



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Лекция 9. Устойчивость дисперсных систем

- 1. Устойчивость ДС: понятия и виды.**
- 2. Теории устойчивости ДС:
адсорбционная теория Фрейндлиха.**
- 3. Теория ДЛФО.**

Устойчивость ДС: понятие, виды, факторы

Коллоидные растворы, как и другие виды ДС, - термодинамически неустойчивые системы. Причиной неустойчивости является большая межфазная поверхность.

Проблема устойчивости - одна из основных проблем коллоидной химии, так как это проблема «жизни и смерти» ДС.

Практика ставит противоположные задачи: сохранение или разрушение ДС, т.е. сделать систему устойчивой или неустойчивой.

Устойчивыми должны быть лекарственные препараты в форме аэрозолей, мазей, паст, суспензий. При очистки воды от взвешенных частиц, наоборот требуется разрушение ДС.

Устойчивость ДС: понятие, виды, факторы

Под *устойчивостью ДС* понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств:

- дисперсности;
- равномерного распределения частиц $ДФ$ в объеме $ДСр$;
- характера взаимодействия между частицами.

Устойчивость ДС: понятие, виды, факторы

Виды устойчивости ДС (М.П. Песков):

- **Кинетическая (седиментационная)**
устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т. е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц ДФ в броуновском движении.
- **Термодинамическая (агрегативная)**
устойчивость дисперсных систем -это способность противостоять агрегации частиц.

Устойчивость ДС: понятие, виды, факторы

В этом отношении ДС делят на два класса:

- *термодинамически устойчивые*, или лиофильные коллоиды, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМВ и т. п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$);
- *термодинамически неустойчивые*, или лиофобные, системы (золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли). Для них $\Delta G > 0$.

Устойчивость ДС: понятие, виды, факторы

Потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости приводит к коагуляции ДС.

Коагуляция – процесс слипания частиц, образования более крупных агрегатов, в результате чего система теряет седиментационную устойчивость, происходит разделение фаз и ДС разрушается.

В системах с жидкой ДФ процесс слияния частиц называется *коалесценцией*.

Теории устойчивости ДС

ДС, являясь термодинамически неустойчивыми, вместе с тем, обладают способностью сохранять в течении определенного времени свое состояние и свойства неизменными.

Этот факт объясняют различные теории устойчивости ДС.

Теории устойчивости ДС

Адсорбционная теория коагуляции

Г. Фрейндлиха.

Эта теория исходит из положения, что при коагуляции золь ионы-коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами в соответствии с изотермой адсорбции $a = KC^{1/n}$. При этом Фрейндлих считал, что коагуляция наступает при одинаковом понижении ζ -потенциала, которое достигается при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов.

Теории устойчивости ДС

Адсорбционная теория коагуляции объясняла снижение ζ -потенциала до критического значения уменьшением числа зарядов потенциалобразующих ионов вследствие нейтрализации их адсорбирующимися ионами-коагуляторами.

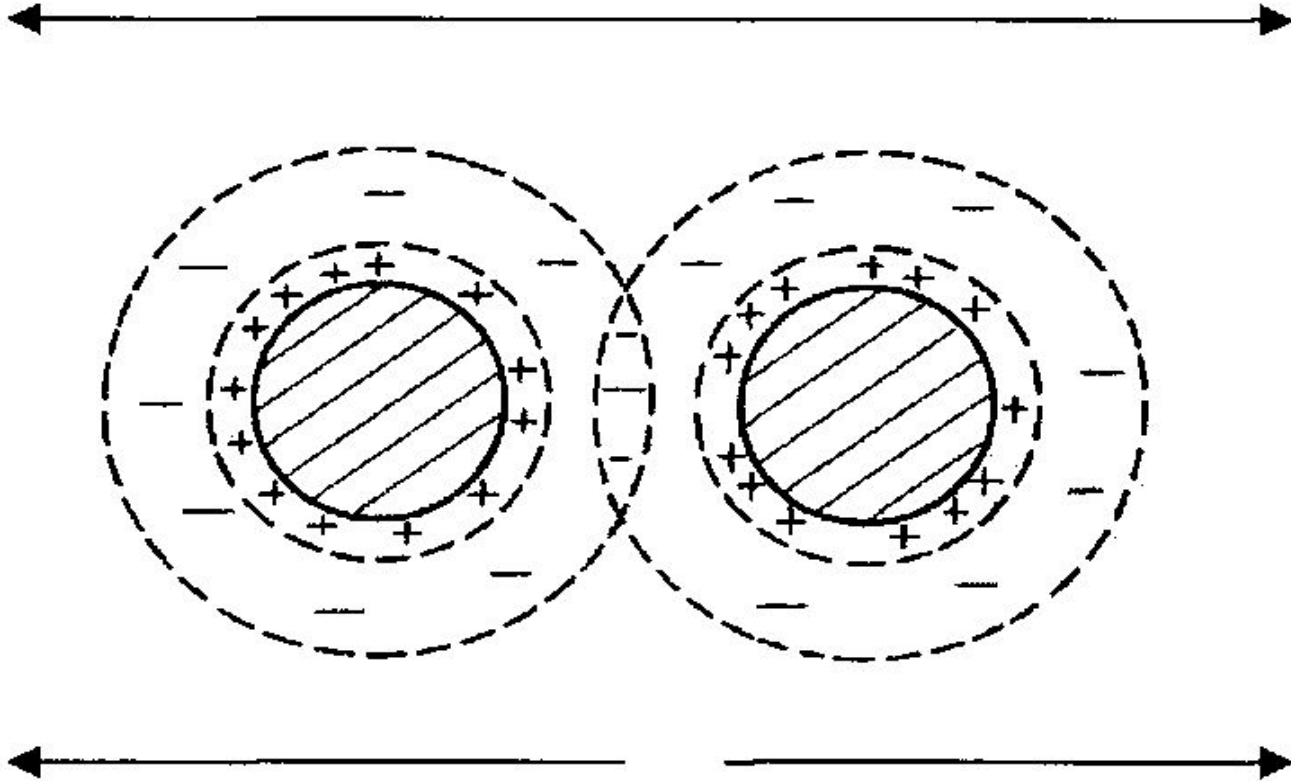
Однако дальнейшие исследования показали, что эта теория имеет ограниченное применение, так как далеко не всегда наблюдались эквивалентность адсорбции разных электролитов и совпадение изотерм адсорбции различных ионов. Кроме того, во многих случаях коагуляция связана с изменениями лишь в диффузном слое, а заряд потенциалобразующих ионов остается постоянным.

Теории устойчивости ДС

Основные положения современной теории устойчивости были изложены в работах Дерягина и Ландау в 1937-1941 гг. Несколько позднее и независимо от них к аналогичным выводам пришли голландские физико-химики Фервей и Овербек. В честь этих ученых она названа *теорией ДЛФО*.

Согласно *современной теории ДЛФО* между частицами ДФ действуют силы молекулярного притяжения и силы отталкивания. Баланс этих сил (энергий) определяет результат встречи двух частиц ДФ.

Теории устойчивости ДС



Теории устойчивости ДС

Притяжение частиц обусловлено силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами.

Силы отталкивания, согласно *теории ДЛФО*, носят электростатический характер. Они проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются. Энергия отталкивания убывает с расстоянием.

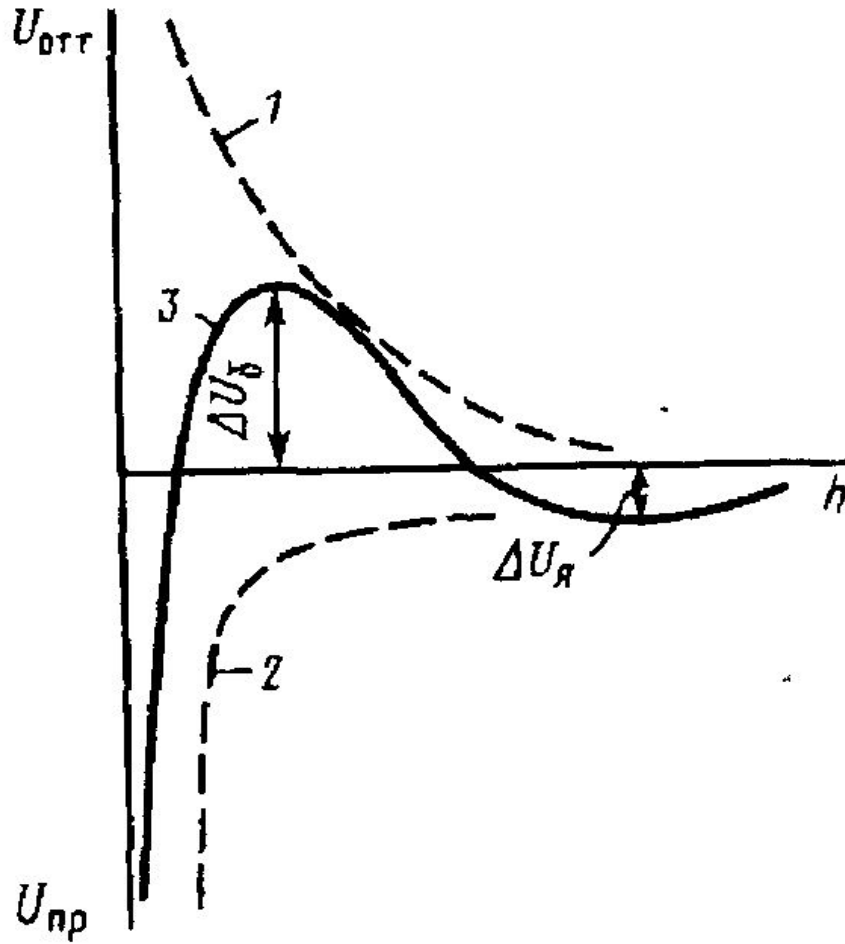
Теории устойчивости ДС

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы принято характеризовать с помощью потенциальных кривых - зависимостей суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния.

Теории устойчивости ДС

Потенциальные
кривые:

- 1 - энергии отталкивания;
- 2 - энергии притяжения;
- 3 - результирующая кривая



Теории устойчивости ДС

Анализ результирующей потенциальной кривой. На кривой можно выделить на ней следующие характерные участки:

- *в области малых расстояний* на кривой имеется глубокий первичный минимум (потенциальная яма), что указывает на значительное преобладание энергии притяжения.
- *в области больших расстояний* также может быть некоторое превосходство энергии притяжения, что отражается вторичным неглубоким минимумом (вторая потенциальная яма).

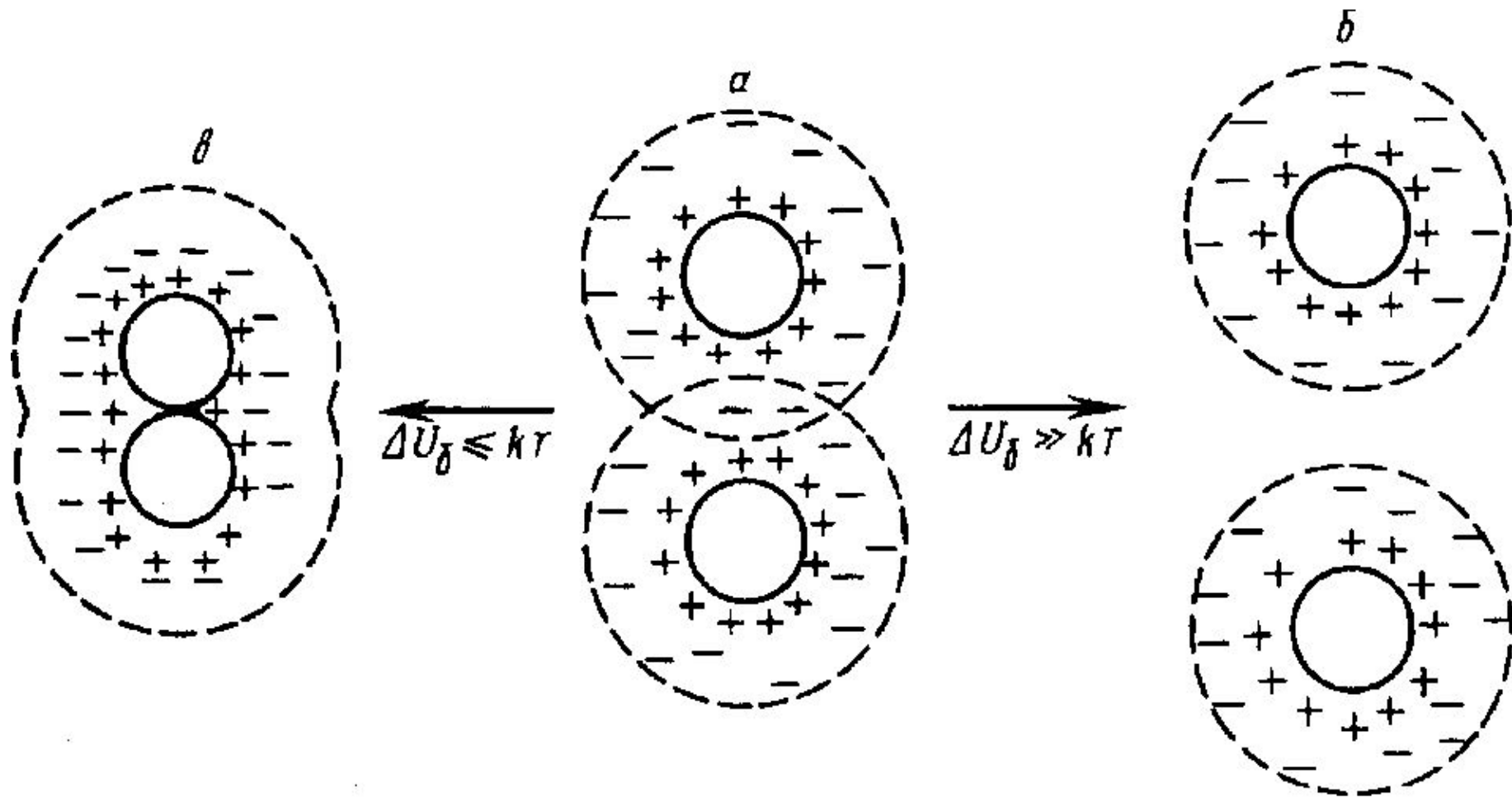
Теории устойчивости ДС

- *в области средних расстояний* на кривой имеется максимум, и если он расположен над осью абсцисс, то появляется потенциальный энергетический барьер сил отталкивания ΔU_b . Величина ΔU_b , тесно связана с агрегативной устойчивостью системы.

Теории устойчивости ДС

Частицы $ДФ$ обладают определенной кинетической энергией (kT), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние. В зависимости от высоты энергетического барьера и глубины потенциальных ям возможны следующие варианты поведения частиц при сближении.

Теории устойчивости ДС



а - перекрывание диффузных слоев; *б* - агрегативно устойчивая система; *в* - коагуляция

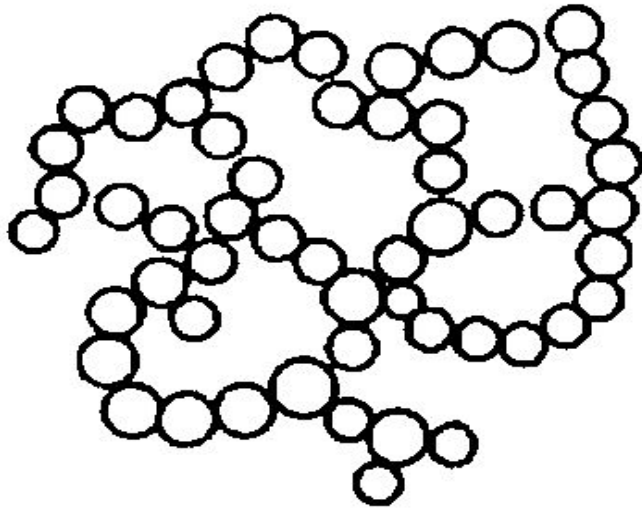
Теории устойчивости ДС

1. Высокий энергетический барьер ($\Delta U_b \gg kT$) и отсутствие или неглубокий вторичный минимум ($\Delta U_a \leq kT$) означают, что частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчива (рис., б).
2. При малой высоте барьера и неглубоком вторичном минимуме, когда броуновское движение может сблизить частицы до таких малых расстояний, что они попадут в первую потенциальную яму, при этом частицы вступают в ближнее взаимодействие, т. е. непосредственно соприкасаются, и происходит элементарный акт коагуляции (рис., в).

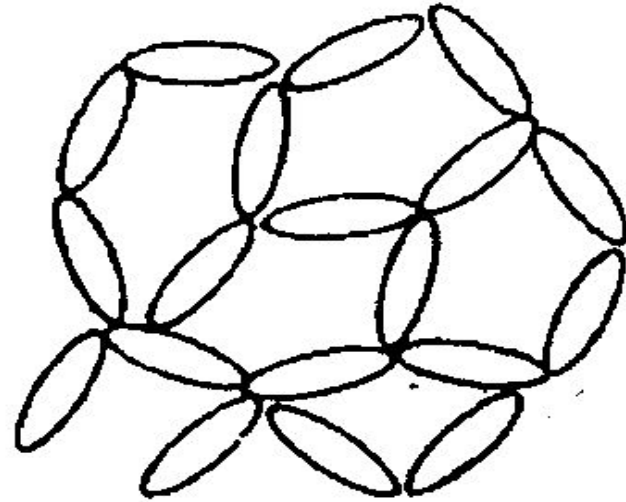
Теории устойчивости ДС

3. При умеренно глубоком вторичном минимуме ($\Delta U_{я} \leq kT$) и наличии заметного энергетического барьера ($\Delta U_{б} > kT$) имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц, при котором частицы не могут разойтись (их удерживают силы притяжения) и не могут приблизиться вплотную, так как этому препятствуют силы отталкивания. При таких условиях образуются структурированные системы - гели, в которых, однако, сохраняются прослойки среды между частицами. Образующиеся гели представляют собой периодические коллоидные структуры, имеющие квазикристаллическое строение.

Теории устойчивости ДС



a



b

Схемы строения пространственной сетки геля: *a* - из сферических частиц; *b* - из удлинённых частиц

Теории устойчивости ДС

Таким образом, из рассмотренных возможных случаев взаимодействия частиц следует, что ДС агрегативно устойчива только при высоком энергетическом барьере сил отталкивания. Поэтому все те факторы, которые снижают величину энергетического барьера ΔU_b , неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы.

В тех случаях, когда велика роль адсорбционно-сольватного фактора устойчивости, проявляется приближенность теории ДЛФО, поскольку она не учитывает роли специфической адсорбции.

Теории устойчивости ДС

Факторы устойчивости дисперсных систем.

К термодинамическим факторам относятся следующие:

- *электростатический* - способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц $\Delta\varphi$ и особенно электрокинетического потенциала ζ .

Теории устойчивости ДС

- *адсорбционно-сольватный* - приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела;
- *энтропийный* - является дополнительным к двум первым факторам и действует в высокодисперсных системах, частицы *ДФ* которых участвуют в броуновском движении; способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

Теории устойчивости ДС

К кинетическим факторам устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц ДФ, относятся:

- *структурно-механический* - связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;
- *гидродинамический* - снижает скорость агрегации вследствие изменения вязкости среды, плотности $ДФ$ и $ДСр$.

Теории устойчивости ДС

В реальных системах устойчивость ДС обычно обуславливается одновременным действием нескольких факторов.

При этом основную роль играют два фактора агрегативной устойчивости: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания, и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и механически препятствующий ее сближению с другими частицами.

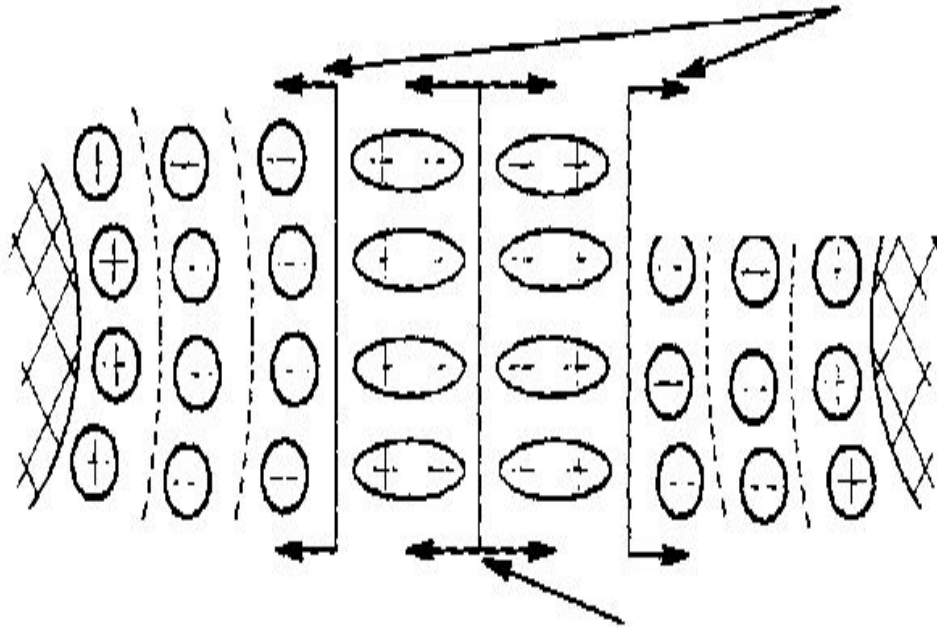
Теории устойчивости ДС

Рассмотрение действия сразу нескольких факторов устойчивости привело к представлению о *«расклинивающем давлении»* (Дерягин).

Расклинивающее давление возникает при сближении частиц, когда между ними остаются тонкие пленки ДСр. Его можно рассматривать как избыточное давление в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим давлением в той фазе, из которой она образовалась, действующее со стороны прослойки на ограничивающие её поверхности и стремящееся раздвинуть их.

Теории устойчивости ДС

отталкивание одноименных зарядов противоположно



Теории устойчивости ДС

Расклинивающее давление можно описать формулой $\Pi = p - p_0$, где Π – расклинивающее давление, p и p_0 – давление в пленке и гидростатическое давление в окружающей пленку фазе.

При уменьшении толщины пленки поверхностные слои, ограничивающие её, начинают перекрываться, вследствие чего возникает давление, обусловленное взаимодействием сближающихся фаз и межфазных слоев.

Теории устойчивости ДС

При рассмотрении действия расклинивающего давления учитываются как силы отталкивания, так и силы притяжения, проявляющиеся между сближающимися поверхностями.

Силы притяжения определяют отрицательную составляющую расклинивающего давления. Это силы притяжения между атомами и молекулами частиц, силы Ван-дер-Ваальса.

Теории устойчивости ДС

Силы отталкивания определяют положительную составляющую расклинивающего давления, они включают в себя:

- а) силы электростатического отталкивания, возникающие при перекрывании диффузных слоев частиц;
- б) структурную составляющую, обусловленную тем, что под влиянием заряженных поверхностей частиц фазы происходит изменение структуры воды в слоях, прилегающих к этим поверхностям. Структурированные поверхностные слои приобретают упругие свойства, препятствующие дальнейшему утоньшению пленки.

Теории устойчивости ДС

Вывод: устойчивость ДС обеспечивается наличием в них помимо двух фаз еще и третьего компонента – электролита, ПАВ или ВМВ. Все эти вещества называются *стабилизаторами*.

В биологических системах стабилизаторами являются белки, полисахариды, соли желчных кислот и др. биологически активные вещества.