

## Лекция № 10

Коллоидная химия – это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений

П.А. Ребиндер

«Моя работа заключается не в том, чтобы упрощать людям жизнь. Моя работа — делать людей лучше».

Стив Джобс

(основатель компании Apple)

Солюбилизация

Эмульсии

Агрегативная устойчивость

Жидкие кристаллы

## Коллоидные ПАВ

Все ПАВ, согласно Ребиндеру, можно разделить на два класса

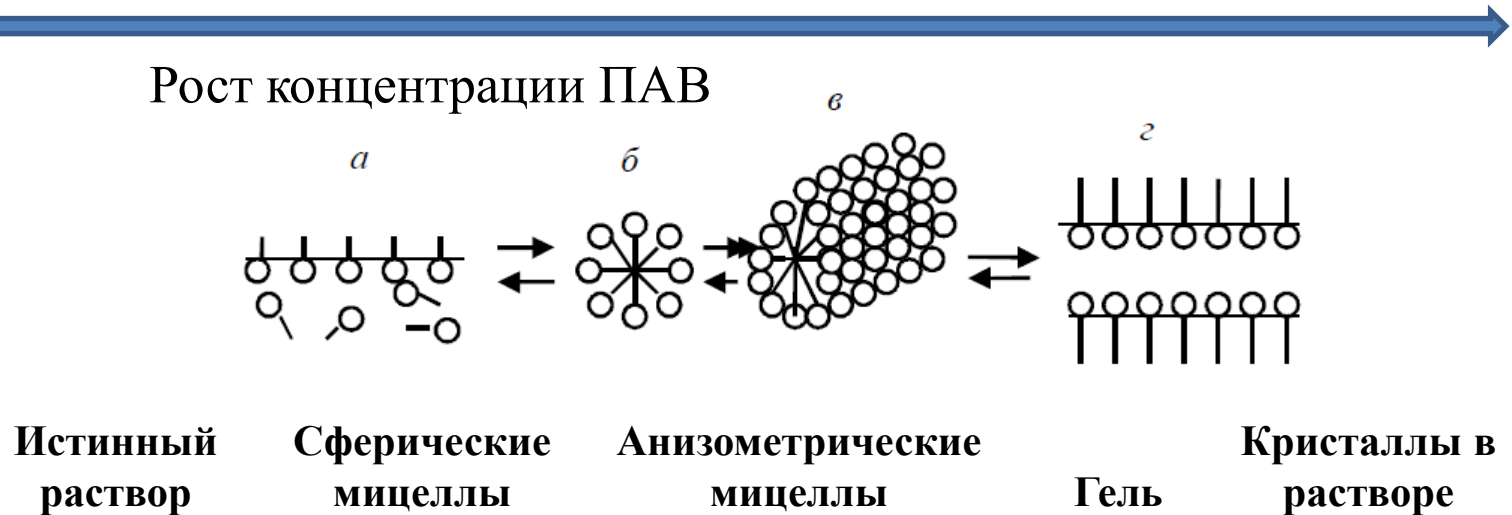
**Истинно растворимые в воде ПАВ.** Полярные группы этих ПАВ недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. Они обладают высокой поверхностной активностью, но их практическое применение в качестве ПАВ весьма ограничено.

**Коллоидные ПАВ.** Эти ПАВ имеют полярные группы высокой гидрофильности и достаточно большой углеводородный, гидрофобный радикал. Такие ПАВ находятся в растворе не только в виде молекул или ионов, но и в виде мицелл. Они получили название коллоидные ПАВ и нашли широкое практическое применение

Для коллоидных ПАВ возможен обратимый переход:

**истинный раствор ↔ золь ↔ гель.**

# Полиморфизм мицелл



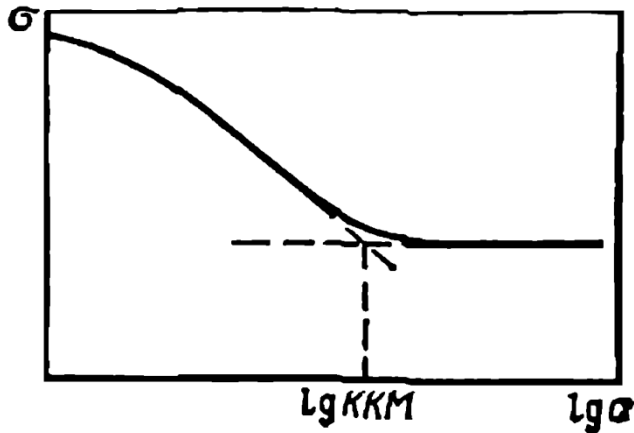
**Мицеллы Гартли – Ребиндера** – сферические мицеллы

**Мицеллы Мак Бейна** – пластинчатые мицеллы

**Жидкие кристаллы** – системы с упорядоченным расположением молекул, обладающие оптической анизотропией и механическими свойствами, промежуточными между истинными жидкостями и твердыми телами.

Минимальная концентрация раствора ПАВ, при которой происходит образование мицелл, называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.

## Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от концентрации



Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от концентрации

Для низкомолекулярных ПАВ (количество атомов углерода меньше 10-15 в «хвосте») плавное уменьшение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) с увеличением концентрации

Для высокомолекулярных ПАВ резкое снижение поверхностного натяжения до ККМ, а затем  $\sigma$  не меняется.

# Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ

**Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, HLB)** - числовая мера того, в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным.

В 1960 г. Д.Дэвис разработал аддитивную шкалу ГЛБ от 0 до 40, согласно которой каждой группе атомов, входящей в молекулу ПАВ, приписывается групповое число:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum \text{гидрофильных гр. чисел} + \sum \text{гидрофобных гр. чисел}$$

## Значения гидрофильных и гидрофобных групповых чисел

Гидрофильные группы		Липофильные	
-SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	38.7	-CH-	-0.475
-COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	19.1	-CH <sub>2</sub> -	-0.475
-N (третичный амин)	9.4	=CH-	-0.475
-COOH	2.1	-CH <sub>3</sub>	-0.475

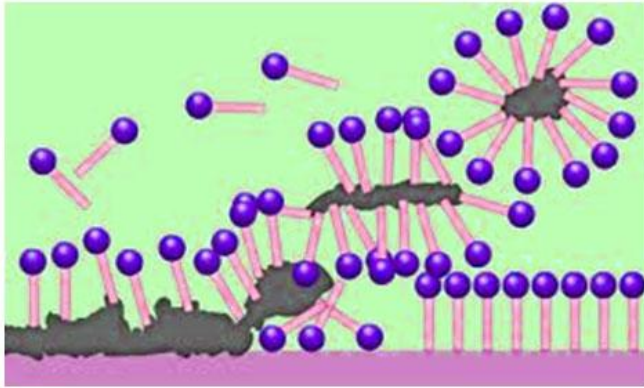
## Значения HLB раствора

HLB	Тип раствора
4-6	эмульсия вода-масло
7-9	смачивающее средство
8-18	эмульсия масло-вода
13-15	моющее средство
10-18	растворитель

## Стремление ПАВ аккумулироваться на МФГ – фундаментальное свойство ПАВ

- Чем выше поверхностная активность, тем выше эффективность ПАВ
- Чем меньше растворимость, тем выше эффективность ПАВ
- ПАВ снижают поверхностное натяжение до определенного предела
- Мицеллообразование начинается при достижении ККМ

## Солюбилизация



**Солюбилизация** – процесс включения в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или малорастворимого в дисперсионной среде и перевод его таким образом в раствор (не в истинный!).

Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называют **солюбилизацией**.

Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ - **солюбилизат**, ПАВ - **солюбилизатор**.

**Мольная солюбилизация  $S_m$**  - количество молей солюбилизата, отнесенного к 1 молю мицеллярного ПАВ.

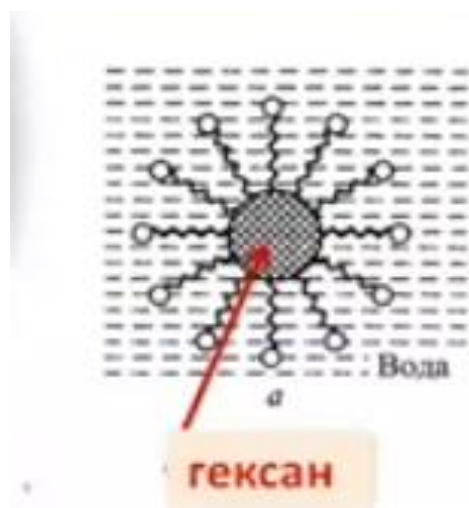
Солюбилизация - самопроизвольный процесс. В результате образуются устойчивые дисперсные системы.

Солюбилизация - важнейший фактор моющего действия ПАВ, играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ.

# Солубилизация

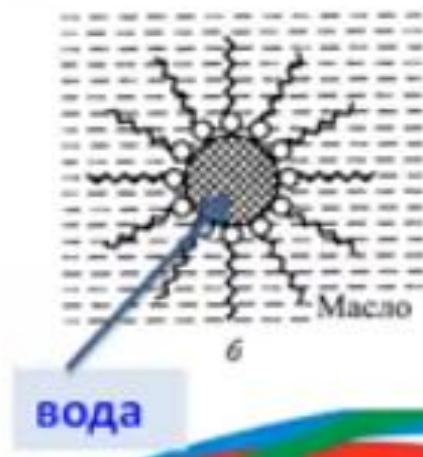
Способ включения молекул солубilizата в мицеллы зависит от природы вещества:

## Прямая мицелла



неполярные углеводороды располагаются в углеводородных ядрах мицелл

## Обращенная мицелла



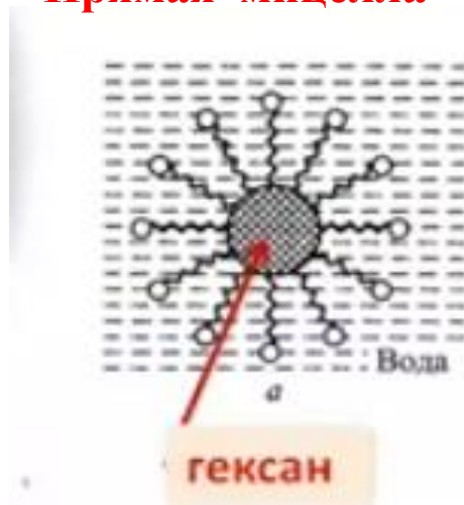
полярные - встраиваются в мицеллу между молекул ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде



# Солюбилизация

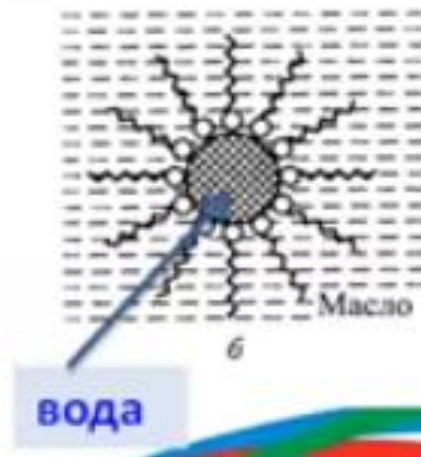
Внутренняя полость гидратированных обращенных мицелл характеризуется высокой концентрацией электрических зарядов. Вследствие этого локальное значение рН водной полости может существенно отличаться от величины рН солюбилируемого водного раствора.

## Прямая мицелла



**В неионных ПАВ** кислотность внутренней полости мицелл практически не отличается от кислотности исходного водного раствора

## Обращенная мицелла



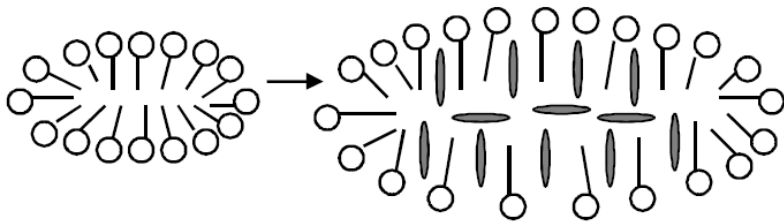
микросреда внутренней полости обращенных мицелл является в общем более кислой по сравнению с исходным водным раствором в случае анионного ПАВ и более щелочной — в случае катионного. Сдвиг рН составляет величину порядка 1—2 единиц

# Солюбилизация

Количественной характеристикой солюбилизации служит **солюбилизационная емкость**, которая равна числу молей солюбилизата, приходящихся на один моль ПАВ, образующих данную мицеллу.

Солюбилизационная емкость может быть достаточно большой. Так, растворимость углеводородов в воде незначительна, например, для октана она составляет 0,0015%, а в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость увеличивается до 2% (более чем на три порядка).

Солюбилизирующая способность мицелл и расположение солюбилизата в мицелле зависят от формы мицелл и природы солюбилизата.



Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом, например, от эллипсоидной формы к цилиндрической.

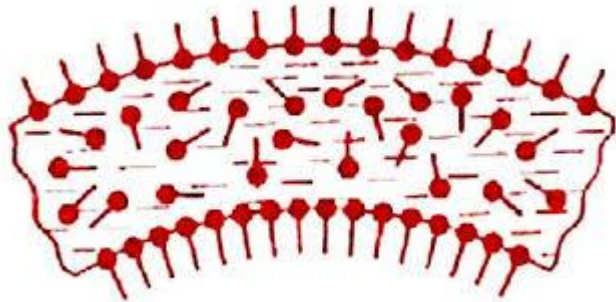
Малополярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации располагаются вблизи оболочки, при удлинении углеводородного радикала солюбилизат перемещается в ядро мицеллы

# Мыльный пузырь



Силы поверхностного натяжения стремятся придать мыльному пузырю максимально компактную форму. Самая компактная форма в природе — это шар (а не куб, например). При шарообразной форме воздух внутри пузыря равномерно давит на все участки его внутренней стенки (по крайней мере, до тех пор, пока пузырь не лопнет).

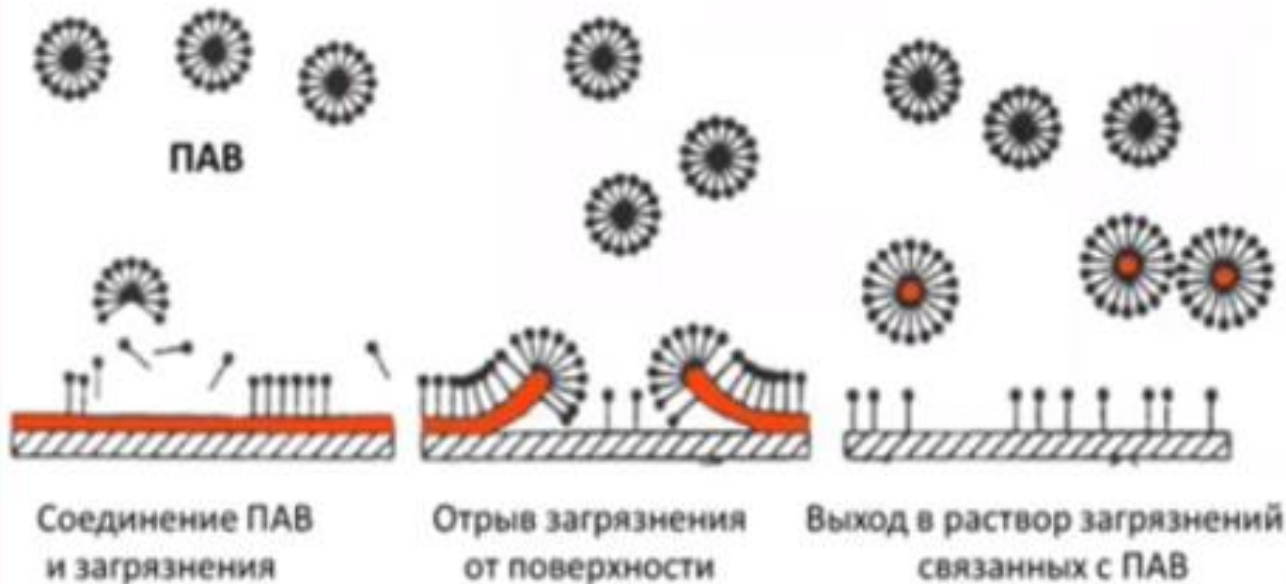
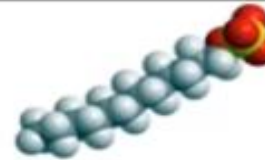
Мыльный пузырь переливается всеми цветами радуги, потому что лучи света отражаются от внешней и внутренней поверхностей пленки, которая его образует. Это явление, называется *интерференция*.



Мыльный пузырь - тонкая пленка мыльной воды, которая формирует шар с переливчатой поверхностью. Пленка состоит из тонкого слоя воды, заключенного между слоями мыла

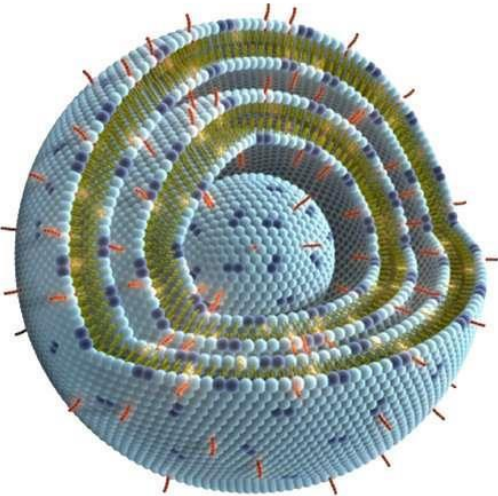
## Моющее действие ПАВ основано на

- ✓ **СОЛЮБИЛИЗАЦИИ**
- ✓ **снижении поверхностного натяжения воды**
- ✓ **улучшении смачиваемости поверхности**
- ✓ **адсорбции ПАВ и эффекте Ребиндера (расклинивающее давление)**
- ✓ **пенообразовании и флотации**



# Липосомы – бислойные мицеллы

Универсальные для солюбилизации: в гидрофильном ядре – вода ,  
между слоями солюбилизат – неполярное вещество.



Липосомы –  
микроскопические  
фосфолипидные везикулы,  
образованные одной или  
несколькими бислойными  
мембранами.

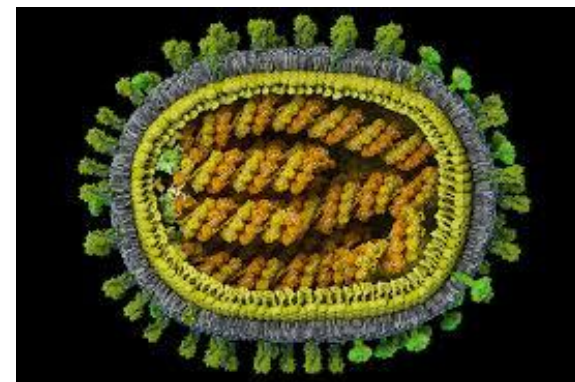
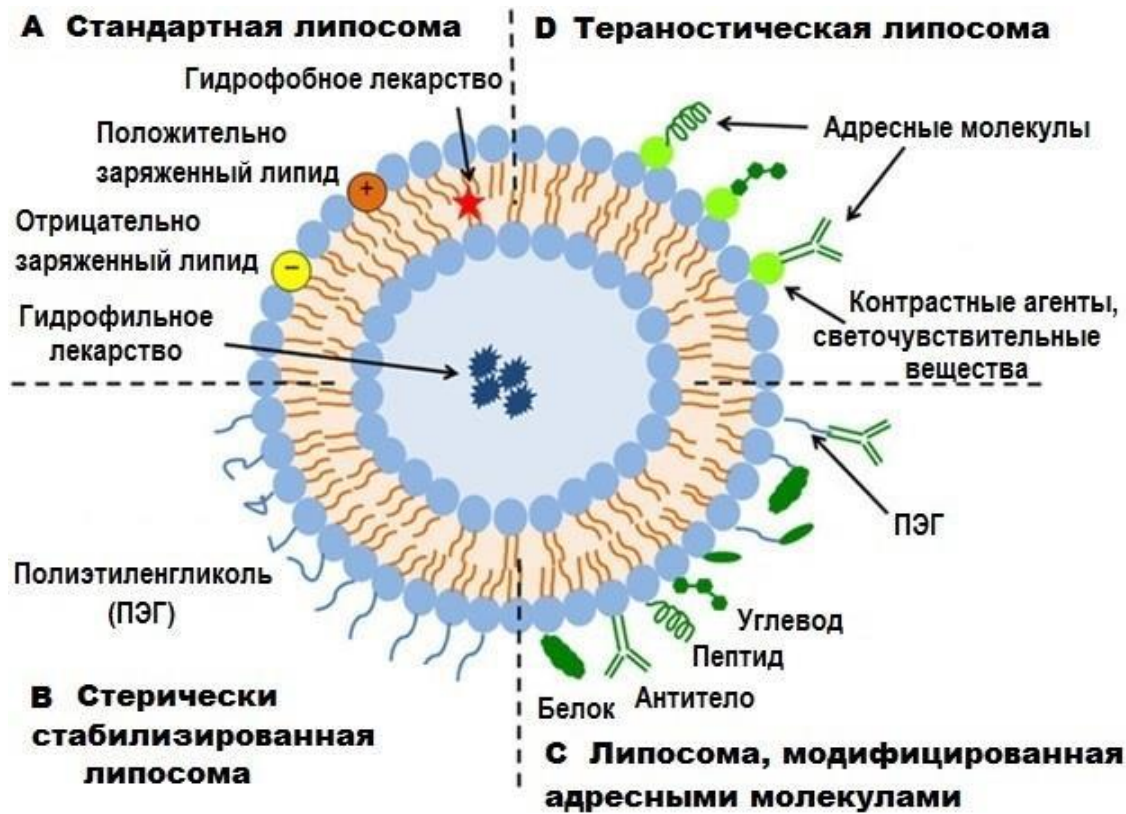
## Лекарство

- ✓ Водорастворимые БАВ
- Водорастворимые ЛС
  
- Липосомная косметика
- Липосомальный витамин С

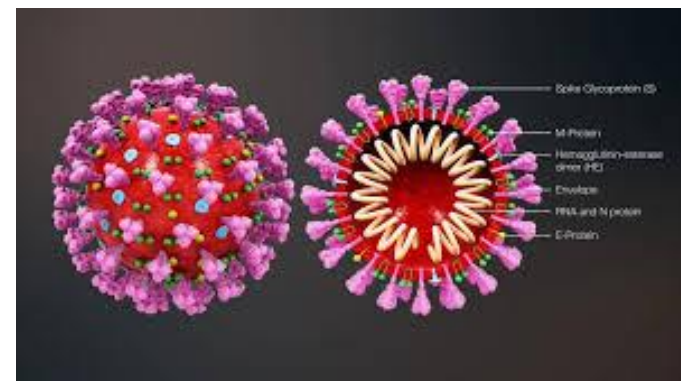


мембран

Размер с



Вирус гриппа

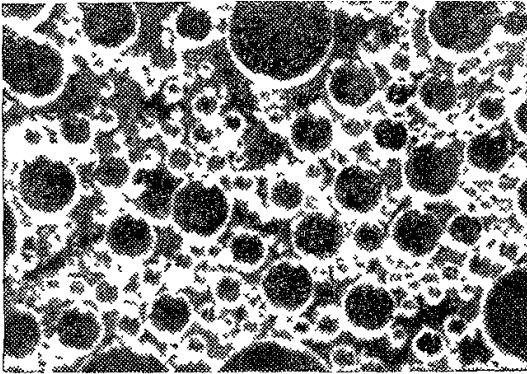


Вирус Covid-19

– Классификация липосом по механизмам доставки лекарств

# Эмульсии

**Эмульсии** – это микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда – две **взаимно нерастворимые жидкости**, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости, размерами  $10^{-6} - 10^{-4}$  м (дисперсная среда), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды).

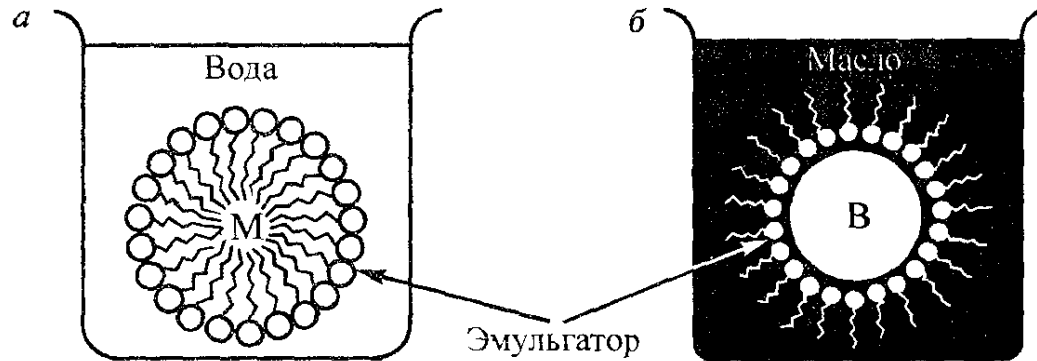


По **полярности фаз** эмульсии можно разделить на два типа:

- 1) эмульсии первого рода (или прямые эмульсии).;
- 2) эмульсии второго рода (или обратные эмульсии)

## эмульсии первого типа

## эмульсии второго типа



Дисперсная фаза - неполярная жидкость, которая называется «маслом». Дисперсионная среда - полярная жидкость, которой чаще всего является вода, а поэтому эта полярная жидкость в литературе получила название «вода». Поэтому прямые эмульсии (первого рода) получили название эмульсии «масло в воде» и обозначаются условно м/в.

Эмульсии любой полярной жидкости в неполярной – это обратные эмульсии (второго рода) и обозначаются условно в/м.



# Эмульсии

Эмульгатор не только придает эмульсиям агрегативную устойчивость, а также определяет тип эмульсии.

## **Правило Банкрофта.**

Гидрофильные (водорастворимые) эмульгаторы образуют прямые эмульсии, а гидрофобные (водонерастворимые) эмульгаторы дают обратные эмульсии.

При образовании эмульсий дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор.

Если эмульгатором является ПАВ, то свойства эмульгатора зависят от сбалансированности полярной и неполярной частей молекул ПАВ, т.е. амфифильные молекулы должны обладать примерно одинаковым сродством к полярным и неполярным средам. Только в этом случае молекулы ПАВ не будут преимущественно растворяться в одной из фаз, а сконцентрируются на поверхности их раздела и смогут выполнять роль стабилизатора (эмульгатора).

## Методы определения типа эмульсии

Тип эмульсии можно установить следующими способами:

- измерением электрической проводимости – для прямых эмульсий характерна высокая электрическая проводимость, а для обратных – низкая;
- смешением с избытком полярной или неполярной жидкости;
- окрашиванием водорастворимыми или жирорастворимыми красителями;
- по смачиванию, то есть растеканию капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

## Выбор эмульгатора

Выбор эмульгатора можно производить, основываясь на его гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ).

ГЛБ (ПАВ)	Характеристика ПАВ	Применение
10 – 18	сильные гидрофильные свойства	стабилизируют прямые эмульсии, мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты)
3 – 8	преобладают гидрофобные свойства (мыла щелочноземельных и поливалентных металлов).	используют для получения эмульсий обратного типа

# Принципы подбора ПАВ по ГЛБ

## Правила подбора ПАВ-эмульгатора:

ПАВ должно обладать выраженной склонностью мигрировать к межфазной поверхности;

Маслорастворимые ПАВ преимущественно образуют эмульсии «вода в масле», и наоборот;

Устойчивые эмульсии часто образуются при использовании смеси гидрофильного и гидрофобного ПАВ;

Чем более полярна масляная фаза, тем выше должна быть гидрофильность эмульгатора (и наоборот)

## Пример:

Состав эмульсии

Компонент	% масс.	ГЛБ
Парафиновое масло	20	10,0
Ароматическое минеральное масло	80	13,0

$$\text{ГЛБ смеси: } 0,2 \times 10,0 + 0,8 \times 13,0 = 12,4$$

Используем два ПАВ с ГЛБ 17,0 и 5,3. Если их взять в соотношении 60:40, то ГЛБ этой смеси:  $0,6 \times 17,0 + 0,4 \times 5,3 = 12,3$  – совпадает с ГЛБ эмульгируемой смеси, подходит.

# Микроэмульсии

## Различия между эмульсиями и микроэмульсиями

Эмульсии	Микроэмульсии
Самопроизвольно не образуются	Образуются самопроизвольно
Неустойчивы, расслаиваются с течением времени	Термодинамически устойчивые системы
Капли относительно большие (1-10 мкм)	Небольшие агрегаты (~10 нм)
Внутренняя поверхность относительно невелика, стабилизируется умеренным количеством ПАВ	Внутренняя поверхность очень большая, необходимо большое количество ПАВ
Кривизна межфазной поверхности небольшая	Межфазные пленки могут иметь большую кривизну
Как правило, непрозрачны	Прозрачны, могут слегка опалесцировать

$$\sigma_{\text{крит}} < \frac{\beta kT}{\alpha a^2}$$

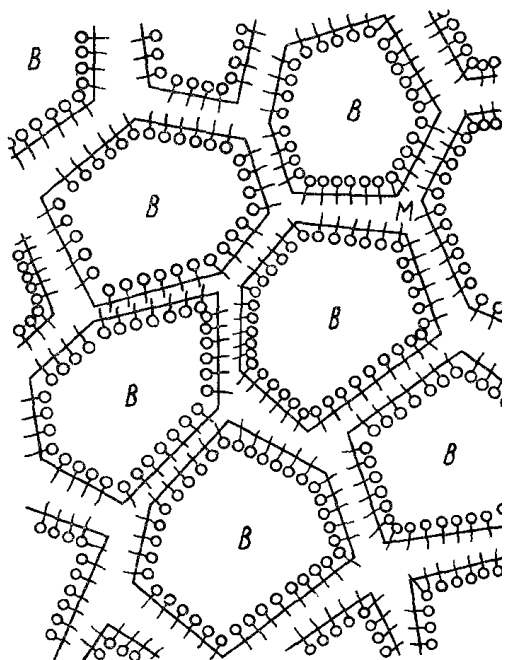
- условие самопроизвольного диспергирования

# Классификация эмульсий (зависимости от концентрации дисперсной фазы)

разбавленные эмульсии ( до 0,1 % объемных );	концентрированные эмульсии ( от 0,1 до 74 % объемных )	желатинированные эмульсии или кремы (более 74 % объемных)
<p>1) высокая дисперсность (<math>d \approx 10^{-5}</math> см)</p> <p>2) эти эмульсии образуются без введения в систему специальных стабилизаторов (эмульгаторов).</p> <p>3) подчиняются правилу Шульце–Гарди</p>	<p>Концентрированные эмульсии получают диспергированием и их капельки имеют размеры <math>10^{-4} \div 10^{-5}</math> см.</p> <p>Эти эмульсии легко седиментируют (низкая седиментационная устойчивость) и тем легче, чем больше разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.</p>	<p>обладают определенными механическими свойствами (некоторая прочность, пластичность), сходными со свойствами гелей.</p>
<p>парфюмерные эмульсии, лекарственные составы.</p>	<p>Молоко, лимфа, нефть</p>	<p>сливочное масло, майонез</p>

## желатинированные эмульсии

желатинированных эмульсий является взаимное деформирование капелек, в результате чего они приобретают форму полиэдров, разделенных тонкими пленками прослойки дисперсионной среды. Из-за плотной упаковки капелек в этих эмульсиях седиментация невозможна. Сами эмульсии этого типа обладают определенными механическими свойствами (некоторая прочность, пластичность), сходными со свойствами гелей.



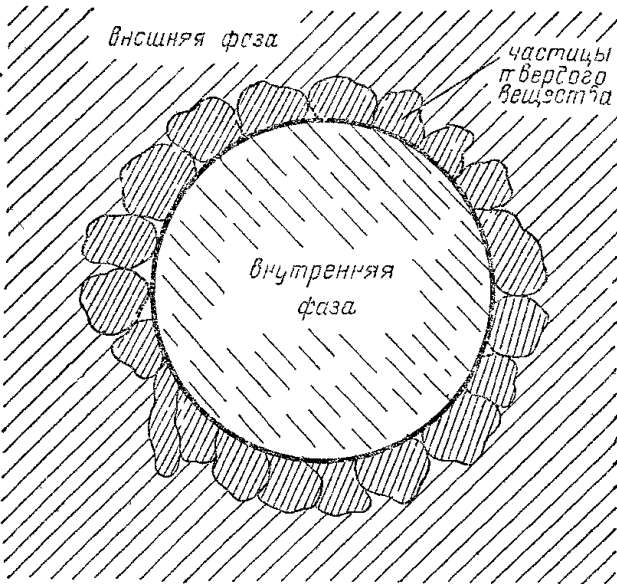
Поэтому высококонцентрированные эмульсии могут содержать дисперсной фазы до 99%. Дисперсионная среда в таких эмульсиях превращается в тонкие пленки, разделяющие дисперсную фазу на многогранники. Желатинированные эмульсии твердообразны: сохраняют свою форму, не растекаются.

**Примером таких эмульсий** могут служить сливочное масло, маргарин, майонез, густые кремы.

Высококонцентрированная  
эмульсия  
вода/масло

# Эмульгаторы

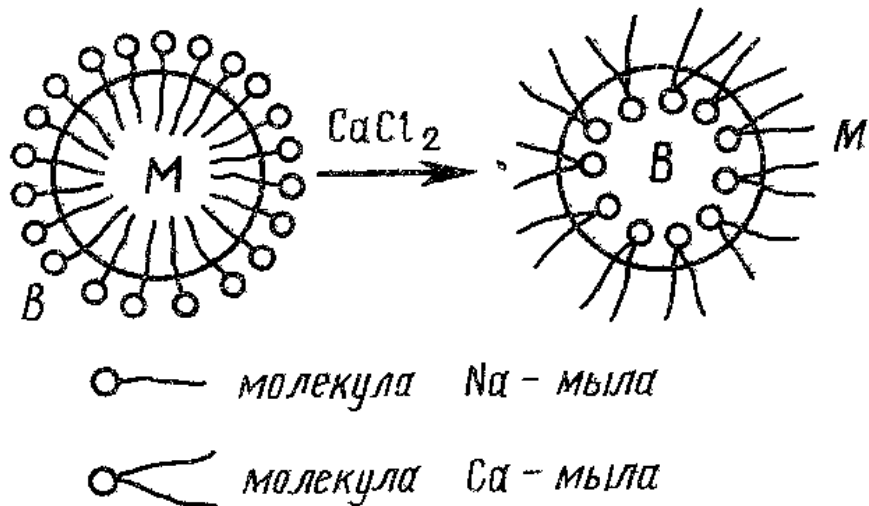
Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия специального стабилизатора, который называется эмульгатором. Хорошими эмульгаторами являются ПАВ и некоторые высокомолекулярные соединения, дифильные молекулы которых, адсорбируясь на границе раздела масло/вода и ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, снижают межфазное натяжение. При этом вокруг мельчайших капелек дисперсной фазы образуется прочный слой из молекул эмульгатора, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, то есть лиофилизует эмульсию. В качестве эмульгаторов возможно также использование тонкоизмельченных до мелкого порошка нерастворимых минералов: глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Эмульгирующая способность порошков значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием на поверхности капель структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния.





## Обращение фаз эмульсий

**Обращение фаз эмульсий** – переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа, и наоборот



Обращение фаз эмульсий вызывается различными способами:

- добавка эмульгатора противоположного действия (эмульгатора – антагониста),
- введение в эмульсию веществ, взаимодействующих с эмульгатором,
- добавка электролита,
- повышение концентрации дисперсной фазы.

Наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная Na-мылом (олеатом натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора  $\text{CaCl}_2$  по схеме

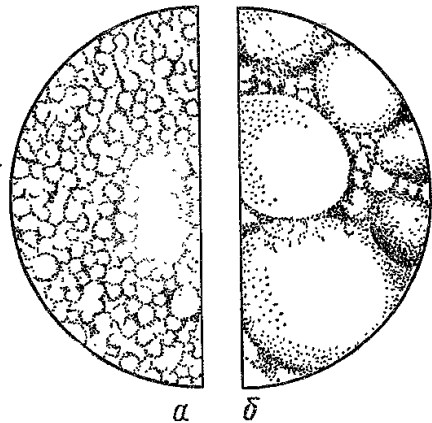
$2\text{RCOONa} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{расслоение эмульсии} \rightarrow \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{NaCl}$ ,  
то типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na-мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca-мыло)

## Агрегативная устойчивость эмульсий и природа эмульгатора

Эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии  $F$ , обусловленной значительной величиной поверхности раздела фаз  $S$ :  
 $F = \sigma \cdot S$ ,

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение (свободная энергия 1 м<sup>2</sup> поверхности).

По этой причине в эмульсиях самопроизвольно идет коалесценция (слияние капелек при их столкновениях) В пределе этот процесс приводит к полному разрушению эмульсии и разделению её на два слоя, когда  $S = \min$  и  $F = \min$ .



Микрофотография майонеза машинного (а)  
и ручного (б) эмульгирования

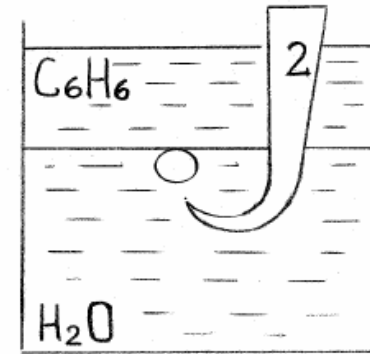
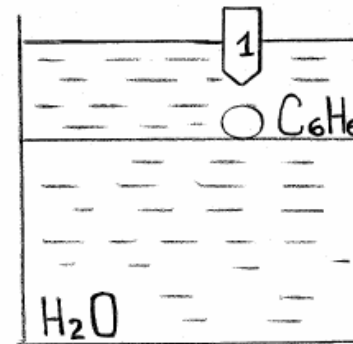
## Агрегативную устойчивость эмульсий

можно оценивать по разным показателям:

- 1) скоростью расслоения;
- 2) временем жизни капелек в контакте друг с другом;
- 3) временем жизни капельки на межфазной поверхности.

В первом случае измеряют объем отстоявшейся дисперсионной среды или дисперсной фазы и выражают его в процентах от объема всей эмульсии. По этим данным строят кинетическую кривую  $V = f(\tau)$ , которая характеризует устойчивость эмульсии

Агрегативная устойчивость эмульсий определяется природой и количеством эмульгатора. Стабилизирующее действие эмульгатора связано с тем, что, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, он понижает межфазное поверхностное натяжение  $\sigma$  и тем самым уменьшает запас свободной энергии  $F$  в дисперсной системе без уменьшения величины поверхности раздела фаз  $S$ .



1 – пипетка с водой; 2 – пипетка с бензолом

Определение времени жизни капли на поверхности раздела фаз

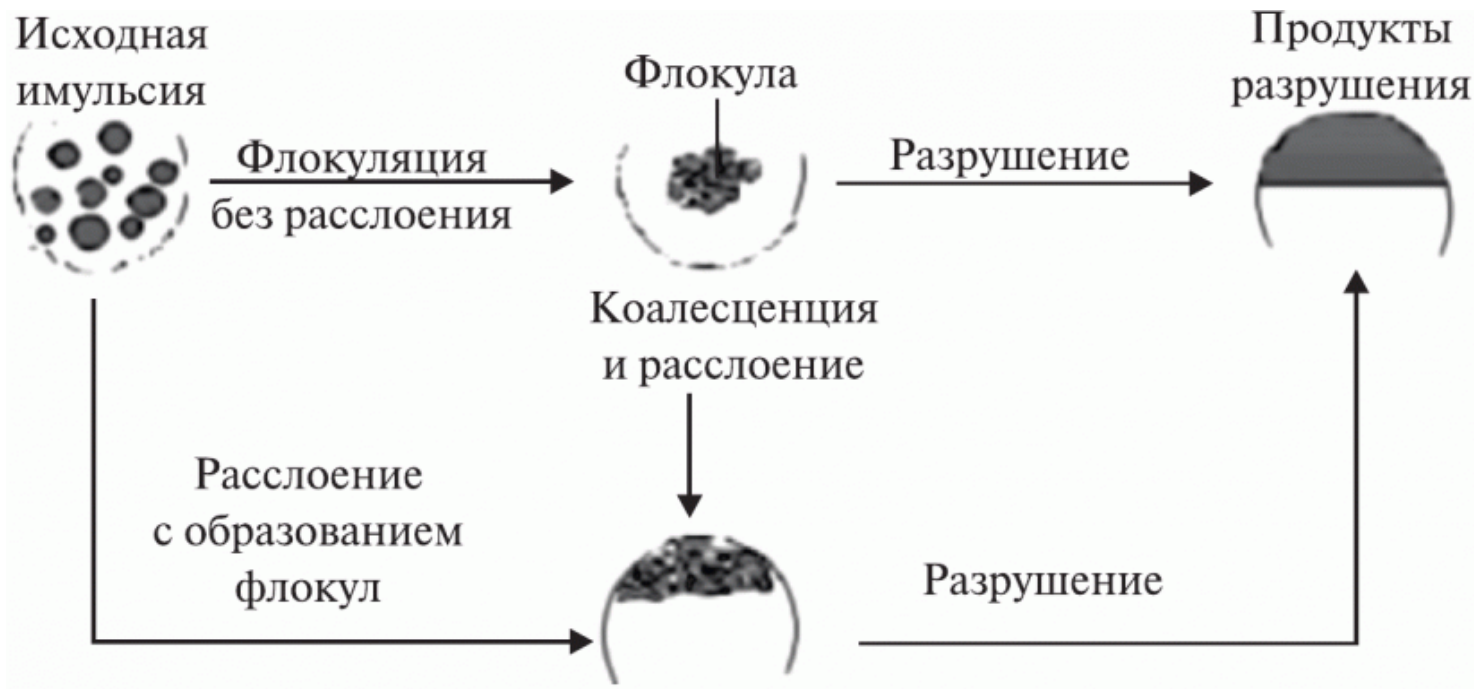
# Процессы разрушения эмульсии

Для разрушения этих и других эмульсий используют самые разнообразные методы:

- введение поверхностно-активных деэмульгаторов;
- химическое связывание стабилизатора;
- изменение рН и электролитного состава среды для прямых эмульсий;
- нагревание и вымораживание;
- воздействие на эмульсии электрическими полями, теплом, ультразвуком

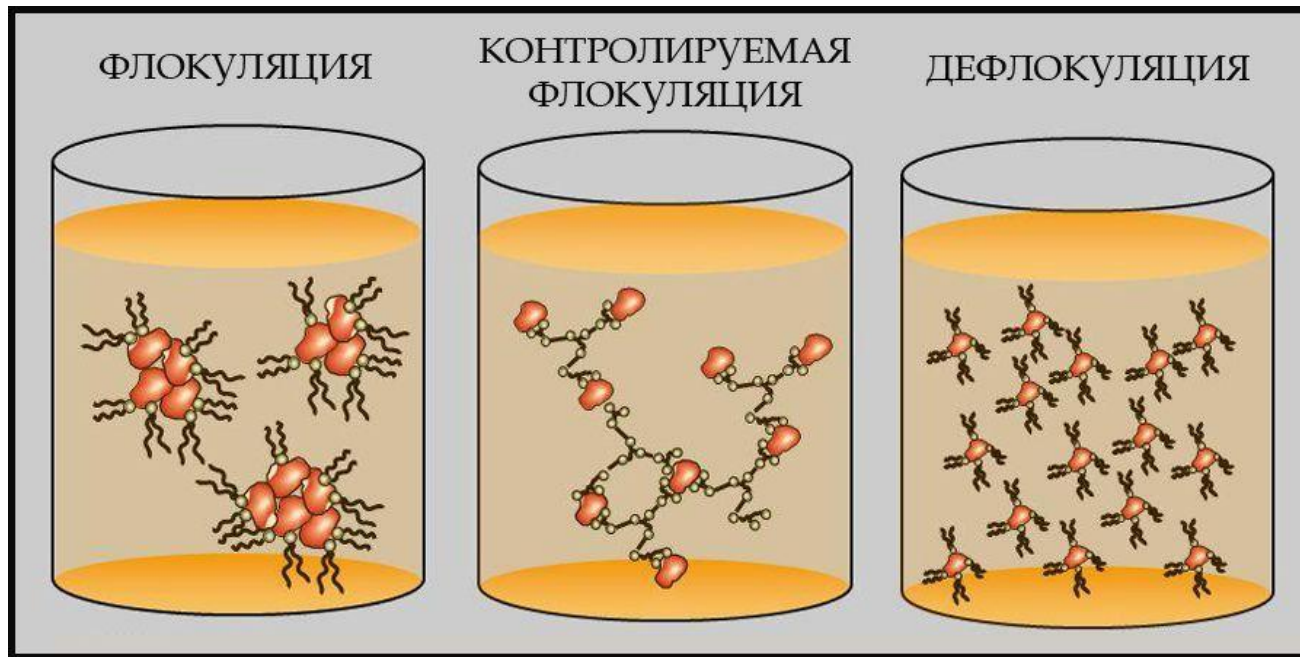
Эмульсии типа «масло в воде», полученные с применением *ионогенных ПАВ*, обычно разрушают с помощью коагуляции электролитами с многозарядными ионами. Эмульсии, стабилизированные *неионогенными ПАВ*, разрушаются труднее. Электролиты разрушают такие эмульсии только при больших концентрациях, когда происходит уже не коагуляция, а *высаливание*.

## Процессы разрушения эмульсии типа М/В



Самопроизвольное разрушение эмульсий обычно отождествляют с процессом старения. Старение в свою очередь может проявляться через: коагуляцию (флокуляцию), расслоение и, наконец, коалесценцию, ведущую к окончательному разрушению эмульсии.

**Флокуляция** - форма коагуляции, при которой мелкие частицы во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, то есть флокулы.



Флокуляция в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ – флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и пр. воздействиях. Эффективные флокулянты – растворимые полимеры, особенно полиэлектролиты.

**Коагуляция** (от лат. coagulatio-свертывание, сгущение), объединение частиц дисперсной фазы в агрегаты вследствие сцепления (адгезии) частиц при их соударениях

**Коалесценция** – коагуляция в эмульсиях, результатом которой является слияние капель.

**Коалесценция** – самопроизвольное слияние капель жидкой или газообразной дисперсной фазы в коллоидных системах

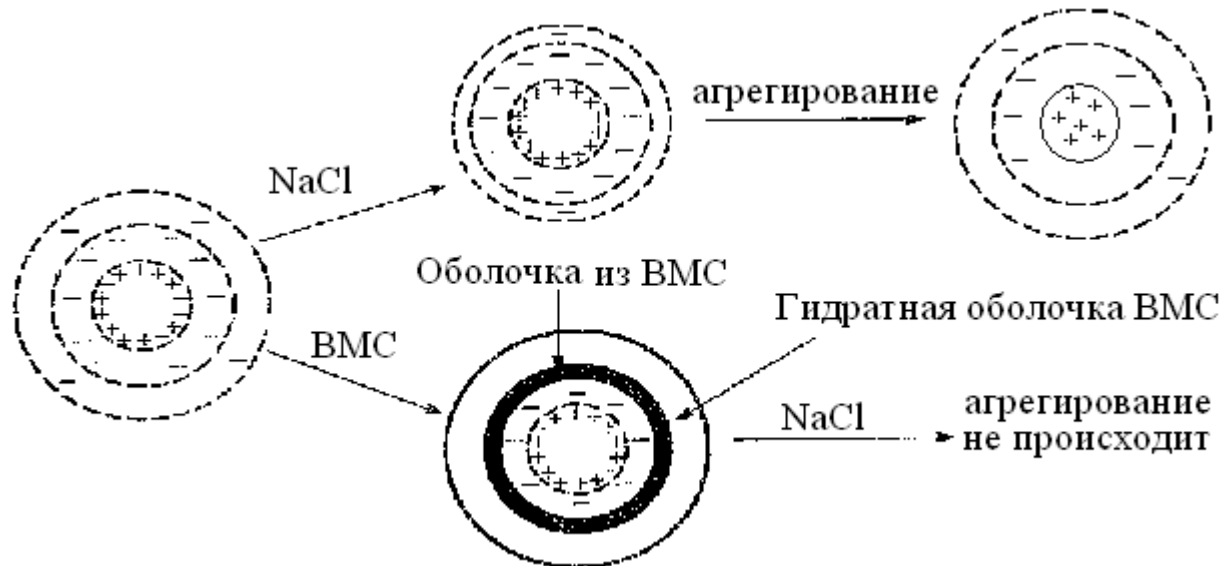
Процесс, обратный коагуляции, - распад агрегатов до первичных частиц, называют **пептизацией**

**Тиксотропия** (от греч. thixis — прикосновение и tropé — поворот, изменение), способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру.  
(мед, кетчуп, глины, краски, чернила и т.п.)

**Стабилизирующее действие эмульгатора** может проявляться двумя путями:

1) при адсорбции ионогенных эмульгаторов возникает электрический заряд поверхности капелек и создается ДЭС вокруг них;

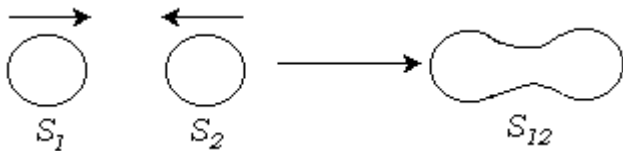
2) неионогенные эмульгаторы при адсорбции могут создавать адсорбционные пленки со структурой геля, обладающие высокой структурной вязкостью и прочностью. Этот механизм стабилизации дисперсных систем (в том числе и эмульсий) получил название структурно-механический фактор стабилизации. Структурно-механический фактор стабилизации играет важную роль в концентрированных и желатинированных эмульсиях



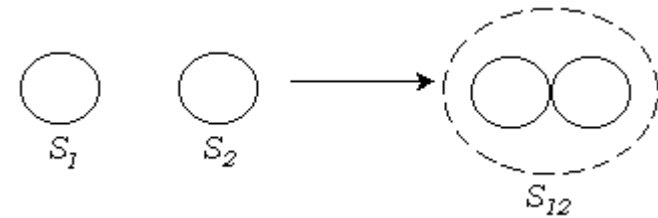


# Слипание и коагуляция

При слипании частиц происходит уменьшение свободной поверхностной энергии. Это происходит по тому, что при слипании происходит уменьшение поверхности частицы



частицы одной фазы непосредственно контактируют между собой, т. е. образуются *фазовые* контакты. Их образование происходит двумя путями: поджатием при плавлении и выделением новой фазы



Слипание происходит через прослойки среды без непосредственного контакта частиц

Контакты такого типа называются *коагуляционными*. *Коагуляционные контакты* склонны к тиксотропии и пластичности. В реальных условиях при коагуляции часто образуются контакты переходного типа, называемые *точечными*.

# Агрегативная устойчивость

**Устойчивость дисперсной системы** – неизменность во времени ее основных параметров: дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

## Виды устойчивости (Песков)

- 1. Агрегативная** – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности (способность сохранять размер частиц дисперсной фазы).
- 2. Седиментационная** – устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести (способность сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды).

При нарушении агрегативной устойчивости происходит нарушение седиментационной устойчивости.

# Факторы агрегативной устойчивости

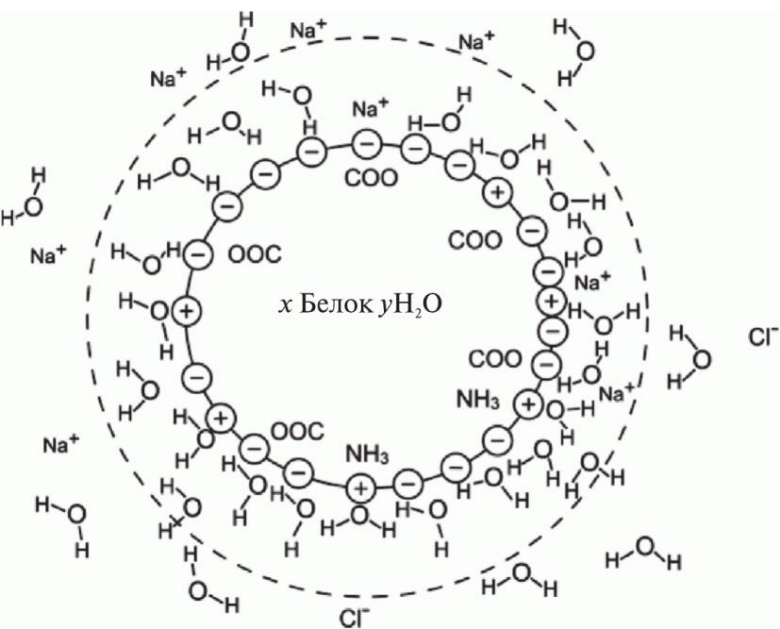
## термодинамические и кинетические факторы

*Термодинамические факторы:*  
адсорбционно-молекулярный,  
электростатический,  
энтропийный,  
расклинивающее давление

*Кинетические факторы*  
(*структурно-механический и гидродинамический*) направлены на уменьшение скорости столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами системы

# Факторы агрегативной устойчивости

## Термодинамические факторы



Строение золя глобулярной частицы белка в присутствии NaCl.

- ❑ **Электростатический** – наличие ДЭС на поверхности частиц.
- ❑ **Адсорбционно - сольватный** – всякая коллоидная частица окружена сольватной оболочкой растворителя, препятствующей сближению частиц.
- ❑ **Энтропийный** – стремление частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по объему дисперсионной среды.
- ❑ **Расклинивающее давление**

# Факторы агрегативной устойчивости

## Кинетические (структурно-механические и гидродинамические) факторы

направлены на уменьшение скорости столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами системы



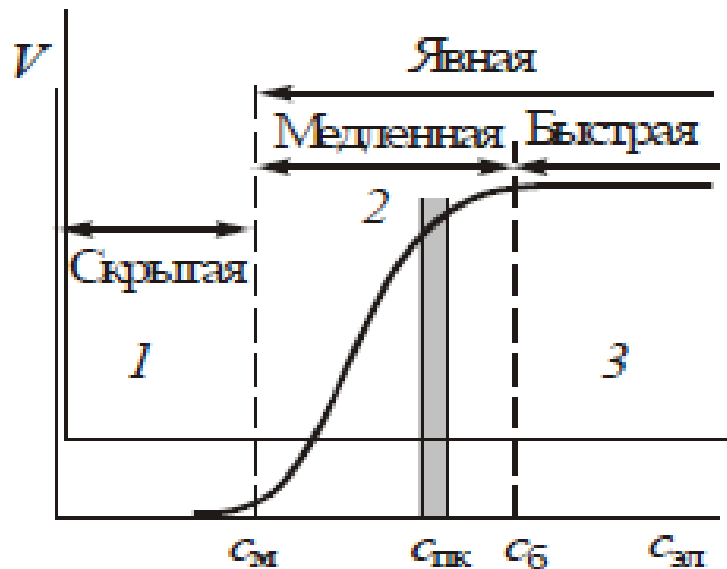
Действие *структурно-механического фактора* заключается в формировании на поверхности частиц дисперсной фазы упругой и механически прочной защитной пленки при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС), например таких, как желатин, казеин, белки, мыла, смолы

Эти вещества делают поверхность частиц лиофильной. Такой способ стабилизации коллоидных систем называют коллоидной защитой, а используемые для стабилизации вещества – защитными коллоидами. Концентрируясь на поверхности частиц, они образуют гелеобразную пленку.



**Коагуляция** – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной устойчивости и последующим разделением фаз.

**Скорость коагуляции** – изменение частичной концентрации дисперсной фазы в единице объема в единицу времени.



### Стадии коагуляции

**Скрытая коагуляция** – невооруженным глазом нельзя наблюдать каких – либо внешних изменений в золе.

**Явная коагуляция** – о коагуляции можно судить невооруженным глазом: помутнение, выпадение осадка, изменение цвета.

Различают:

**быструю коагуляцию** – каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (все соударения эффективны);

**медленную коагуляцию** – не все столкновения частиц являются эффективными.

# Кинетика коагуляции Теория кинетики быстрой коагуляции Смолуховского

## Основные положения теории Смолуховского (1916 г.)

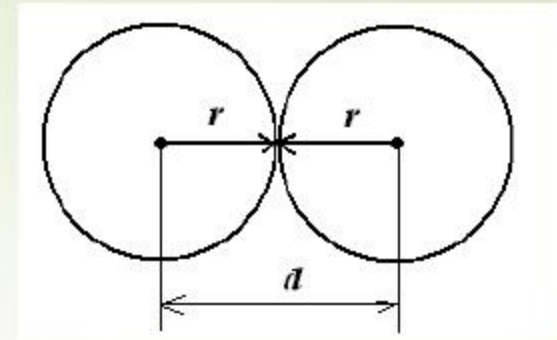
- • частицы сближаются в результате броуновского движения, слипаются, образуют агрегат, который совершает дальнейшее броуновское движение как единое целое;
- • скорость сближения частиц определяется коэффициентом диффузии и средним расстоянием между частицами;
- • в каждом элементарном акте участвуют только две частицы дисперсной фазы;
- • все частицы имеют одинаковый размер и обладают одинаковой подвижностью, форму частиц считают сферической

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2$$
$$n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t}$$
$$k_{\text{эсп}} = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right)$$
$$\theta = \frac{1}{kn_0}$$

$\theta$  - время половинной коагуляции

$$k_{теор} = 4\pi Dd = 8\pi Dr$$

$d$  - критическое расстояние, при котором становится возможным слипание двух сферических частиц одинакового радиуса  $r$ .



$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}$$

$$k_{теор} = 8\pi Dr = 8\pi r \cdot \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{4}{3} \cdot \frac{RT}{N_A \eta}$$

$k$  — постоянная только для данного золя, зависит от температуры и вязкости дисперсионной среды и не зависит от начальной концентрации золя и от размера частиц дисперсной фазы.

Если  $k_{эксп} < k_{теор}$ , то в системе протекает «медленная коагуляция».

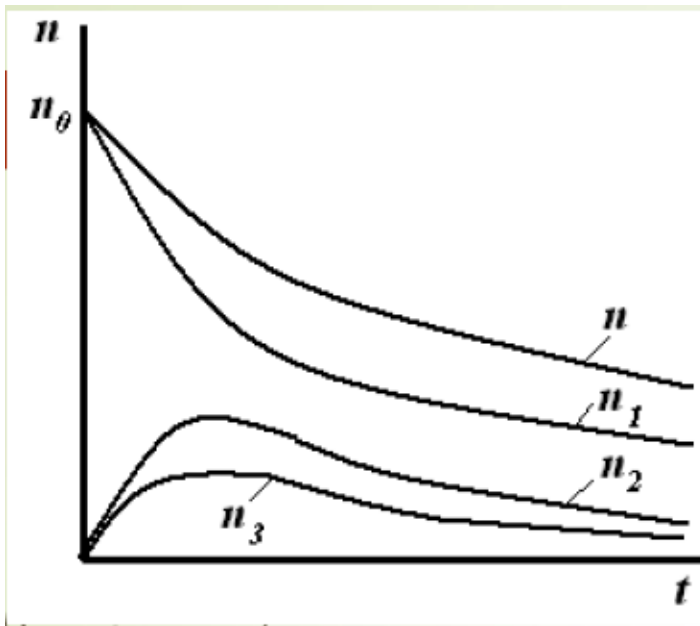
$$\theta = \frac{1}{kn_0} = \frac{3\eta N_A}{4RTn_0}$$

Агрегативная устойчивость дисперсных систем увеличивается с возрастанием вязкости дисперсионной среды, понижением температуры и концентрации дисперсной фазы.



Смолуховский предложил формулы, позволяющие определить, сколько частиц того или иного порядка имеется в золе в момент времени  $t$

Для общего числа частиц	Для первичных частиц:	Для частиц $m$ – ого порядка:
$n = n_0 \cdot \frac{1}{1+t/\theta}$	$n_1 = n_0 \cdot \frac{1}{(1+t/\theta)^2}$	$n_m = n_0 \cdot \frac{(t/\theta)^{m-1}}{(1+t/\theta)^{m+1}}$



При  $t = 0$ , все частицы первичные. Затем число первичных частиц  $n_1$  уменьшается, но начинают появляться двойные, тройные и др. более крупные частицы. По мере коагуляции эти частицы постепенно исчезают, уступая место частицам высших порядков – более крупным агрегатам.

Критика представлений М. Смолуховского состоит, прежде всего, в том, что **маловероятны** предположения об исключительно **сферической форме частиц** дисперсной фазы, а в процессе коагуляции система остается **монодисперсной**. Кроме того, теория Смолуховского не в состоянии объяснить некоторое **увеличение** скорости коагуляции со временем.

Теория Смолуховского получила развитие в работах **Г. Мюллера**, который увеличение скорости коагуляции со временем связал с тем, что **более крупные частицы, возникающие при коагуляции, выступают в роли зародышей коагуляции**. Поэтому в их присутствии более мелкие частицы исчезают существенно быстрее. Подобное объяснение вполне пригодно и для понимания коагуляции полидисперсных систем.

## Коагуляция золь электролитами

Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов.

### Эмпирические правила электролитной коагуляции

- ❑ • Все сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию золь.
- ❑ • **Правило знака заряда:** коагуляцию золь вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют ионом-коагулятором.
- ❑ • Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции (коагулирующей способностью).
- ❑ Коагуляция начинается не в изоэлектрической точке, а при критическом значении -потенциала, равном 25-40 мВ (дзетта-потенциал).

## Коагуляция золью электролитами

**Порог коагуляции** ( $\gamma$ ,  $C_{кр}$ ) – некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}$$

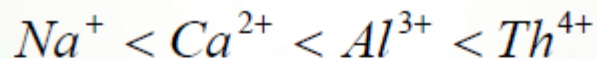
**Коагулирующая способность электролита (P)** - величина, обратная порогу коагуляции

$$P = 1/\gamma$$

• **Влияние заряда иона коагулятора** (правило Шульце-Гарди): коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда иона – коагулятора:

$$\gamma = \frac{const}{z^n}$$

$$n = 2 \div 6$$

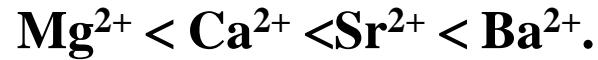
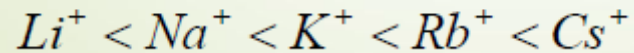


→ возрастание · заряда · иона →

→ возрастание · коагулирующей · способности →

## Коагуляция золей электролитами

Коагулирующая способность ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора (лиотропные ряды):



# Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО (DLVO) 1937 – 1941 гг.

## Задачи теории

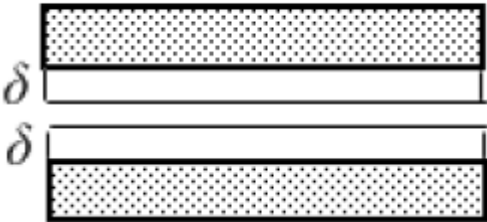
- Объяснить механизм коагуляции.
- Теоретически обосновать правило Шульце – Гарди.
- Объяснить связь между значением электрокинетического потенциала и устойчивостью

Современная физическая теория устойчивости ДЛФО (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Е. Фервей, Дж. Овер-бек) рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает «расклинивающее давление».

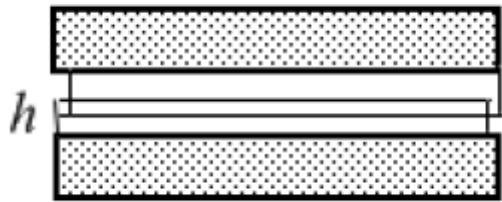
## **Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО (DLVO) 1937 – 1941 гг.**

Авторы обратили внимание на то, что добавки электролита к золю при малых концентрациях способствуют стабилизации, а при повышенных концентрациях (пороговой концентрации и выше) — коагуляции золя.

## Расклинивающее давление



$$\pi(h) = \frac{\delta W_s}{dh}$$



**Расклинивающее давление** ( $\pi$ ) – избыточное давление, возникающее в межфазной прослойке жидкости при достаточном ее утоньшении.

$$\pi(h) = p - p_0$$

где  $p$  – давление в межфазной прослойке;  $p_0$  – гидростатическое давление в окружающей среде,  $h$  – толщина межфазной прослойки.

Если  $\pi > 0$ , то преобладают силы отталкивания между частицами (система агрегативно устойчива). Если  $\pi < 0$ , то преобладают силы притяжения (коагуляция)

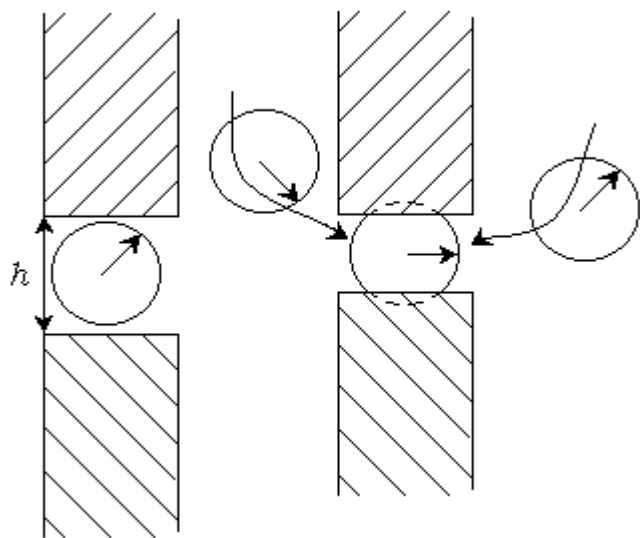
**Расклинивающее давление** – работа, совершаемая при изменении толщины межфазной прослойки и приходящаяся на единицу площади поверхности перекрывания поверхностных слоев при условии:  $h$



## Составляющие расклинивающего давления

Расклинивающее давление может быть положительным и отрицательным. Отталкивание поверхностных слоев приводит к положительному расклинивающему давлению, соответствующему уменьшению энергии Гиббса с увеличением толщины прослойки.

В соответствии с природой действующих сил расклинивающее давление имеет следующие компоненты: *молекулярную, структурную, электростатическую, адсорбционную и стерическую (энтропийную)*. Каждая из этих компонент соответствует определенному фактору устойчивости коллоидных систем.

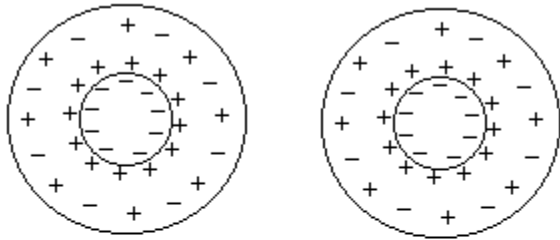


**Молекулярная составляющая ( $\pi_m$ )** — обусловлена силами притяжения Ван-дер-Вальса, действующими между ядрами мицелл.

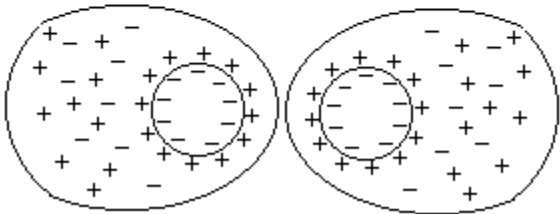
Отрицательное расклинивающее давление, соответствующее притяжению поверхностных слоев и сжатию прослойки, возникает, когда межмолекулярные Ван-дер-ваальсовы силы притяжения как внутри фазы, так и между фазами превышают силы отталкивания.

# Составляющие расклинивающего давления

а



б



□ **Электростатическая составляющая** возникает при перекрывании ДЭС мицелл, обусловлена электростатическими силами отталкивания.

□ **Адсорбционная** составляющая связана с неравномерным распределением растворенного вещества в прослойке, т. е. изменением состава поверхностного слоя по сравнению с объемом.

□ **Структурная (стерическая) составляющая** обусловлена существованием особых слоев жидкости вблизи поверхности твердого тела (например, молекулы воды образуют упругие слои, которые препятствуют сближению частиц). Сольватные поверхностные слои обладают повышенной вязкостью и прочностью и поэтому вытеснение жидкости из прослойки затрудняется. Возникает при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев (адсорбция длинноцепочечных ПАВ, молекул ВМС)

Таким образом авторы теории ДЛФО представили расклинивающее давление как суммарный эффект сил электростатического отталкивания и дисперсного притяжения. Это позволило вывести количественные соотношения между пороговой концентрацией и зарядом коагулирующего иона.

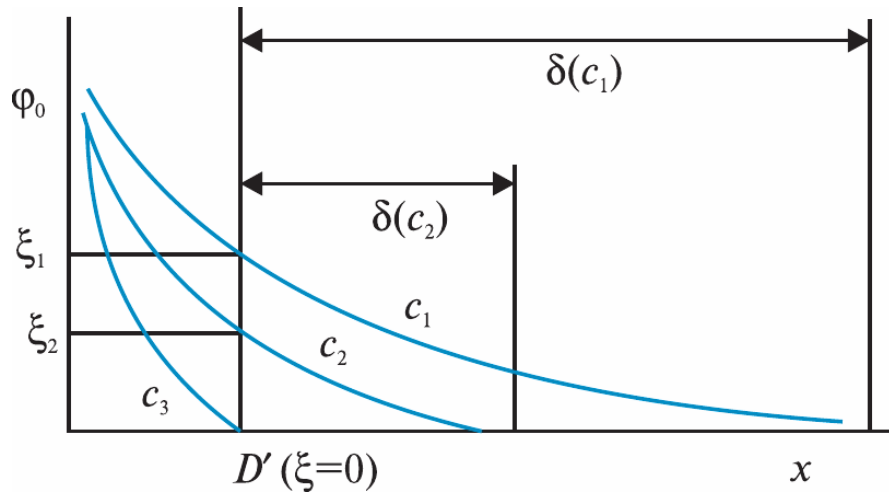
Были выполнены количественные оценки пороговой концентрации электролитов для коагуляции лиофобных золь для двух предельных случаев, а именно для золь:

- с высокими зарядами частиц ( $\zeta > 200 \dots 250$  мВ);
- со слабозаряженными частицами ( $\zeta < 25$  мВ).

Оказалось, что этим случаям соответствуют разные механизмы коагуляции электролитами: концентрационный и нейтрализационный.

## Концентрационную коагуляцию

вызывают индифферентные электролиты, не способные к специфической адсорбции на поверхности коагулирующих частиц. Потенциал поверхности при концентрационной коагуляции остается высоким и не меняется. Это возможно в том случае, если увеличение концентрации коагулирующего электролита приводит к сжатию диффузной части ДЭС и уменьшению до нуля величины дзета потенциала



Кривые падения потенциала в ДЭС в присутствии добавок индифферентного электролита  $C_j < c_1 < c_3$

Ионы коагулирующего электролита входят в диффузный слой мицеллы и снижают ее общую гидратацию. В итоге защитные свойства гидратной оболочки ослабевают. Частицы сближаются и межмолекулярные силы притяжения начинают превалировать, что и вызывает слияние частиц.

**Нейтрализационный механизм** реализуется в случае слабозаряженных частиц, если коагулирующий электролит содержит ионы способные адсорбироваться на поверхности агрегата и вызвать перезарядку коллоидной частицы, существенно уменьшая действие электрического фактора агрегативной устойчивости.

Для нейтрализационного механизма теория ДЛФО дает выражение «закона /», в соответствие с которым пороговая концентрация должна находиться в обратной зависимости от заряда коагулирующего иона в квадрате. Но на практике есть и исключения.

Этому случаю отвечает «закон  $\gamma^6$ », согласно которому пороговую концентрацию ( $c_M$ ) можно оценить по равенству

$$c_M = C(\epsilon\epsilon_0)^3 \frac{(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} = B(\epsilon\epsilon_0)^3 \frac{(kT)^5}{z^6}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;

$\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;

$C$  — константа, зависящая от отношения зарядов катионов и анионов;

$A$  — постоянная Ван-дер-Ваальса;

$z$  — заряд коагулирующего иона.

Таким образом, при высоких значениях потенциалов, соответствующих значительным зарядам коллоидных частиц порог быстрой коагуляции не зависит от потенциала и обратно пропорционален заряду противоиона в шестой степени. Это вполне согласуется с правилом Шульце-Гарди. В общем случае концентрационный механизм оказывается первой стадией коагуляции электролитами. На второй стадии процесс развивается по нейтрализационному механизму.