

Г. А. МАРТЫНОВ, В. М. МУЛЛЕР

О РОЛИ РАСПАДОВ В МЕХАНИЗМЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 V 1972)

I. Современная теория агрегативной устойчивости лиофобных золей не учитывает возможности распада образующихся в процессе коагуляции агрегатов (¹, ²)*. Это оправдано только в двух случаях: при коагуляции нестабилизированных эмульсий, в которых рождение каждого нового агрегата сопровождается немедленной коалесценцией образующих его капель, и при коагуляции таких золей, в которых частицы вступают в плотный и непосредственный контакт сразу же после возникновения агрегата (поскольку при этом энергия молекулярных сил притяжения возрастает до бесконечности). Здесь мы особенно подчеркиваем, что слияние частиц должно наступать быстро, так как в обратном случае агрегат может распаться еще до того, как энергия связи станет достаточно большой, а распад невозможным. Если плотный контакт возникает не сразу, или если он вообще неосуществим из-за шероховатостей на поверхности частиц, или из-за наличия на этой поверхности пленки прочносвязанной воды или пленки п.а.в., то априорное пренебрежение распадами неоправданно.

II. Для того чтобы выяснить, к каким качественно новым следствиям приводит учет процессов распада, рассмотрим систему, состоящую из n_1 одиночных частиц и одного агрегата сорта К, включающего в себя k «элементарных» частиц. Дальнейшая судьба этого агрегата будет зависеть от вероятности $W_{1,k}^{(a)}$ реакции агрегации $(1) + (k) \rightarrow (k+1)$ и вероятности $W_{1,k}^{(d)}$ реакции распада $(k+1) \rightarrow (k) + (1)$.

Согласно Смолуховскому (¹),

$$W_{1,k}^{(a)} = 4\pi D_1 r_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_k} \right) (r_1 + r_k) n_1 = a_{1,k} n_1, \quad (1)$$

где D_1 — коэффициент диффузии одиночной частицы, r_1 и r_k — радиусы одиночной частицы и агрегата сорта К соответственно**. Вероятность распада двойников (³, ⁴)

$$W_{1,1}^{(d)} \simeq \frac{D_1}{r_1 h} \exp(U_0/\theta), \quad (2)$$

где h — эффективная ширина потенциальной ямы, $U_0 < 0$ — энергия связи, $\theta = kT$. Обобщая (2) на случай $k > 1$, получим

$$W_{1,1}^{(d)} = b_{1,k} \simeq \frac{D_1}{r_k h} \left(\frac{r_k}{r_1} \right)^2 \exp\{z_k U_0/\theta\}. \quad (3)$$

Здесь множитель $(r_k/r_1)^2$ учитывает, что число частиц, способных к вылету с поверхности данного агрегата, пропорционально величине этой по-

* В случае самопроизвольного диспергирования возможность распадов, обусловленных броуновским движением частиц, рассматривалась Ребиндером и Штурманым (¹¹⁻¹⁶).

** Здесь мы для простоты полагаем, что коэффициент замедления $W = 1$, т. е. что потенциальный барьер между частицами отсутствует (¹). Все изложенное справедливо и при $W > 1$.

верхности, $z_k U_0$ — работа выхода и z_k — число ближайших соседей частицы, расположенной на поверхности. Значение $W_{1,k}^{(a)}$ монотонно растет с номером k , в то время как $W_{1,k}^{(d)}$ сначала очень резко падает благодаря росту z_k , а затем начинает медленно расти пропорционально r_k после того, как z_k достигает предельного значения (что, по всей вероятности, происходит при $k \approx 5 \div 10$).

III. На основе (1) и (3) можно сделать несколько очевидных выводов.

1. Если $W_{1,k}^{(d)} \gg W_{1,k}^{(a)}$ при любых k , то с преобладающей вероятностью агрегат будет распадаться до конца, в результате чего в системе останутся только одиночные частицы. В этом случае золь, состоящий из одиночных частиц, будет находиться в состоянии агрегативного равновесия, устойчивого к флуктуативному образованию агрегатов любого размера. При прочих равных условиях параметры этого равновесия практически полностью определяются энергией связи частиц в агрегате (т. е. глубиной потенциальной ямы U_0 на кривой $U(H)$, где U — энергия парного взаимодействия, H — расстояние между поверхностями частиц). Если же, кроме того, на этой кривой имеется барьер высотой U_b , то $W_{1,k}^{(a)}$ и $W_{1,k}^{(d)}$ одновременно уменьшаются в $\exp(-U_b/\theta)$ раз, в результате чего их отношение (а, значит, и параметры равновесия) не меняется*.

2. Если $W_{1,k}^{(d)} < W_{1,k}^{(a)}$ при $k > k_c$, а при $1 < k < k_c$ справедливо обратное неравенство, то агрегаты с $k < k_c$ с преобладающей вероятностью будут распадаться, а с $k > k_c$ — расти. В этом случае система одиночных частиц будет находиться в метастабильном состоянии, устойчивом по отношению к малым флуктуациям и неустойчивым к большим. Так как всегда существует определенная (хотя и малая) вероятность просачивания через область распада $1 < k < k_c$, то метастабильный золь будет медленно коагулировать.

3. Если $W_{1,1}^{(a)} > W_{1,1}^{(d)}$ (и тем самым, $W_{1,k}^{(a)} \gg W_{1,k}^{(d)}$ при $k > 2$), система одиночных частиц будет находиться в лабильном состоянии, неустойчивом к флуктуации любого размера. В этом случае она будет коагулировать со значительной скоростью. Если, кроме того, $W_{1,1}^{(a)} \gg W_{1,1}^{(d)}$, распады вообще не будут играть никакой роли (во всяком случае — на начальной стадии процесса) и в системе начнется быстрая коагуляция в смысле Смолуховского. Таким образом, медленная коагуляция отличается от быстрой или наличием барьера, понижающего эффективность столкновений, или распадом агрегатов, или тем и другим одновременно. Благодаря распадам временной ход процесса при быстрой коагуляции должен быть иным, чем при медленной. Этот вывод хорошо подтверждается экспериментом (рис. 1).

Граница между лабильным и метастабильным состояниями может быть приближенно найдена из условия $W_{1,1}^{(a)} = W_{1,1}^{(d)}$, что дает (3)**.

$$K = 16\pi r_1^2 h n_1 \exp\{-U_0/\theta\} = 1. \quad (4)$$

При $K < 1$ золь метастабилен, при $K > 1$ — лабилен.

4. По прошествии достаточного времени любая система должна прийти в состояние агрегативного равновесия, так как в результате коагуляции n_1

* Но, конечно, от величины U_b зависит время достижения равновесия.

** Аналогичный критерий был получен (14) при рассмотрении процессов самопроизвольного диспергирования, а также (17) при описании процессов коагуляции в дальней потенциальной яме.

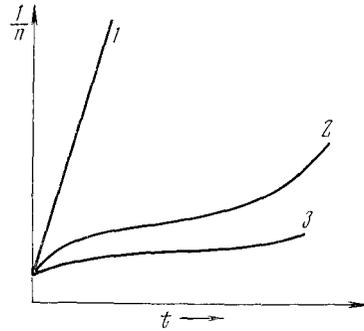


Рис. 1. Кривые быстрой (1) и медленной (2, 3) коагуляции золя золота (3)

уменьшается и $W_{1,k}^{(a)}$, пропорциональная n_1 , в конце концов становится меньше $W_{1,k}^{(d)}$. Это утверждение противоречит общепринятым представлениям, согласно которым лиофобные золи всегда коагулируют необратимо и до конца (^{1, 6, 7}). Однако надо иметь в виду, что равновесные концентрации могут быть столь малы, что дисперсная среда может казаться оптически пустой, а необратимость может быть обусловлена коалесценцией, перекристаллизацией и т. д., т. е. процессами, непосредственно не связанными со степенями свободы, ответственными за агрегатное состояние коллоидной системы. Специальные исследования, проведенные недавно, показали, что даже наиболее типичные лиофобные коллоиды в той или иной степени обратимы (⁸). А так как состояние равновесия есть однозначное следствие наличия распадов (т. е. обратимости), то можно надеяться, что вскоре будет доказан и факт существования равновесных лиофобных зольей. Впрочем, уже сейчас можно сослаться на фарадеевские золи золота, стоящие без каких-либо заметных изменений около 150 лет (¹²), и на золи серебра Ли (¹³).

Очевидное противоречие возникает здесь и с теорией Смолуховского (¹), согласно которой процесс, раз начавшись, будет продолжаться до тех пор, пока число агрегатов в системе $n = n_0 / (1 + t/T_a)$ не обратится в нуль при $t \rightarrow \infty$ (T_a — характерное время агрегации, зависящее от высоты барьера). Однако легко показать, что экстраполяция формул Смолуховского вплоть до $t = \infty$ незаконна. Действительно, в его теории учитываются только реакции агрегации $(i) + (j) \rightarrow (i + j)$. Если же учесть и реакции распада, то для потока ψ_{ij} в пространстве размеров агрегатов получим выражение

$$\psi_{ij} = a_{ij}n_i n_j - b_{ij}n_{i+j}, \quad (5)$$

где a_{ij} и b_{ij} — константы агрегации и распада соответственно. Полагая, согласно Смолуховскому, $a_{ij} = a$, $n_k = n_0 \tau^{k-1} / (1 + \tau)^{k+1}$, $\tau = t/T_a$, получим, что пренебрежение распадами возможно лишь при

$$\tau(1 + \tau) \ll a n_0 / b_{ij}, \quad (6)$$

так как только в этом случае $a_{ij}n_i n_j \gg b_{ij}n_{i+j}$. Отсюда видно, что режим быстрой коагуляции осуществляется только на начальной стадии процесса и только в достаточно концентрированных (по числу частиц диспергированного вещества) зольях. Последнее, впрочем, следует и непосредственно из (1) и (3).

5. В простейшем случае энергия взаимодействия $U(H)$ складывается из энергии сил электростатического отталкивания $U_R(H, C)$ и энергии сил молекулярного протяжения $U_A(H, A)$, где A — константа Гамакера, C — концентрация электролита (⁴). Варьируя C , можно менять энергию связи в пределах $0 \gg U_0(C) \gg U_A^{(0)}$. Если при этом окажется, что $K(U_0 = 0) \ll 1$, а $K(U_A^{(0)}) \gg 1$, то при малых концентрациях электролита золь будет практически устойчив, а при больших — начнется быстрая коагуляция; если же и $K(U_A^{(0)}) \ll 1$, то золь будет устойчивым при любых C . Границу между поночувствительными и пононечувствительными зольями можно приблизительно найти из условия $K(U_A^{(0)}) = 1$, где $U_A^{(0)} = U_A(H_{\min})$ определено, принимая $H = H_{\min} = 10 \text{ \AA}$ (H_{\min} — расстояние максимального сближения частиц, совместное с наличием на их поверхности барьера толщиной в 2—3 слоя молекул прочносвязанной воды). Соответствующие расчеты, показывают, что в широком интервале A , n_1 и r_1 сольватной оболочки в 10 \AA вполне достаточно для того, чтобы полностью стабилизировать золь по отношению к электролитам. Меняя концентрацию частиц n_1 или их диаметр $2r_1$, можно перевести золь из поночувствительного состояния в пононечувствительное, и наоборот. Отсюда следует, что один и тот же золь в одних условиях может вести себя как лиофобный, а в других — как лиофильный, что хорошо подтверждается экспериментом (см., например, (^{8, 9})).

6. Поскольку во всех приведенных выше рассуждениях внутренняя структура индивидуальных частиц не играет никакой роли, то полученные выводы в одинаковой степени приложимы как к коллоидным системам, так и к истинным растворам. Поэтому естественно, что по отношению к процессам агрегирования коллоидные растворы качественно ведут себя так же, как и истинные растворы. В частности, процесс коагуляции лабильного или метастабильного золя по существу аналогичен процессу выпадения осадка из пересыщенного раствора, и, следовательно, его можно рассматривать как процесс образования новой фазы (точнее, псевдофазы), в которой роль отдельных молекул играют частицы диспергированного вещества, а роль зародышей — агрегаты. Соответственно, для достаточно крупных агрегатов можно ввести понятие поверхностного псевдонатяжения, характеризующего собой избыток свободной энергии, обусловленный нехваткой соседей у частиц, расположенных на поверхности агрегата и т. д., т. е. перенести большинство представлений обычной термодинамики на системы, образуемые ансамблем частиц диспергированного вещества*. Возможность такого переноса подтверждается также статистической теорией растворов Мак-Миллана — Майера⁽¹⁰⁾, так как в последней под молекулами можно понимать как обычные молекулы, так и частички диспергированного вещества в золях.

В заключение благодарим чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягина за интерес к работе и ценные замечания.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Р. Кройт, Наука о коллоидах, 1, ИЛ, 1955. ² Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 11, 802 (1941); 15, 662 (1945); Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, ОМОН, сер. хим., 1937, 1153; В. Derjaguin, Trans. Farad. Soc., 36, 203 (1940). ³ Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, Сборн. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», 1972, стр. 7. ⁴ Н. Н. Туницкий, Диффузия и случайные процессы, «Наука», 1970. ⁵ Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева, Колл. журн., 26, 61 (1964). ⁶ А. Д. Шелудко, Коллоидная химия, ИЛ, 1960. ⁷ С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, М., 1964. ⁸ G. Frens, The Reversibility of Irreversible Colloids, Thesis, Utrecht, 1968. ⁹ P. Elworthy, A. Florence, J. Rogers, J. Coll. and Interface Sci., 35, 23 (1971). ¹⁰ Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960. ¹¹ L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627 (1949). ¹² Э. Гатчек, Введение в физику и химию коллоидов, М.—Л., 1927. ¹³ M. Sarsy Lea, Am. J. Sci., 37, 476 (1889). ¹⁴ П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукки, Колл. журн., 20, 645 (1958). ¹⁵ В. И. Лихтман, Е. Д. Шукки, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁶ А. В. Перцев, Исследование процессов диспергирования в условиях сильного снижения свободной межфазной энергии, Кандидатская диссертация, М., 1967. ¹⁷ E. J. Verwey, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Amsterdam, 1948.

* Частично это уже было сделано Онзагером⁽¹¹⁾.