

Устойчивость

дисперсных систем

Проблема устойчивости – важнейшая в науке о дисперсных системах. Это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы должна быть

управляемой.

Устойчивость – это способность системы сохранить себя, т.е. состав, размеры (дисперсность), а также распределение в ней частиц по размерам во времени.

Устойчивость дисперсных систем

Седиментационная
(кинетическая)

Агрегативная

Неустойчивые
(средне- и
грубодисперсные)

Устойчивые
(высокодисперсные)

Неустойчивые
(лиофобные)

Устойчивые
(лиофильные)

Коагуляция

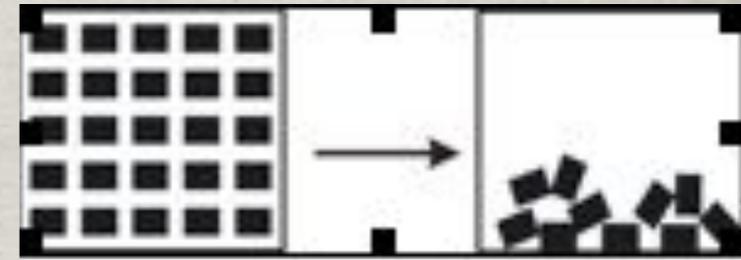
Коалесценция

Разрушение

Структурообразование

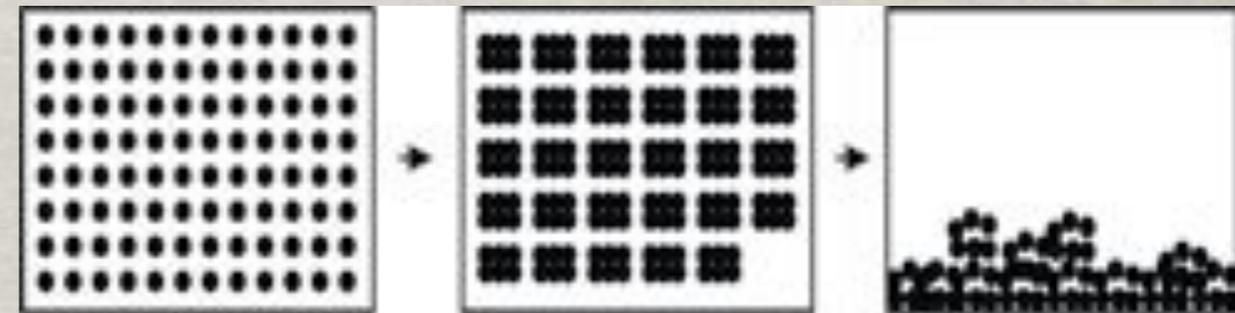
Для дисперсных систем характерно проявление двух видов устойчивости – седиментационной и агрегативной.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментации). Она находится в зависимости от размеров частиц в системе, осаждению которых противодействуют силы диффузии, а устойчивость к осаждению определяется соотношением сил диффузии и сил тяжести в системе.



Агрегативная устойчивость – это способность системы противодействовать укрупнению частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость обусловлена термодинамическими факторами.

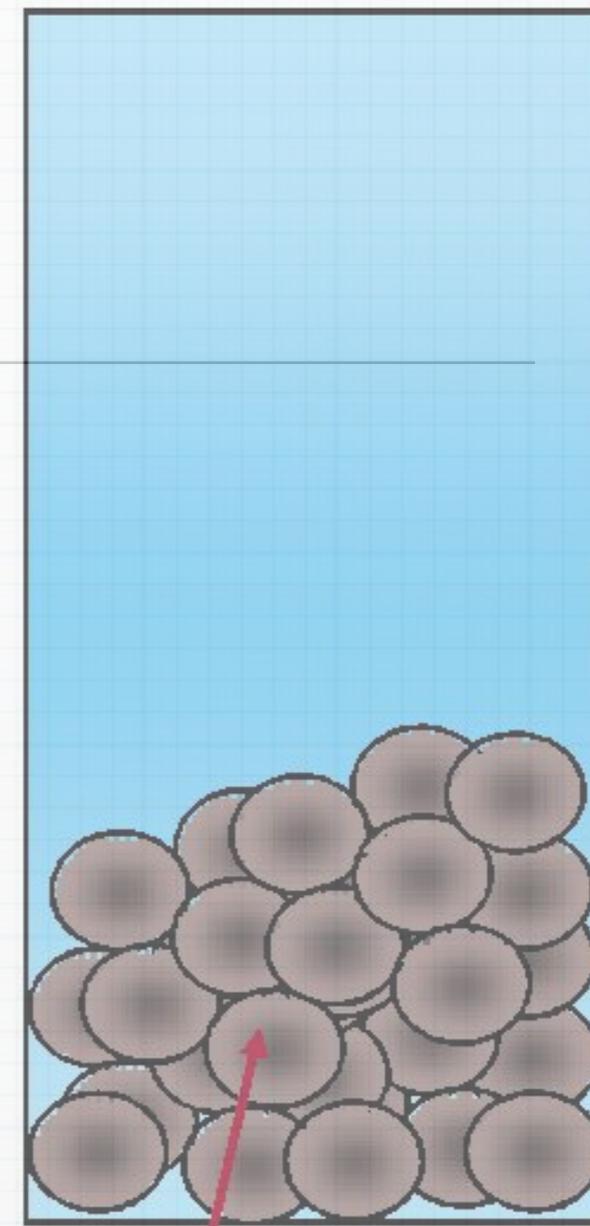
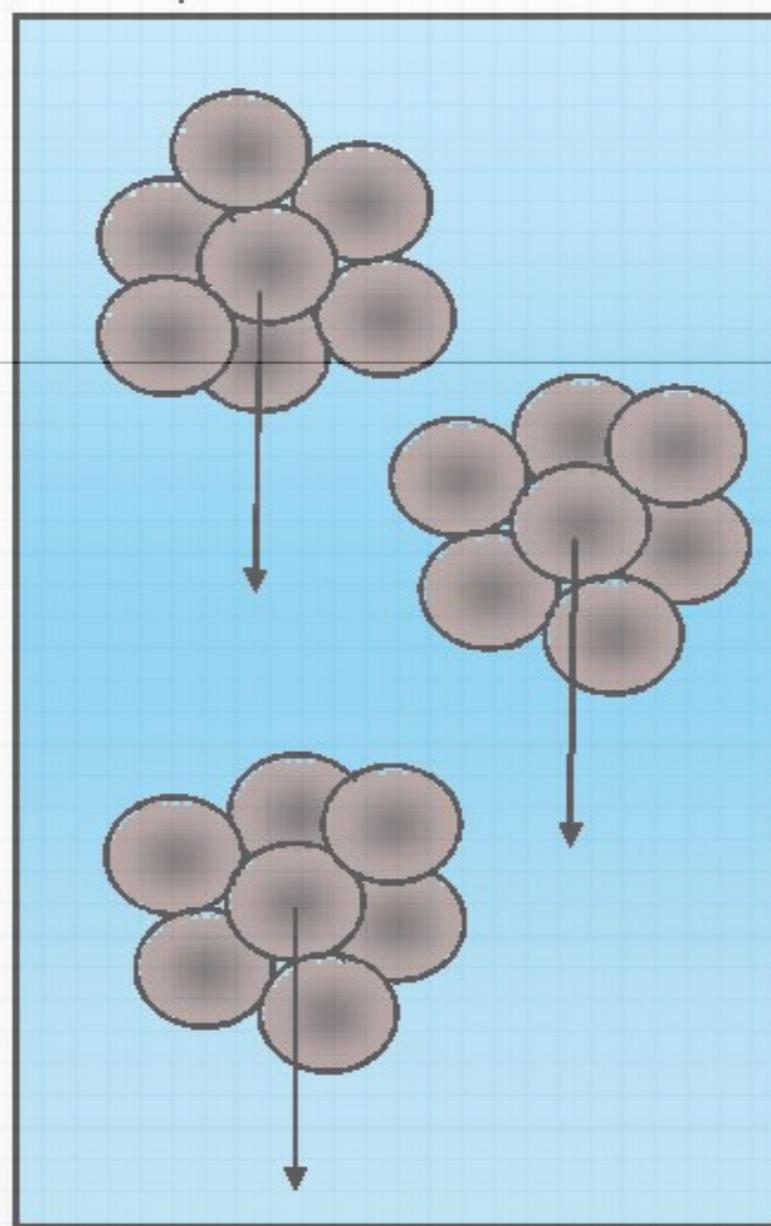
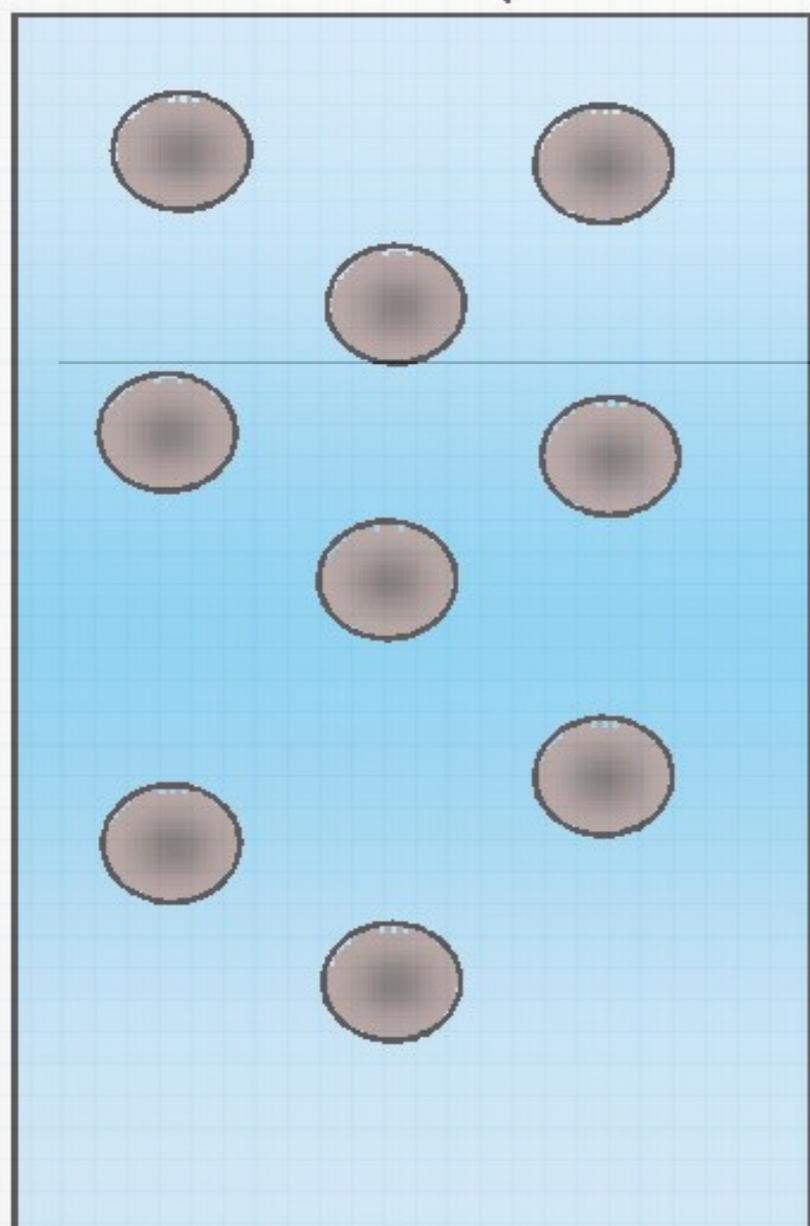
Термодинамические факторы связаны с величиной удельной поверхностной энергии σ .



Коагуляция дисперсной системы

Потеря агрегативной
устойчивости

Потеря седиментационной
устойчивости



коагулят

Некоторые вопросы агрегативной устойчивости

Дисперсные системы

лиофильные

термодинамически
устойчивые
 $G < 0$

микроэмульсии,
коллоидные ПАВ,
суспензии
бентонитовых
глин

лиофобные

термодинамически
неустойчивые
 $\Delta G > 0$

гидрофобные
золи, эмульсии,
пены и др.

Понятие коагуляции

Коагуляция в широком смысле включает в себя все процессы, идущие в результате потери системой агрегативной устойчивости. Она может закончиться как *разрушением* системы, так и образованием в ней структур *структурообразованием*. Общую схему коагуляции как общего процесса потери системой агрегативной устойчивости, связанной с уменьшением свободной поверхностной энергии G_s , можно представить в виде схемы



Высокодисперсная система может быть получена в результате конденсации из истинного раствора и является устойчивой к седиментации, но агрегативно неустойчива. Полученная дисперсная система может быть разрушена путем агрегирования до макрочастиц, или, в зависимости от условий, подвержена структурообразованию (часто желательному и полезному процессу). Обычно структурообразование протекает в системах при больших концентрациях дисперсной фазы и является важнейшим проявлением процесса коагуляции. Оба эти процесса: разрушение и структурообразование протекают в две стадии.

Первая стадия состоит в сближении частиц дисперсной фазы и фиксации их на некоторых расстояниях. Такие агрегаты называются **флокулами**, а сам процесс **флокуляцией**. Аналогичный процесс в структурообразовании называется **коагуляционным структурообразованием**. Эта стадия обратима, обратный процесс носит название **нептизации** и может протекать самопроизвольно, под влиянием ряда факторов.

Коагуляционные структуры характеризуются повышенной вязкостью и пластичностью, они обладают **тиксотропными** свойствами, т. е. способностью восстанавливать структуру после механического воздействия. Однако они не прочные, так как образованы за счет вандер-ваальсовских сил взаимодействия.

Вторая стадия является более глубоким процессом, который ведет к разрушению прослоек дисперсионной среды и образованию непосредственного контакта между частицами дисперсной фазы. В системах образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, а для систем с жидкими и газообразными фазами происходит процесс полного слияния частиц — *коалесценция*.

В структурообразовании из подвижных коагуляционных структур (гелей) при удалении прослоек дисперсионной среды образуются жесткие *конденсационные* структуры, или *конденсационно-кристаллизационные* структуры, представляющие из себя связнодисперсные системы. Этот процесс носит название *синерезиса*. Обратный процесс — превращение в свободнодисперсную систему — возможен, если вновь затратить работу на разрушение системы, то есть путем *несамопроизвольного диспергирования*. Конденсационные структуры образуются за счет химических связей и обладают упругими, но хрупкими свойствами. Под действием нагрузки они разрушаются.

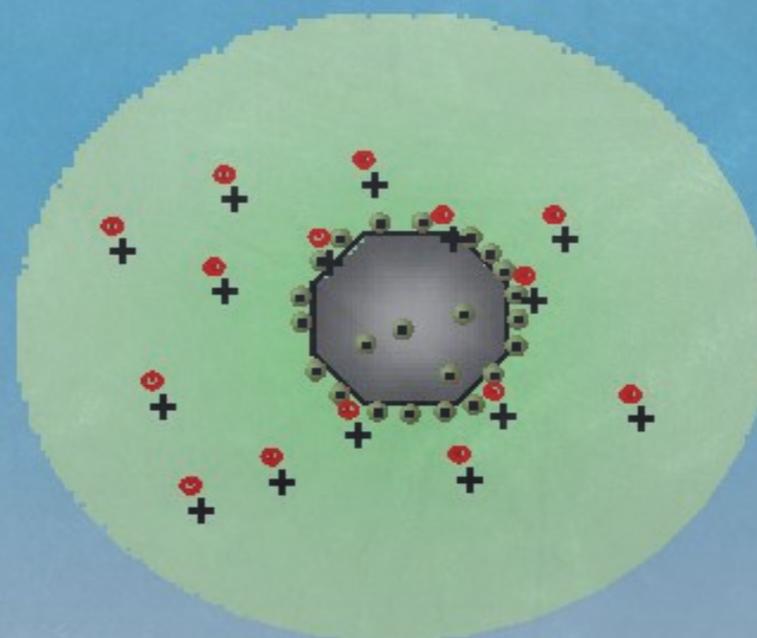
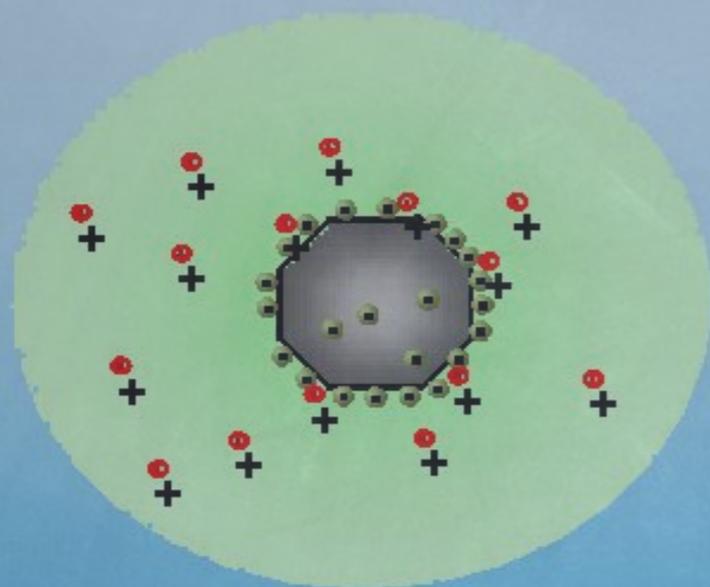
Факторы стабилизации дисперсных систем

Большинство дисперсных систем, которые являются агрегативно неустойчивыми, могут сохранять устойчивость достаточно долго. В таких системах действуют факторы, способствующие их стабилизации. Различают следующие факторы стабилизации дисперсных систем:

Электростатический фактор связан с адсорбцией ионов на поверхности частиц и образованием ДЭС в присутствии электролита-стабилизатора, что приводит при их сближении к взаимному отталкиванию. Этот фактор усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Возникновение ДЭС возможно также при образовании адсорбционных слоев из ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), ориентированных определенным образом на поверхности. Электростатический фактор характерен для систем с полярными, особенно водными дисперсионными средами, создающими условия для диссоциации.

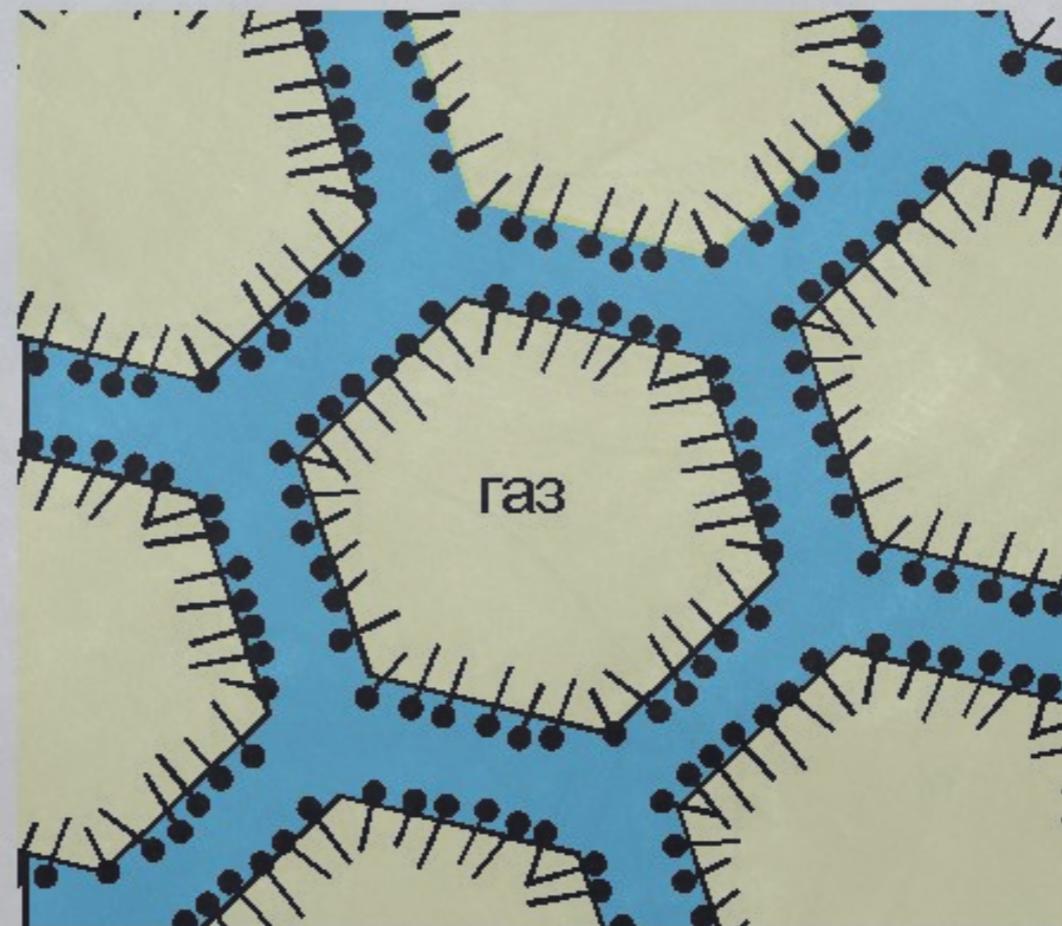
Адсорбционно-сольватный фактор появляется в результате взаимодействия частиц со средой. На поверхности частиц возникают сольватные слои, которые при их сближении препятствуют коагуляции. Механические свойства этих слоев в очень тонких пленках изменяются и приобретают свойства, присущие твердому телу, что оказывает расклинивающее действие на систему. Такие системы малочувствительны к действию электролитов. Проявляется этот фактор в основном в лиофильных системах.

Электростатический барьер – важнейший фактор устойчивости лиофобных зольей



Структура пены

- Пенообразователь создаёт на поверхности газового пузырька адсорбционно-сольватный барьер



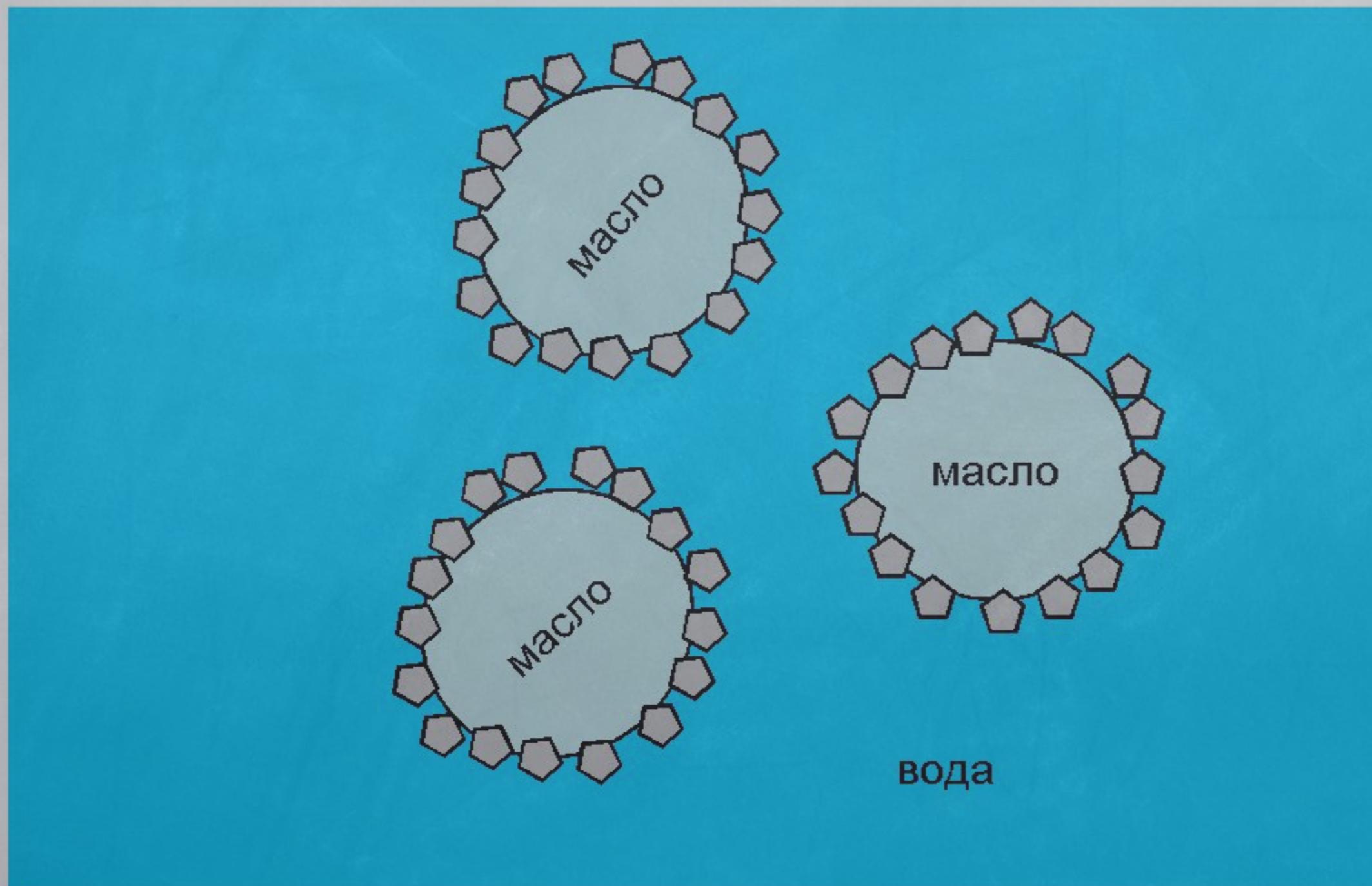
Энтропийный фактор связан со стремлением частиц к равномерному распределению по объему. В большом объеме частицы дисперсной фазы, стремятся равномерно распределиться по объему и удаляются друг от друга. При этом снижается вероятность их столкновения, а, следовательно, и агрегация. Это является одной из причин агрегативной устойчивости пылей и туманов.

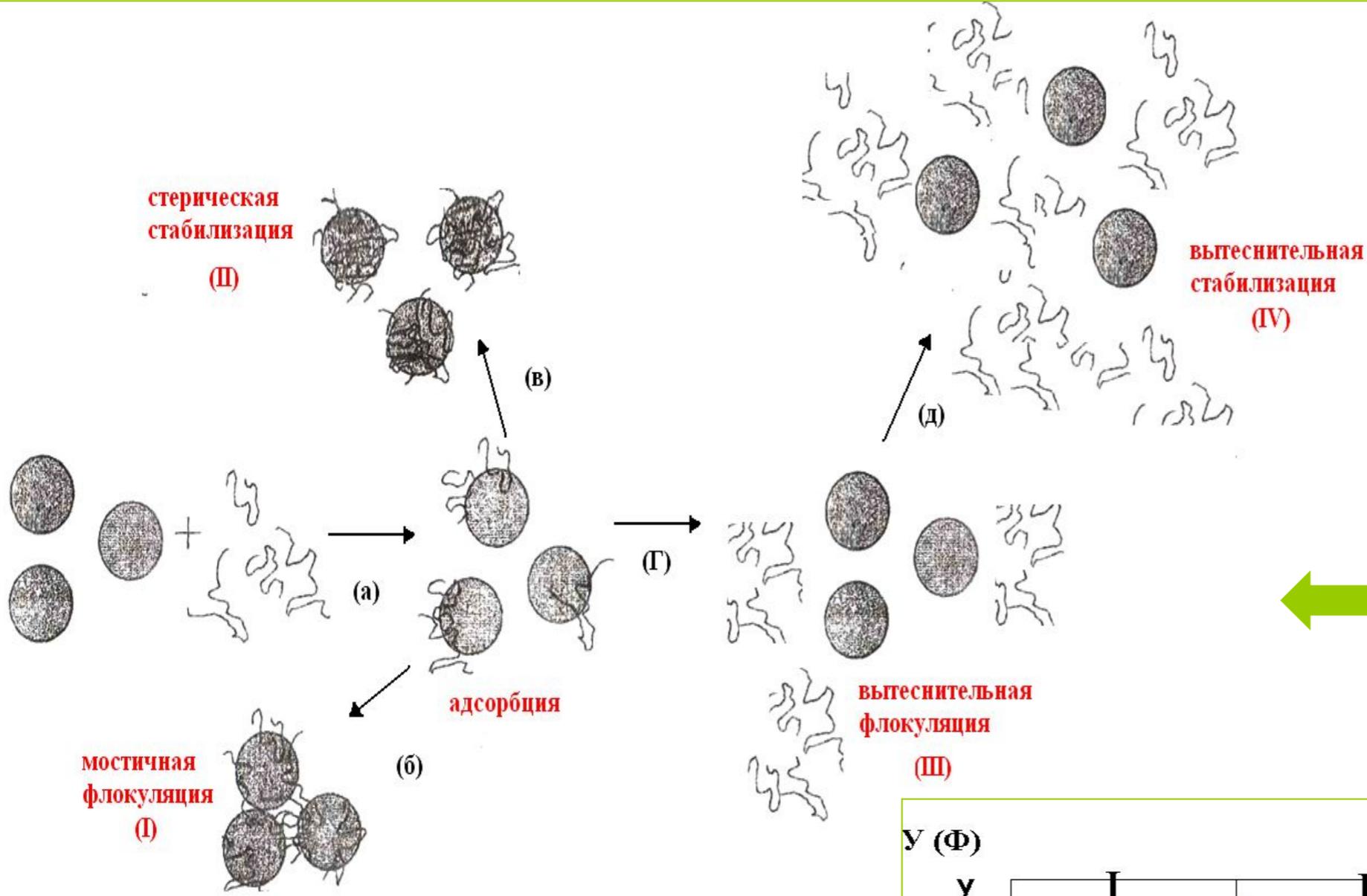
Структурно-механический фактор, заключающийся в образовании механически прочных адсорбционных слоев, мешает слипанию частиц при их сближении. Эти слои образуются при адсорбции длинноцепочечных ПАВ и ВМС. Высокие прочностные характеристики таких слоев приобретаются при образовании структур, благодаря переплетению цепей ВМС и ПАВ, а иногда даже в результате протекания процессов полимеризации и поликонденсации. Такие слои обнаруживают сопротивляемость к вытеснению и снижают взаимодействие частиц. Кроме того, макромолекулы, обладающие полярными группами, могут обеспечить частицы зарядом, что приводит к повышению устойчивости всей системы.

Иногда кинетику вытекания дисперсионной среды и других прослоек выделяют как отдельный гидродинамический фактор. Чаще всего он входит в общее понятие структурно-механического фактора, который является универсальным для стабилизации большинства дисперсных систем. Структурно-механический фактор играет решающую роль для стабилизации эмульсий и пен. Структурообразующие добавки лишь в определенных количествах увеличивают устойчивость, добавка же в иных дозах, наоборот, может вызвать коагуляцию.

Каждому фактору стабилизации подбирают метод его нейтрализации. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов.

Частицы гидрофильного порошка образуют на поверхности капельки масла структурно - механический барьер.

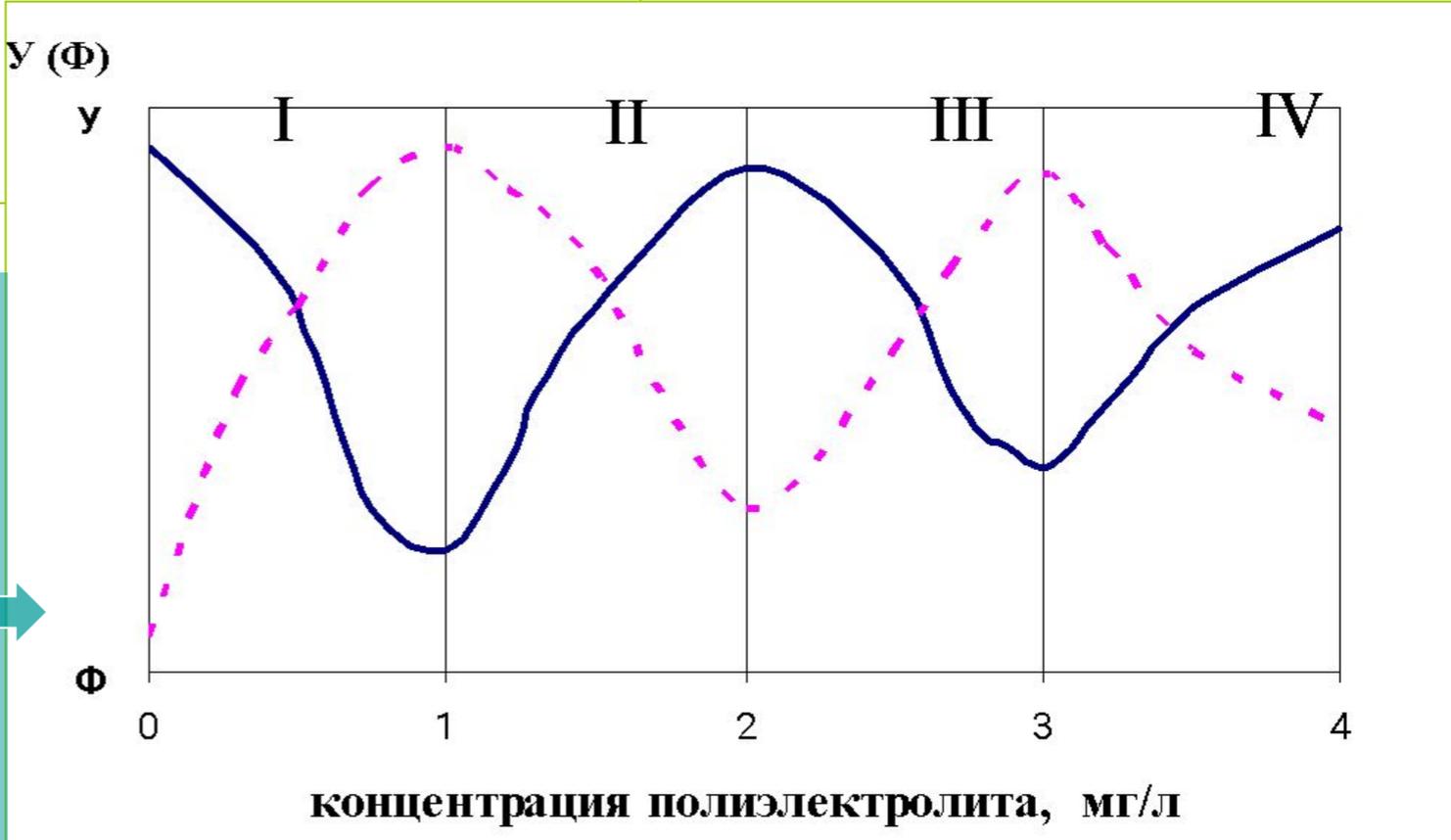




Принципиальная схема влияния полиэлектrolита на частицы дисперсной фазы

Области устойчивости (\underline{Y}) и флокуляции (Φ ---) дисперсной системы при разных концентрациях полиэлектrolита:

- I** - мостичная флокуляция,
- II** - стерическая стабилизация;
- III** - вытеснительная флокуляция;
- IV** - вытеснительная стабилизация





Эмпирические правила коагуляции

электролитами

Относительная агрегативная устойчивость дисперсных систем может быть нарушена под влиянием различных факторов (времени, температуры, света, механических воздействий и так далее). Наиболее важным и эффективным является действие электролитов. Коагулирующим действием обладают не все ионы электролита, а только те, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Таким образом, для дисперсных систем с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а с положительно заряженными частицами, анионы.

Коагулирующая концентрация получила название порога коагуляции. Порог коагуляции представляет собой минимальное количество электролита, необходимое для начала явной и быстрой коагуляции.

Начало коагуляции визуально можно определить по появлению мутности системы.

Коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его заряд. Было найдено, что эмпирические пороги коагуляции связаны с зарядом коагулирующего иона соотношением:

$$B = \frac{K}{Z^6},$$

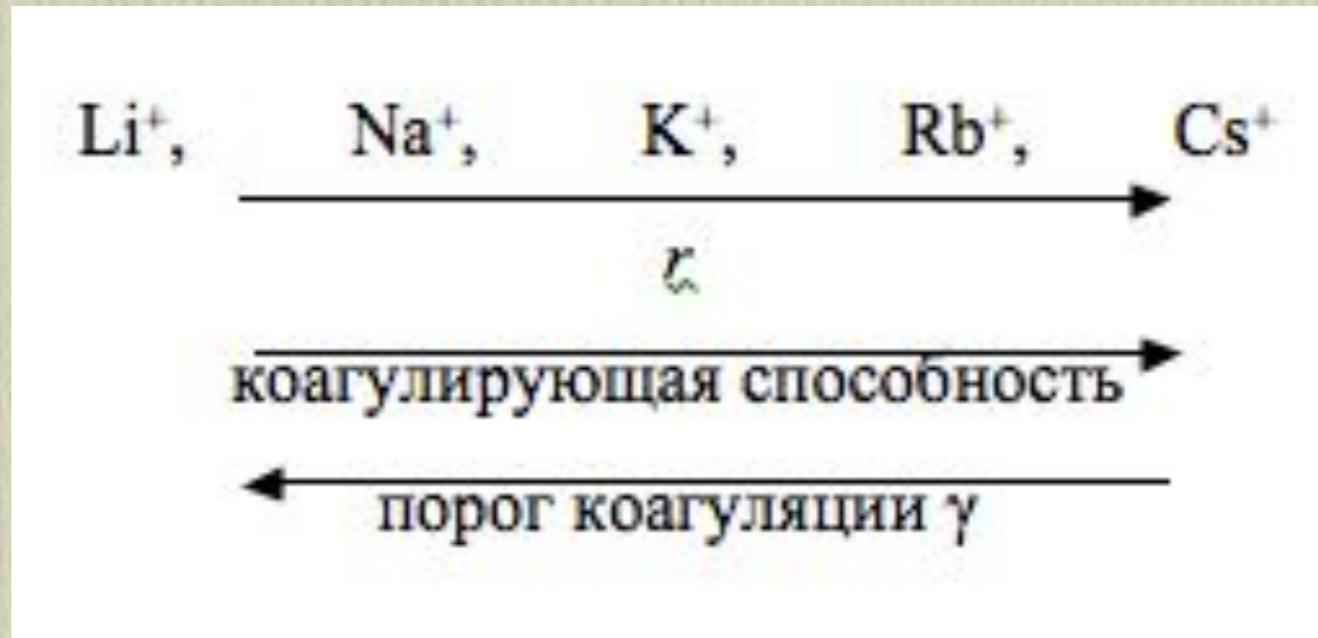
где Z – заряд коагулирующего иона;

K константа.

В некоторых случаях порог коагуляции определяется эмпирическим правилом Эйлера–Корфа, в котором показатель степени при Z уменьшается до 2:

$$B = \frac{K'}{Z^2}.$$

Показано, что у ионов *одинакового заряда* порог коагуляции снижается с увеличением *радиуса ионов*. Ионы, расположенные в порядке возрастания радиусов и, следовательно, их коагулирующей способности, образуют *лиотропный ряд*:



Теория устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

- Дерягин
- Ландау
- Фервей
- Овербек

Теория ДЛФО

Теории устойчивости и коагуляции дисперсных систем

По мере накопления экспериментальных данных, по-разному объяснялась коагуляция дисперсных систем электролитами.

Теория ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека), которая получила широкое распространение для объяснения устойчивости и коагуляции дисперсных систем электролитами.

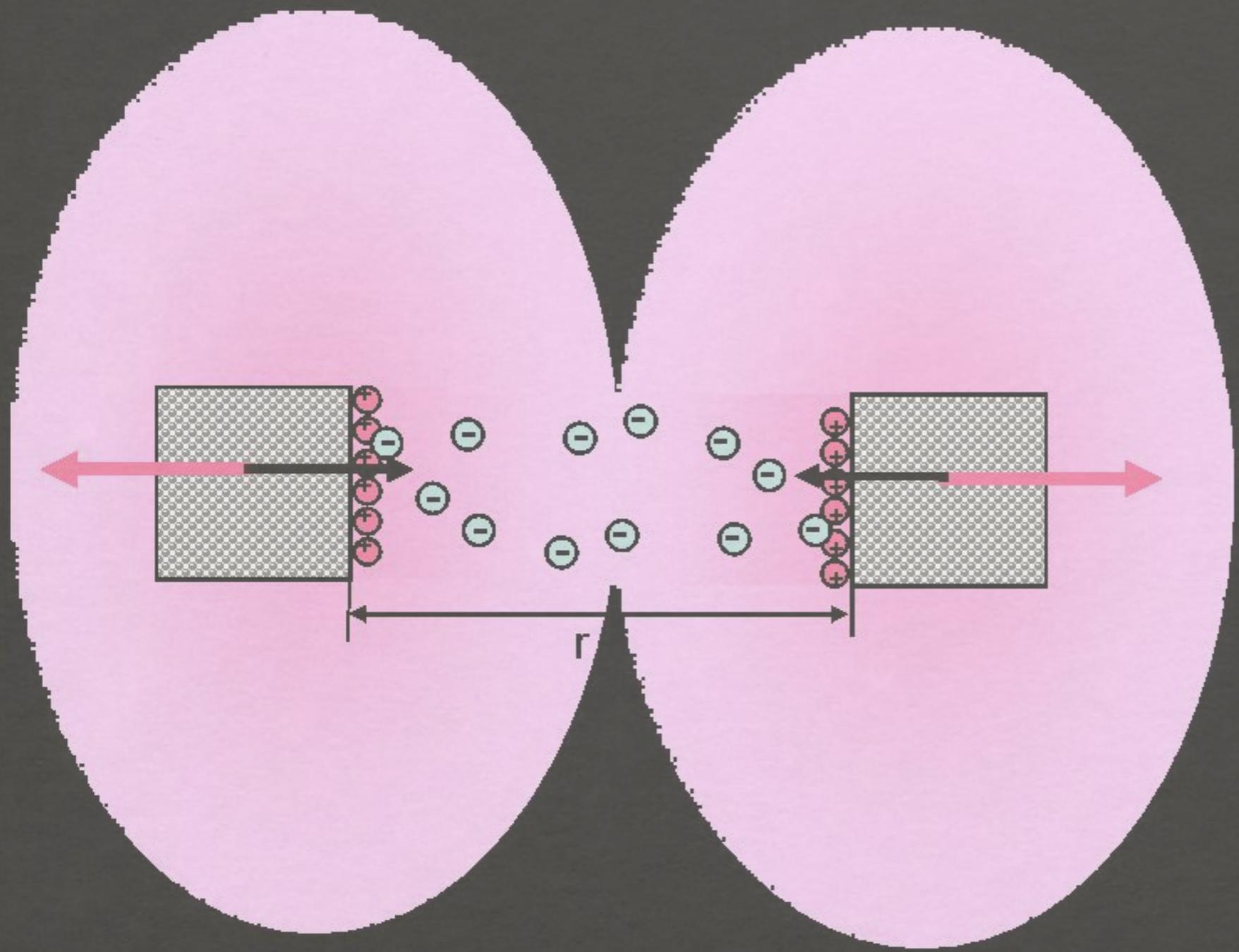
Согласно этой теории, устойчивость или неустойчивость дисперсной системы определяется балансом сил, действующих независимо между ее отдельными частицами.

Таковыми силами являются силы молекулярного притяжения частиц и силы электростатического отталкивания их двойных электрических слоев. Общая энергия U взаимодействия частиц определяется по формуле

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от.}}$$

Энергию притяжения принято считать отрицательной. Она обусловлена стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии, и природа сил притяжения связана с силами Ван-дер-Ваальса. Из них наиболее существенными являются дисперсионные взаимодействия.

Сближающиеся коллоидные частицы
одновременно и притягиваются и отталкиваются.



Расчет этих сил в предположении аддитивности для всех взаимодействий был выполнен в теории Лондона–Гамакера. На основании этой теории для энергии притяжения плоских поверхностей в вакууме было получено соотношение:

$$U_{\text{пр}} = - \frac{A}{12\pi \cdot h^2} \quad (1)$$

где A – постоянная ван-дер-ваальсовских сил притяжения, учитывающая природу взаимодействующих частиц (константа Гамакера), равная $\sim 10^{-20}$ Дж;

h – расстояние между частицами.

Силами отталкивания в дисперсных системах, в основном, являются электростатические силы, которые действуют не по закону Кулона. Это объясняется тем, что мицелла представляет собой электронейтральное образование и взаимодействия между ними не наблюдается. Оно может возникать только в том случае, когда диффузные части ДЭС перекрываются при взаимодействии частиц. В результате перекрытия возникает отталкивание между противоионами, что приводит к перераспределению зарядов и потенциала в системе и, следовательно, изменению энергии.

Расчет энергии электростатического отталкивания был осуществлен в теории ДЛФО на основании общих положений теории растворов и статистической физики и для области низких потенциалов имеет вид:

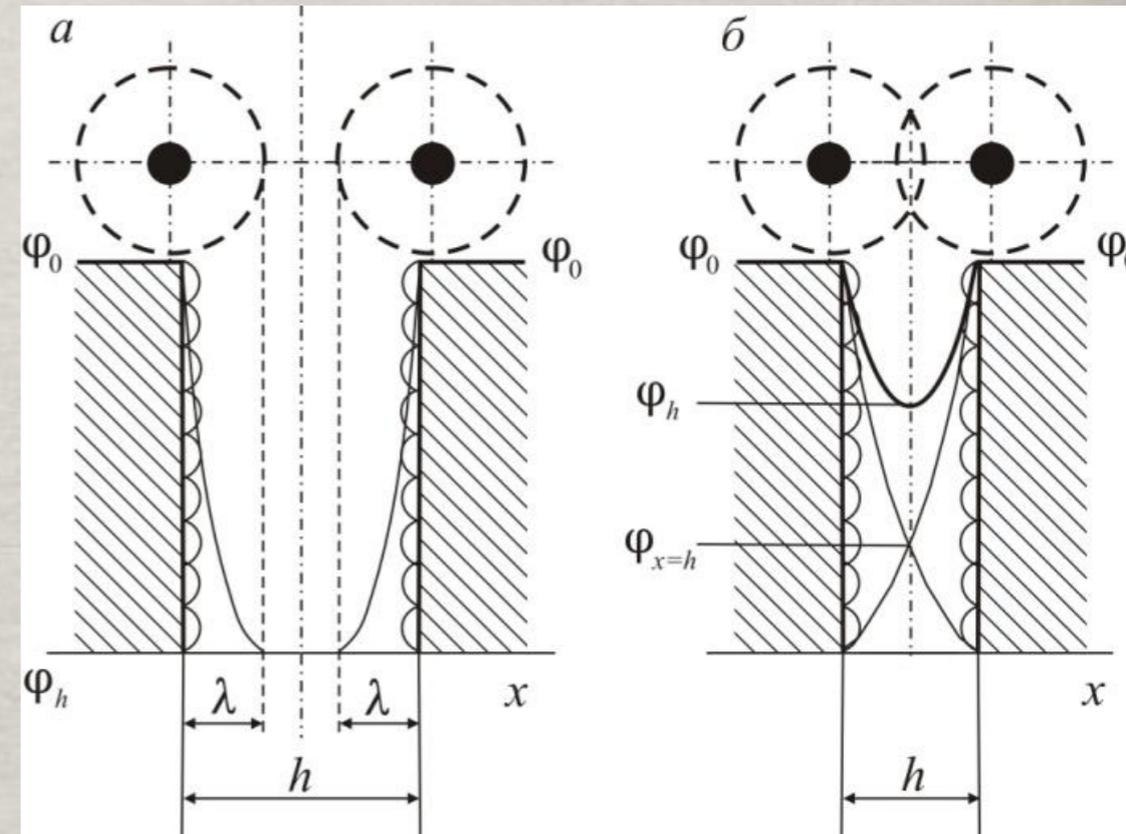
$$U_{от} = B \exp(-\chi h) \quad (2)$$

χh – расстояние, выраженное в толщинах ДЭС;
 B – константа отталкивания.

Энергия отталкивания считается положительной, так как способствует устойчивости дисперсной системы.

Суммарной энергии двух одинаковых мицелл при сближении с учетом только электростатической составляющей энергии отталкивания:

$$U = \frac{A}{12\pi h^2} + B \exp(-\chi h) \quad (3)$$



Как следует из уравнения отрицательная энергия притяжения уменьшается по степенному закону ($\sim 1/h^2$), а положительная энергия отталкивания уменьшается по экспоненциальному закону [$\sim \exp(-\chi h)$].

Потенциальные кривые взаимодействия частиц

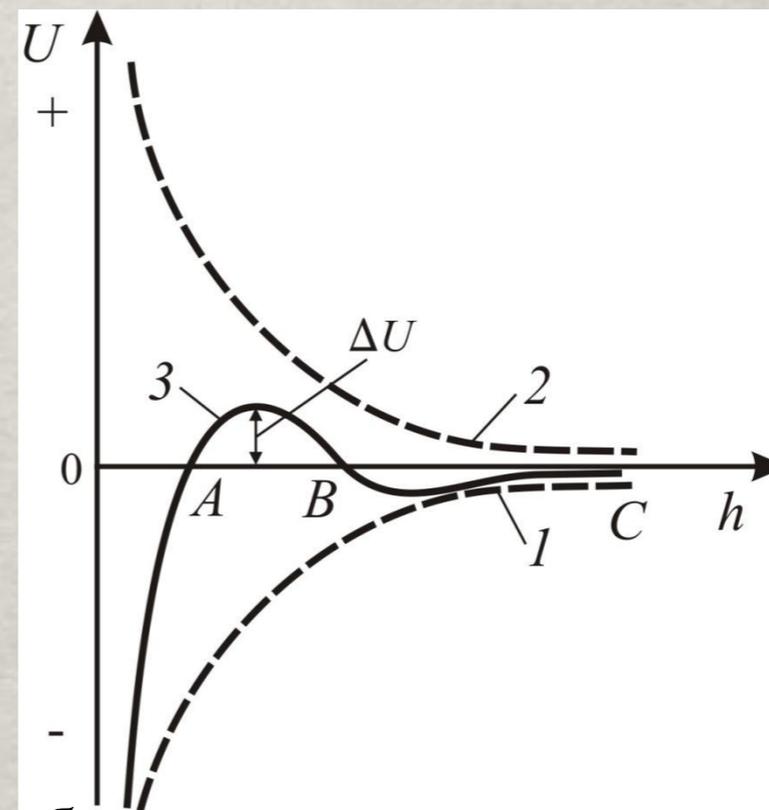
Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы принято характеризовать с помощью потенциальных кривых – зависимостей суммарной энергии взаимодействия от расстояния, построенных в соответствии с уравнениями (1), (2) и (3). Рассмотрим основные виды потенциальных кривых.

Представим на рисунке кривые: энергии притяжения $U_{\text{пр}}$ – (1), отталкивания $U_{\text{от}}$ – (2) и суммарной энергии взаимодействия U – (3), полученной сложением кривых 1 и 2. Полная энергия системы зависит от условий ее существования и меняет свой знак в зависимости от расстояния между частицами h . Наиболее типичная зависимость имеет вид кривой 3. На ней можно выделить 3 участка.

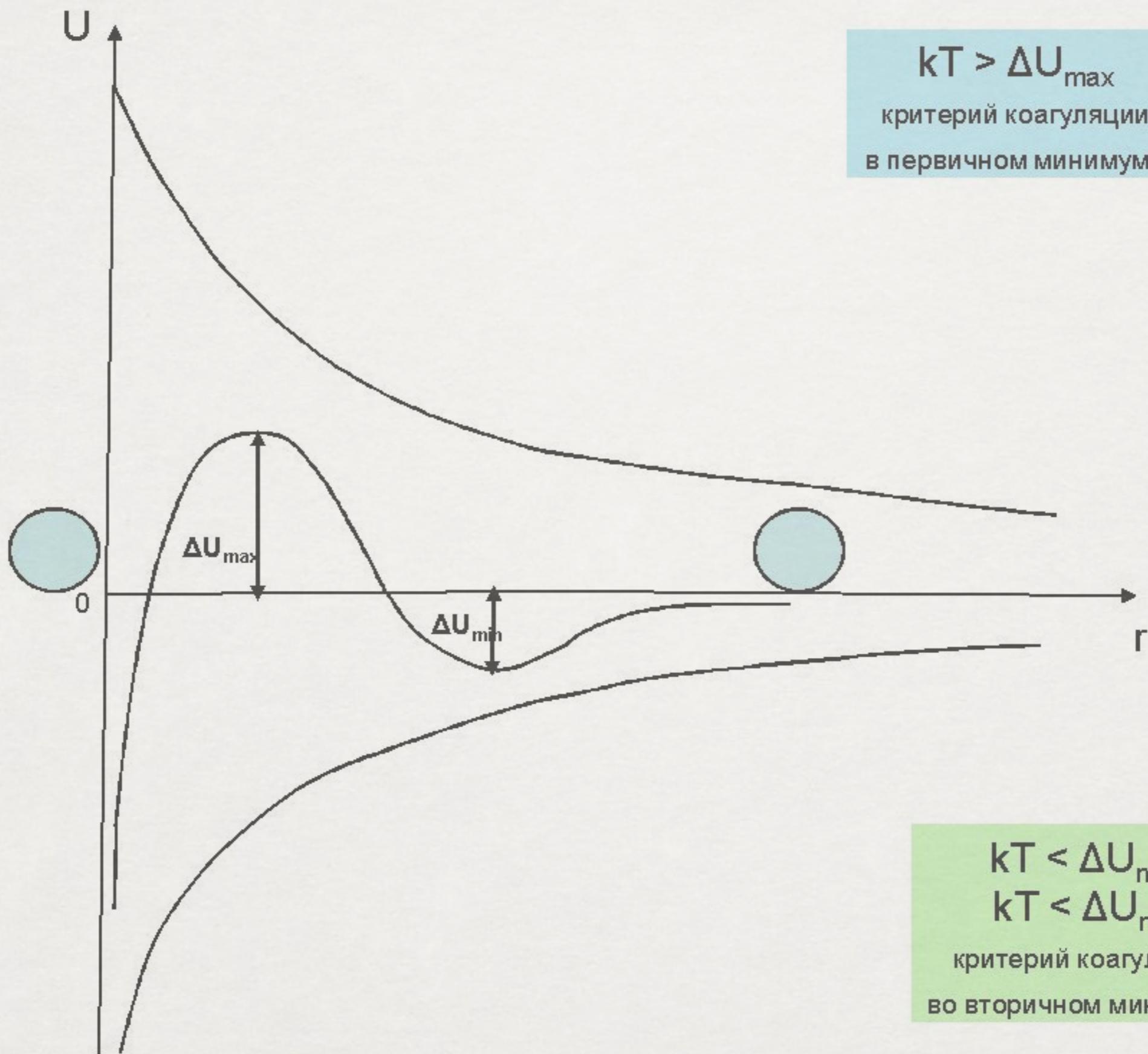
На малых (участок OA) и на больших расстояниях (участок BC) между частицами преобладают силы притяжения ($U < 0$), а на средних – силы отталкивания ($U > 0$). Отрицательная величина общей энергии системы в первичном минимуме на участке OA соответствует непосредственному

слипанию частиц. Система с частицами на малых расстояниях коагулирует в результате ближнего

взаимодействия. Осадки получаются плотными и необратимыми, так как энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания. **Вторичный минимум** на участке BC отвечает притяжению частиц через прослойку среды. Возникает взаимодействие на дальних расстояниях, и осадки получаются рыхлыми и обратимыми, так как минимум не глубокий. Для системы с частицами на таком расстоянии будет характерно явление **пептизации**.



Потенциальная кривая



$kT > \Delta U_{\max}$
критерий коагуляции
в первичном минимуме

$kT < \Delta U_{\max}$
 $kT < \Delta U_{\min}$
критерий коагуляции
во вторичном минимуме

Второму минимуму соответствует явление *флокуляции*, или образование *коагуляционных структур*. Непосредственный контакт между частицами и образование *конденсационно-кристаллизационных структур*, или *грубых дисперсий* происходит на расстояниях, соответствующих *первому* минимуму.

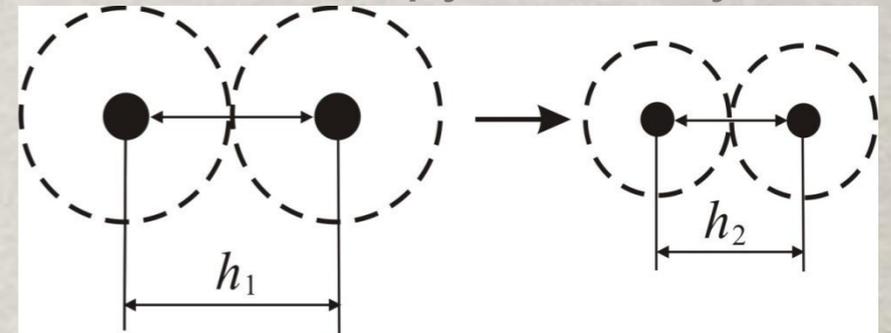
Средние расстояния (участок *AB*) характеризуются потенциальным барьером ΔU , препятствующим слипанию частиц (ΔU – это энергия активации процесса коагуляции). Система на средних расстояниях будет *агрегативно устойчива*. Нарушить эту относительную устойчивость можно двумя путями.

Повышение кинетической энергии частиц в системе приводит к увеличению числа столкновений между ними. Если энергия быстрых частиц превысит потенциальный барьер, то частицы могут слипнуться.

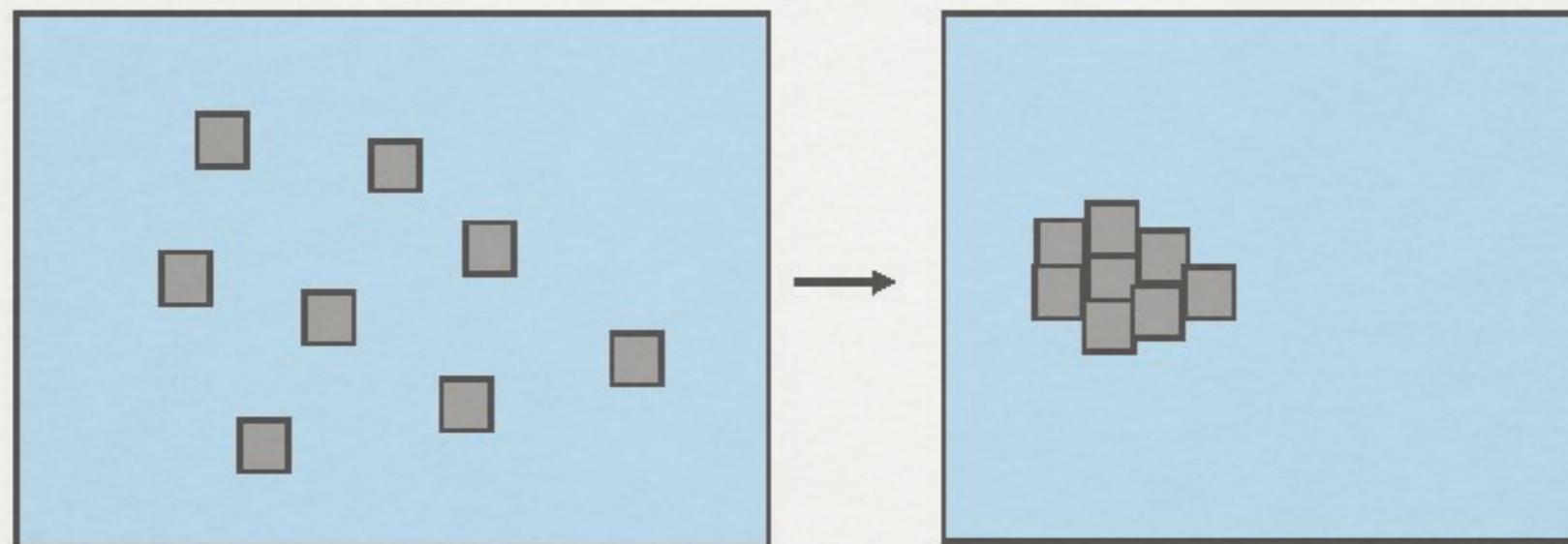
Именно поэтому повышение температуры может привести к коагуляции системы.

Потенциальный барьер может быть уменьшен при добавлении в систему электролитов. Это связано с тем, что добавление электролитов в систему приводит к перестройке ДЭС и способствует сжатию диффузной части ДЭС, в результате чего частицы подходят друг к другу на меньшие расстояния, где усиливаются силы притяжения

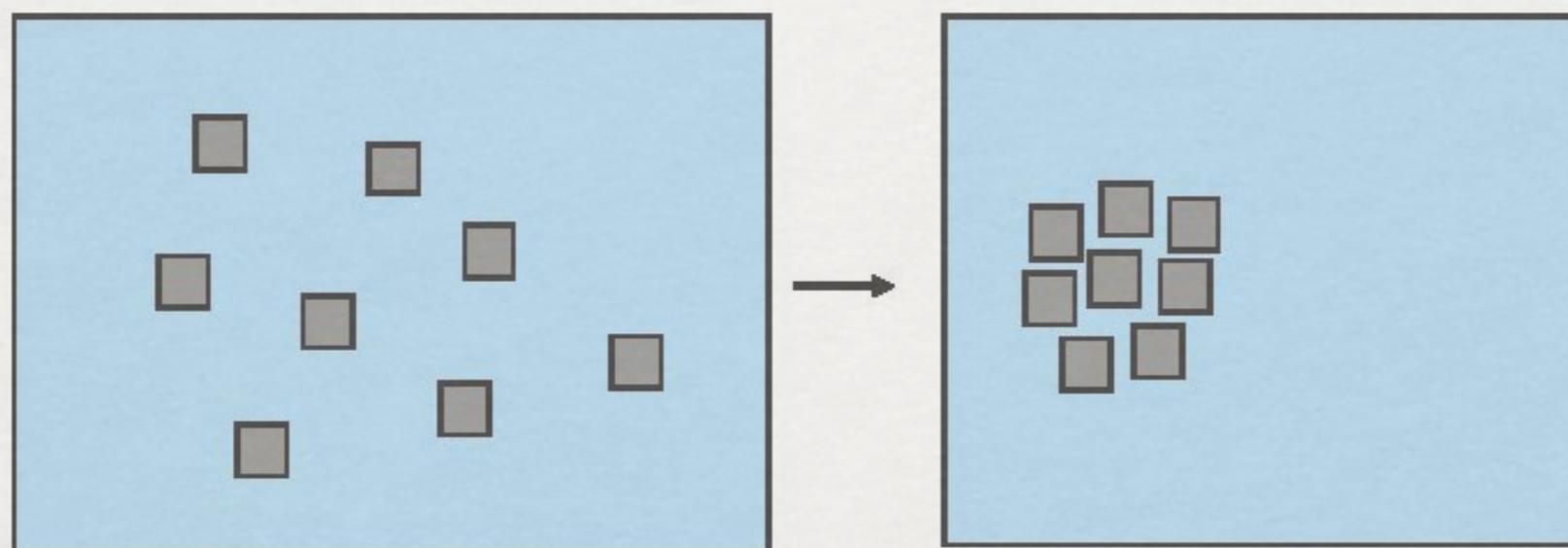
Если электролита введено в том количестве, что небольшой барьер отталкивания сохраняется, то в системе протекает так называемая *медленная коагуляция*, когда не все сталкивающиеся частицы коагулируют. При полном исчезновении энергетического барьера имеет место *быстрая коагуляция*, когда каждое столкновение частиц приводит к коагуляции.



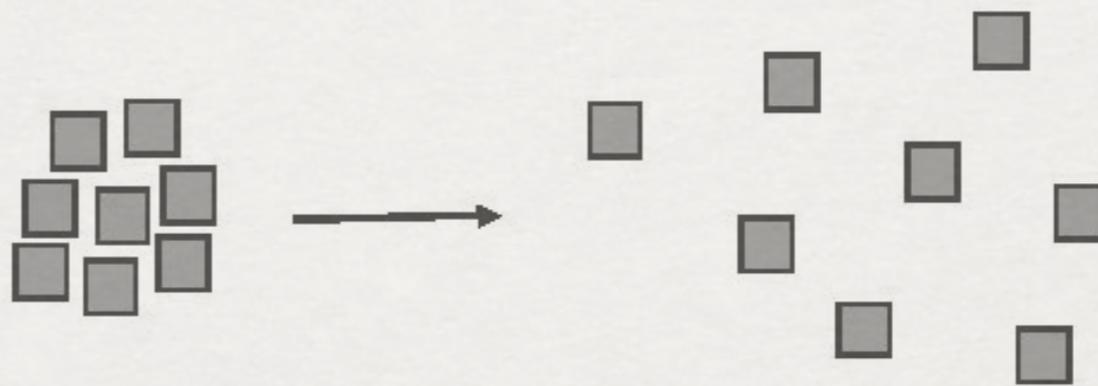
Коагуляция в первичном минимуме



Коагуляция во вторичном минимуме



- Пептизация – процесс **превращения рыхлых осадков**, образовавшихся при коагуляции во **вторичном минимуме**, **опять в золь** при изменении концентрации электролита в системе.



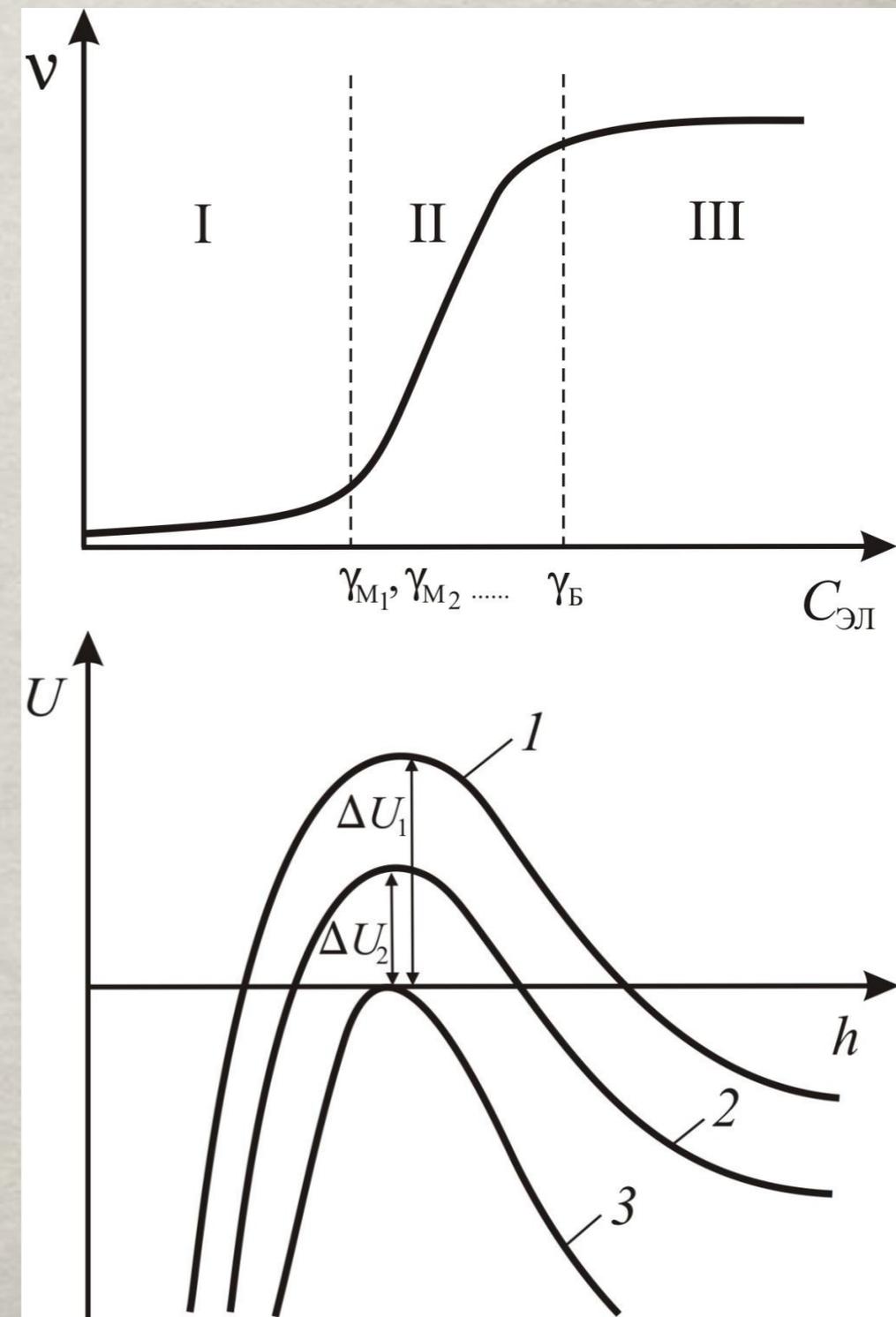
Скорость быстройкоагуляции u не зависит от количества вводимого электролита, а скорость медленной – зависит. Различие между быстрой и медленной коагуляцией становится понятным при рассмотрении зависимости между скоростью коагуляции u и концентрацией добавляемого электролита в систему $C_{эл.}$

Положение максимума на потенциальных кривых при увеличении количества электролита смещается в сторону меньших расстояний по сравнению с исходной кривой 1 с энергетическим барьером ΔU_1 . Если концентрация электролита $C_{эл.} < \gamma_{\sigma}$ то имеем кривую 2 , которая характеризуется наличием меньшего потенциального барьера ΔU_2 .

Если электролита введено в количестве, равном порогу быстрой коагуляции $C_{эл.} = \gamma_{\sigma}$ то силы притяжения уравновешивают силы отталкивания (кривая 3) и энергетический барьер снижается до нуля.

Порогу быстрой коагуляции, который является характеристикой коагулирующей способности электролита, на основании теории ДЛФО можно дать более строгое определение:

порог быстрой коагуляции – это количество электролита, необходимое для снижения энергетического барьера до нуля.



Концентрационная и нейтрализационная коагуляция

В зависимости от механизма сжатия ДЭС, различают два механизма коагуляции. Критериями полной потери агрегативной устойчивости системы могут служить уравнения:

$$\begin{cases} U = -\frac{A^*}{12\pi \cdot h^2} + B \cdot \exp(-\chi h) = 0; \\ \frac{dU}{dh} = 0 \end{cases}$$

решение которых при определенных расстояниях и потенциалах дают значения порога быстрой коагуляции γ для двух случаев коагуляции – *концентрационной* и *нейтрализационной*.

Концентрационная коагуляция наблюдается при *больших* зарядах поверхности, когда $\phi_0 \geq 100$ мВ, и

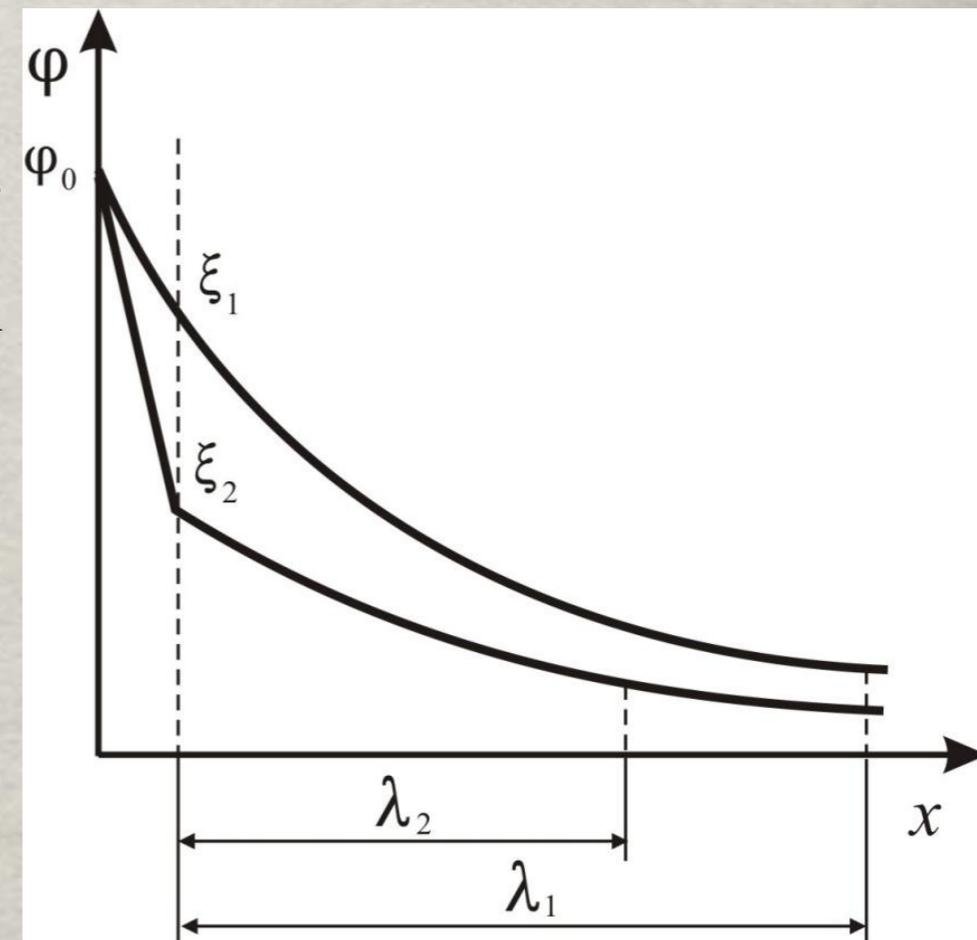
проводится она в основном *индифферентными* электролитами. Эти электролиты способствуют сжатию

диффузной части ДЭС ($\lambda_2 < \lambda_1$) и снижению ξ -потенциала ($\xi_2 < \xi_1$), но не изменяют полный потенциал ϕ_0

Решение критериев устойчивости при больших потенциалах поверхности позволяет получить выражение для критического параметра Дебая χ и критической концентрации электролита $C_{кр}$ или порога коагуляции γ в этих условиях:

$$C_{кр} = \gamma = \frac{B^* \varepsilon \cdot (K_B T)^5}{A^{*2} e^6 Z^6}$$

Уравнение хорошо описывает зависимость порога коагуляции от заряда противоиона для сильно заряженных поверхностей и соответствует эмпирическому правилу Шульца–Гарди, которое, в свою очередь, получило теоретическое обоснование в теории ДЛФО.



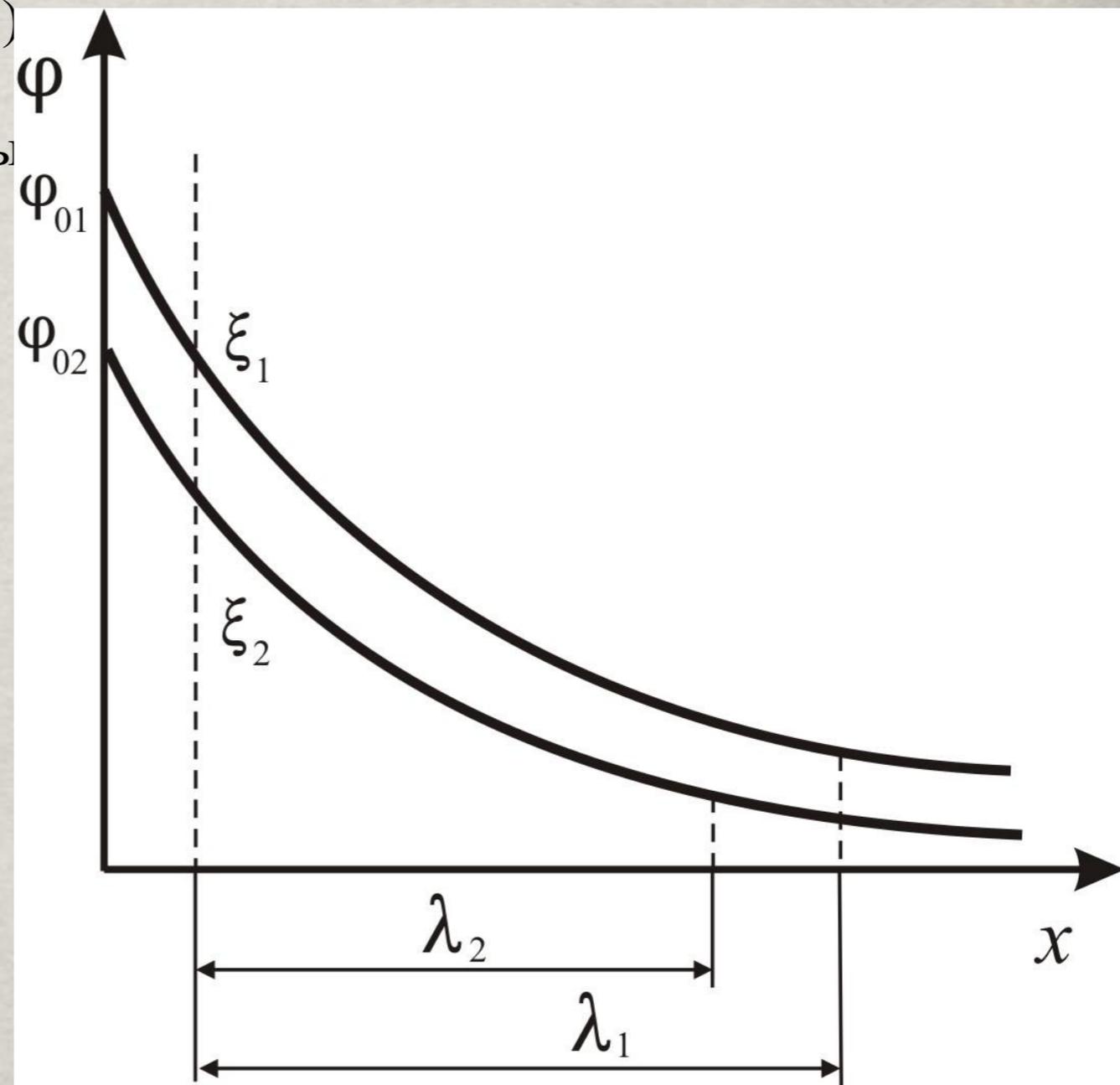
Нейтрализационная коагуляция происходит при *малых* потенциалах поверхности ($\phi_0 \leq 100$ мВ) под действием *неиндифферентных*, то есть родственных электролитов. Особенно эффективны электролиты, содержащие ионы большого заряда и большого радиуса, то есть хорошо адсорбирующиеся. При введении таких электролитов идет частичная нейтрализация полного

потенциала поверхности при адсорбции противоионов, что приводит к снижению не только ϕ_0 , но и ψ' и ξ -потенциалов, а также к сжатию диффузной части ДЭС ($\lambda_2 < \lambda_1$) (рисунок справа).

Решение критериев устойчивости при $\phi_0 \leq 100$ мВ позволяет найти выражение для порога коагуляции:

$$C_{кр} = \gamma = K''' \cdot \frac{\xi^4}{Z^2}$$

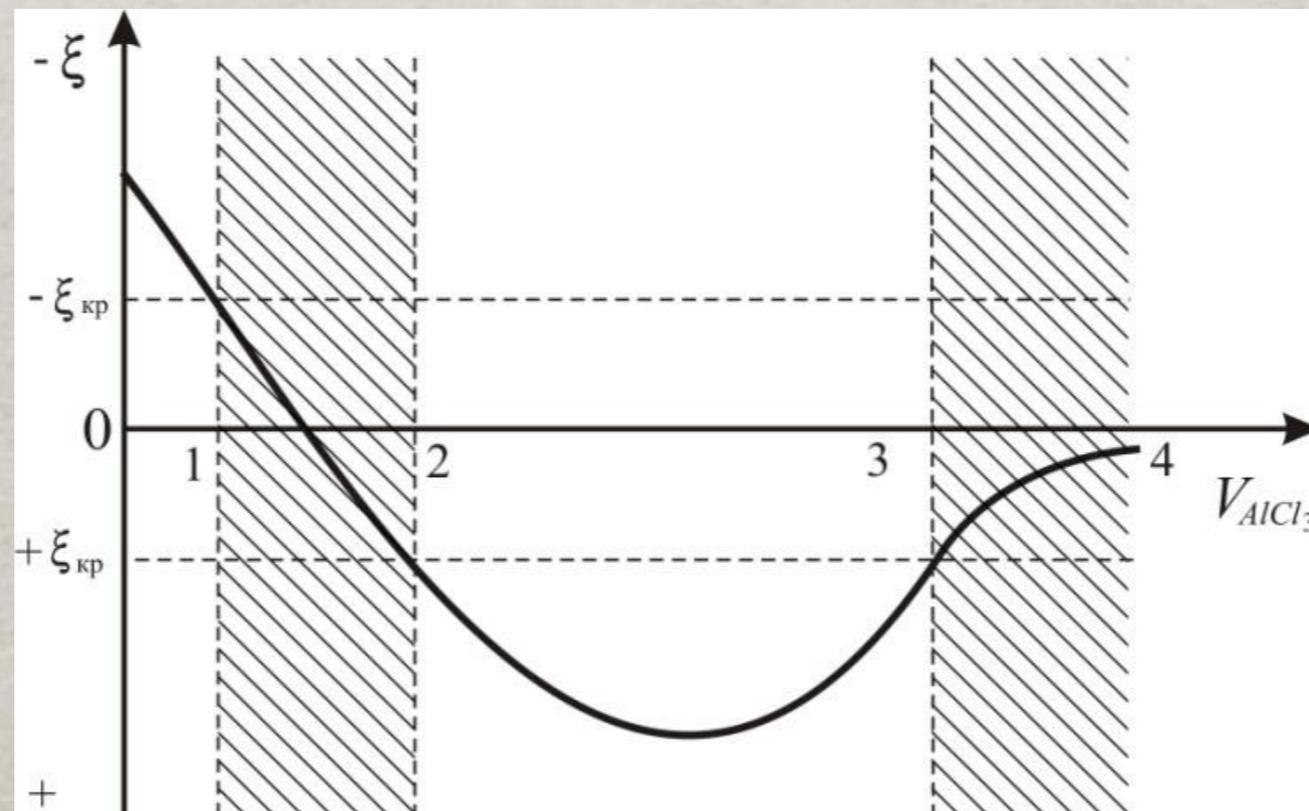
В реальных системах одновременно могут действовать оба механизма коагуляции, поэтому зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона оказывается промежуточной. Такие расхождения могут быть вызваны также *особыми явлениями* при коагуляции.



Особые явления при коагуляции

Явление неправильных рядов

Многовалентные ионы могут вызвать перезарядку поверхности и привести к чередованию зон устойчивого и неустойчивого состояния системы. Это явление получило название *явления неправильных рядов*. Оно состоит в том, что при добавлении электролита вначале наблюдается устойчивость золя, а затем, в определенном интервале концентраций – коагуляция. Далее – вновь устойчивость, и, наконец, при избытке электролита – опять коагуляция. Это объясняется тем, что многовалентные ионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+}) перезаряжают частицы и переводят систему из неустойчивого в устойчивое состояние. При избыточных количествах эти ионы окончательно коагулируют дисперсную систему.



Коагуляция смесью электролитов

В промышленных условиях для коагуляции используют не один электролит, а смесь нескольких электролитов.

Коагулирующее действие смесью двух электролитов часто бывает неаддитивным. Иногда требуется электролита в смеси больше, чем одного из них. Такое явление называется **антагонизмом**. Если же смесь электролитов эффективнее одного электролита, то проявляется явление **синергизма**.

При **аддитивном** действии электролиты коагулируют как бы независимо друг от друга. Когда наблюдается антагонизм электролитов, то они как бы препятствуют друг другу.

Синергетическим действием обладают электролиты, способствующие друг другу. Их в смеси требуется меньше, чем каждого в отдельности. Синергизм электролитов широко используют на практике для коагуляции больших количеств дисперсных систем.

При аддитивности действия зависимость $\gamma_1 - \gamma_2$ линейна (кривая 1), синергизм характеризуется кривой 2, антагонизму электролитов отвечает кривая 3.

