

**УСТОЙЧИВОСТЬ
ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

УСТОЙЧИВОСТЬ лиофобной дисперсной системы –

способность системы сопротивляться протеканию в ней процессов, приводящих к изменению ее строения:

- *дисперсности (для монодисперсных систем) или характера распределения частиц по размерам (для полидисперсных систем);*
- *характера распределения частиц по объему дисперсионной среды.*

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

```
graph TD; A[УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ] --> B[Седиментационная устойчивость – способность системы сопротивляться снижению потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании в поле силы тяжести]; A --> C[Агрегативная устойчивость – способность системы сопротивляться протеканию процессов, приводящих к снижению избытка свободной энергии на поверхности раздела дисперсная фаза-дисперсионная среда];
```

Седиментационная устойчивость – способность системы сопротивляться снижению потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании в поле силы тяжести

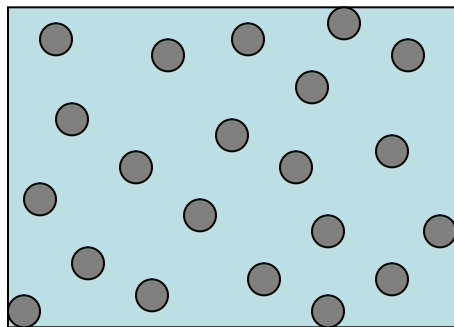
Агрегативная устойчивость – способность системы сопротивляться протеканию процессов, приводящих к снижению избытка свободной энергии на поверхности раздела дисперсная фаза-дисперсионная среда

ТИПЫ УСТОЙЧИВОСТИ

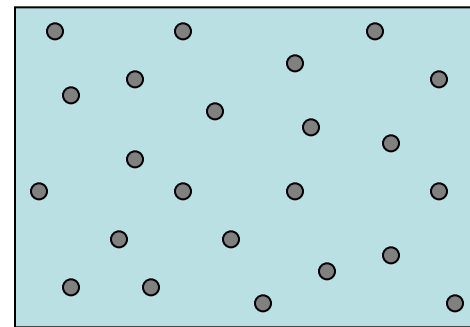
Седиментационная устойчивость

Агрегативная устойчивость

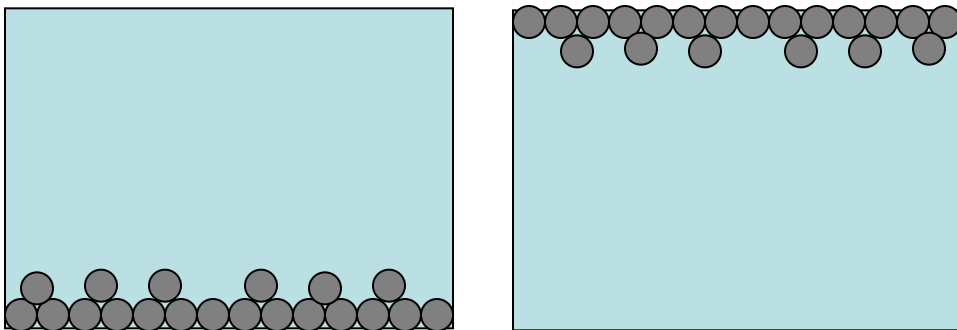
Седиментационно-устойчивая система



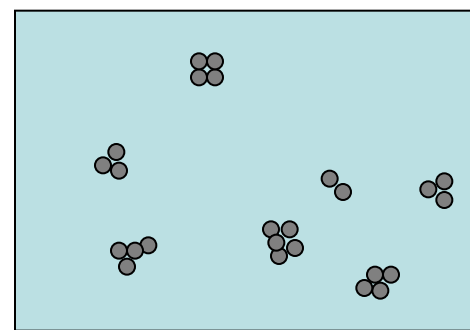
Агрегативно-устойчивая система



Седиментационно-неустойчивая система



Агрегативно-неустойчивая система

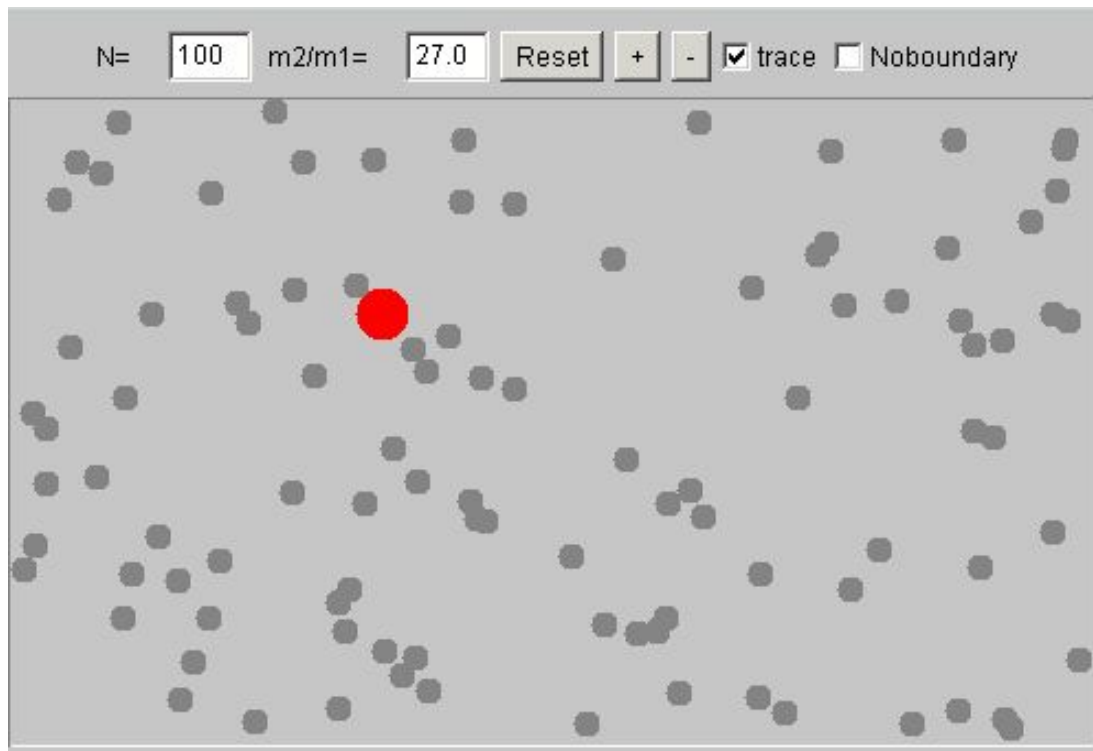


СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

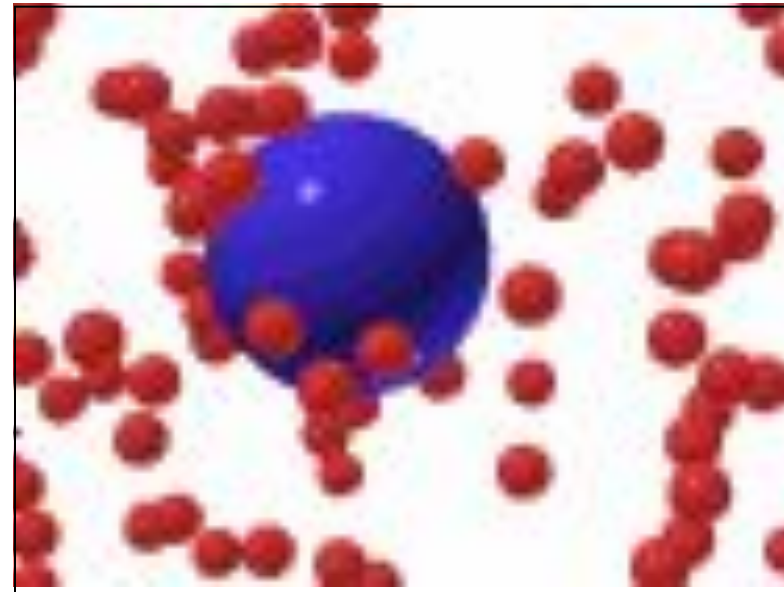
БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Частица с радиусом меньше 1 мкм



http://www.home-edu.ru/user/f/00001491/Les_02/Les_02/Htm_02/Les02_2_3.html

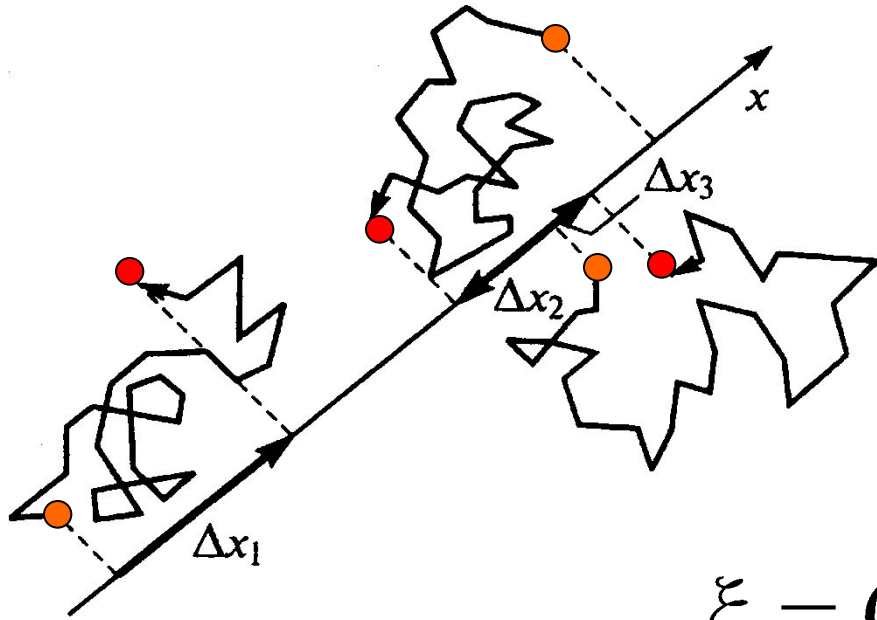
Частица с радиусом 1-5 мкм



<http://www.worsleyschool.net/science/files/brownian/motion2.html>

За 1 сек. коллоидная частица меняет направление движения свыше 10^{20} раз

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ



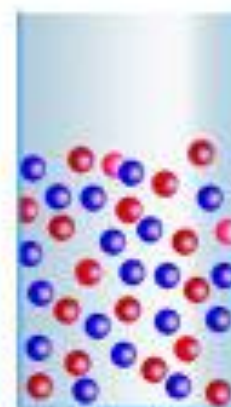
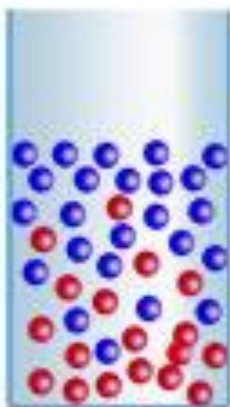
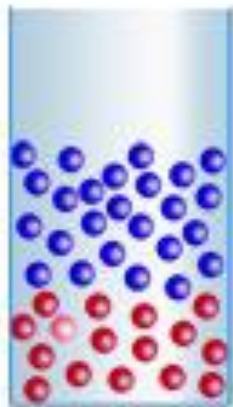
Среднее квадратичное
смещение частиц

$$\xi = (\overline{\Delta x^2})^{1/2} = \left(\frac{\sum_i \Delta x_i^2}{N} \right)^{1/2}$$

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\xi^2 = 2D\Delta t$$

ДИФфуЗИЯ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ



ДИФФУЗИЯ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Первый закон Фика:

$$j_{\text{диф}} = -D \frac{dn}{dh}$$

Вывод уравнения Эйнштейна для коэффициента диффузии D :

$$j_{\text{диф}} = vn = \frac{F}{B} n$$

$$F = -\frac{d\mu / dh}{N_A} = -\frac{RT(d \ln n)}{N_A dh} = -\frac{RT}{N_A n} \frac{dn}{dh}$$

$$j_{\text{диф}} = \frac{F}{B} n = -\frac{RT}{BN_A n} \frac{dn}{dh} n = -\frac{RT}{BN_A} \frac{dn}{dh} = -\frac{kT}{B} \frac{dn}{dh}$$

Уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$B = 6\pi\eta r$$

Диффузия коллоидных частиц в воде:

r , нм	D , м ² /с
1	$4 \cdot 10^{-10}$
100	$4 \cdot 10^{-14}$

ПОТОКИ, СУЩЕСТВУЮЩИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

$$j_{\text{диф}} = -D \frac{dn}{dh}$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$j_{\text{диф}} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dh}$$

$$j_{\text{сед}} = vn$$

$$F_g = mg \quad F_\eta = Bv = 6\pi\eta r v$$

$$F_g = F_\eta$$

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

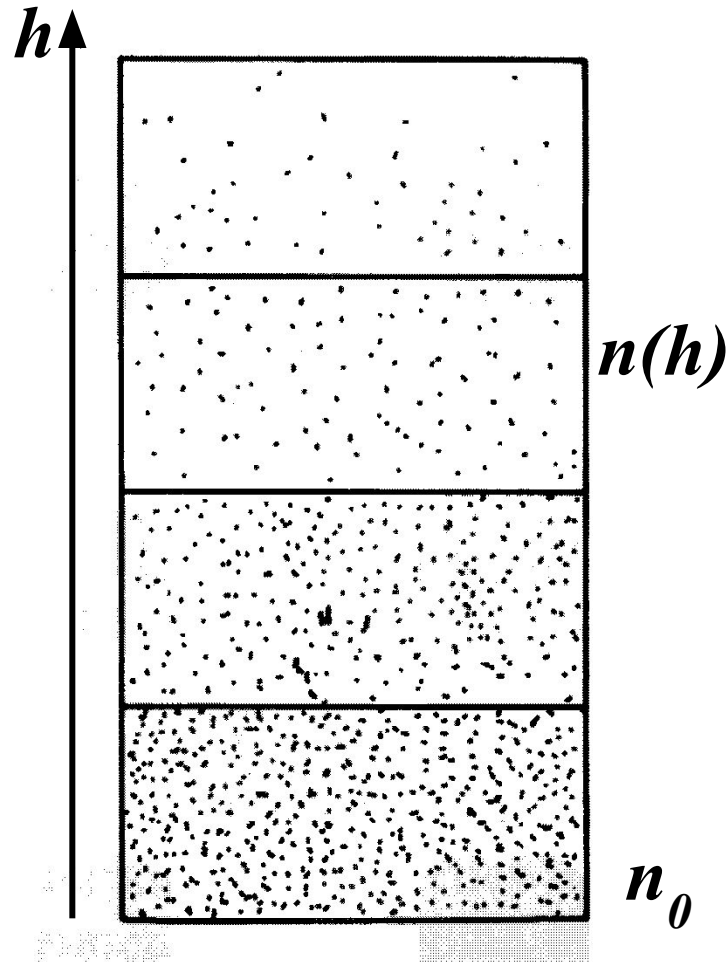
$$j_{\text{сед}} = \frac{mg}{6\pi\eta r} n$$

$j_{\text{диф.}} > j_{\text{сед.}}$ **Седиментационно-устойчивые системы**
Высокодисперсные системы: золи

$j_{\text{диф.}} < j_{\text{сед.}}$ **Седиментационно-неустойчивые системы**
Грубодисперсные системы: суспензии,
эмульсии, взвеси

$j_{\text{диф.}} = j_{\text{сед.}}$ **Седиментационно-диффузионное равновесие**

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФУЗИОННОМ РАВНОВЕСИИ



$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT} h\right)$$

n_0 - количество частиц на нулевом уровне, с которого идет отсчет

m - масса частиц (в жидкости с учетом поправки Архимеда)

h - высота

Перрен

$$N_A = 6,7 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

современное значение

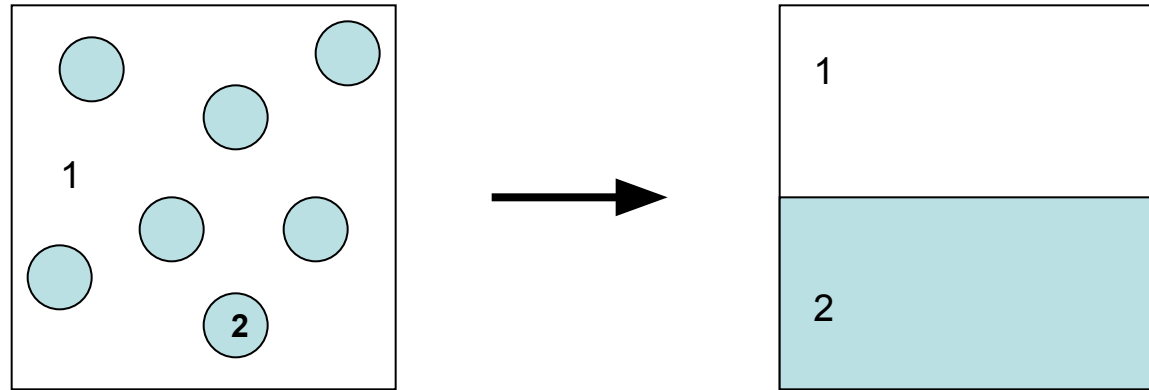
$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КВАРЦА НА СКОРОСТЬ ОСЕДАНИЯ В ВОДЕ

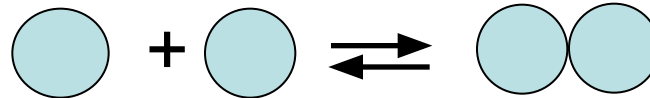
Радиус частиц, м	10^{-9} (1 нм)	10^{-8} (10 нм)	10^{-7} (0,1 мкм)	10^{-6} (1 мкм)	10^{-5} (10 мкм)
Скорость седиментации, м/с	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Время, необходимое для оседания частиц на расстояние в 1 см	100 лет	359 дней	86,2 час	51,7 мин.	31 с

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ПОТЕРЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

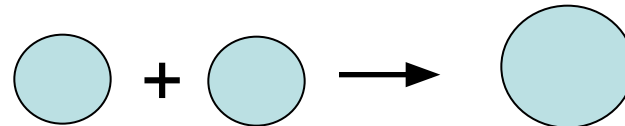


Коагуляция



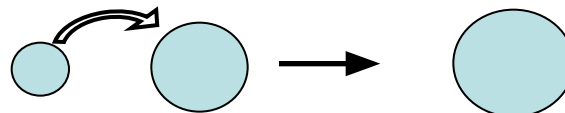
$$\Delta F_s = s\Delta\sigma < 0$$

Коалесценция



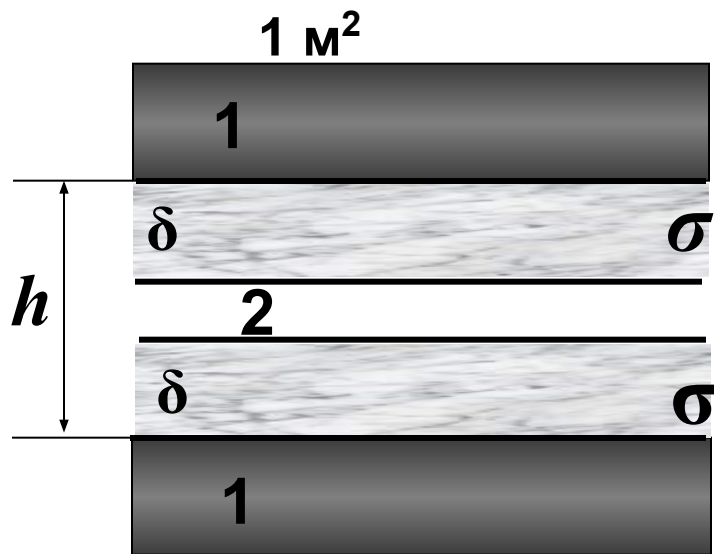
$$\Delta F_s = \sigma \Delta S < 0$$

Изотермическая
перегонка



$$\Delta F_s = \sigma \Delta S < 0$$

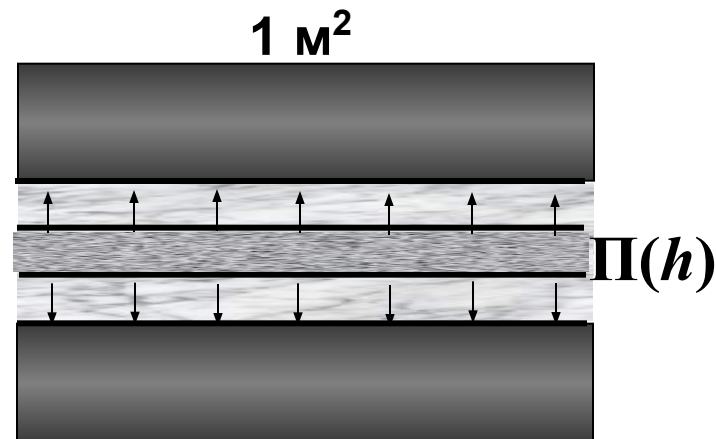
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ. РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ



$$h > 2\delta$$

$$F_{\text{ПЛ}}(h) = 2\sigma$$

Сближение \rightarrow



$$h < 2\delta$$

$$F_{\text{ПЛ}}(h) = 2\sigma + \Delta F_{\text{ПЛ}}(h)$$

$$\Pi(h) = - \frac{d\Delta F_{\text{ПЛ}}(h)}{dh} \quad [\text{Н/м}^2] \equiv [\text{Дж/м}^3]$$

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ $\Pi(h)$ –

это избыточное давление, которое необходимо приложить к ограничивающим пленку поверхностям, чтобы толщина пленки h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе.

	<i>Слюда</i>	<u>h, мкм</u>	<u>$\Pi(h)$, Па</u>
h		1	430
		0,04	$188 \cdot 10^2$

Составляющие расклинивающего давления:

$$\Pi(h) = \Pi_{mol} +$$

1. Молекулярная составляющая Π_{mol} - отрицательная роль в устойчивости

2. Электростатическая составляющая Π_{el} - положительная роль в устойчивости

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

$$U_{mol} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad [\text{Дж/м}^2]$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3} \quad [\text{Дж/м}^3]$$

Простая константа
Гамакера

$$A \sim \alpha_m^2 n^2 \quad [\text{Дж}]$$

α_m – поляризуемость молекул

n – количество взаимодействующих
молекул

Для дисперсных систем

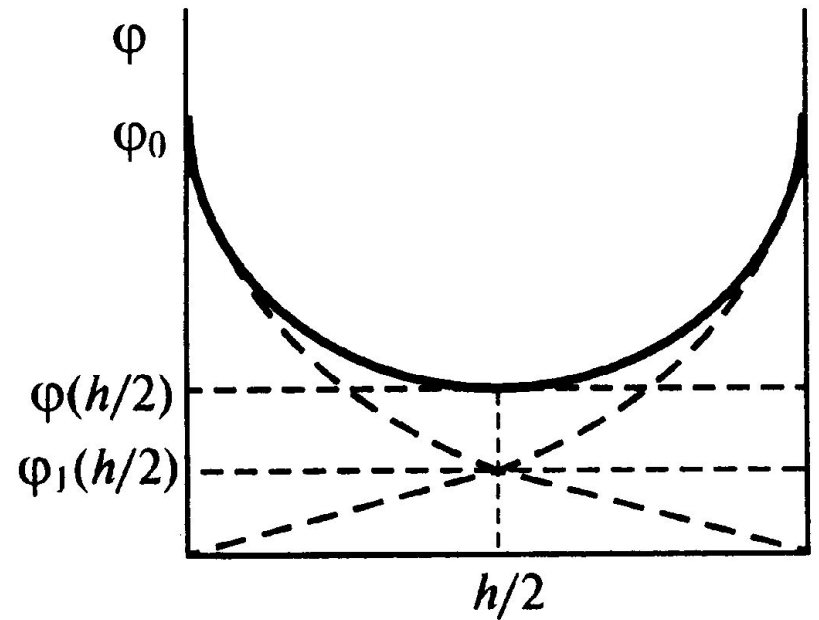
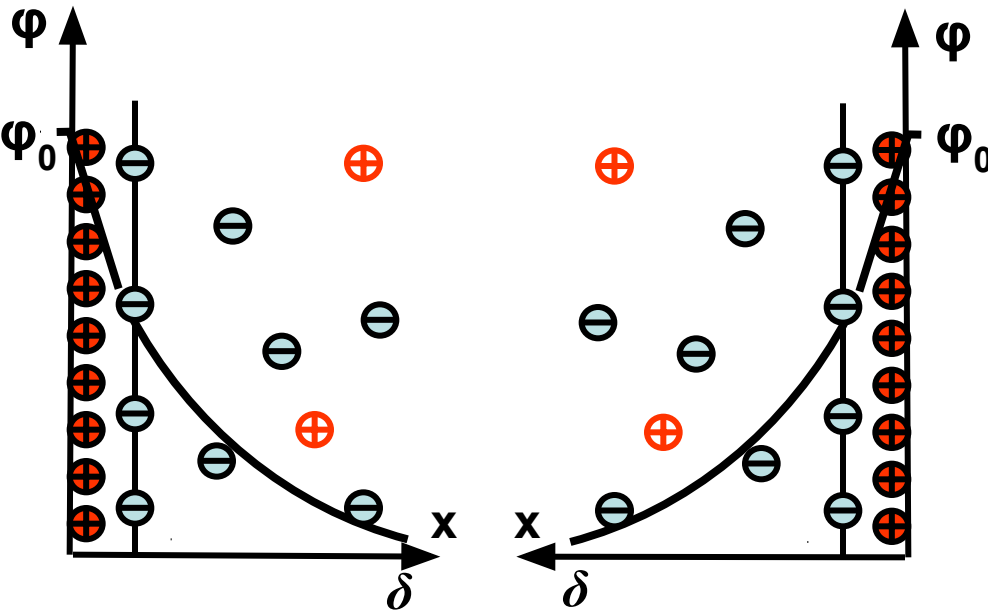
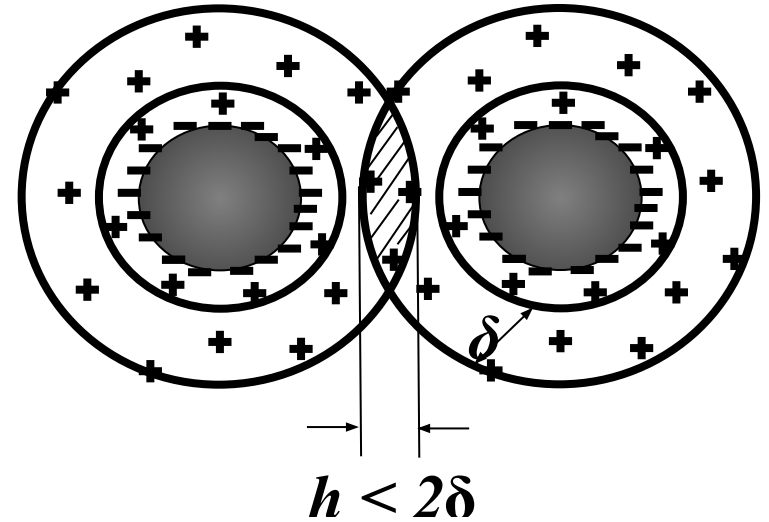
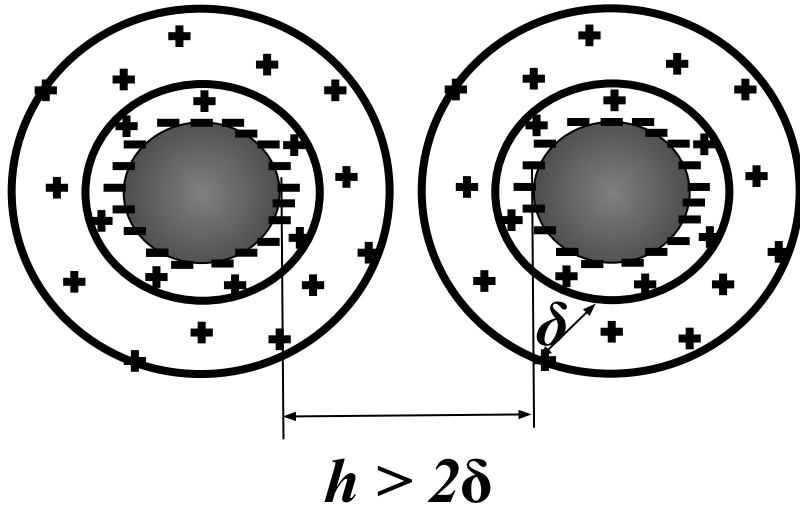
Сложная константа
Гамакера

$$A^* = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2$$

$$U_{mol} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A^*}{6\pi h^3}$$

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ



ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

$$\Pi_{el}(h) = 64n_0kT\gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right)$$

n_0 – концентрация
электролита;

k – константа Больцмана;

$$\gamma = \operatorname{th}\left(\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right)$$

δ – эффективная толщина
ионной атмосферы

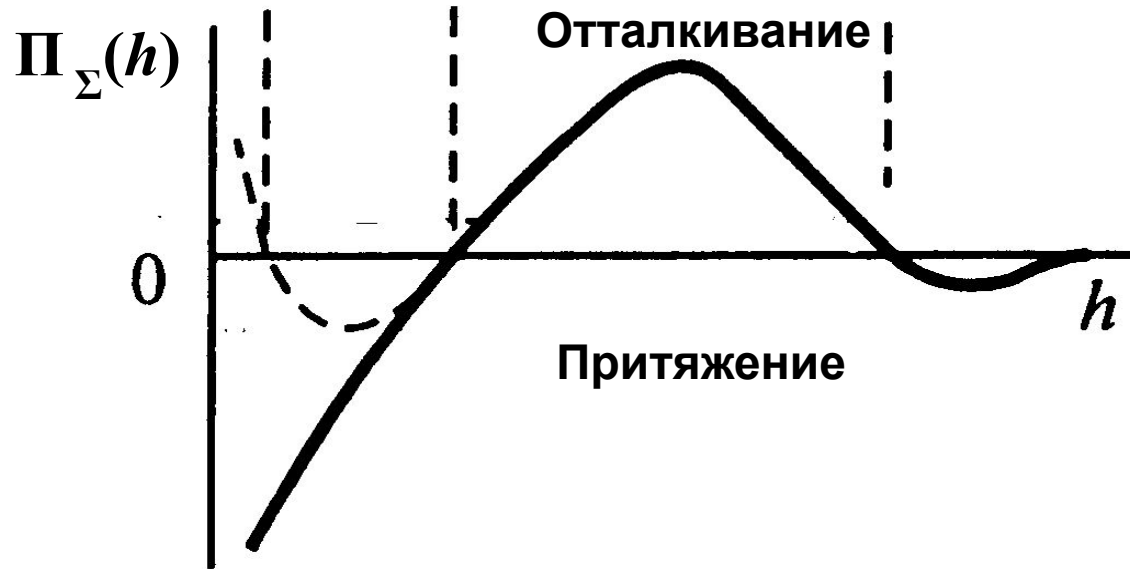
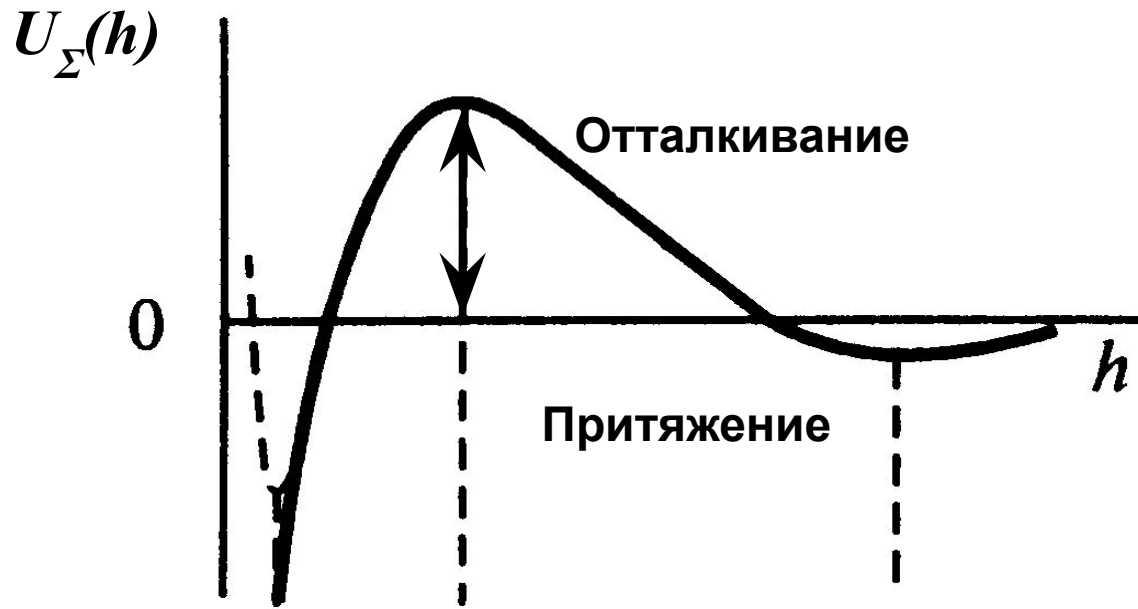
$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{2n_0z^2e^2}}$$

ТЕОРИЯ ДЛФО
(ТЕОРИЯ ДЕРЯГИНА, ЛАНДАУ, ФЕРВЕЯ, ОВЕРБЕКА)

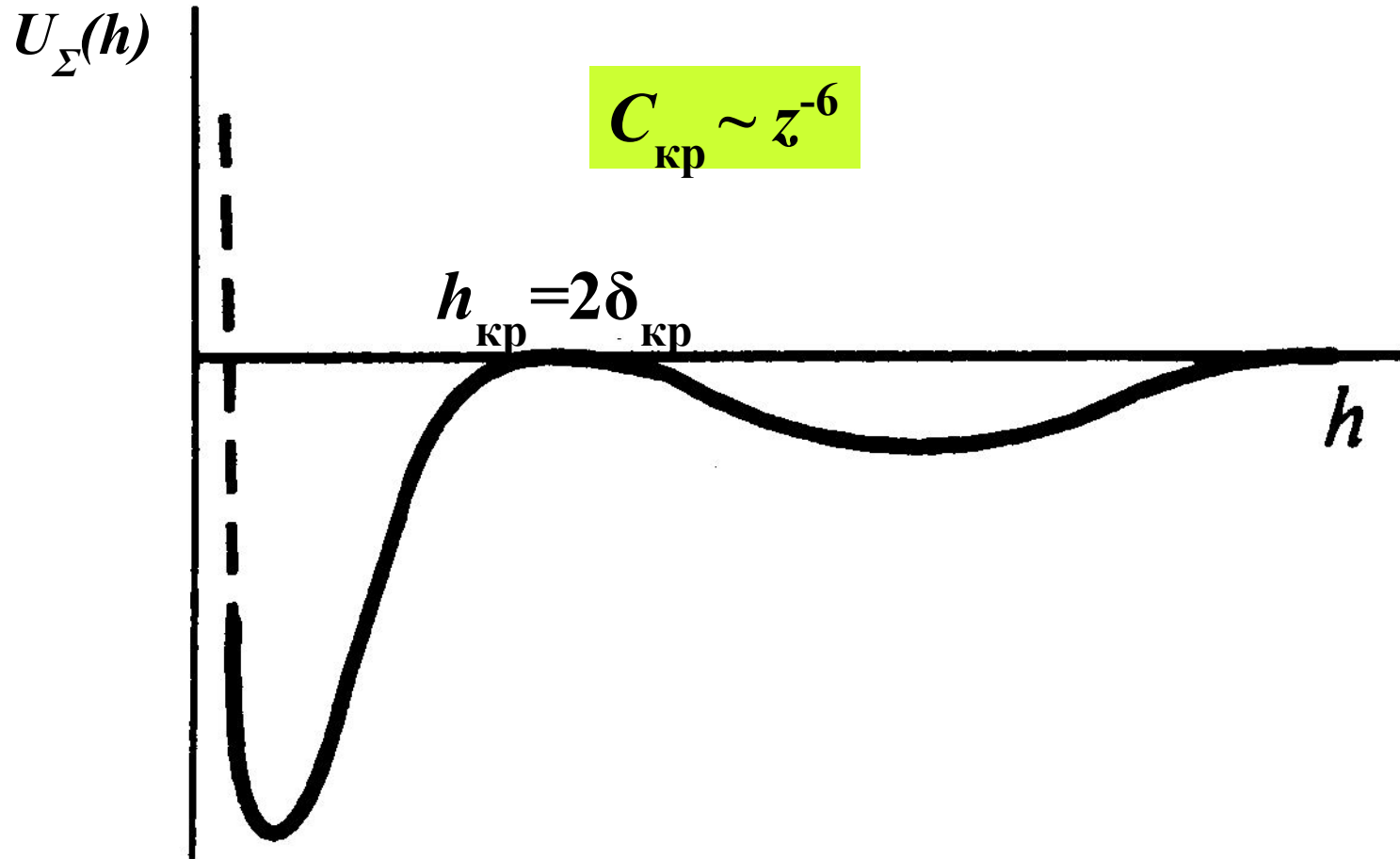
$$U_{\Sigma}(h) = 64n_0kT\delta\gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

$$\Pi_{\Sigma}(h) = 64n_0kT\gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) - \frac{A^*}{6\pi h^3}$$

ТЕОРИЯ ДЛФО



УСЛОВИЕ ПОЛНОЙ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ
ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА,
РАВНОЙ ПОРОГУ КООГУЛЯЦИИ $c = c_{кр}$



ПРАВИЛО ШУЛЬЦЕ-ГАРДИ

$$C_{\text{кр}}^{(1\pm)} : C_{\text{кр}}^{(2\pm)} : C_{\text{кр}}^{(3\pm)} = 1 : 0,016 : 0,0015$$

$$C_{\text{кр}} \sim z^{-6}$$

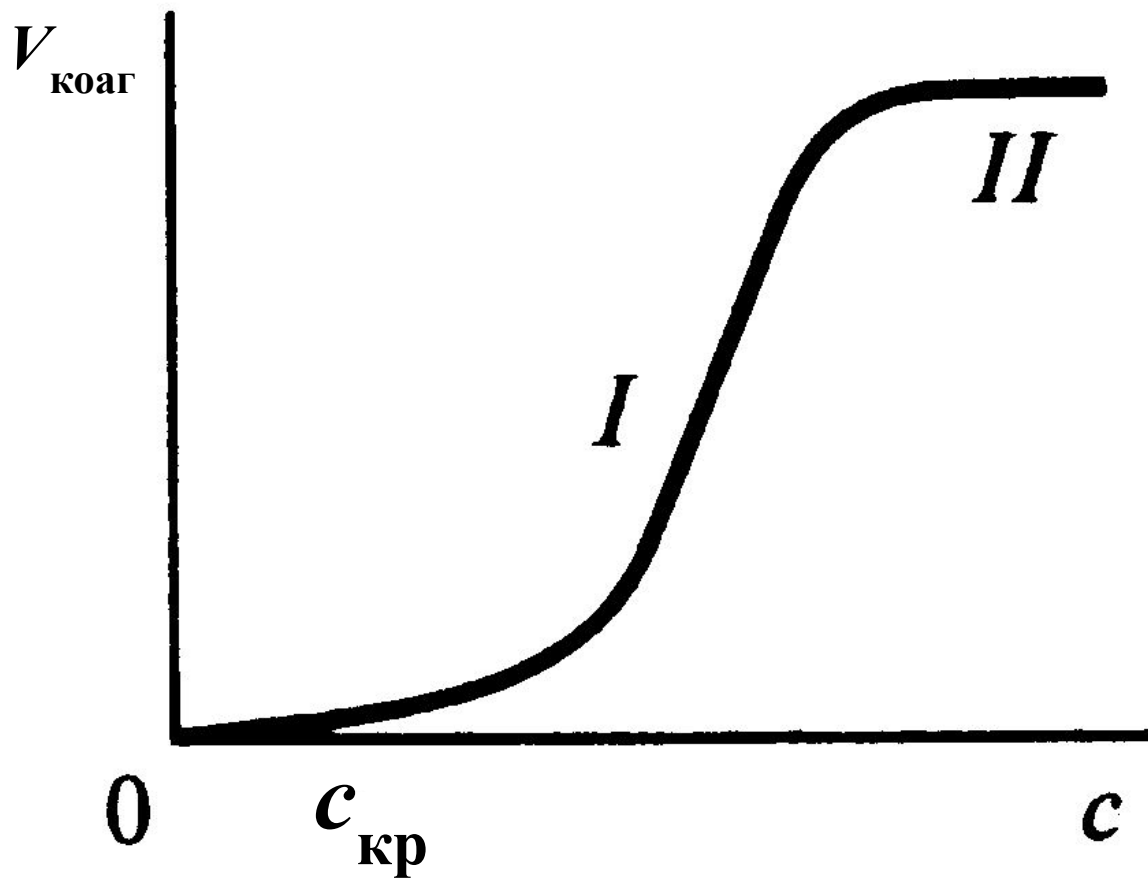
КРИТЕРИЙ ЭЙЛЕРСА-КОРФА

$$\zeta_{\text{кр}}^2 \delta_{\text{кр}} = \mathit{const}$$

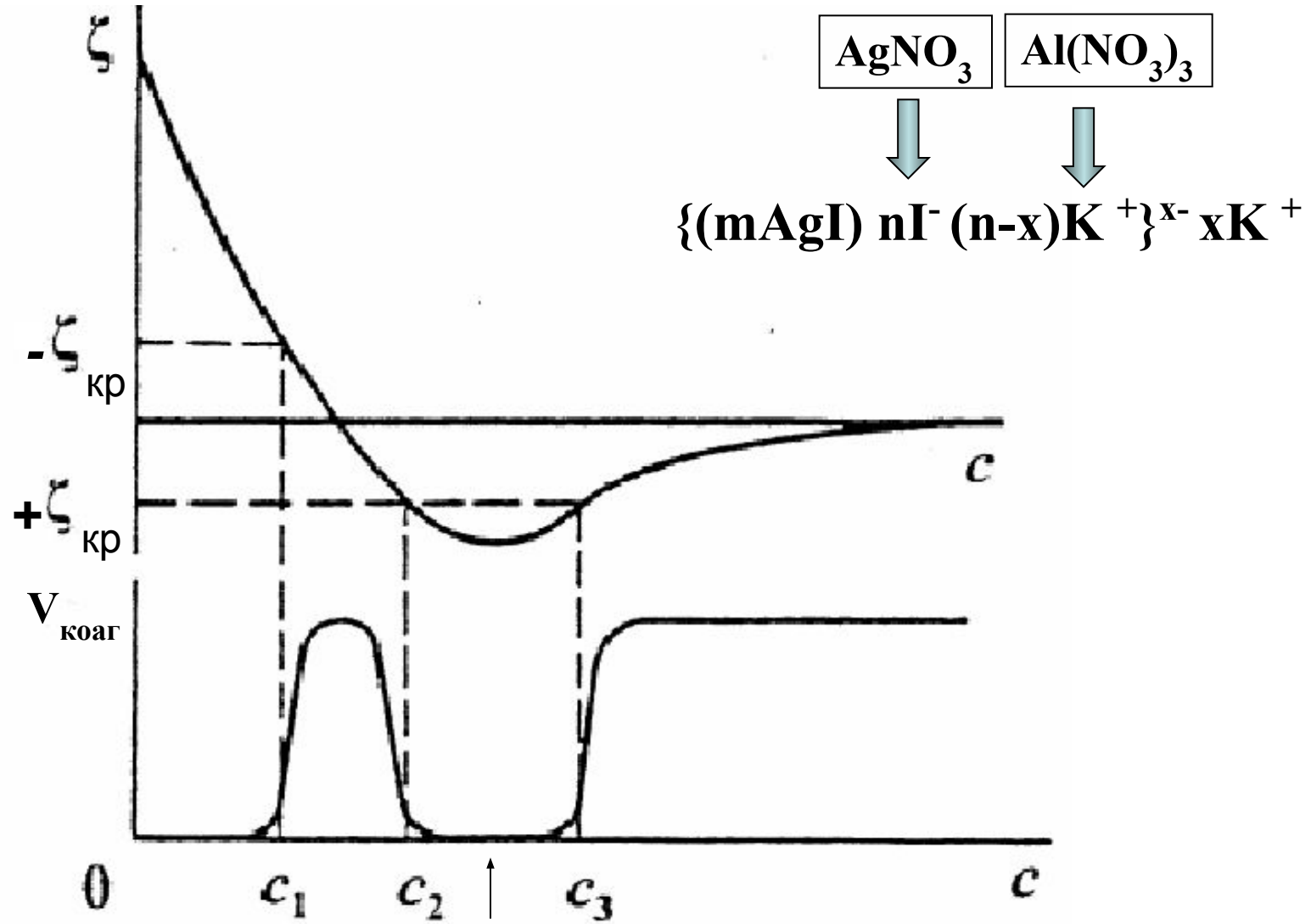
$\zeta^2 \delta > \mathit{const}$ – в системе коагуляции не происходит

$\zeta^2 \delta < \mathit{const}$ – в системе происходит коагуляция

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОАГУЛЯЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

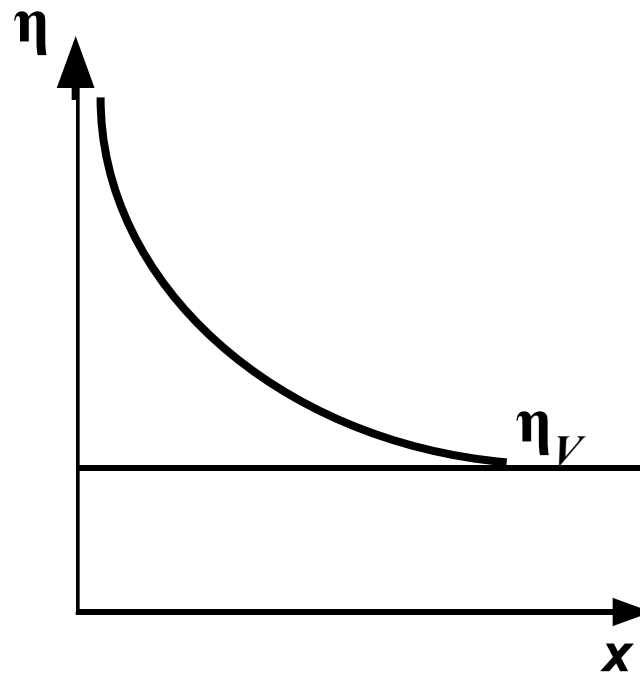
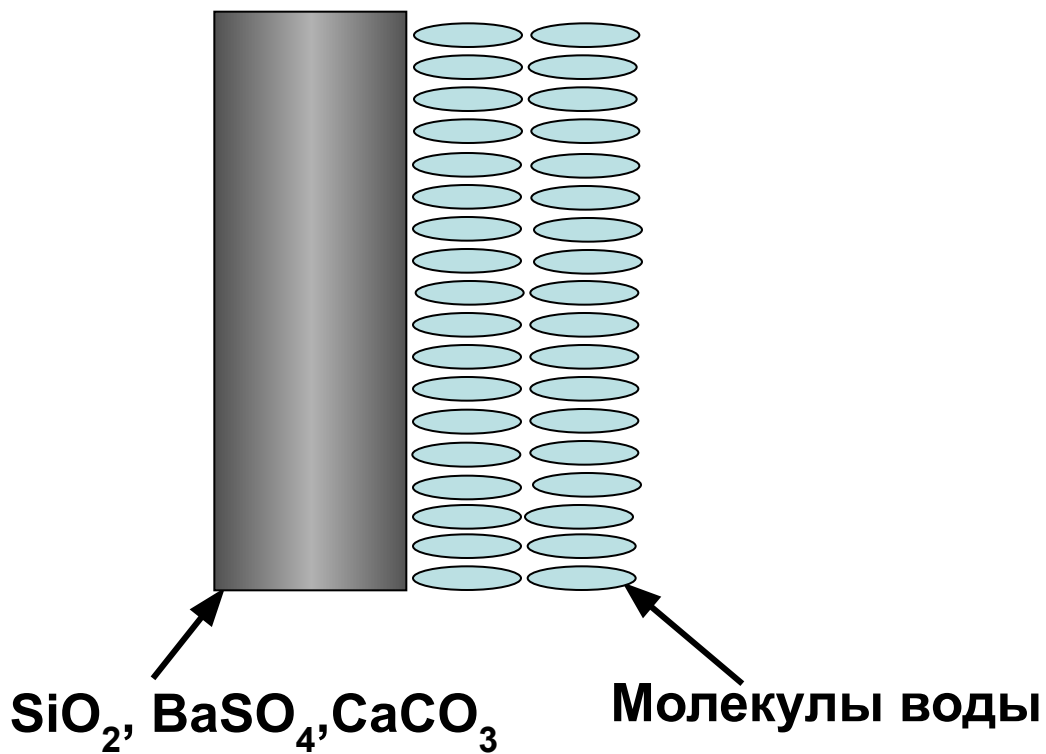


ЗОНЫ КОАГУЛЯЦИИ

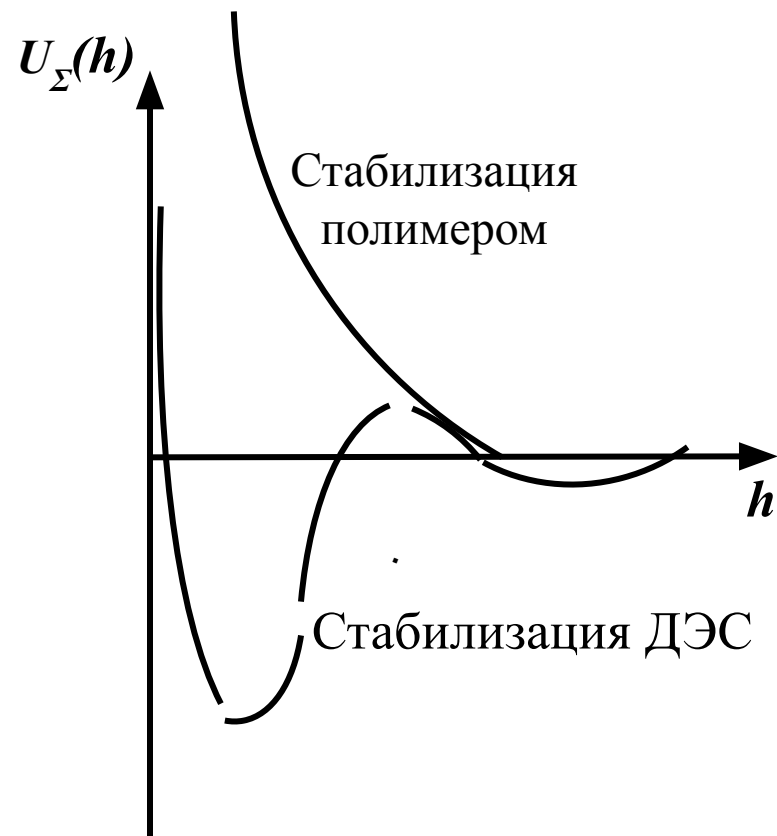
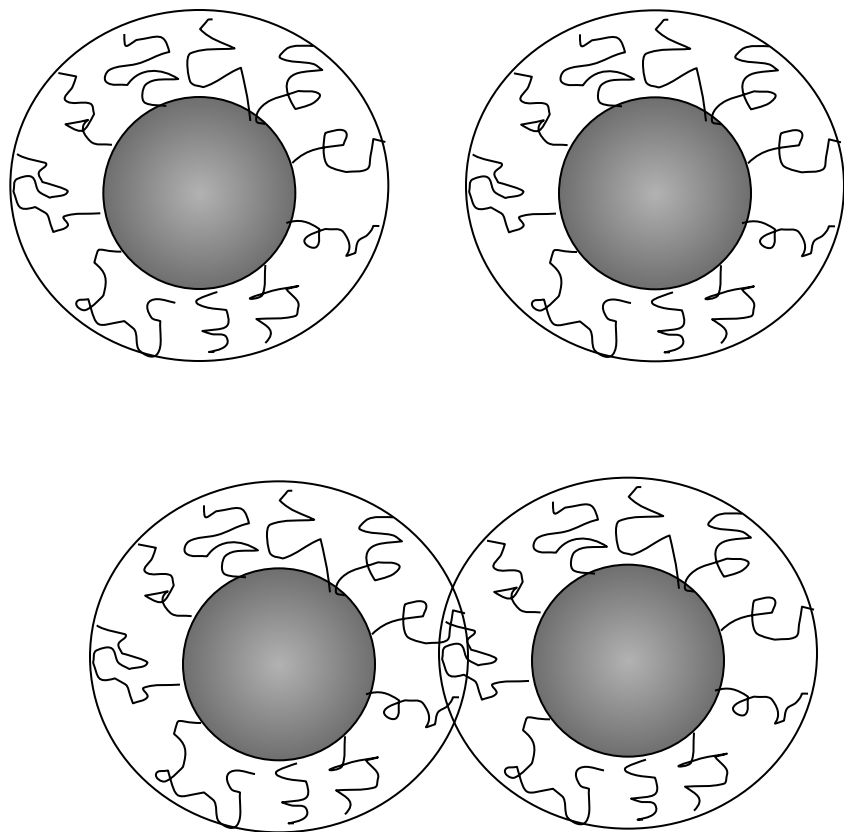


$$U_{\text{к}} < \frac{\beta' kT}{1/2 Z} \quad [\beta' = \ln(n_a/n_{\text{п}})]$$

СТРУКТУРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ



СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЙ БАРЬЕР



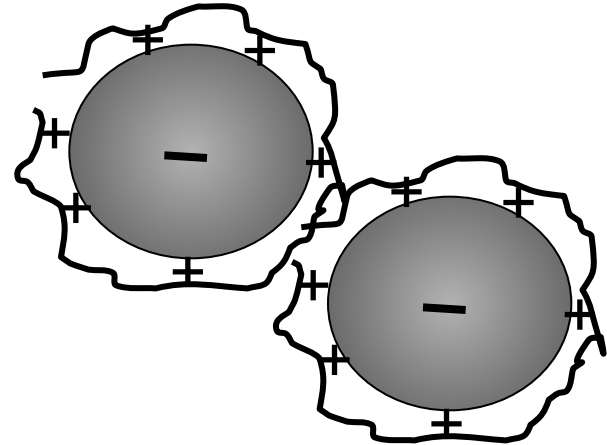
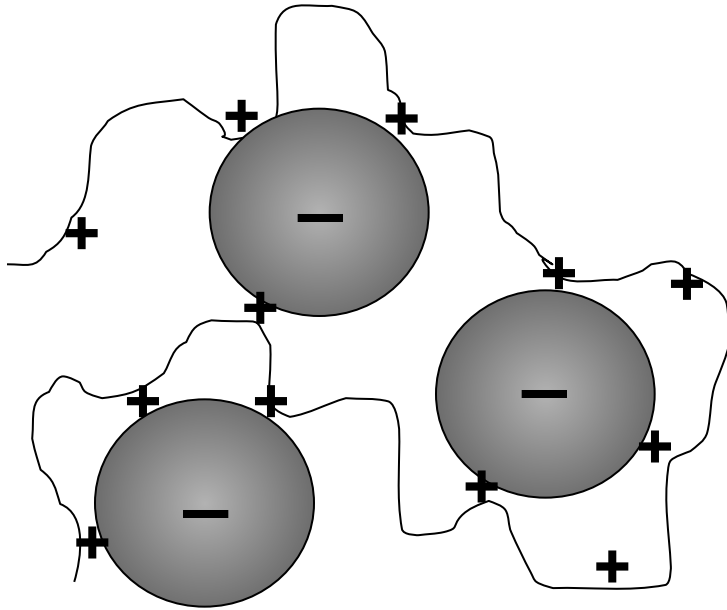
ПРЕИМУЩЕСТВА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

<i>Структурно-механический барьер</i>	<i>Электростатическая составляющая расклинивающего давления (Отталкивание диффузных частей ДЭС)</i>
Нечувствителен к присутствию электролита	Коагуляция при введении электролита
Эффективен как в водных, так и неводных дисперсионных средах	В основном эффективно в водных дисперсионных средах
Эффективен при низких и высоких концентрациях коллоидных частиц	Неэффективно при высоких концентрациях коллоидных частиц

ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

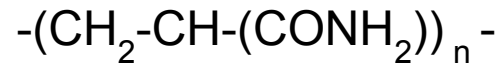
- 1. Электростатическая составляющая расклинивающего давления (отталкивание диффузных частей ДЭС)**
- 2. Структурная составляющая расклинивающего давления (гидратные оболочки вокруг частиц)**
- 3. Структурно-механический барьер (гелеобразные слои ПАВ)**
- 4. Лиофилизация поверхности частиц за счет адсорбции ПАВ**
- 5. Сопротивление вязкой дисперсионной среды вытеканию из зазора между частицами**

ФЛОКУЛЯЦИЯ



Наиболее широко используемые флокулянты:

Полиакриламид



Полиэтиленимин



Природный полиаминосахарид -
Хитозан

