



Индустриальная коллоидная ХИМИЯ

Преподаватель

Калинина Мария Александровна

**д.х.н. (специальности – физическая химия,
коллоидная химия), профессор РАН**

**Ведущий научный сотрудник Института физической
химии**

и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

email: kalinina@phycbe.ac.ru

Моб.: 8 916 959 50 85

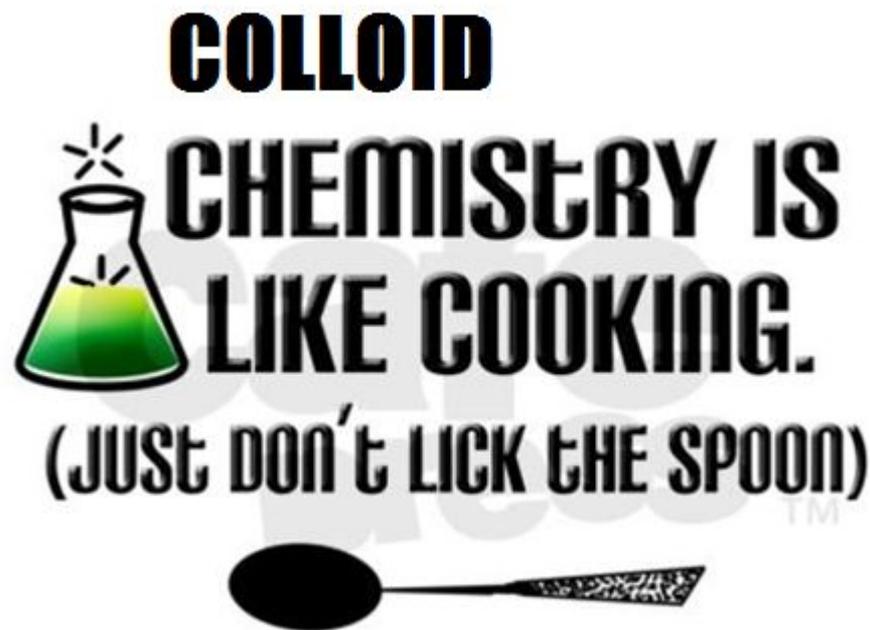
Индустриальная коллоидная химия: программа

1. Современная коллоидная химия: основные понятия и положения
 2. Прикладные аспекты химии поверхностно-активных веществ
 3. Эмульсии, микроэмульсии и пены: производство и применение
 4. Прикладные аспекты химии косметических производств и продуктов
 5. Коллоидная химия как основа нанотехнологий-1. Методы получения наноматериалов
 6. Коллоидная химия как основа нанотехнологий-2. Самосборка наноструктур
 7. Индустрия наночастиц: от оптики до медицины
 8. Индустрия пленок и ультратонких покрытий
- 8 лекций + 8 семинаров**
Зачет-автомат >35
баллов

Индустриальная коллоидная ХИМИЯ: цели

**Думать как коллоидный
ХИМИК**

1. Знать ≠ понимать
2. Понимать значение и



ВОЗМОЖНОСТИ

Утро в коллоидном

лесу



Эффект Тиндаля



Современная коллоидная химия: основные понятия и положения

Коллоиды в нашей жизни



Пен



Молок



Смог



Моющие средства



Аэрогель



Кровь



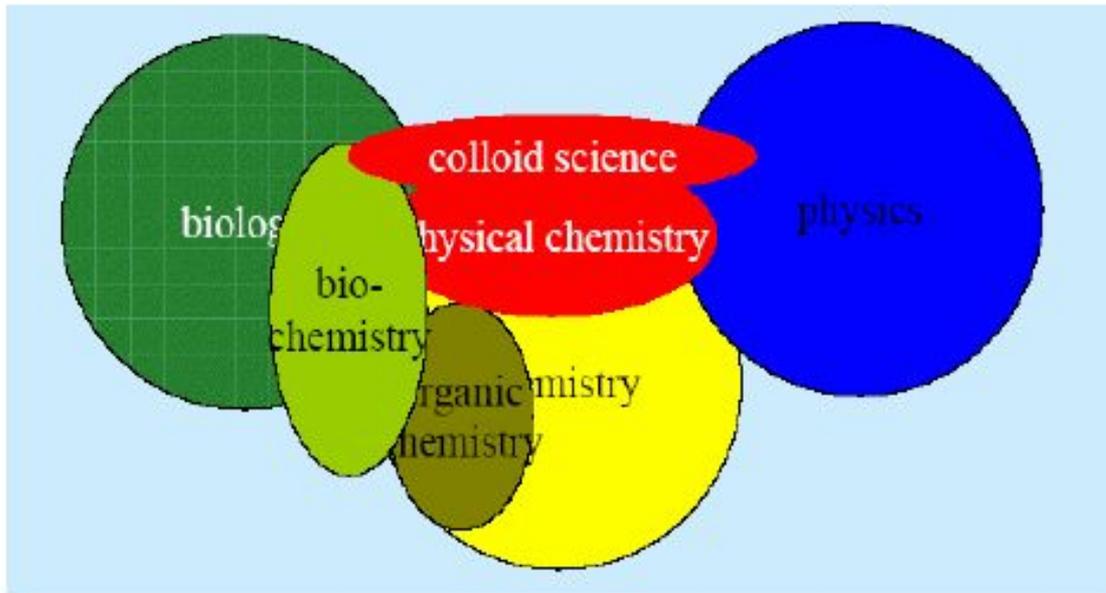
Краски



Косметика

Коллоидная химия – междисциплинарная наука

- ❑ Отчасти это **физическая химия**, потому что
 - химический состав это не самое важное в коллоидных системах
 - фазовое состояние и структура (почти) не зависят от состава
- ❑ Отчасти это **физика**, потому что
 - физические свойства материала имеют большое значение
 - основные законы физики широко используются
- ❑ Отчасти это **биология**, потому что
 - Почти все биоматериалы это коллоиды
 - механизмы, поддерживающие жизнь, связаны с коллоидной химией и химией поверхности



Что такое коллоидные

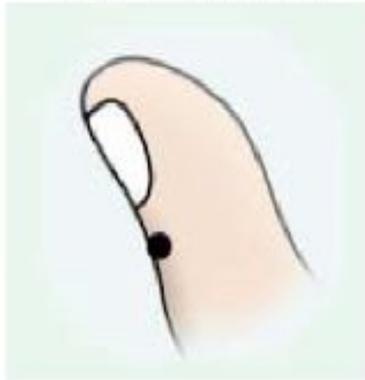
- Простого определения не существует
- Промежуточное состояние между суспензией и раствором
- Состоят из непрерывной фазы и диспергированной фазы
- Дисперсная фаза (прерывная фаза)
- Дисперсионная среда (непрерывная фаза)
- Могут быть классифицированы в терминах диспергированного вещества в дисперсной среде
- Дисперсная фаза по крайней мере одна размерность $> 1\text{ нм}$ и $< 1\text{ мкм}$
- Термодинамически нестабильные
- Огромная площадь поверхности

«Нано»- шкала



**Миллион
нанометров**
След от укола
иглой

**Миллиарды
нанометров**
180 см



**Тысячи
нанометров**
живые
клетки
(эритроциты)

Нанометры
десять плотно
уложенных
атомов
водорода
составляют 1
нанометр.
Сечение ДНК
около 2.5 нм.



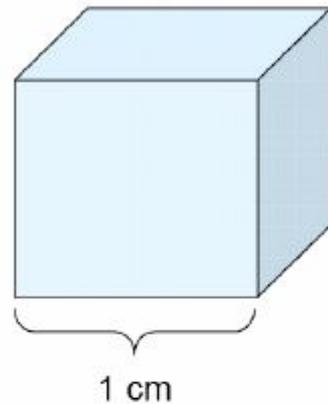
**Меньше
нанометра**
диаметр одного
атома
составляет
десятые доли

Дисперсные системы

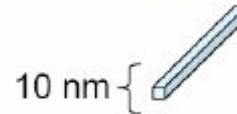


Размерный эффект

Размер частиц
уменьшается-
удельная площадь
поверхности
и дисперсность растут!
Фибрилла



Ламелла



Частица

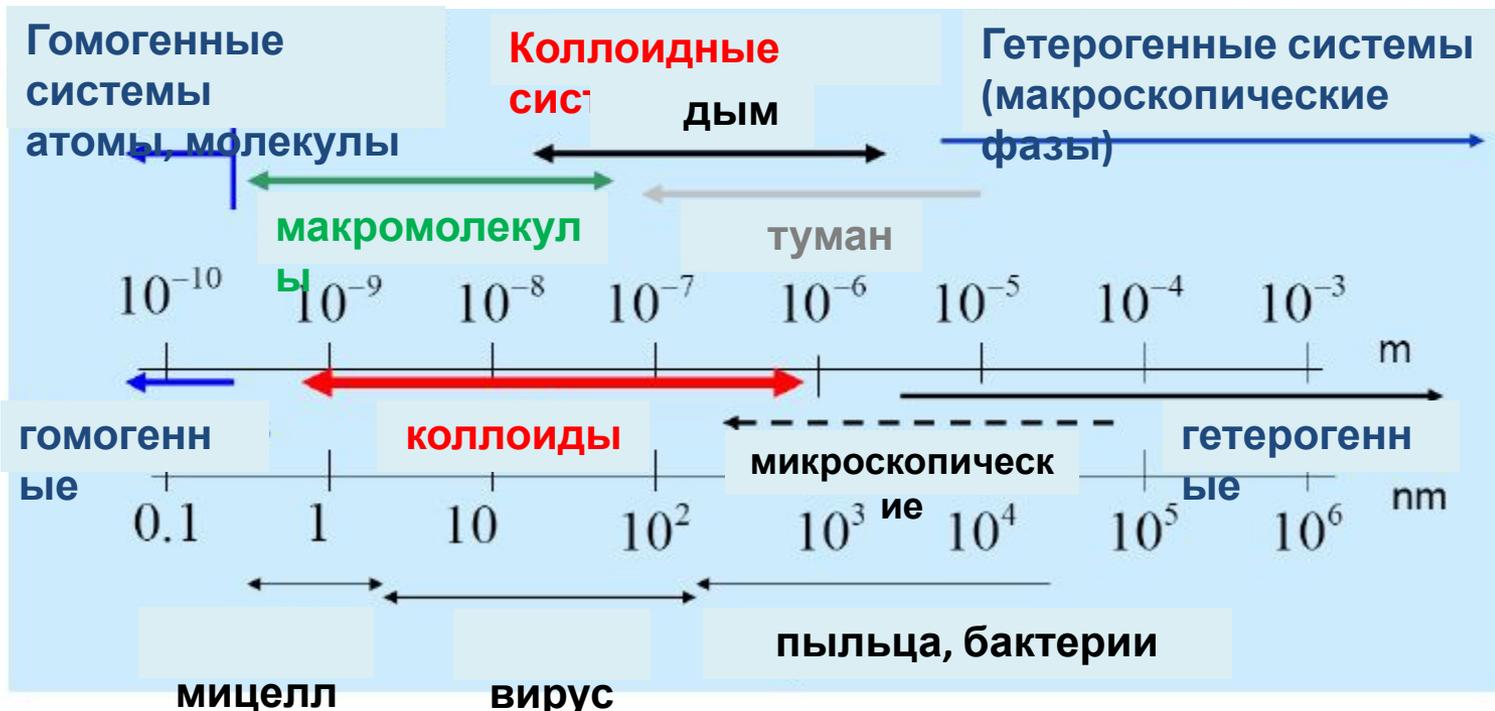
| | | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---------------------|
| N | 1 | 10^6 | 10^{12} | 10^{18} |
| A_1 (cm ²) | 6 | 2 | 4×10^{-6} | 6×10^{-12} |
| A_{tot} (cm ²) | 6 | 2×10^6 | 4×10^6 | 6×10^6 |

Площадь поверхности возрастает в миллион раз при том же объеме. Это значит, что почти все вещество находится на поверхности.

Классификация дисперсных систем по размеру

- ❑ Истинные растворы («молекулярные дисперсии»)
 - молекулы, ионы в газовой или жидкой фазе
 - <1 нм, легко диффундируют, проходят через бумажный фильтр
- ❑ тонкодисперсные системы (коллоидные дисперсии)
 - золи (лиофобные коллоидные растворы, агрегируют)
 - микроэмульсии, мицеллы, полимеры (лиофильные коллоидные растворы, стабильны)
 - аэрозоли, пленки и пены
 - 1-1000 нм, диффундируют медленно, отделяются ультрафильтрацией
- ❑ Грубодисперсные
 - фармацевтические суспензии и эмульсии, пыль, пудра, клетки, песок
 - >1 мкм, не диффундируют, отделяются фильтрацией

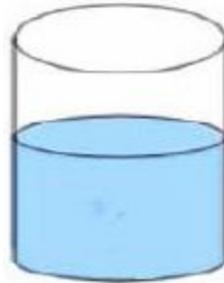
Классификация дисперсных систем по размеру



Коллоидные дисперсии состоят из одной или более фаз с характерными размерами 1 нм- 1 мкм, диспергированных в непрерывной внешней фазе (дисперсионной среде).

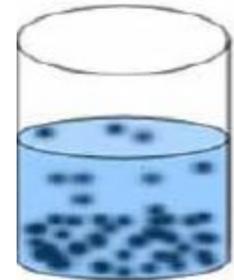
Растворы

- ♦ маленькие частицы (молекулы и ионы)
- ♦ прозрачные
- ♦ не сегрегуют
- ♦ не фильтруются
- ♦ не рассеивают свет



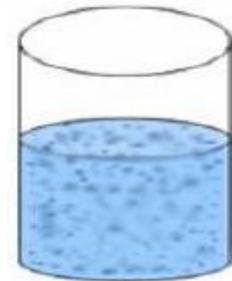
Суспензии

- ♦ очень крупные частицы
- ♦ оседают со временем
- ♦ фильтруются
- ♦ требуют перемешивания для образования взвеси

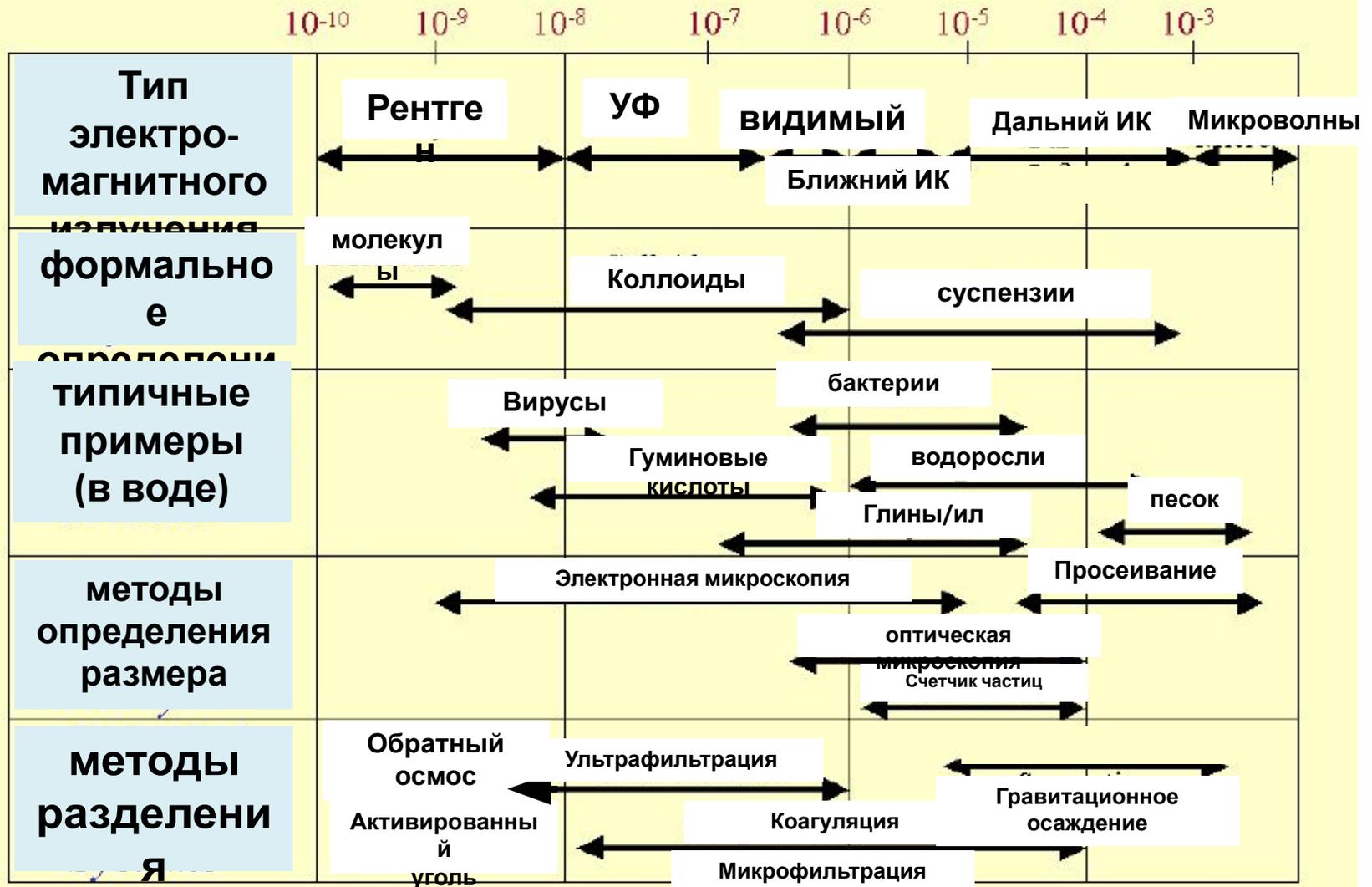


Коллоиды

- ♦ частицы среднего размера
- ♦ не фильтруются обычными фильтрами
- ♦ разделяются с помощью полупроницаемых мембран
- ♦ рассеивают свет



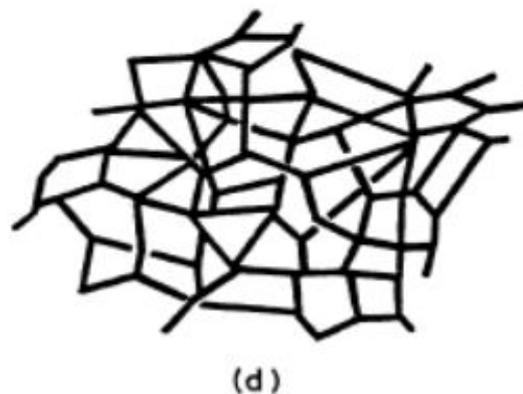
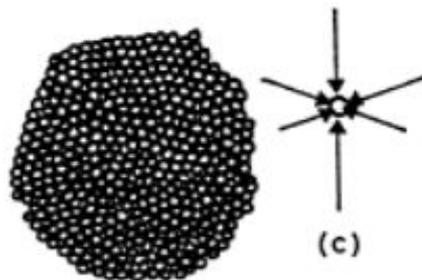
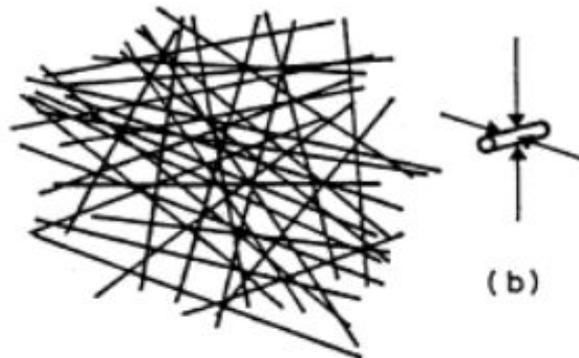
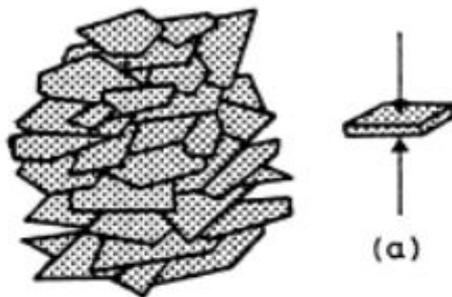
размер частиц (м)



Общая классификация

| Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Название |
|------------------|---------------------|-----------------------|
| Жидкость | Газ | Жидкий аэрозоль |
| Твердое вещество | Газ | Аэрозоль |
| Газ | Жидкость | Пена |
| Жидкость | Жидкость | Эмульсия |
| Твердое вещество | Жидкость | Золь |
| Газ | Твердое вещество | Твердая пена |
| Жидкость | Твердое вещество | Твердофазная эмульсия |
| Твердое вещество | Твердое вещество | Твердофазный золь |

Размерность коллоидов

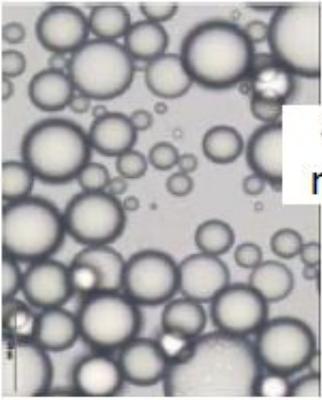


- a) каолинит (глина) – 2D
 - b) цемент, асбест, гипс -1D
 - c) структура полимера – 1D
 - d) сетчатая (пористое стекло, гели) - фрактал (дробная размерность)
-

Классификация по строению



Свободнодисперсные системы: коллоидные дисперсии



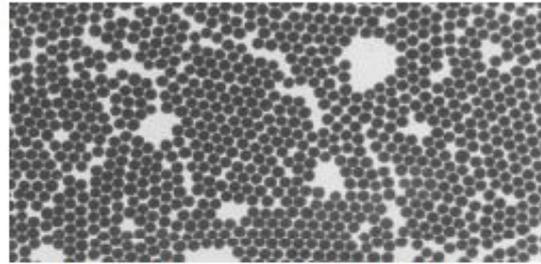
opt
micr

3.2 ± 41% μm O / W emulsion particles



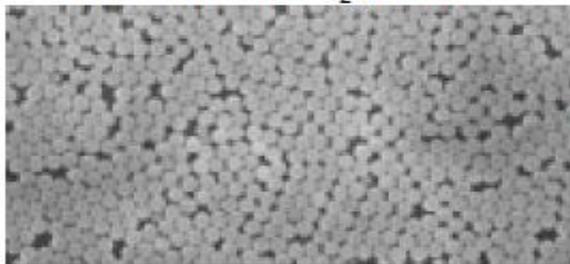
cryo
TEM

22 ± 20% nm O / W microemulsion particles

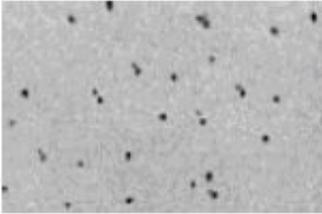


TEM

198 ± 17% nm SiO₂ particles

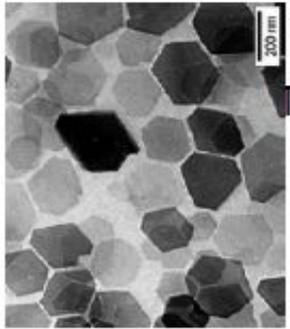


SEM



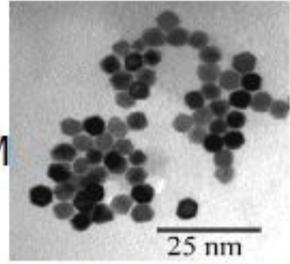
TEM

4 ± 31% nm Pd particles



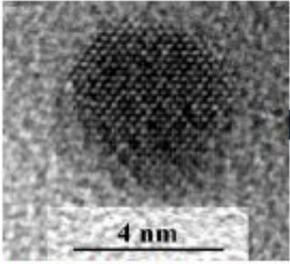
TEM

224 ± 21% nm LDH particles



TEM

4 ± 25 % nm cubo-octahedral Pd particles

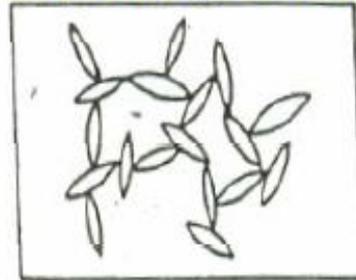
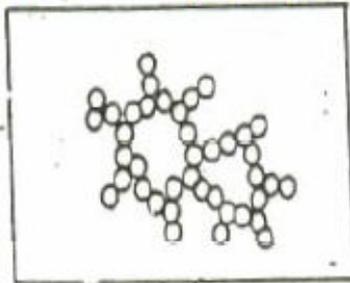


HRTEM

Связнодисперсные системы: гели

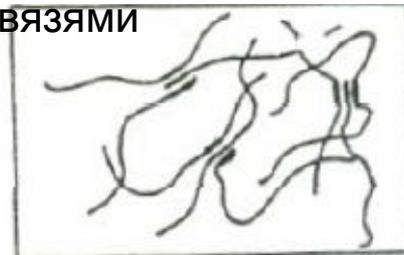
Гель: твердая или полутвердая система, состоящая из по крайней мере двух компонентов и представляющая собой конденсированное вещество, пронизанное жидкой или газовой фазой (лиоге́ли, аэроге́ли). Структура – сеть (фрактал) без четких границ. Не седиментирует.

1) **Коллоидный гель:** агрегаты и частицы взаимодействуют через силы Ван-дер-Ваальса

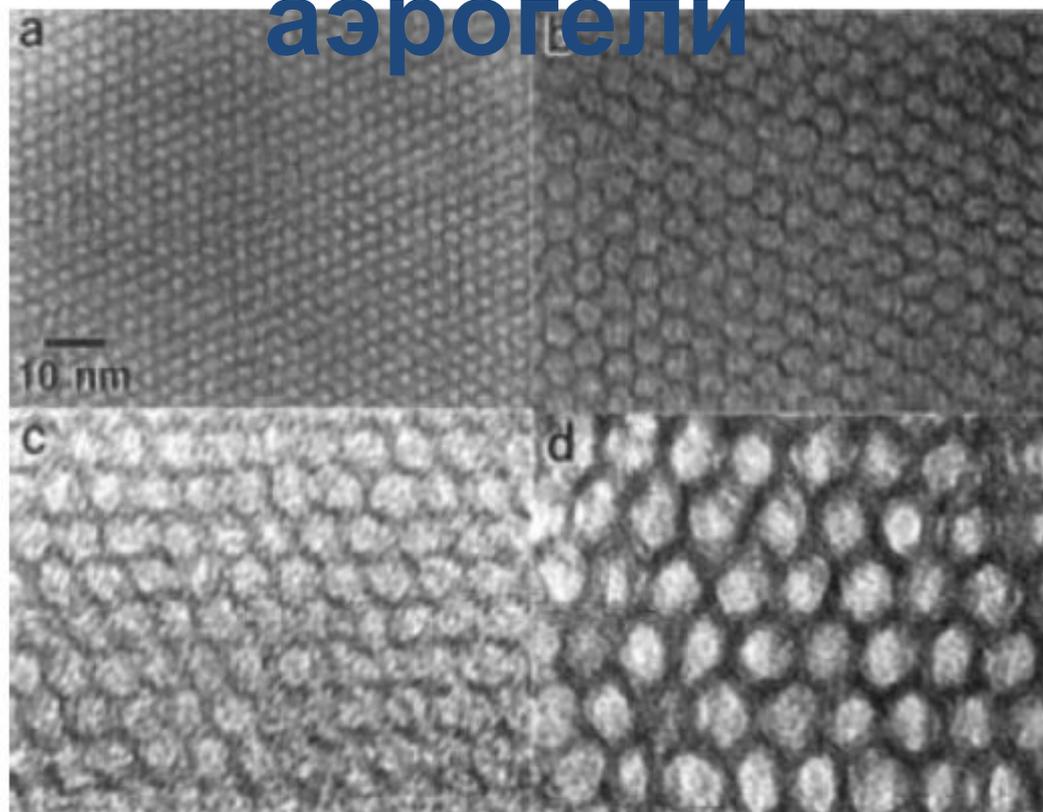


2) **Полимерный гель:** макромолекулы взаимодействуют через силы Ван-дер-Ваальса

или сшиты поперечными, в т.ч., ковалентными связями

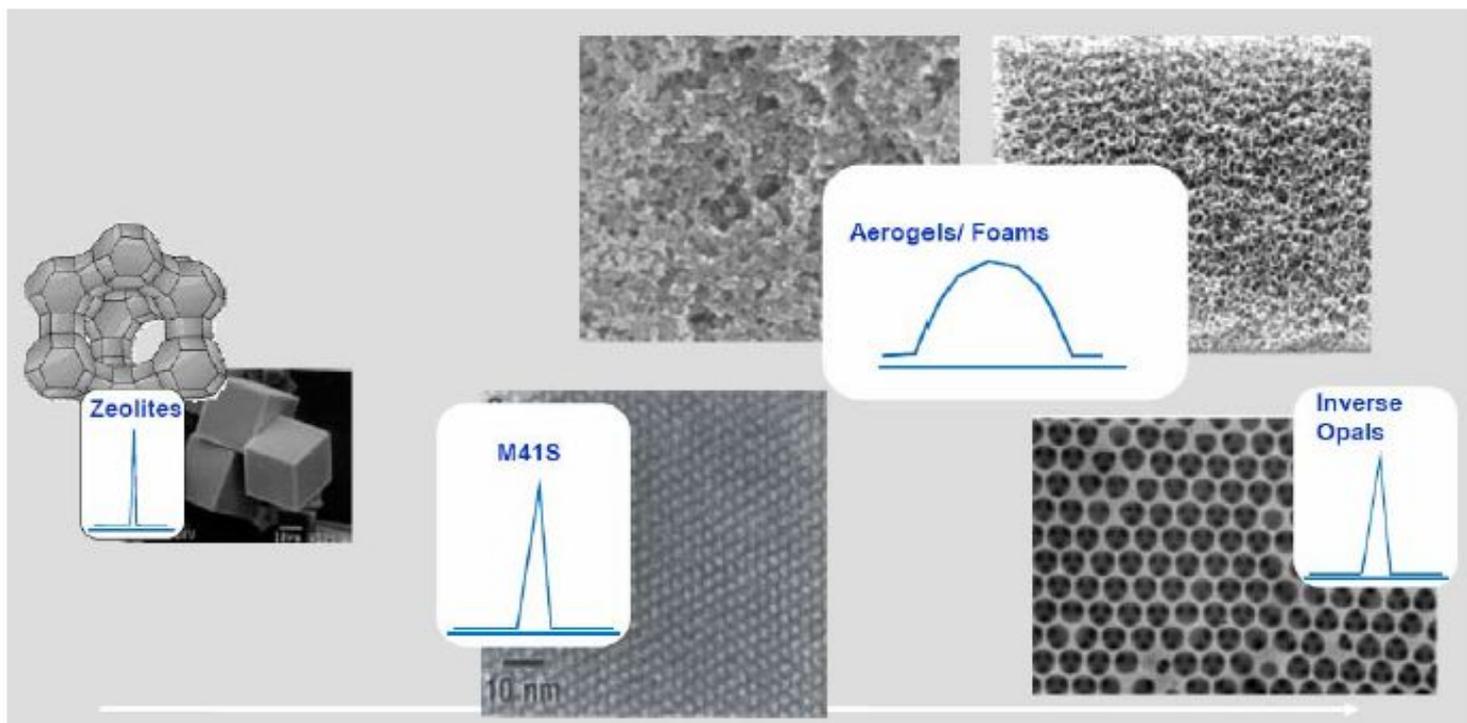
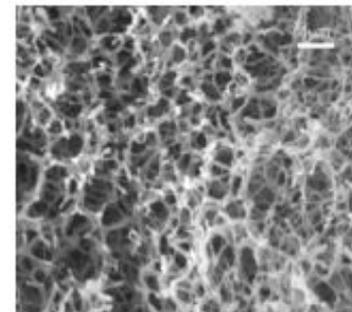


Связнодисперсные системы: ксерогели и аэрогели



Жидкая среда удалена, пористость увеличивается, структура связей между частицами сохраняется, вес уменьшается

Ксерогели: примеры



микropористый
макропористый
<math>< 2\text{ nm}</math>

мезопористый
2-50 nm

>50 nm

Связнодисперсные системы: лиогеги (гидрогели и органогели)



Желатин (гидрогель)

Устойчивость лиофильных и лиофобных коллоидов

Коллоидные дисперсии: лиофобные коллоиды
Термодинамически нестабильны, могут обладать кинетической устойчивостью

Растворы полимеров и ПАВ: лиофильные коллоиды

Устойчивы термодинамически и кинетически

- Лиофильный («любит» растворитель)
- Лиофобный («не любит» растворитель)

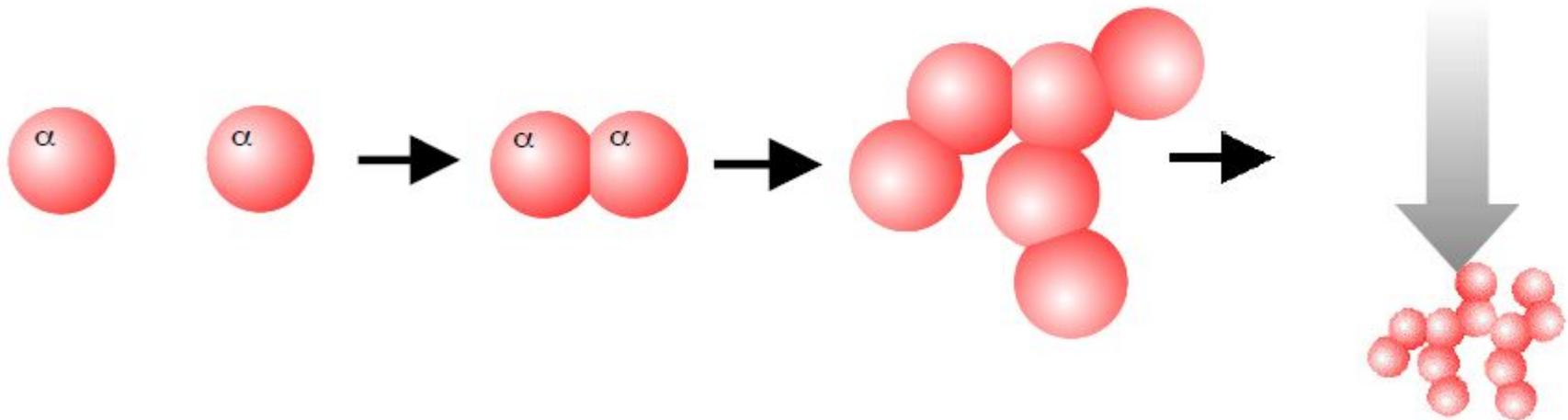
Неустойчивость коллоидных дисперсий

- ❑ Взаимодействия между молекулами одного вещества с молекулами другого почти всегда требуют большей энергии (т.е. термодинамически невыгодны), чем взаимодействия молекул одного и того же вещества («подобное растворяет подобное»)
- ❑ Один большой кусок слипшейся глины в ведре воды более термодинамически выгодная система, чем мелкие частицы глины, диспергированные по всему объему воды
- ❑ Любая система самопроизвольно стремится к термодинамически выгодному состоянию, т.е., к устранению невыгодных взаимодействий и уменьшения поверхности/границ. Такое состояние может быть достигнуто при слипании частиц друг с другом и росте размеров образовавшихся агрегатов. Это **флокуляция, коагуляция и седиментация.**
- ❑ Одна из основных проблем коллоидной химии состоит в поисках способов управления устойчивостью коллоидных дисперсий.

Флокуляция

Потерю устойчивости коллоидной системы можно разбить на несколько стадий.

отдельные частицы → димеры → агрегат → гравитационное осаждение (седиментация)



Устойчивость

- ❑ Атомы на малых расстояниях друг от друга испытывают притяжение, которое возникает из-за диполь-дипольных взаимодействий электронных облаков – Ван-дер-ваальсово притяжение. Эти силы всегда возникают между диполями, постоянными, наведенными или мгновенными (**дисперсионные силы**).

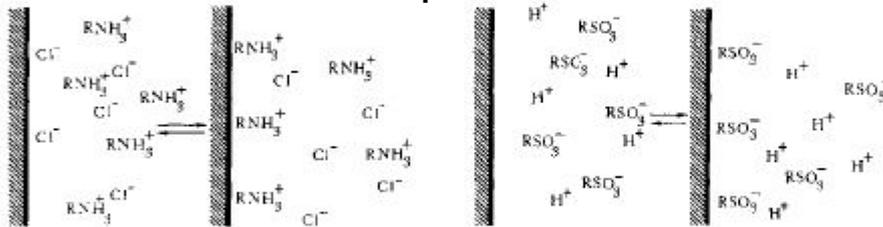


- ❑ В тоже время мы знаем, что некоторые коллоиды стабильны, например, поток воды в реке может быть постоянно мутным. Значит, глины и другие частицы стабилизированы другими силами.
- ❑ **Отталкивающая** сила необходима для компенсации притяжения и стабилизации коллоидов.
- ❑ Отталкивание может иметь разную природу:
 - стерическое
 - электростатическое

Устойчивость

- В воде и водных растворах подавляющее большинство поверхностей электрически заряжены. Заряд может возникать по разным механизмам.

1. Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ из раствора



2. Ионизация поверхности как следствие кислотно-основных реакций в растворе.

Например, поверхность оксида кремния заряжается по следующему



В диапазоне нейтральных значений pH большинство оксидов заряжены отрицательно.

3. Зарядка поверхности вследствие различной растворимости катионов и анионов нерастворимых солей.

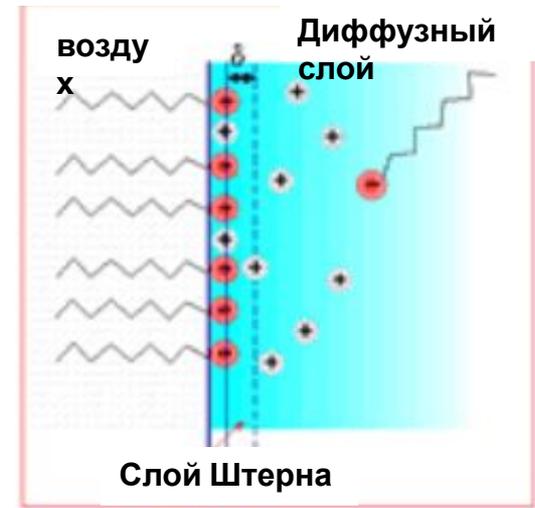
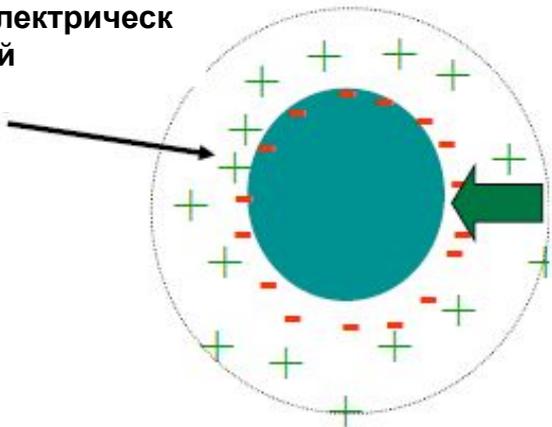
Электростатическое

- ❑ Заряд на поверхности приводит к возникновению двойного электрического слоя вблизи твердой поверхности. Слой зарядов имеет знак, противоположный заряду поверхности. Строение двойного слоя удовлетворяет следующему правилу

[противоионы] > [свободные ионы того же знака заряда, что и поверхность]

- ❑ Отталкивание между двойными слоями («атмосферами») частиц стабилизирует коллоидную систему

Двойной электрический



Дебаевская длина

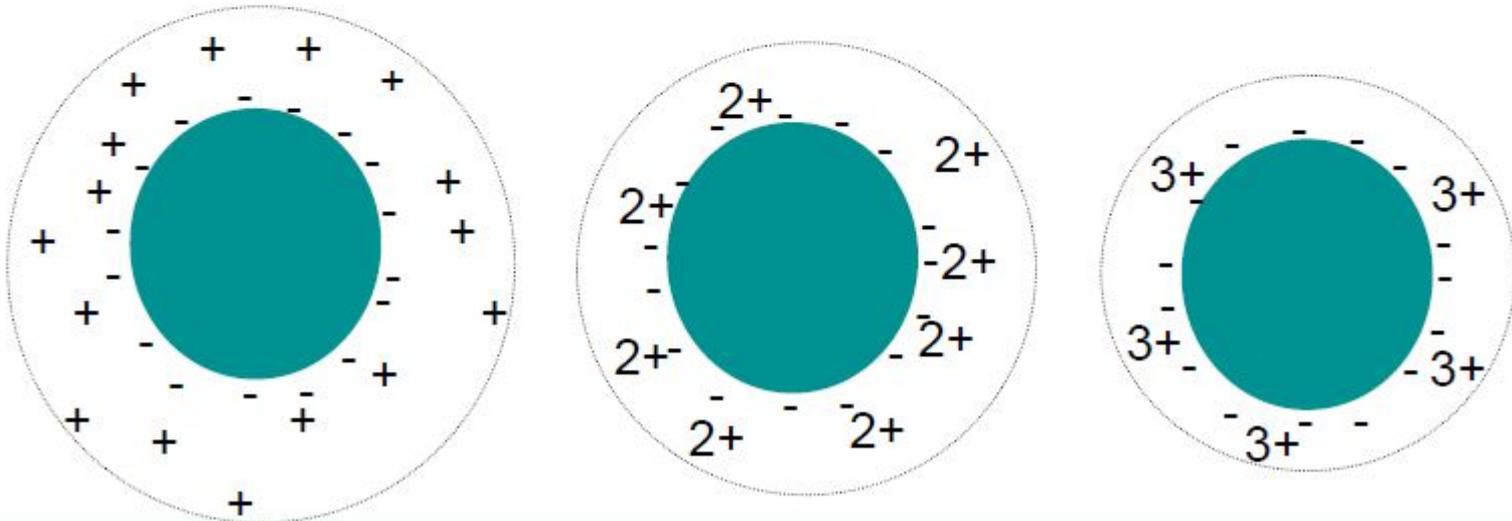
- Дебаевская длина это мера толщины диффузного слоя. Диффузный слой распространяется от поверхности в глубину раствора на несколько нанометров.

| <u>[NaCl] /M</u> | <u>κ^{-1} /nm</u> |
|------------------|-------------------------------------|
| | 1.0×10^{-4} |
| | 1.0×10^{-3} |
| | 1.0×10^{-2} |
| | 1.0×10^{-1} |
| | <u>1.0</u> |

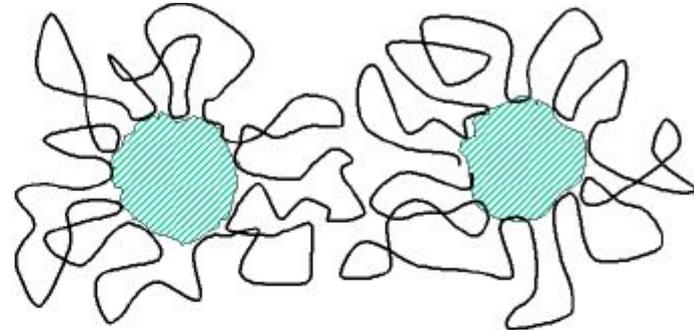
- Увеличение концентрации противоионов уменьшает толщину двойного слоя
- Добавление соли в коллоидный раствор приводит к потере устойчивости («высаливание»), поскольку частицы могут сближаться друг с другом и коагулировать
- Для 1:1 электролита, дебаевская длина составляет 1 нм (для 0.1 М NaCl)

Правило Харди-Шульца

- ❑ Флокуляция зависит от валентности противоиона (добавленного электролита с зарядом, противоположным заряду поверхности)
- ❑ Для снятия заряда отрицательно заряженной коллоидной частицы нужно меньше ионов с зарядом +3, чем с ионов с зарядом +2 или +1 → противоионы с большим зарядом образуют более плотное облако (критическая концентрация коагуляции для ионов +3 ниже, чем для ионов +2)



Структурно-механический барьер



M. Hubbe

- ❑ В случаях, когда на поверхности коллоидной частицы адсорбирован «пушистый» слой полимера, часто наблюдается короткодействующее отталкивание
- ❑ Диффузный адсорбционный слой с толщиной, равной длине полимерной цепи, предотвращает сближение и контакт частиц. Полимерный слой должен быть достаточно толстым, чтобы предотвращать адгезию при столкновении.
- ❑ Отталкивание сильно зависит от расстояния, зависимость может быть выражена как $1/r^8$

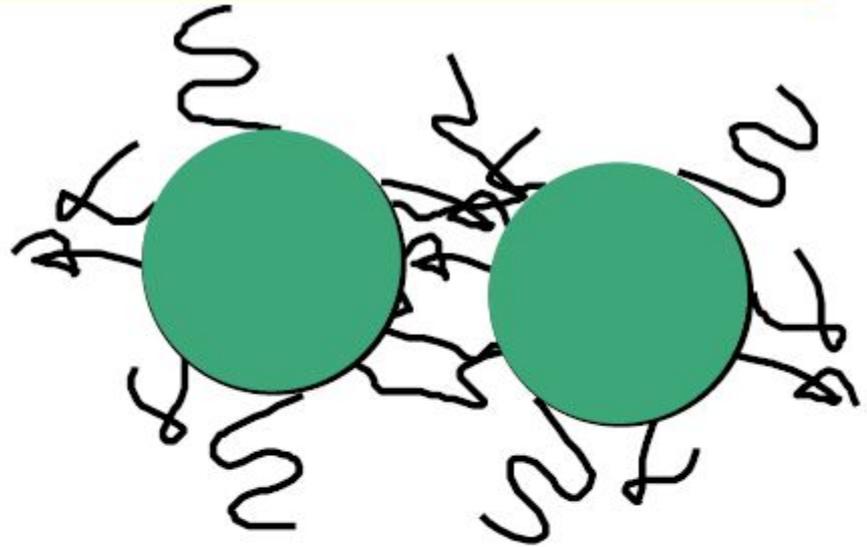
Природа стерического

- ❑ Полимерные цепи обладают высокой конформационной энтропией
- ❑ Выпрямление и «соединение» цепей это энтропийно невыгодный процесс
- ❑ Увеличение концентрации цепей между частицами приводит к возникновению осмотического отталкивания



Поток растворителя
направлен в зазор между
частицами

Стерическая стабилизация



- ❑ Объем, который занимают полимерные цепочки, может меняться в зависимости от:
 - температуры
 - природы растворителя
- ❑ Полиэлектролиты (заряженные полимеры) обеспечивают стабилизацию коллоидов за счет комбинации электростатического и стерического эффектов – электростерической стабилизации.
 - pH: оболочка из заряженных полимеров имеет наименьшую толщину в точке нулевого заряда

Факторы неустойчивости

КОЛЛОИДОВ

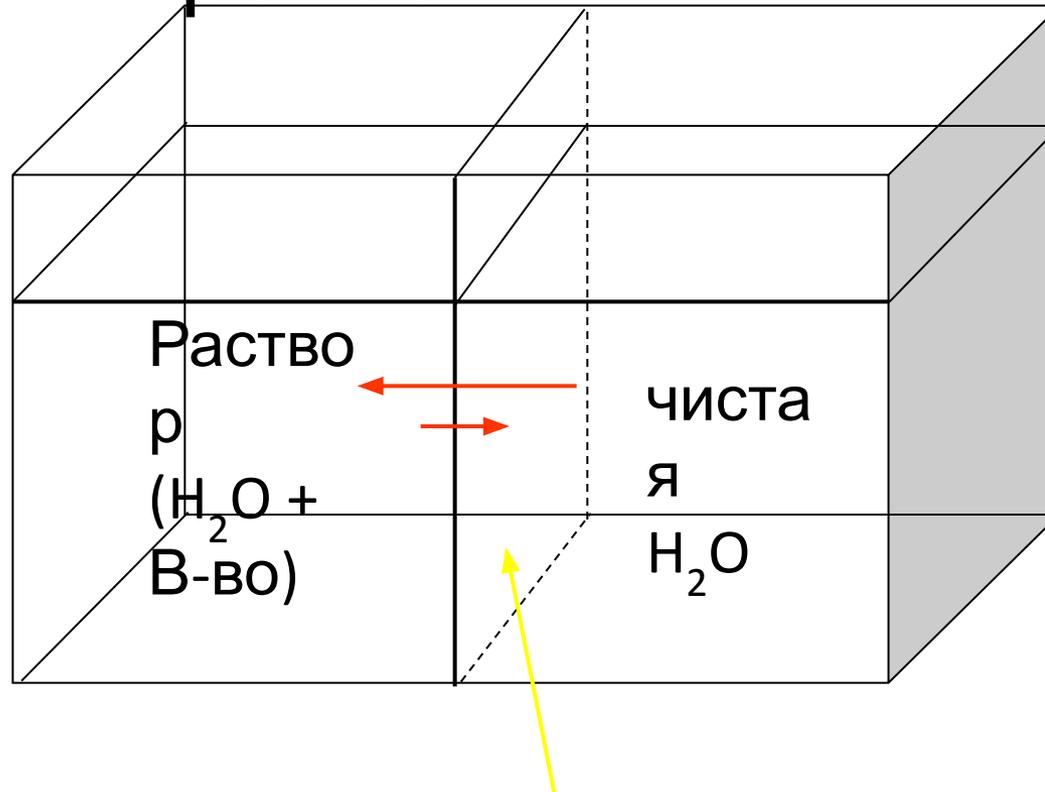
Коагуляция и флокуляция это процессы, приводящие к потере устойчивости коллоидной системы с образованием объемного рыхлого осадка или взвеси.

Факторы, которые вызывают коагуляцию и флокуляцию:

- Нагревание:** увеличивает скорость коллоидных частиц и энергию их столкновений. Это позволяет преодолеть энергетический барьер агрегации. Частицы увеличиваются в размере до тех пор, пока не начнут оседать.
- Перемешивание:** также увеличивает кинетическую энергию частиц.
- Изменение pH:** приводит к уменьшению толщины или десорбции стабилизирующей оболочки
- Добавление электролита:** нейтрализует заряд поверхности частицы, открывая возможность для коагуляции и образования осадка

Осмоз, филтрация и диализ

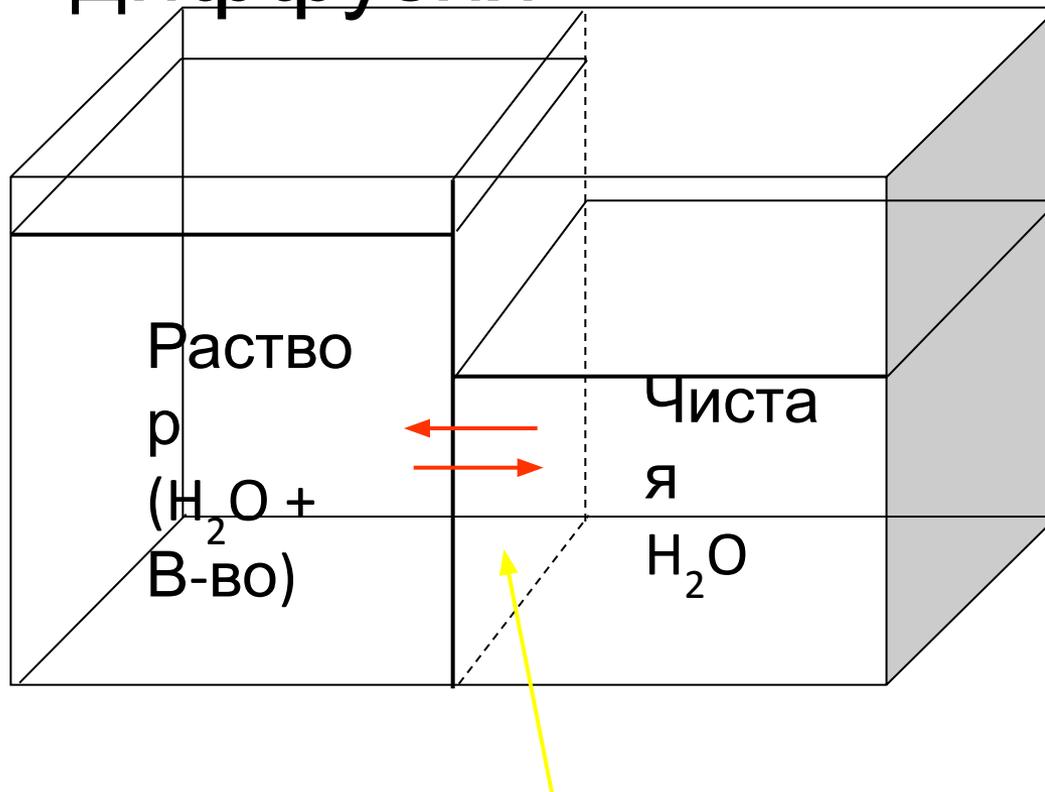
Трансмембранный перенос



Полупроницаемая мембрана

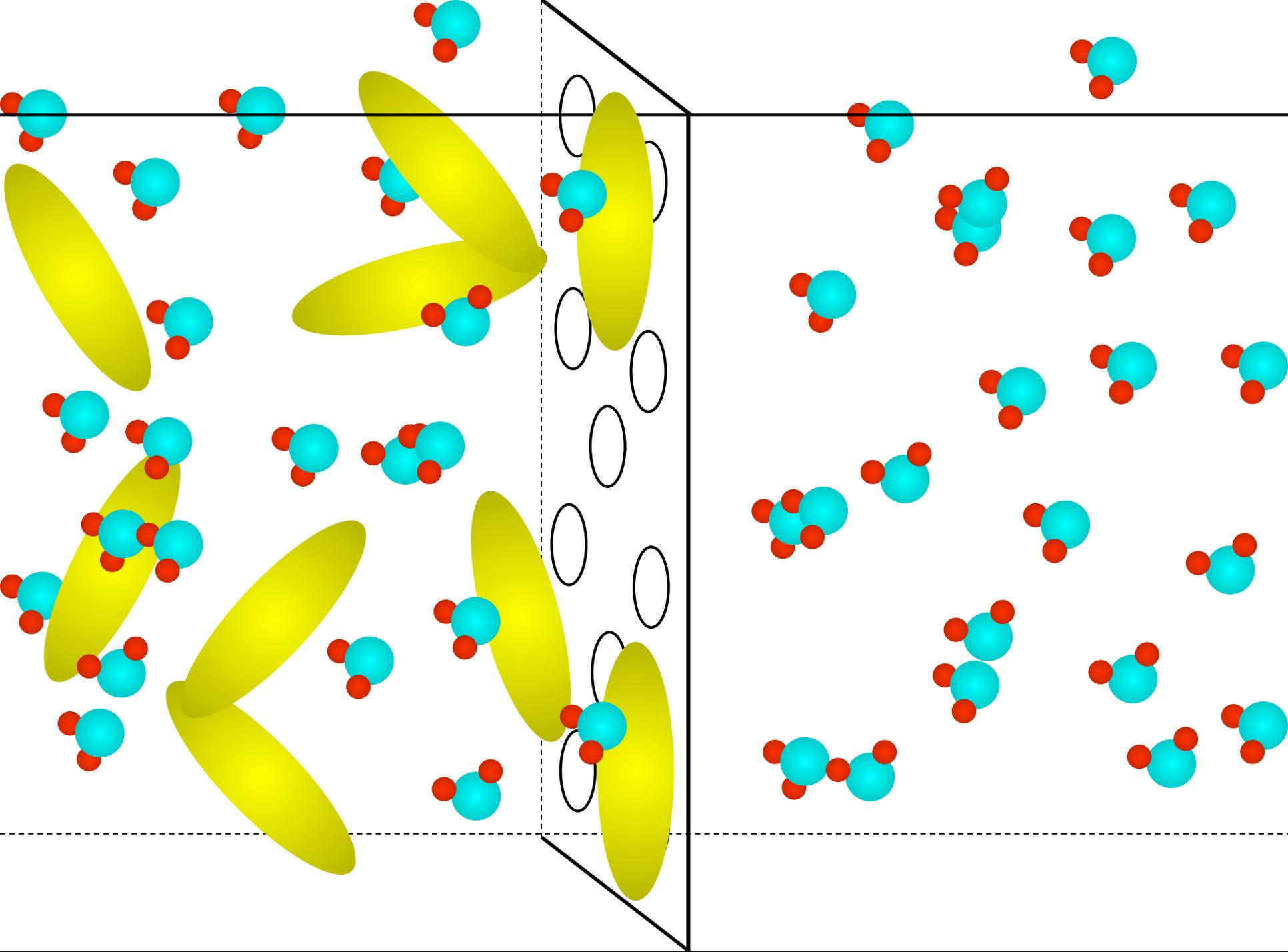
Только вода проходит через осмотическую мембрану и проходит быстрее с той стороны, с которой ее больше (вода более «концентрированная», то есть, чистая)

Трансмембранная диффузия

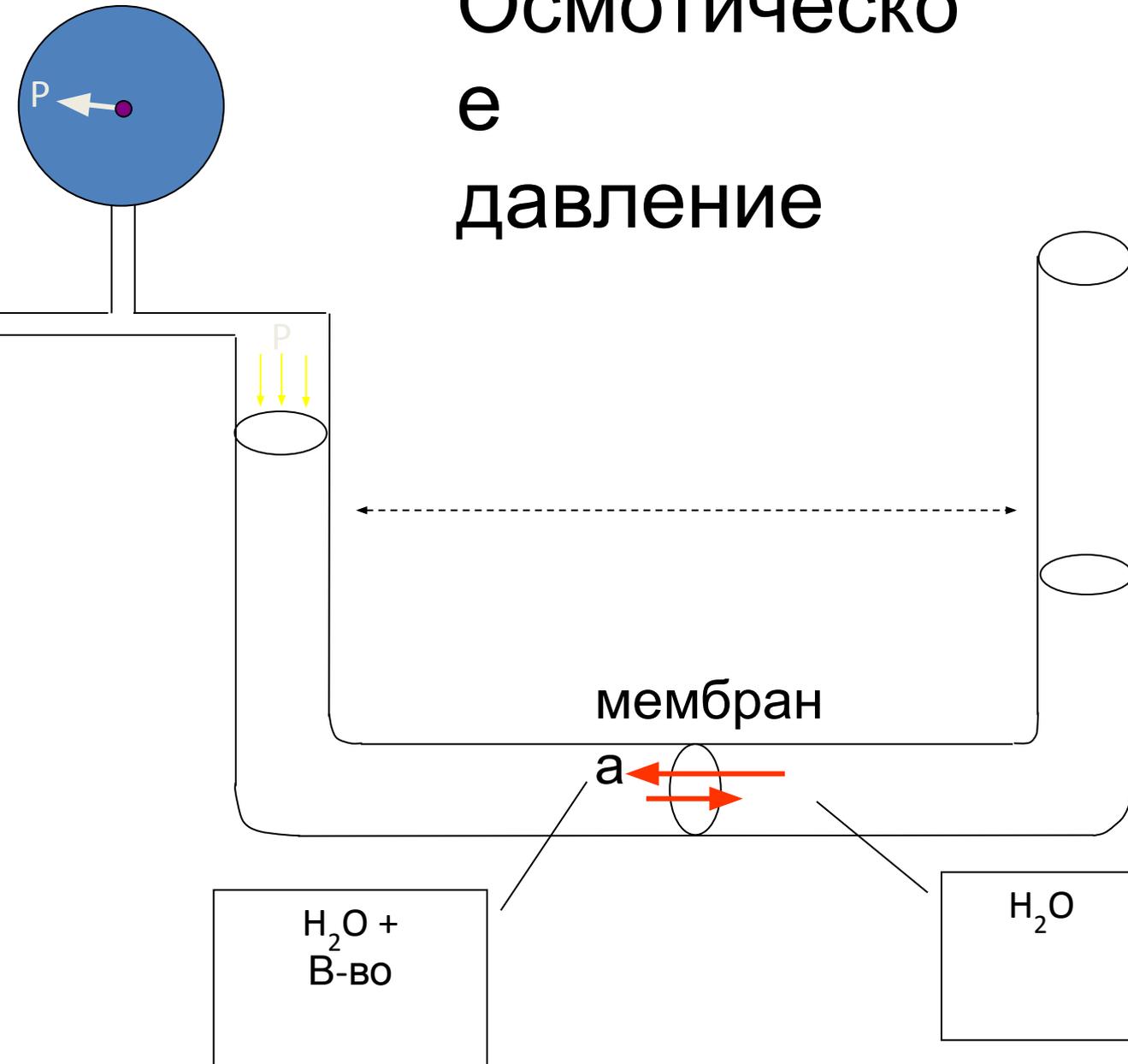


Полупроницаемая мембрана

Скорости диффузии постепенно
выравниваются.



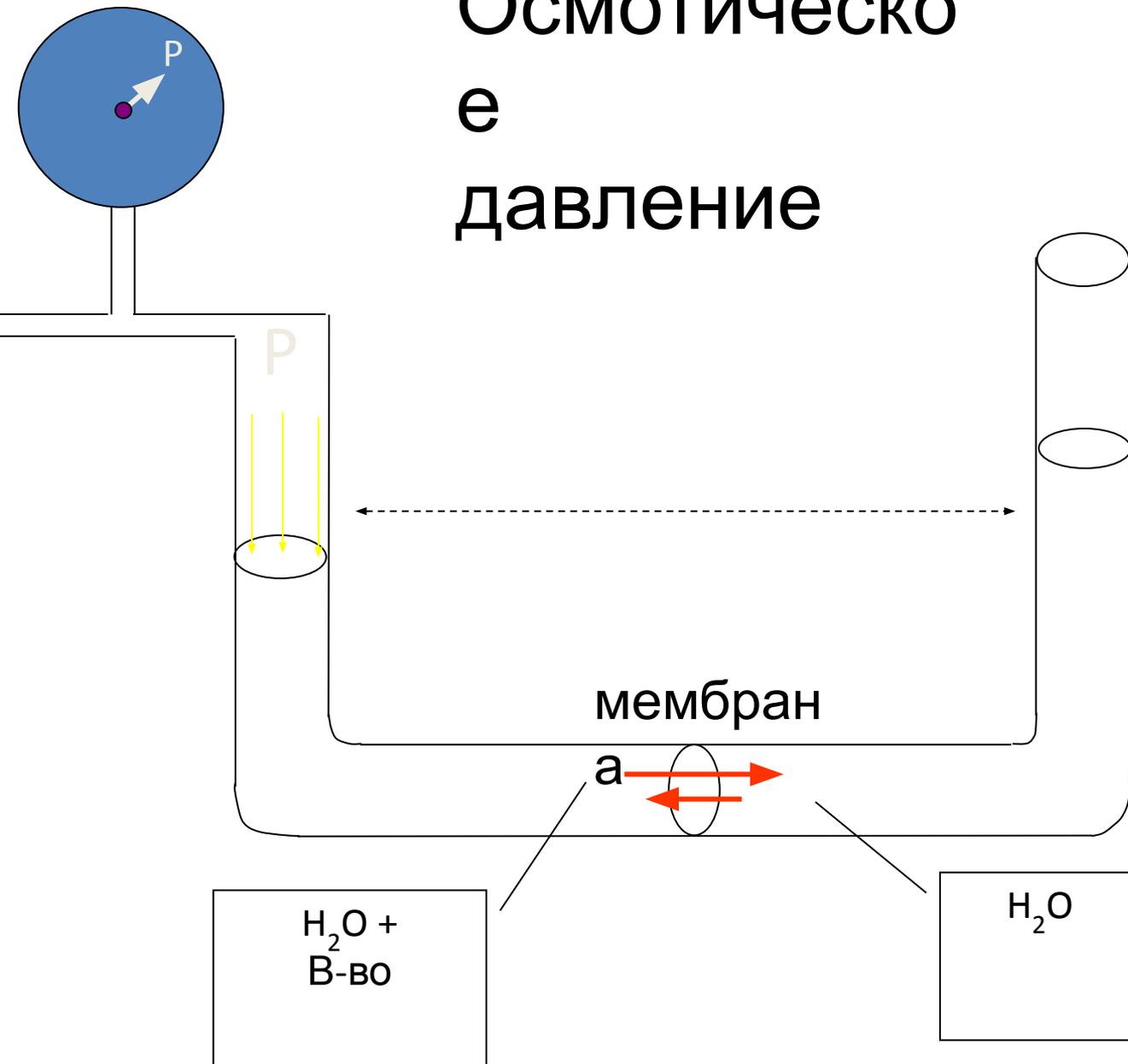
Осмотическое е давление



Если приложенное давление слишком мало, H_2O вода течет в область с более высокой концентрацией растворенного вещества...

“По градиенту” для H_2O .

Осмотическое е давление

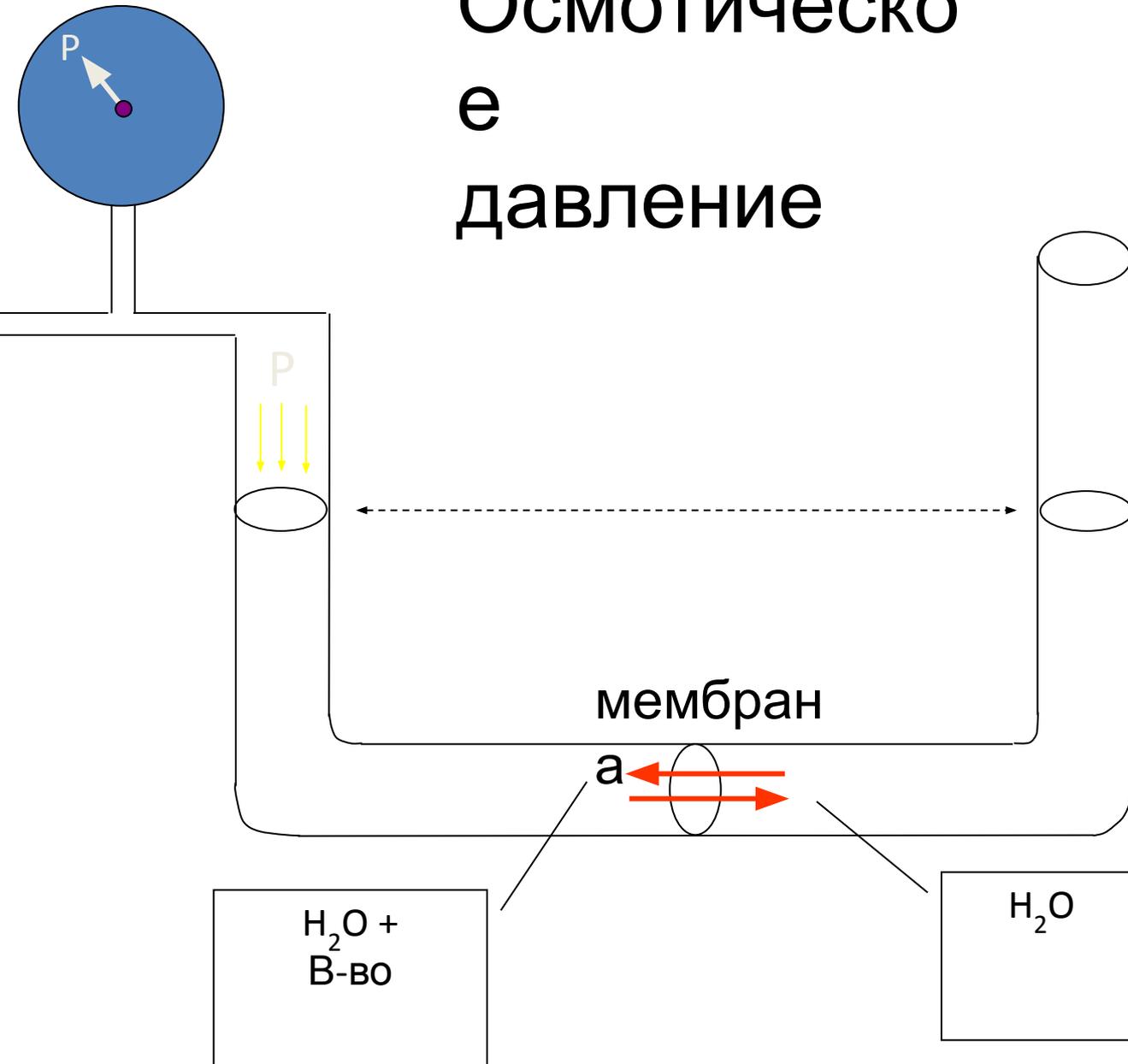


Если приложенное давление слишком высокое, то вода потечет в сторону с меньшей концентрацией вещества...

Против концентрационного градиента для H_2O .

--**Обратный осмос**

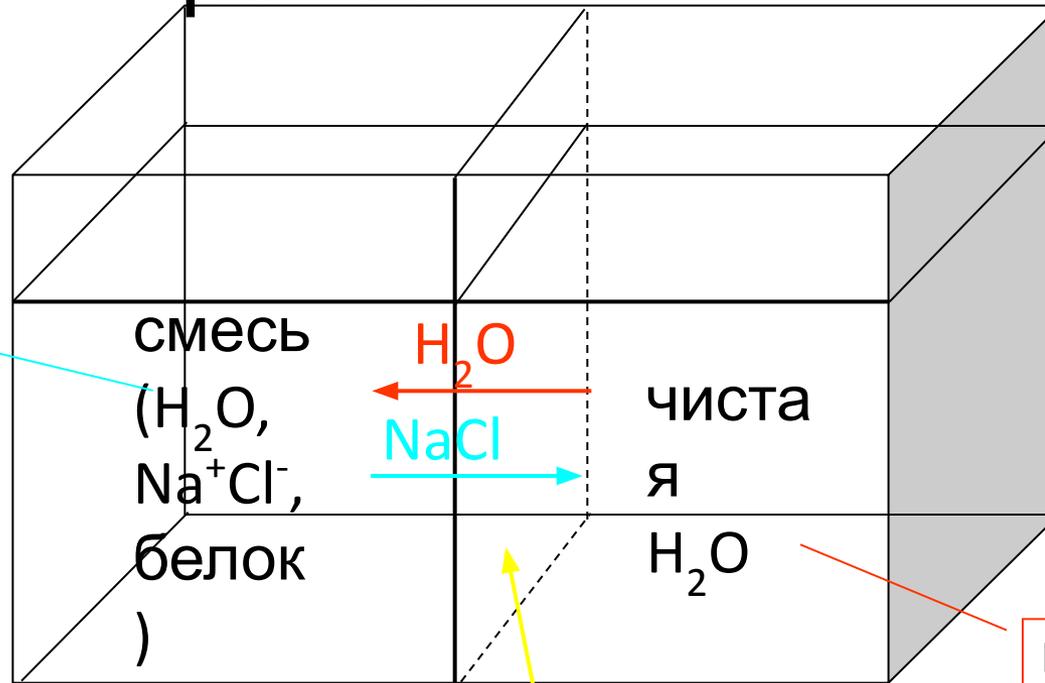
Осмотическое е давление



Минимальное давление, требующееся для равномерного потока в обе стороны (чтобы избежать перекачки H₂O).

Пропорционально разнице в концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны.

Трансмембранный перенос



$NaCl$ конц.
выше здесь

H_2O
концентрация
выше здесь

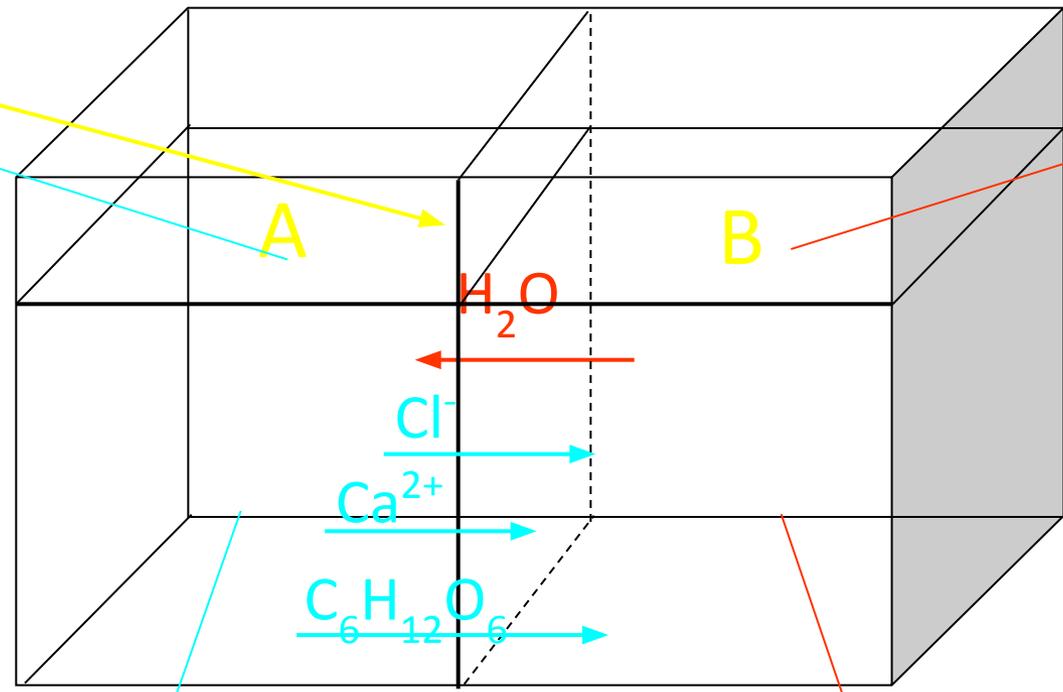
Диализная мембрана

Вода и растворенные соли проходят сквозь **диализную** мембрану вдоль градиента. Коллоиды не проходят сквозь мембрану.

Перенос Осмотическая концентрация (суммарная концентрация растворенных веществ в 1 л растворителя). **Осмоль** - единица осмотической концентрации.

Диализная мембрана

1.0 osM
+ 2% КОЛЛОИД



0.6 osM
+ 1% КОЛЛОИД

0.2 osM

0.6 osM

0.2 osM

0.1-M NaCl
0.2-M CaCl₂
0.2-M C₆H₁₂O₆
2% крахмал

0.2 osM

0.1-M NaCl
0.1-M CaCl₂
0.1-M C₆H₁₂O₆
1% крахмала

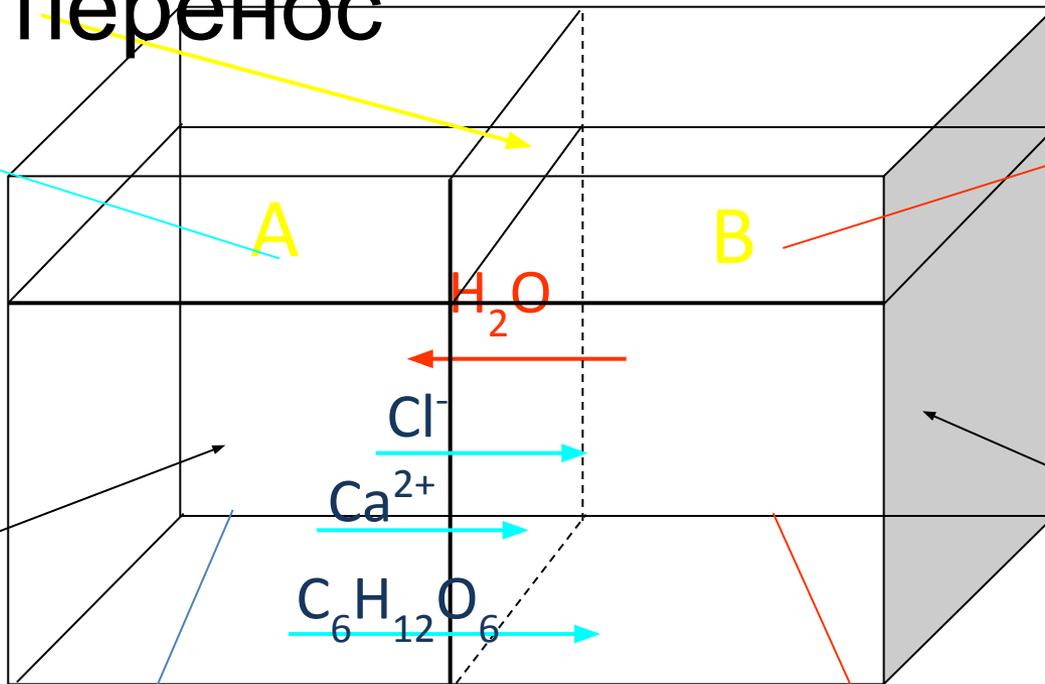
0.3 osM

0.1 osM

Трансмембранный перенос

Диализная мембрана

1.0 osM
+ 2% коллоид



0.6 osM
+ 1% коллоид

Гипертонический раствор

Гипотонический раствор

0.1-M NaCl
0.2-M $CaCl_2$
0.2-M $C_6H_{12}O_6$
2% крахмал

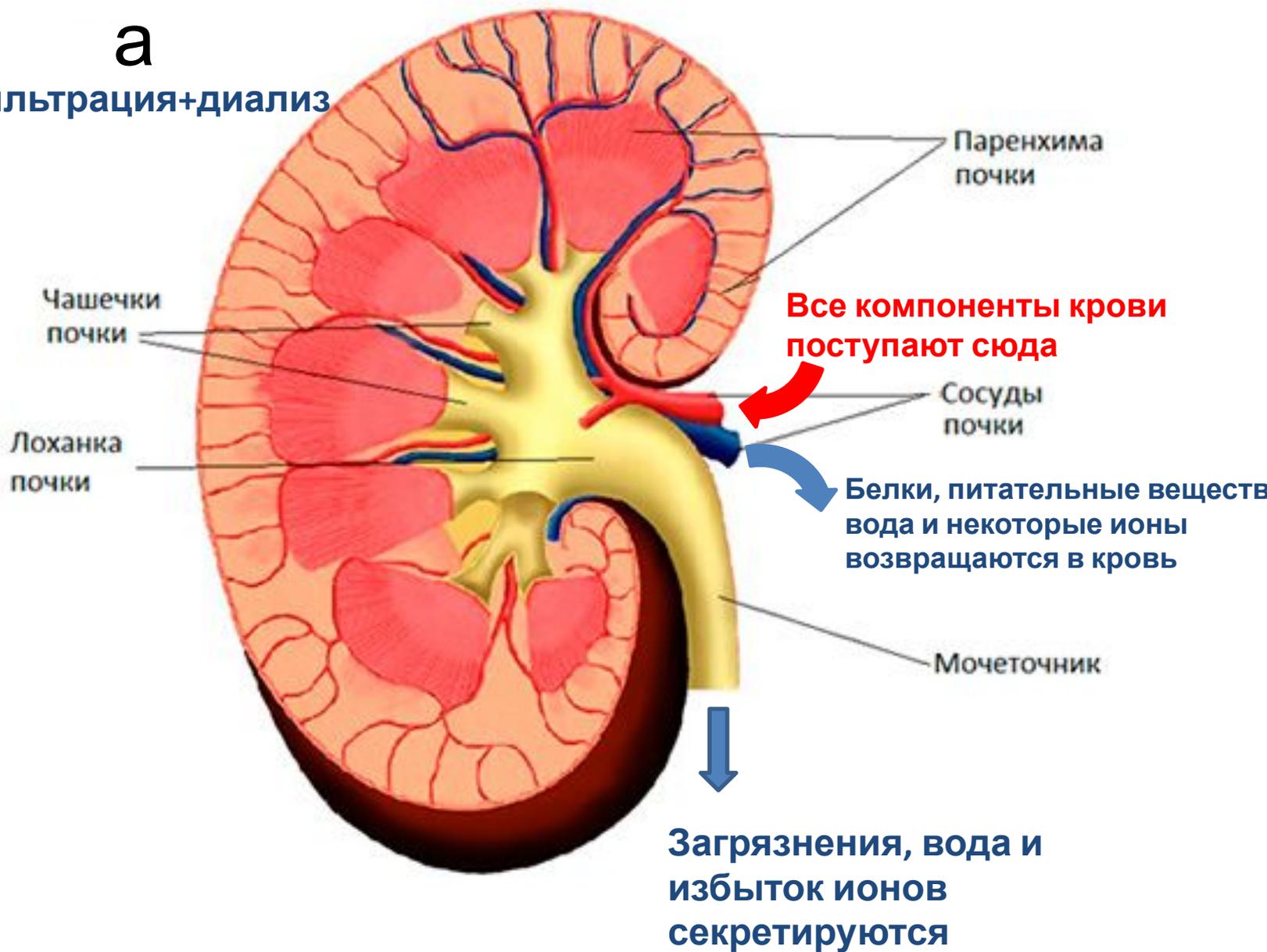
Вода течет в гипертонический раствор (туда, где концентрация воды ниже).

0.1-M NaCl
0.1-M $CaCl_2$
0.1-M $C_6H_{12}O_6$
1% крахмал

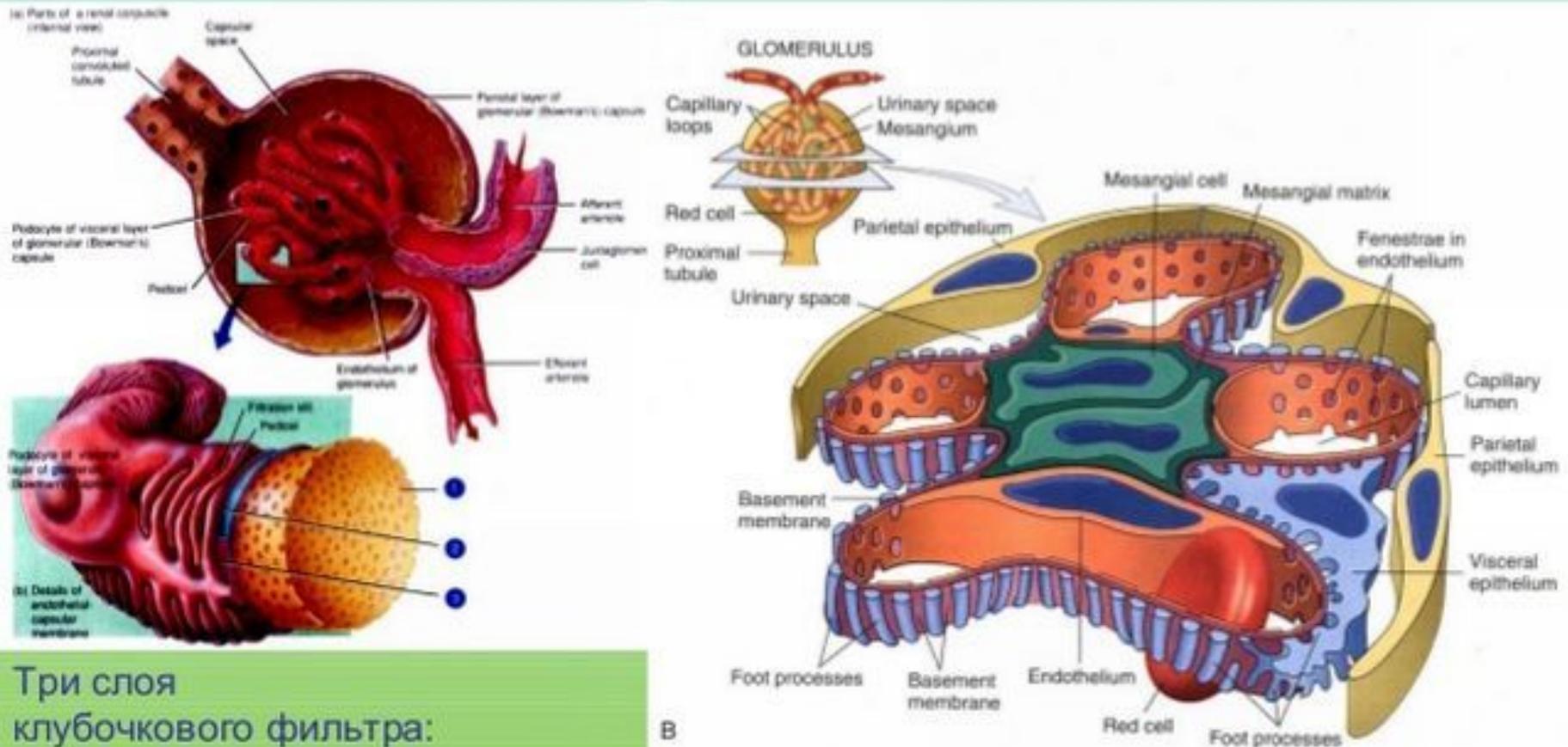
Почк

а

Фильтрация+диализ



Работа нефрона: клубочковая фильтрация

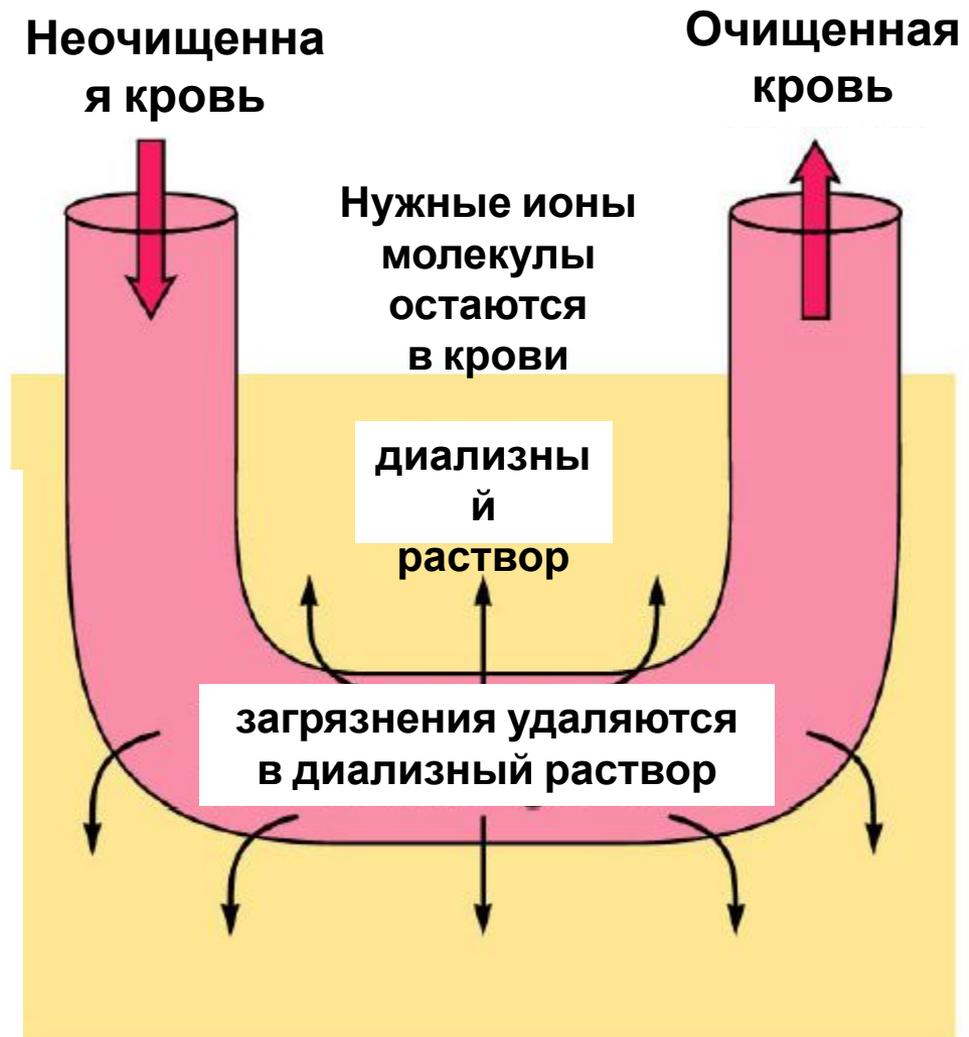


Три слоя клубочкового фильтра:

- 1 – фенестрированный эндотелий капилляра (грубая фильтрация)
- 2 – базальная мембрана (отсеивает белки)
- 3 – подоциты (эндотелий) и их сплетенные отростки, (тонкий фильтр)

Искусственная почка

Вода и маленькие растворенные частицы проходят сквозь полупроницаемую мембрану, крупные частицы остаются внутри. Гемодиализ используется для очистки крови от загрязнений, например, мочи (агломератов белка).

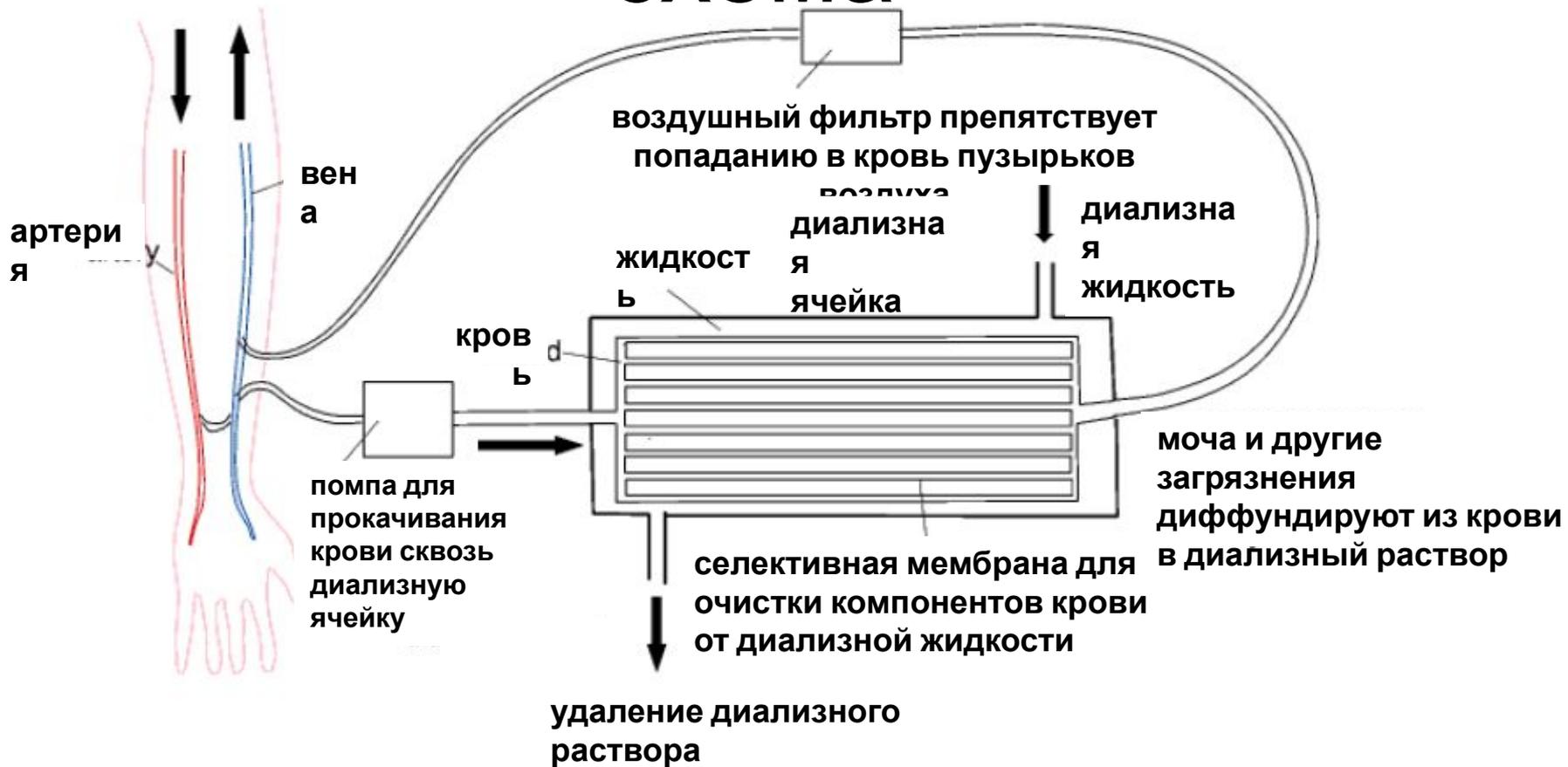




Гемодиал из



Гемодиализ - схема

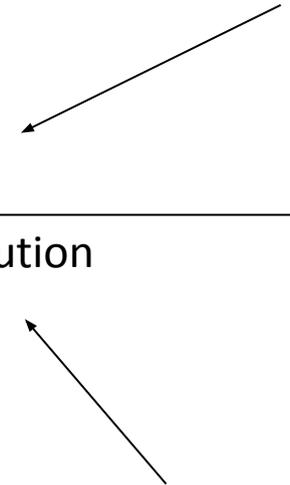


Solution Concentrations

Expressed as a ratio of the amount of solute to the total amount of solution:

$$\text{Concentration} = \frac{\text{Amount of solute}}{\text{Total amount of solution}}$$

Osmoles (total moles)



(Osmolarity, *osM*)

Liters

For certain solutes, *osM* will equal *M*.

Примеры

КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Пример

Тип (классификация)

Дымка

Молоко

Кровь

Кость

Асфальт

Майонез

Зубная паста

Дым

Опал

Гуашь

Бульонная пена

Цемент

Жидкое мыло

Силикагель

Osmolarity

- Calculating
 - Total of molarities of all types of solute particles in the solution.
 - For ionic solutes, the ions are separated; and each ion has a separate molarity to be totaled.
 - Molecular solutes have same molarity and osmolarity, but each different solute needs to be included.
- Impact
 - Osmolarity determines osmotic pressure
 - Useful in determining net direction of H₂O flow across membranes.

Osmolarity

Solute, M

Osmolarity

0.25- M $C_6H_{12}O_6$ (molecular)

0.25-os M

0.25- M NaCl (ionic)

0.50-os M

(0.25- M Na^+ + 0.25- M Cl^-)

0.10- M $CaBr_2$ (ionic)

0.30-os M

(0.10- M Ca^+ + 0.20- M Br^-)

0.05- M $Fe_2(SO_4)_3$ (ionic)

0.25-os M

(0.10- M Fe^{3+} + 0.15- M SO_4^{2-})

Principle of dialysis

