) многокомпонентные, ультрадисперсные (наноразмерные) системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда-взаимно несмешивающиеся жидкости (масло и вода). термодинамическая устойчивость обеспечивается ультранизким межфазным натяжением 10^{-3} - 10^{-5} мДж/м².

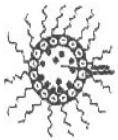
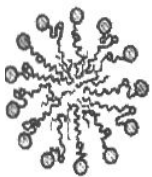
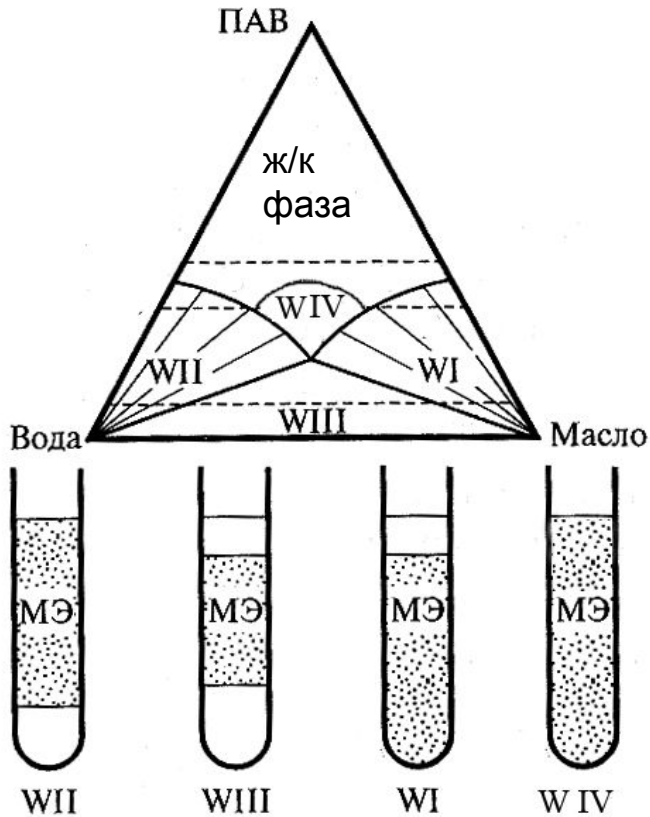
Классификация микроэмульсий по Винзору:

W I – прямая микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком масляной фазы.

W II – обратная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком водной фазы

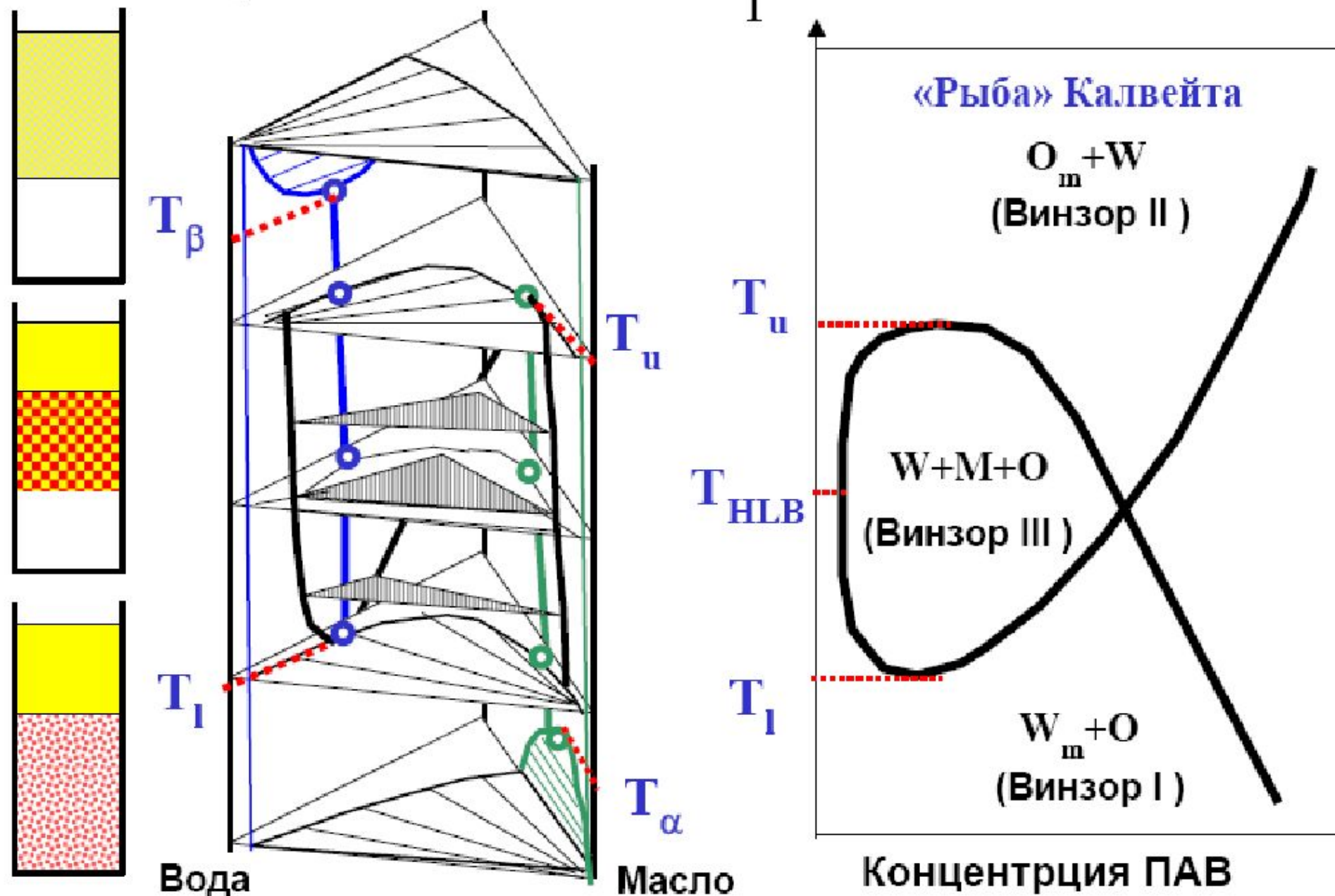
W III – биконтинуальная микроэмульсия, находящаяся в равновесии с избытком масляной и водной фазы.

W IV – макроскопически однофазная микроэмульсия, которая в зависимости от условий получения может быть прямой, биконтинуальной или обратной

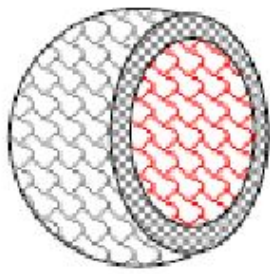
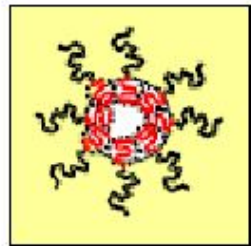
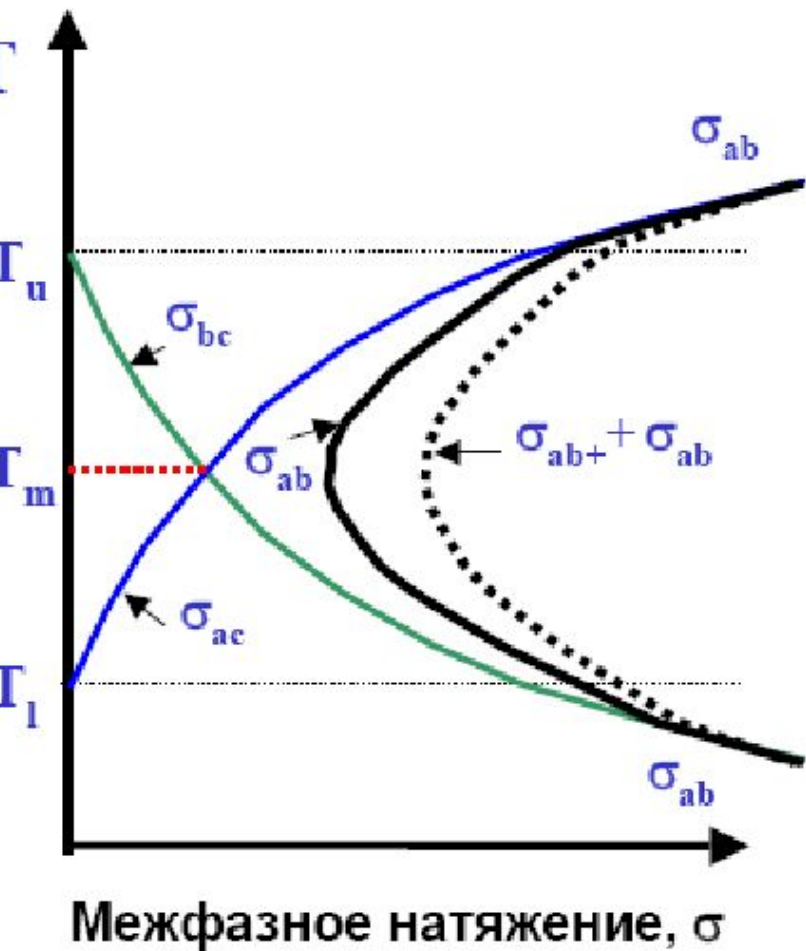


системы вода-масло-ПАВ

Kahlweit, R. Strey, 1985



Связь межфазного натяжения с кривизной микроэмульсионных структур

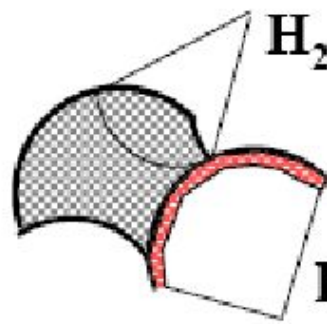
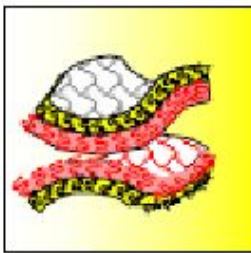


$$H_1 < 0$$

$$H_2 < 0$$

$$H < 0$$

$$K > 0$$

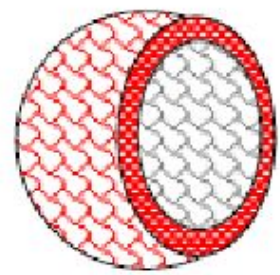
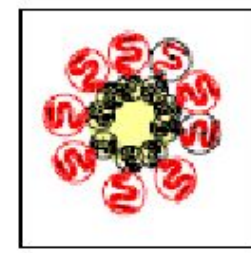


$$H_2 < 0$$

$$H_1 > 0$$

$$H = 0$$

$$K \leq 0$$



$$H_1 > 0$$

$$H_2 > 0$$

$$H > 0$$

$$K > 0$$

$$T_m = (T_u + T_l)/2$$

T_m - температура инверсии фаз

$$H = (H_1 + H_2)/2$$

$$K = H_1 H_2$$

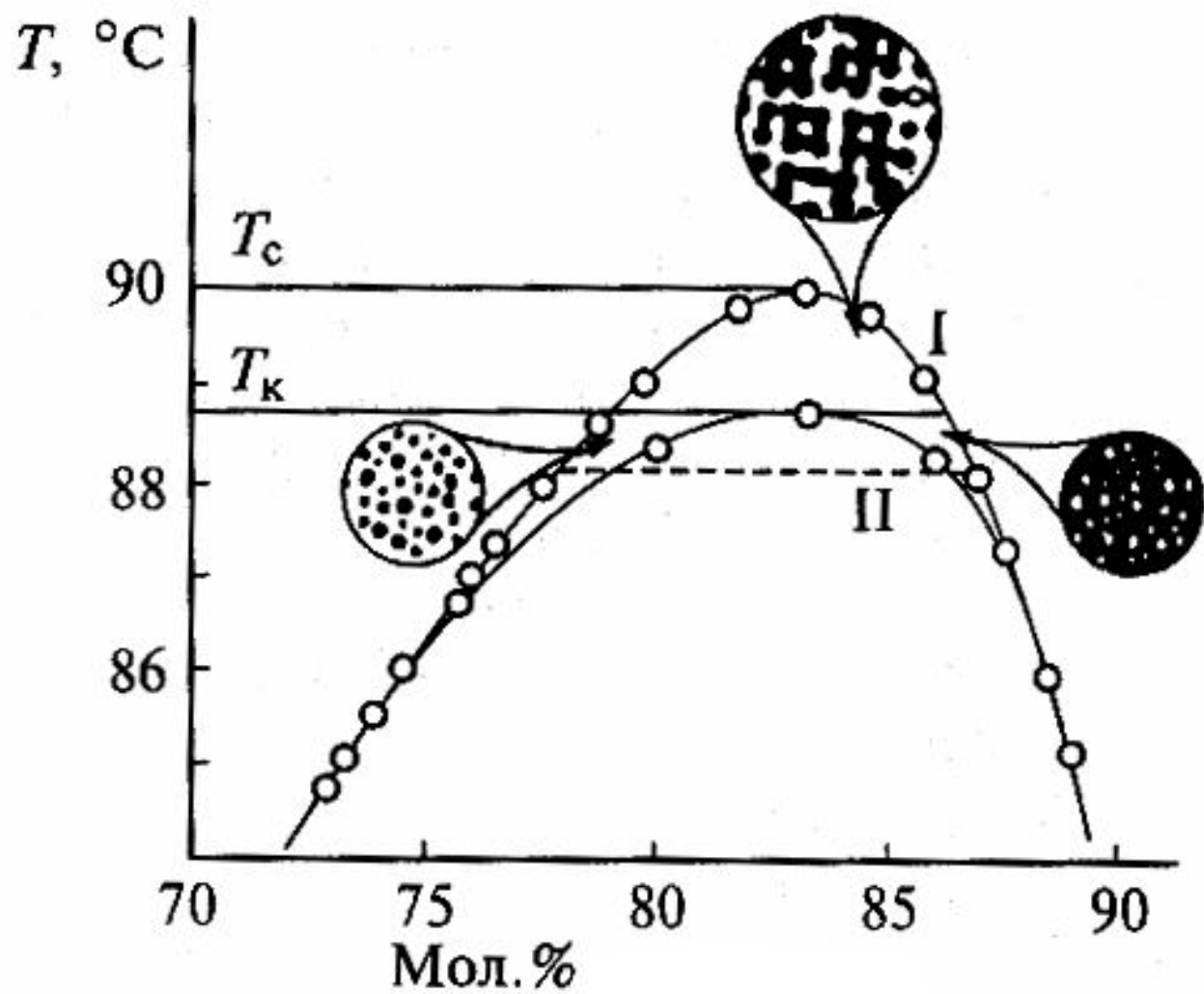


Диаграмма состояния и схема строения критических эмульсий

Для получения дисперсных систем необходимо решить задачи:

1. Получить дисперсные частицы
2. Распределить дисперсные частицы в дисперсионной среде до необходимой концентрации
3. Стабилизировать дисперсную систему, чтобы сохранить её структуру и свойства в течении длительного времени
4. Провести очистку дисперсных систем от различных примесей

Способы получения дисперсных частиц

1. Диспергационные
2. Конденсационные

Диспергационные методы получения дисперсных систем

Эти методы основаны на механических способах преодоления межмолекулярных сил. Накопление свободной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы, переходящей в свободную поверхностную энергию.

Диспергированием называют измельчение твердых или жидких тел. При этом очень сильно увеличивается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая развитой удельной поверхностью.

Диспергирование может происходить в результате процесса раздавливания, истирания, дробления. К диспергирующим устройствам относятся шаровые мельницы, стержневые мельницы, вальцы, краскотерки, коллоидные мельницы. При сухом помоле обычно получают частицы размером приблизительно 60 мкм. При мокром помоле получают частицы, по размеру близкие к коллоидным. Наибольшую степень диспергирования можно получить в коллоидных мельницах.

Работу диспергирования можно разделить на две части: одна часть расходуется на объемное деформирование тела:

$$W_{\text{деф}} = KV$$

где K - коэффициент пропорциональности, равный работе объемного деформирования единицы объема конденсированного тела; V - объем тела.

Другая часть работы расходуется на образование новой поверхности:

$$W_{\text{нов}} = \sigma \cdot \Delta S$$

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{нов}} = K \cdot V + \sigma \cdot \Delta S$$

Так как объемное деформирование пропорционально объему тела, а $V \cong d^3$, и изменение поверхности пропорционально его начальной поверхности, а $S \cong d^2$, то

$$W = K_1 \cdot d^3 + K_2 \cdot d^2 \cdot \sigma = d \cdot (K_1 \cdot d + K_2 \cdot \sigma)$$

где K_1 и K_2 - коэффициенты пропорциональности.



Принципиальные пути создания лиофобных дисперсных систем

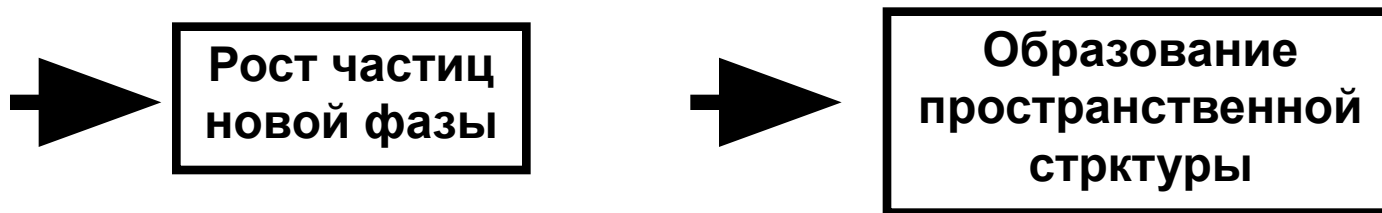
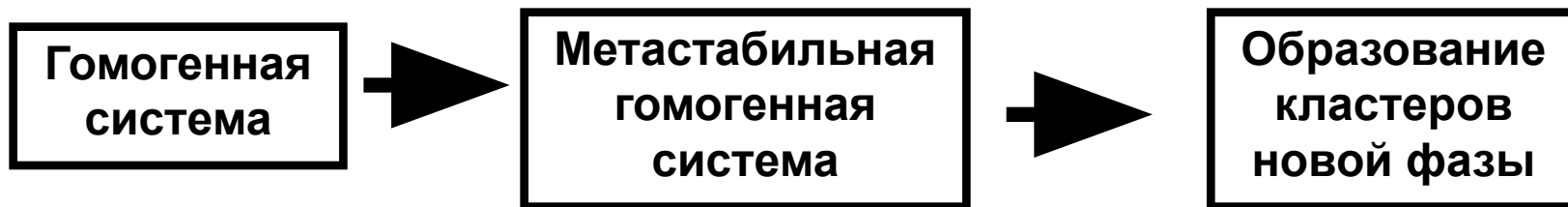


Принципиальные пути создания лиофобных дисперсных систем

«Полезная энергия» ($\sigma\Delta S$) получения лиофобных дисперсных систем путем измельчения макрогетерогенных составляет

5-15%

от общих энергетических затрат технологического процесса



Теория гомогенного механизма образования зародышей новой фазы

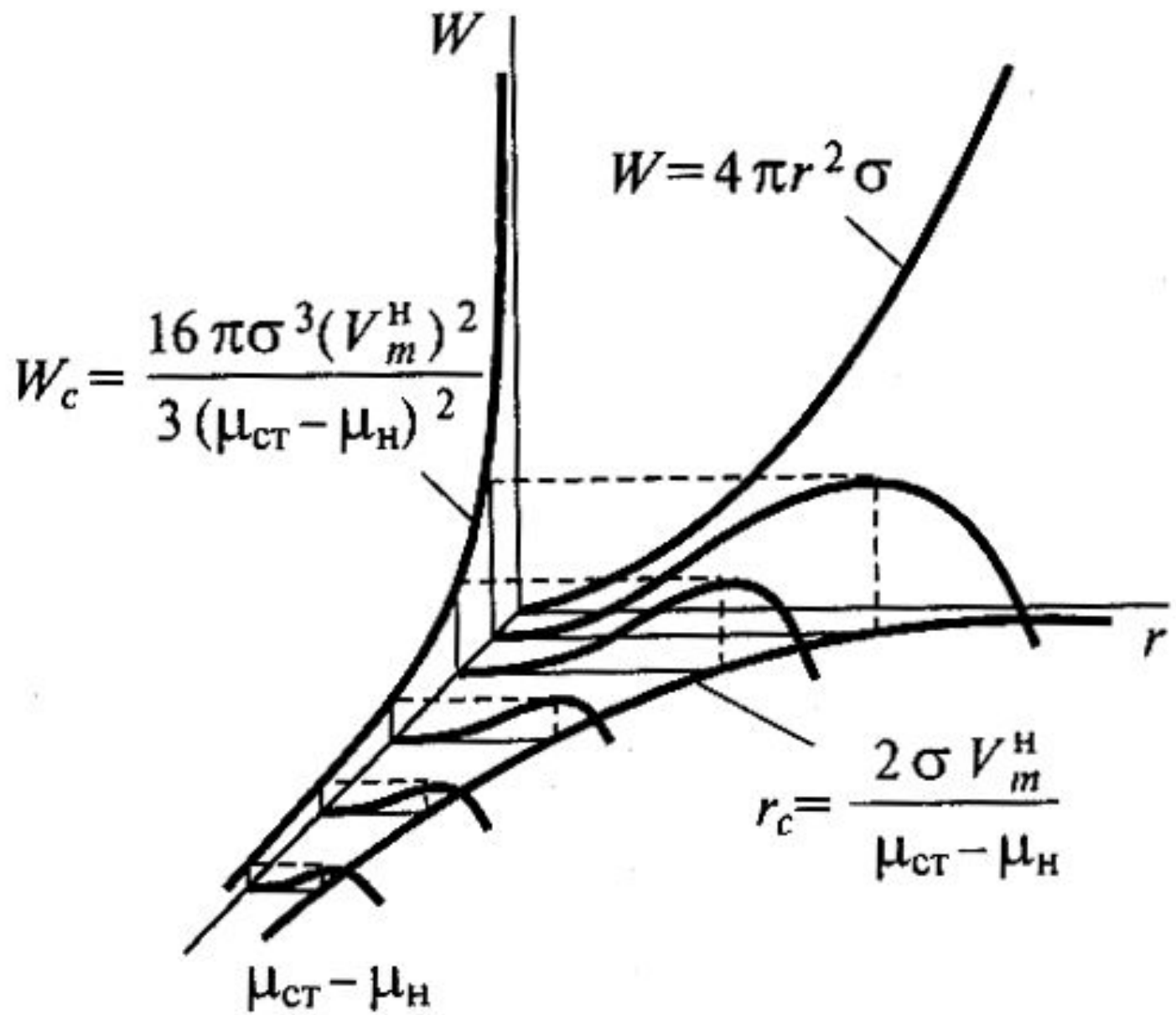
$$W = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}}{V_m} \quad (1)$$

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}} \quad (2)$$

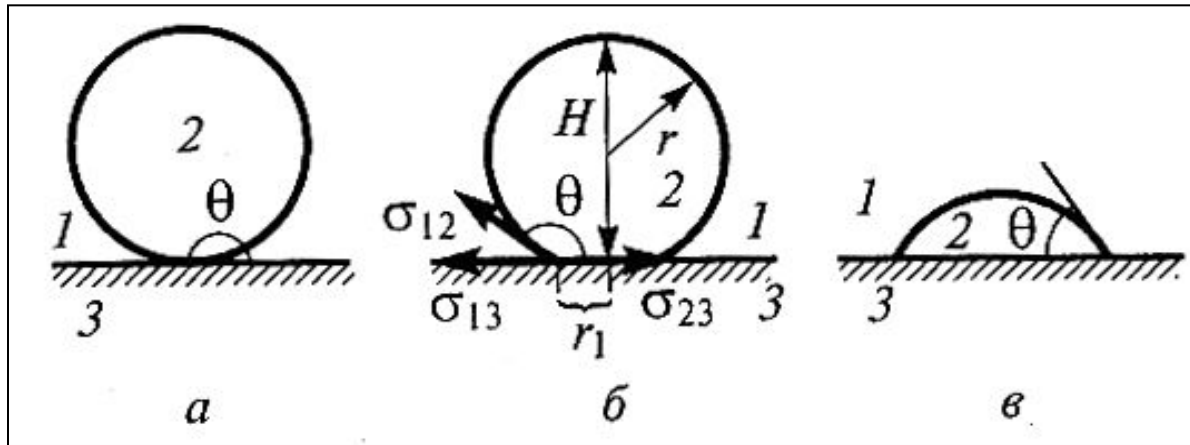
$$\mu_{\text{ст}} = \mu(r) = \mu_{\text{н}} + \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (3)$$

$$W_c = 4\pi r_c^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r_c^3}{V_m} (\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}) = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3(\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}})^2} \quad (4)$$

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma S_c, \quad (5)$$



Гетерогенный механизма образования зародышей новой фазы

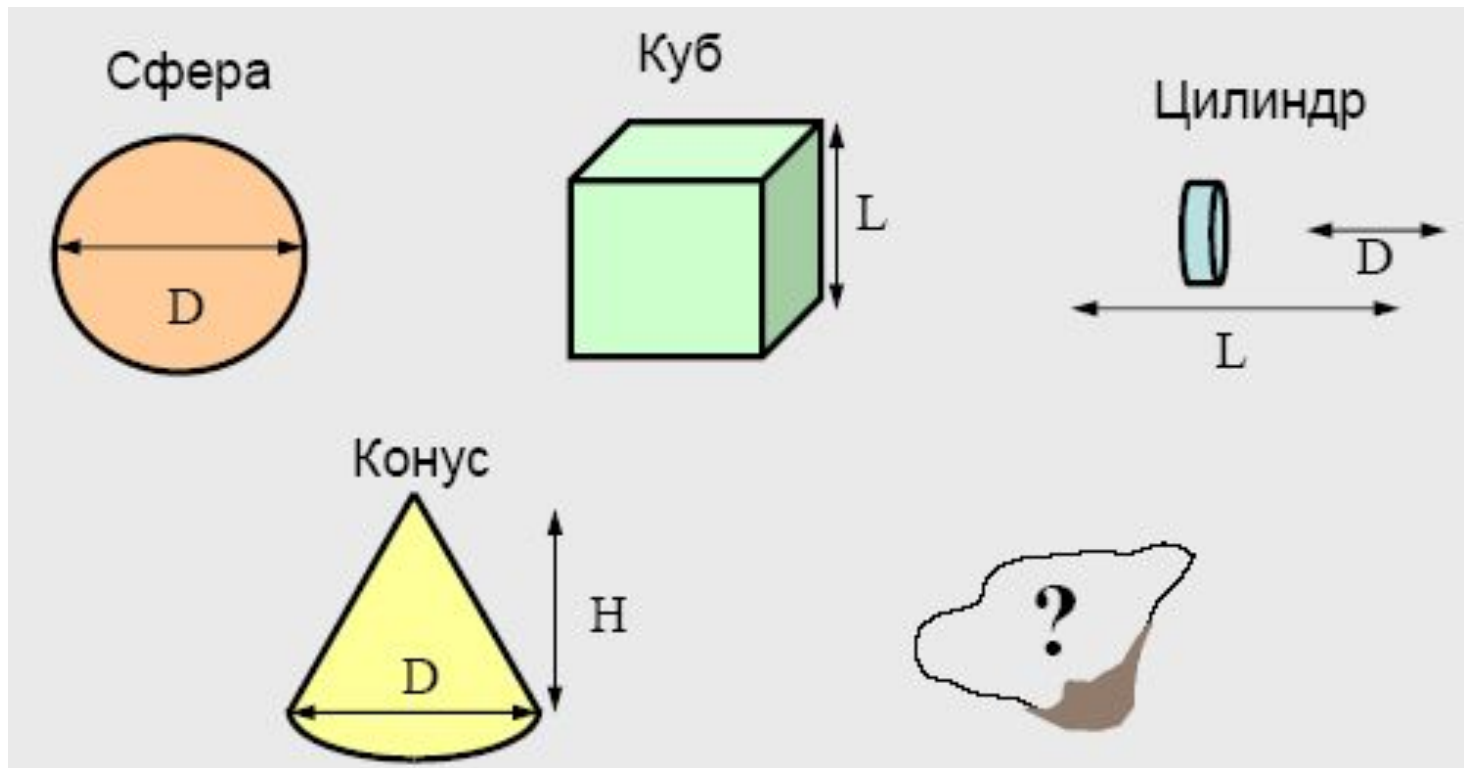


$$V(r) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta) \quad (1)$$

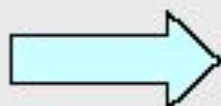
$$W_c = \frac{(\mu_{\text{ст}} - \mu_{\text{н}}) V_c}{2 V_m} \quad (2)$$

$$W_c^{\text{гет}} = f(\theta) W_c^{\text{гом}} \quad (3)$$

Определение геометрических параметров дисперсных частиц



- Как определить размер 3-х мерных несферических частиц?
- Какие Размеры необходимо брать ?



РЕШЕНИЕ
Эквивалент Сферы

ДИАМЕТР ЭКВИВАЛЕНТА СФЕРЫ

Сфера с той же
Максимальной Длиной



Сфера с той же
Минимальной Длиной



Сфера с тем же
Весом



Сфера с тем же
Седиментационным
показателем



Сфера с тем же
Объемом

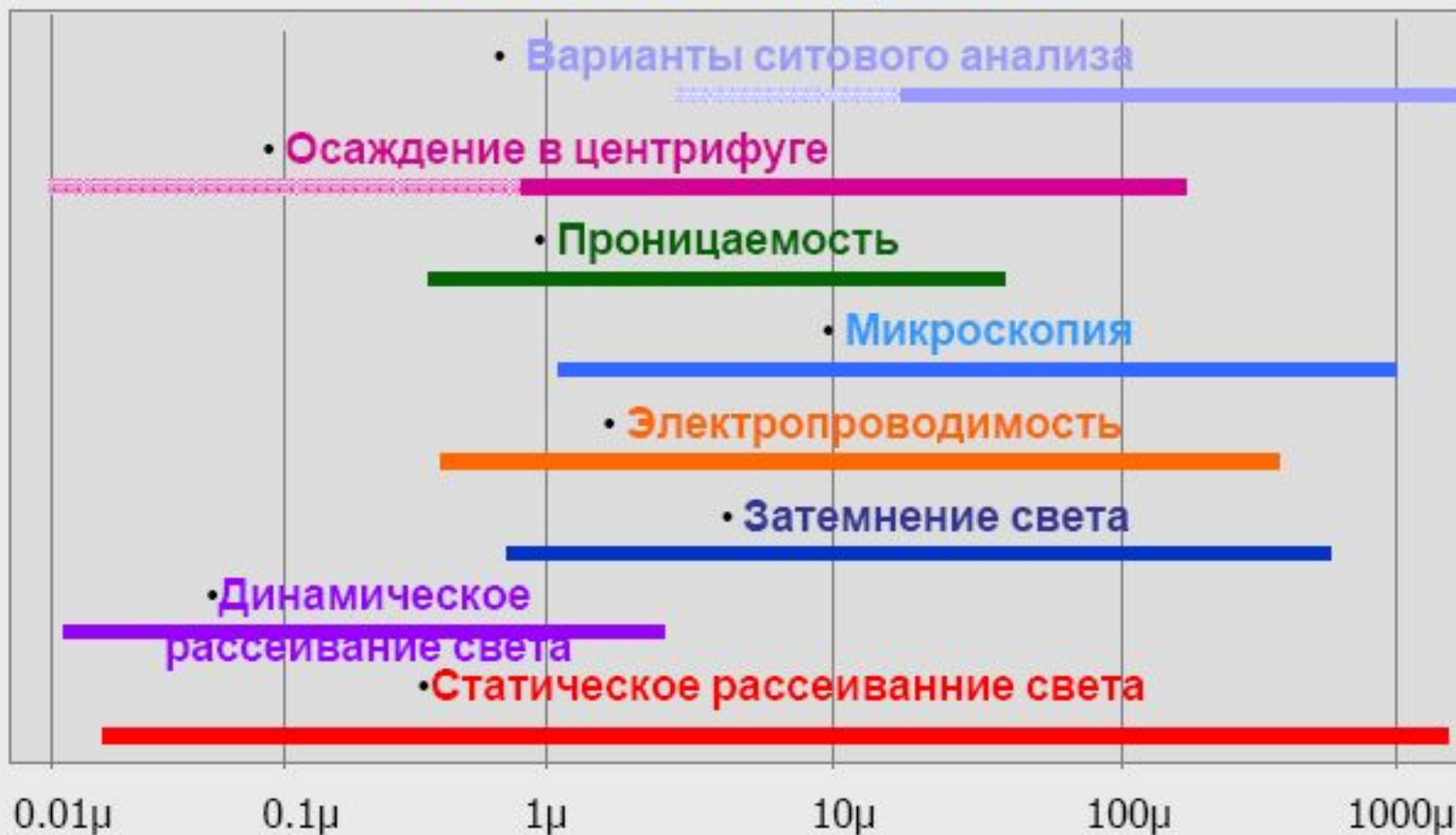


Сфера проходящая через
ту же Апертуру Сит



Сфера с той же
Площадью
Поверхности

Диапазоны размеров в зависимости от метода измерений



- **Прямое измерение размеров**
 - Ситовой анализ и микроскопия
- **Измерения в движении**
 - осаждение (гравитация, центрифуга)
- **Быстрые измерения физических характеристик**
 - зона электрической чувствительности
 - преломление/рассеивание света
 - ультразвук

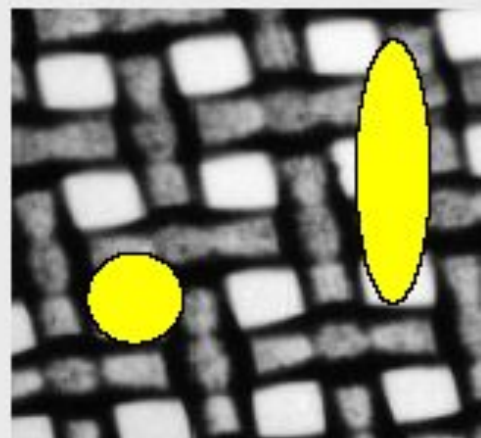
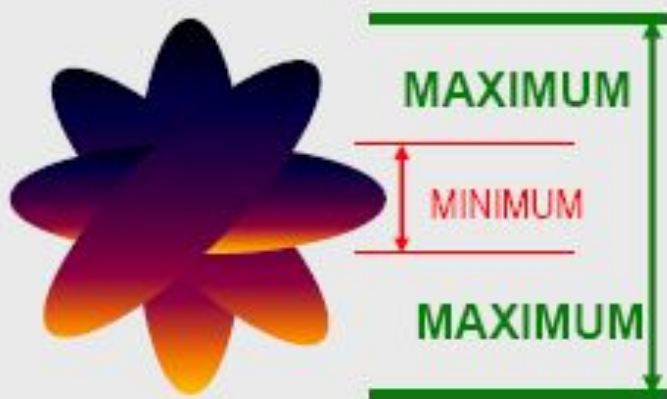
МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРОБЫ

- **Методы низкого концентрирования**
 - Электропроводимость - метод Культера
 - Затемнение света - оптическое перекрытие
 - Сканирование частиц – микроскопия
- **Методы промежуточного концентрирования**
 - Рассеивание света – статическое
- **Методы высокого концентрирования**
 - Рассеивание света - динамическое
 - Ситовой анализ
 - Акустические методы

СИТОВОЙ АНАЛИЗ

Недостатки по сравнению с другими методами:

- Засорение сита
- Уменьшение отверстий сита
- Смещение к наименьшим диаметрам
- Несферические частицы выглядят меньшими по сравнению с методами лазерной дифракции в зависимости от ориентации в пространстве



МИКРОСКОПИЯ

- Измерение **поверхности с наибольшим поперечным сечением**
- Принцип: увеличение изображения частицы
- Диапазон размеров:
 - min 1мкм (оптический),
 - 1нм (сканирующий/просвечивающий
 - электронный микроскопы)
- Самый прямой метод измерения
- Информация о размере и форме
- Высокое увеличение/поле зрения для сканирующих электронных микроскопов
- Метод подсчёта



МИКРОСКОПИЯ

Ограничения:

Оптическая микроскопия

- Специфика подготовки предметных стёкол
- Ограничения глубины поля зрения и увеличения

Сканирующий электронный микроскоп

- Проводимость пробы или необходимость золотого покрытия
- Специфические и утомительные подготовки образца
- Большие частицы могут быть пропущены
- Дороговизна

ОСАЖДЕНИЕ В ЦЕНТРИФУГЕ

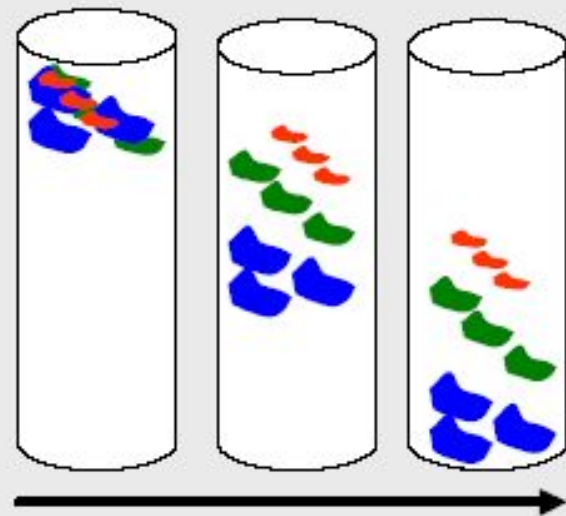
- **Измерение с использованием силы тяжести (осаждение) или центрифуги**
- **Для измерения размеров используется закон Стокса**
- **Диапазон размеров:**
 - 0.1 - 300 мкм для осаждения от силы тяжести
 - 1нм - 1мкм для центрифуги

ОСАЖДЕНИЕ

- **Принцип**

- Частицы оседают в вязкой среде.
- Степень осаждения частиц пропорциональна их размеру
- Расположение частиц различных размеров рассматривается как функция времени

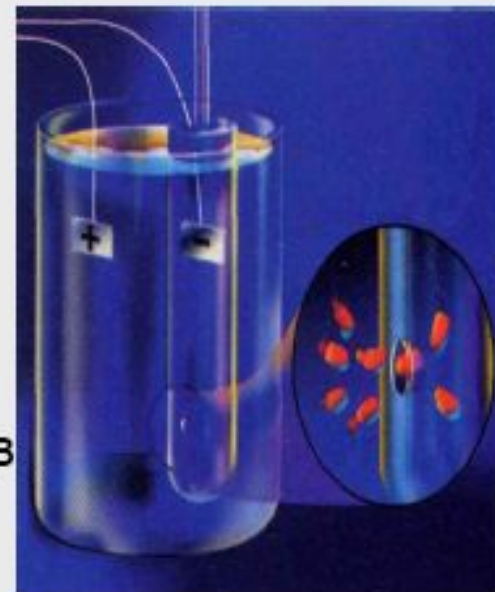
Осаждение материала с одной и той же плотностью в вязкой среде



Время

ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЗОНА СЧЁТЧИК КУЛЬТЕРА

- **Измерение** изменения проводимости апертуры при прохождении через неё частицы
- Подсчёт
- Высокое разрешение
- Диапазон размеров:
 - 0-300 μm для естественной грав
 - 1 нм-1 μm для центрифуг



МЕТОДЫ

- **Статическое рассеивание света (СРС = лазерная дифракция)**
 - Основано на свойствах рассеивания света
 - Диапазон измерений: от нескольких нм до нескольких мм
- **Динамическое рассеивание света (ДРС)**
 - Основано на эффекте Броуновского движения, эффекте Допплера
 - Диапазон измерений: 1нм - несколько $\mu\text{м}$

РАСSEИВАНИЕ СВЕТА

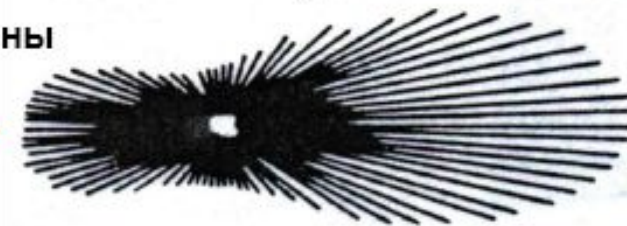
- Рассеивание света: 3 категории в зависимости от размера частиц относительно длины световой волны:
 - Рассеивание Релэя Для частиц \ll длины волны
 - Рассеивание Ми Для частиц = длине волны
 - Дифракция Фраунгофера для частиц > 25 мкм

ПОТОК РАССЕЯННОГО СВЕТА

Сфера больше длины
волны света



Сфера размером
примерно 0.25 длины
волны света

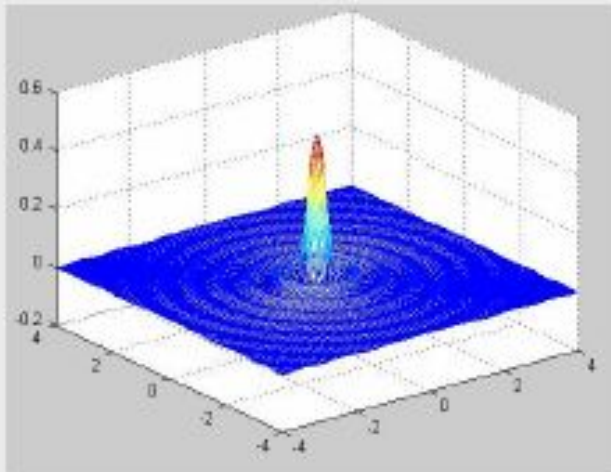


Размер сферы меньше
0.1 длины волны света



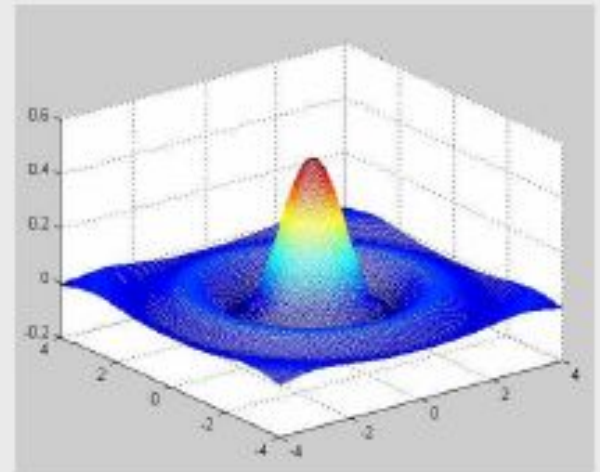
ПРИНЦИП СТАТИЧЕСКОГО РАСSEИВАНИЯ СВЕТА

ДИАГРАММА РАСSEИВАНИЯ



БОЛЬШИХ ЧАСТИЦ

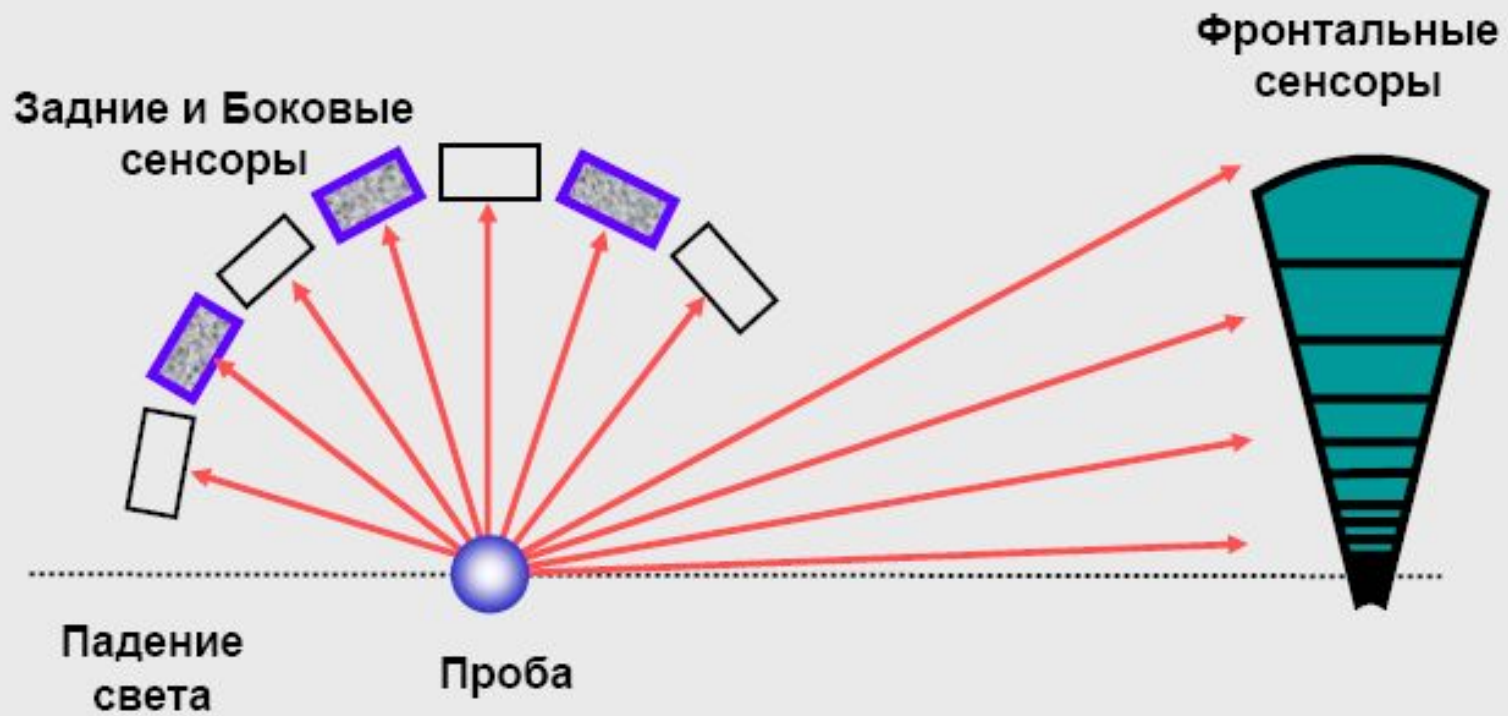
Малый угол рассеивания



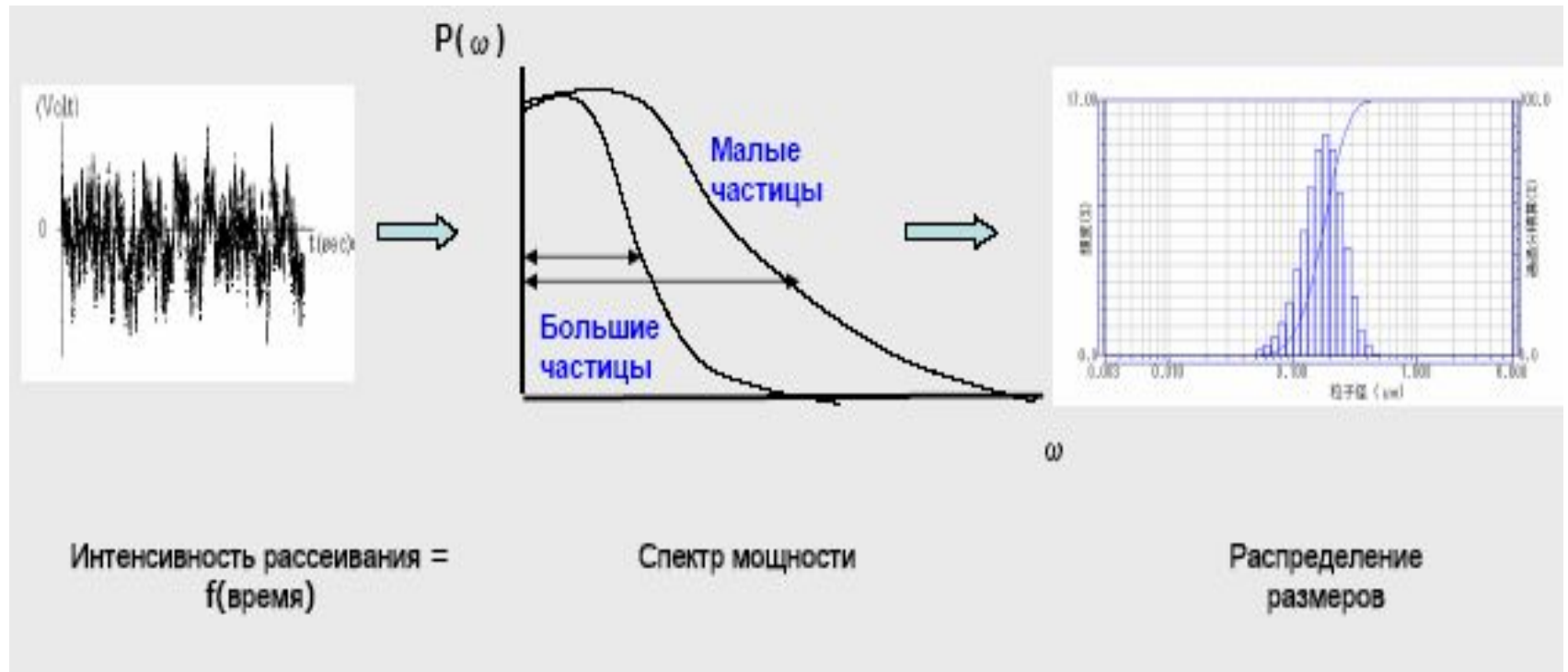
МАЛЕНЬКИХ ЧАСТИЦ

Большой угол рассеивания

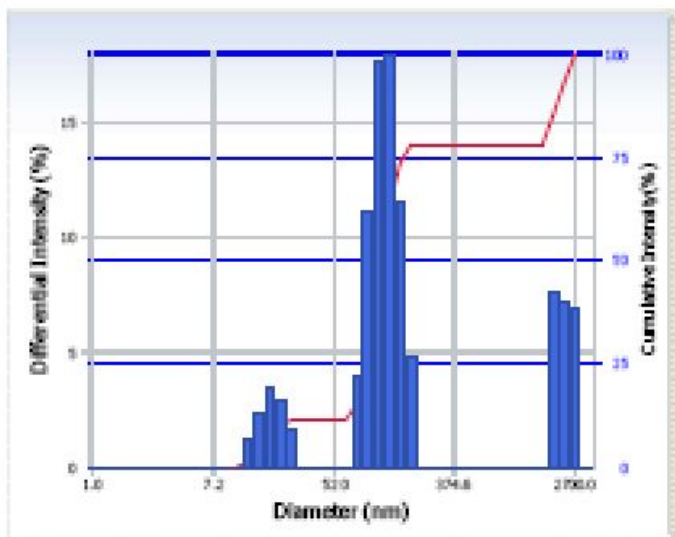
ПРИНЦИП



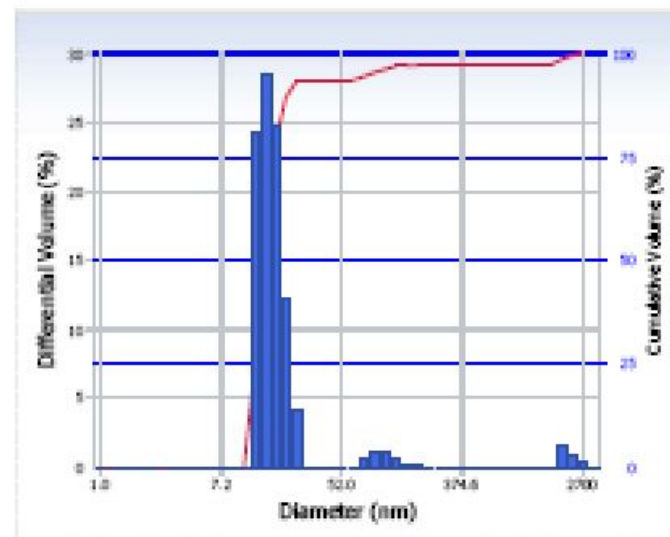
Динамическое рассеивание света



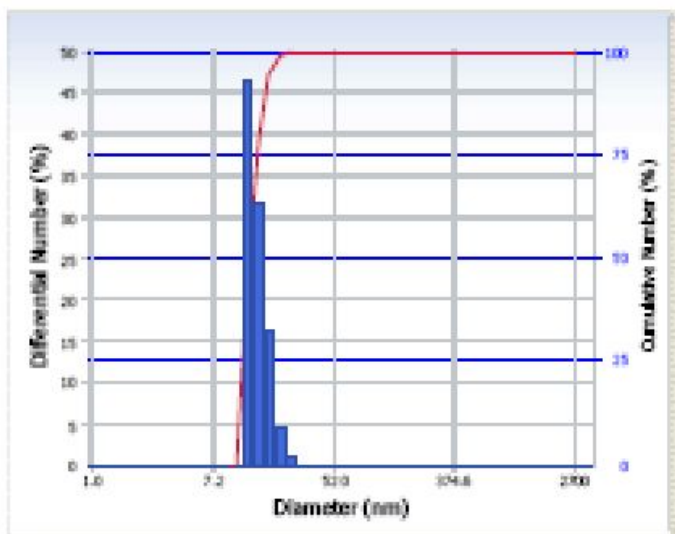
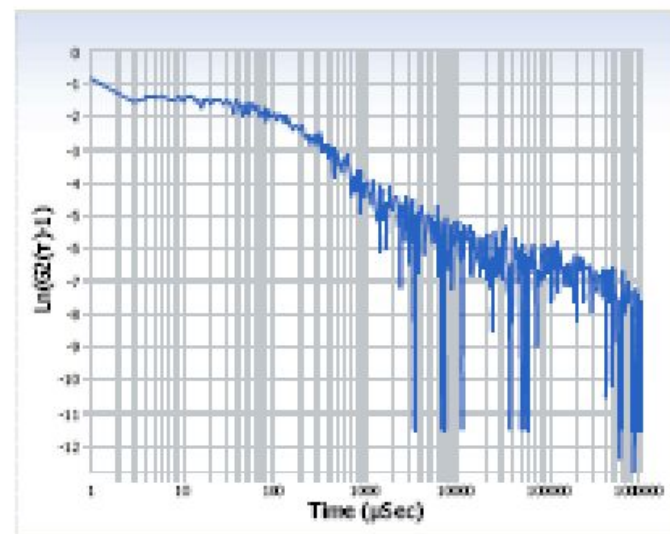
Intensity Distribution



Volume Distribution



Number Distribution

LN(G2(τ)-1) vs τ 

СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ

- **Нет хорошей или плохой информации о размере, только различные измерения.**
- Каждый метод измеряет различные свойства частиц.
- Можно сравнивать результаты, произведённые только по одной и той же методике
- Способы измерения должны быть выбраны согласно изученным свойствам