Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ЛЕВИЧ

О СТАБИЛИЗАЦИИ СУСПЕНЗИЙ, ЭМУЛЬСИЙ И КОЛЛОИДОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 III 1955)

Как известно, стабилизация коллоидных систем может быть обусловлена тремя факторами: 1) кинетическим фактором, связанным с медленной диффузией поверхностно-активных веществ или ионов из зазора между сблизившимися частицами; 2) отталкиванием диффузных двойных электрических слоев; теория этого явления для частного случая малых потенциалов поверхности частиц разработана Б. В. Дерягиным (1), а в наиболее полном виде — Л. Д. Ландау и Б. В. Дерягиным (2); 3) действием защитных структурированных оболочек адсорбирующихся веществ.

Согласно представлениям, развитым в особенности в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников (см. (3), где дана подробная библиография), такие стабилизаторы, адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, образуют тонкую структурированную оболочку, препятствующую непосредственному соприкосновению частиц. Поэтому частицы не коагулируют при соприкосновении внешних границ таких оболочек. Такая оболочка не образует новой (третьей) фазы, что равнозначно условию равенства нулю поверхностного натяжения на ее наружной границе.

Высказывалось также представление, что стабилизирующим фактором может служить расклинивающее давление, представляющее некую специфическую (неэлектростатическую) силу отталкивания, действующую на больших расстояниях и заметно превышающую силу вандерваальсового притяжения. Такие силы расклинивающего давления были описаны Б. В. Дерягиным (4). Однако до сего времени не получены прямые данные, указывающие на их роль в устойчивости коллоидных систем.

В дальнейшем мы будем предполагать, что адсорбирующееся вещество — стабилизатор образует вокруг каждой частицы размером a дисперсной фазы оболочку структурированной жидкости толщиной h. Как известно, вязкость структурированных систем зависит от градиента скорости так, что при $dV/dr < \dot{\varepsilon}_0$, где $\dot{\varepsilon}_0$ — характерная скорость сдвига, вязкость имеет наибольшее значение η_1; при $dV/dr > \dot{\varepsilon}_0$ эффективная вязкость падает до значения $\eta_0 \ll \eta_1$. Обычно (в водных средах) η_1 составляет от 10 до 10^9 пуаз, η_0 — от 10^{-1} до 10^{-2} пуаз, $\dot{\varepsilon}_0$ у разных структурированных жидкостей составляет от 0,01 до 10 сек$^{-1}$.

Коллоидная частица, испытывающая броуновское движение, будет увлекать с собой структурированную оболочку, если только $dV/dr \sim v_0/(a+h) < \dot{\varepsilon}_0$. Здесь v_0 — скорость броуновского движения — понятие, которое, как известно, не имеет непосредственного смысла. Естественно, однако, допустить, что, благодаря большому времени релаксации структурированных оболочек, последние не успевают

разрушаться при толчках, испытываемых броуновской частицей. Поэтому v_0 означает по существу условную скорость макроскопического смещения коллоидных частиц, которая составляет обычно 10^{-4} см/сек$^{-1}$. При размерах $(a+h)$ от 10^{-5} до 10^{-4} см, $v_0/(a+h)$ — от 10 до 1 сек$^{-1}$, что лежит в пределах обычных значений ε_0.

Наличие структурированной оболочки, двигающейся вместе с частицей, несколько снижает ее коэффициент диффузии. Нижний предел для коэффициента диффузии можно получить, считая, что частица имеет суммарный радиус $(a+h)$. Снижение коэффициента диффузии приводит к некоторому, однако весьма незначительному, уменьшению скорости коагуляции.

Рассмотрим частицы, благодаря броуновскому движению сблизившиеся на расстояние порядка 10^{-5} см, на котором возникает притяжение вследствие действия вандерваальсовых сил. Для наступления коагуляции под действием этих сил и случайной силы частицы должны войти в непосредственное соприкосновение. Оценим по порядку величины требующееся для этого время τ.

На основании принципа суперпозиции можно написать по порядку величины

$$h^2 \sim (D_1\tau) + \bar{v}^2\tau^2, \tag{1}$$

где $D_1 \sim D_0(\eta_1/\eta_0)$ — эффективный коэффициент диффузии частиц в среде с вязкостью η_1 и $\bar{v}$ — средняя скорость, приобретаемая частицами, сближающимися под влиянием вандерваальсовых сил.

Элементарные оценки показывают, что, вследствие малости массы частиц, время релаксации для установления равномерного движения весьма мало. Поэтому можно написать

$$p = f.$$

Сила вандерваальсова притяжения, отнесенная к 1 см^2 p, была строго рассчитана для притяжения двух тел в вакууме в работе Е. М. Лифшица ([5]). Вопрос о характере вандерваальсова взаимодействия между телами, разделенными пленкой жидкости, остается неизученным как с теоретической, так и с экспериментальной стороны. Если, однако, допустить, что наличие оболочки не приводит к качественному изменению закона вандерваальсовых сил (что особенно правдоподобно в неполярных средах), то можно воспользоваться значением давления, вычисленным в работе ([5]):

$$p \sim \frac{10^{-18}}{h^3} \text{ дин}\cdot\text{см}^{-2}. \tag{2}$$

Легко оценить по порядку величины силу сопротивления, если считать, что сближение частиц происходит медленно и квазистационарно. Если $\bar{v}$ — средняя скорость сближения, то сила сопротивления, отнесенная к 1 см^2 ([6]):

$$f \sim \begin{cases} \dfrac{\eta_1\bar{v}}{h} & \text{при } h \sim a; \\ \dfrac{\eta_1\bar{v}a^2}{h^3} & \text{при } h \ll a. \end{cases} \tag{3}$$

Сравнивая (2) и (3), находим верхний предел скорости:

$$\bar{v} \sim \frac{10^{-18}}{\eta_1 h^3} \text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}. \tag{4}$$

При обычных значениях размера частицы a, расстояния между частицами h и вязкости η_1, первый член справа в (1) существенно меньше второго, так что

$$h \sim \bar{v}\tau. \tag{5}$$

За время τ частицы претерпевают броуновское смещение в направлениях, отвечающих как сближению, так и удалению частиц.

В отличие от направления сближения частиц, движение в других направлениях происходит при силах сопротивления, связанных с нормальной (наименьшей) вязкостью жидкой среды, что соответствует различию коэффициентов диффузии D_0 и D_1. Во всяком случае, это имеет место при размерах структурированной оболочки, сравнимых по порядку величины или меньших, чем размеры частиц. На расстояние порядка h частицы сместятся за время

$$\tau_0 \sim \frac{h^2}{D_0}. \tag{6}$$

Это время может быть несколько увеличено из-за влияния вандерваальсовых сил. Так как эти силы, однако, быстро убывают с увеличением расстояния между частицами, их действием можно пренебречь.

По (5) и (6) неравенство $\tau \gg \tau_0$ имеет место при

$$10^{18}\eta_1 h^2 D_0 \gg 1. \tag{7}$$

При $h \sim 10^{-5}$ см в воде $D_0 \sim 10^{-8}$ см^2/сек$^{-1}$ для частиц с a от 10^{-4} до 10^{-5} см и неравенство (7) эквивалентно $\eta_1 \gg 1$ пуаз.

Таким образом, если структурированная оболочка, окружающая частицу, имеет эффективную вязкость существенно выше 1 пуаза, то за время соударения сблизившихся частиц эти частицы имеют большую вероятность разойтись под действием случайных сил. При этом скорость коагуляции резко падает, и систему можно считать практически стабильной.

Неравенство (7), содержащее h^2, также выражает резкую зависимость стабильности системы от концентрации адсорбирующегося стабилизатора. Это позволяет понять происхождение «золотых чисел» — специфического для данной системы минимального количества стабилизатора — защитного коллоида, который обеспечивает стабильность системы, образуя структурированную оболочку толщиной h, достаточной для выполнения неравенства (7).

Разнообразие сочетаний, возникающих при изменении природы стабилизатора и общей адсорбирующей поверхности частиц, выражают обычно словами о зависимости стабилизирующего действия от химической природы системы.

В заключение следует заметить, что при весьма больших значениях наибольшей вязкости η_1 (порядка 10^2 до 10^6 и более) время сближения частиц оказывается настолько большим, что изложенное предположение о стабильности системы становится эквивалентным представлению о твердой защитной оболочке.

Следует еще указать, что если в раствор введено очень большое количество стабилизатора, так что размер структурированных оболочек, окружающих частицы, велик по сравнению с их средним размером, то описанное выше стабилизирующее действие вновь снижается.

Действительно, при этом анизотропия вязкости, приводящая к стабильности системы, снижается и движение частиц в направлении сближения и в других направлениях происходит при наличии сопро-

тивления, пропорционального наибольшей вязкости η_1, что влияет лишь на подвижность частиц. Фактически, однако, скорость процесса коагуляции может стать весьма малой, если вся жидкая среда окажется иммобилизованной и приобретает вязкость η_1. В такой среде частицы будут обладать весьма малым коэффициентом диффузии D_1.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. П. А. Ребиндеру за ценную дружескую дискуссию вопроса.

Поступило
10 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Дерягин, Trans. Farad. Soc., **36**, 730 (1940). [2] Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **15**, 663 (1945). [3] П. А. Ребиндер, Предисловие к книге В. Клейтон, Эмульсии, ИЛ, 1950. [4] Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937). [5] Е. М. Лифшиц, ДАН, **92**, 643 (1954). [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1954.