

第二章 文獻回顧

2-1 膠體發展回顧

膠體科學最早發展於西元 1845 年，由 Francesco Selmi 觀察明礬、澱粉、硫化銀、普魯士藍、氯化銀...等物質，發現這些物質粒子加入水中會變成澄清卻帶點混濁的溶液，他便稱這類的溶液為「假溶液」(pseudo solutions)。

到了西元 1850 年，Michael Faraday 發現金溶膠膠體粒子凝聚在一起後便無法分開，因此將此不溶性的分散液稱為「疏液性」溶膠液體 (lyophobic or liquidhating)。

西元 1861 年，Thomas Graham 將物質區分為「膠體」(colloid) 與「晶體」(crystal or crystalloid) 二種，他藉由實驗發現結晶性物質擴散速率比非結晶性物質快，於是首次使用「colloid」這個名詞來描述 Selim (1845) 所觀察到的「假溶液」。為了突顯膠體的特性，Graham 定義出膠體粒子粒徑為 $1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 之間。因為當粒子粒徑小於 $1\mu\text{m}$ 時，粒子會因布朗運動使粒子的擴散速率變得非常大；而當粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 時，重力對粒子沉降的影響則會很大，所以膠體粒子粒徑的大小對膠體沉降影響很大。

另一方面，西元 1827 年，英國植物學家 Rober Brown 使用光學顯微鏡觀察花粉粒子時，發現這些懸浮在水中的花粉粒子呈現著不規則的運動。

這是因為花粉粒子受熱攪動 (thermal agitation) 的影響，會自由撞擊水分子而造成的隨機運動，此即所謂的「布朗運動」。

到了西元 1917 年，Marian Smoluchowski^[1] 更進一步推導出布朗運動之急速凝集速率公式，來說明擴散現象對兩個膠體粒子凝集時的影響。

西元 1945 年，膠體科學界發現了另一個重大的突破，即由 Derjaguin-Landau^[2] 及 Verway-Overbeek^[3] 提出所謂的 DLVO 理論，此理論考慮了兩顆膠體粒子之間的凡得瓦爾力與電荷排斥力，前者會導致膠體粒子相互吸引而凝聚在一起；後者則使兩顆膠體粒子不能靠得更近而無法凝聚在一起。到現今 DLVO 理論仍廣泛的被使用來描述膠體溶液的穩定度。

2-2 膠體系統的分類

膠體系統一般分為三大類：

1. 分散膠體溶液 (dispersed colloid)：是指一般以粒子狀態分散在溶液中呈現穩定狀態的懸浮液，由於膠體溶液具有高的表面自由能，所以一旦膠體粒子凝聚之後便不會再分散。此膠體會呈現熱力學上的不穩定及不可逆性。
2. 高分子物之真膠體溶液 (true solutions of macro-molecular)：天然或合成的高分子物之真膠體溶液，就熱力學觀點而言，呈現穩定及可逆性。所

以一旦溶質從溶劑中分離出來，即很容易再聚集在一起。

3. 結合膠體 (association colloid) 溶液：是指由界面活性劑 (surfactant) 結合而成的各種形狀之「微胞」膠體 (micelle colloid)，而界面活性劑分子會有結合不分散的特性，並同時擁有親水性及疏水性（或親油性；lipophilic）兩部分，即一端親油一端親水。就熱力學觀點而言，此膠體溶液呈穩定狀態。

2-3 膠體的形狀

粒子形狀的不均勻性 (asymmetry) 在測定膠體溶液整體性質時佔相當重要的因素。膠體粒子的形狀一般可區分成球形粒狀 (sphere)、層狀 (laminar) 及線狀 (linear)。最常見的膠體粒子形狀為球形，如乳膠 (latex)、乳液 (emulsion) 及液體氣溶膠 (liquid aerosol) 等，而含金及碘化銀之溶膠液中的結晶膠體，大體上也呈對稱性球體形狀。較常見的層狀膠體為三價氧化鐵及黏土 (clay) 懸浮液。長直線狀的膠體粒子則多為高分子聚合物 (polymer)，由於高分子物鏈間之吸引力，或因共價鍵、氫鍵或離子鍵產生的交鏈現象 (cross-linking) 及高分子鏈之間的糾結作用，使這些高分子膠體溶液經常呈現一定程度的力學性質及韌性，微粒狀或線性狀的膠體溶液則無此特性。

2-4 膠體分散溶液

二相系統為一最單純的膠體分散系統。二相系統可分為分散相 (dispersed phase) 和分散介質 (dispersed medium)，分散相為形成膠體粒子之相，而分散粒子分佈的介質則稱為分散介質。膠體系統之分散相與分散介質可分為固體、液體或氣體，相互組合後應有九種兩相系統的膠體分散溶液。但氣體-氣體之混合液，僅能視為真溶液(氣體分子完全均勻混合)，不能視為膠體溶液。所以，兩相膠體分散溶液共有八種，見表[2-1]^[4]。

而本文探討之膠體系統為固體在液體中的分散系統，亦即分散相為固體(聚苯乙烯乳膠和苯乙烯二乙烯基苯乳膠)，分散介質為液體(超純水)，依此分散之形式統稱為膠體懸浮液 (colloid suspensions)。

2-5 親媒性及疏媒性膠體系統

膠體系統的親媒性 (liquid-loving) 或疏媒性 (liquid-hating) 通常用來描述膠體表面被溶劑分子「濕潤」(wetting) 的情形，及膠體表面官能基與溶劑分子「媒合」(solvated) 的程度。若液狀介質為水，則可以用親水性 (hydrophilic) 及疏水性 (hydrophobic) 兩名詞稱之。

親水性膠體由於膠體表面擁有極性官能基，如胺基 (-NH₂)、羧基 (-COOH)、磺酸基 (-SO₃H)、羥基 (-OH) 等親水性基，因此這些親水性

表[2-1]兩相膠體分散溶液分類^[4]

分散相	分散媒	名稱	例子	
液體	氣體	液體氣溶膠 (liquid aerosol)	霧、水珠，雲	
固體	氣體	固體氣溶膠 (solid aerosol)	煙，塵埃	
氣體	液體	泡沫 (foam)	肥皂泡沫，滅火器泡沫，啤酒泡沫	
液體	液體	乳液 (emulsion)	O/W	奶油，沙拉醬
			W/O	奶油，原油乳液
固體	液體	溶膠 (sol)	金溶膠，碘化銀溶膠	
		懸浮膠 (suspension)	油漆，細沙	
氣體	固體	固體泡沫 (solid foam)	多孔質固體，浮石(pumice)，擴散狀聚苯乙烯	
液體	固體	固體乳液 (solid emulsion)	凍膠(gel)，蛋白石， $[H_2O/SiO_2]$ ，珍珠 $[H_2O/CaCO_3]$	
氣體	固體	固體懸浮膠 (solid suspension)	有色玻璃	
		固體溶液 (solid solution)	有色寶石	

的官能基很容易與偶極水分子起水化反應，使膠體表面被一層水分子薄膜所包圍，讓兩顆膠體粒子很難直接接觸而產生凝集；例如矽膠（silica gel）、白明膠（gelatin）、及溶解性澱粉（soluble starch）等。而疏水性膠體因為不具上述的親水性基，幾乎不會與水分子起水化作用，所以不會有因水分子層所造成的立體障蔽，使兩顆膠體粒子可以靠得更近，進而降低其膠體溶液的穩定性；一般疏水性膠體有乳膠（latex）、黏土（clay）、碘化銀、金溶膠、及氧化鋁水合物等。

2-6 膠體的表面電荷

大部分膠體粒子在接觸到一極性介質（如水溶液）時，因下列的反應機制而產生表面電荷（surface electric charge）：

（1）離子吸附（Ion adsorption）

膠體粒子表面的淨電荷是由於溶液中離子不同的吸附程度而引起，造成粒子表面吸附過多的正電荷或負電荷。由於陽離子因為較陰離子容易被水化（hydrated），故陽離子電荷較容易存在於溶液中，不易吸附於膠體粒子表面上，所以若以水為介質時，膠體粒子多半會吸附陰離子而呈現負電荷狀態。

(2) 離子化 (Ionisation)

表面官能基 (function group) 離子化後可以使膠體粒子獲得電荷。例如蛋白質表面上的羧基與胺基 (carboxyl and amino groups) 離子化後可獲得 COOH^- 及 NH_3^+ 等帶電荷的離子。而這些官能基離子化的情形及其所帶的淨電荷 (net molecular charge) 需要視溶液之 pH 值而決定。在低 pH 值時，粒子呈現淨正電荷，在高 pH 值時，粒子呈現淨負電荷，而在淨電荷為零時之 pH 值則稱之為等電位點 (iso-electric point)。

(3) 離子分解 (Ion dissolution)

由離子所組成的物質，藉由其組成離子不同的分解速率，使此物質獲得表面電荷。例如結晶形粒子碘化銀 (AgI) 溶膠的溶解度積很低 ($K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-} = 10^{-16}$)，造成溶解於溶液中的 Ag^+ 及 I^- 離子濃度也很低，此時有較多的 I^- 離子存在於膠體表面時，碘化銀膠體的表面則呈現負電荷； Ag^+ 離子較多時，則其表面帶正電荷。對於 AgI 膠體粒子而言， Ag^+ 及 I^- 這兩種粒子稱為碘化銀膠體的電位決定離子 (potential-determining ions) 即銀離子或碘離子的濃度可決定此膠體表面之帶電量與帶電性。由於 I^- 離子對 AgI 膠體粒子表面有較強的親合勢，即 I^- 離子較 Ag^+ 離子在碘化銀結晶格子中的固著情形要好，造成碘化銀膠體的電位點 (iso-electric point) 不在 $\text{pAg} 8$ ，而是在 $\text{pAg} 5.5$ ($\text{pI} 10.5$)。

(4) 偶極分子之吸附及配向 (Adsorption and orientation of dipoles)

偶極分子的吸附雖對膠體表面的淨電荷無影響，但在膠體表面出現一層配向偶極分子時，則對其表面電雙層中電荷的分佈情形就有影響。

不同膠體粒子當經由以上四種方式，在不同的環境下會帶有不同的電荷，電荷相同的膠體粒子會由於電荷相斥，使粒子相互遠離，而電荷相反的膠體粒子則因電荷相吸，使粒子相互接近。也因為有表面電荷的產生，必須考慮膠體電雙層理論，及其對膠體粒子凝集的影響。

2-7 電雙層理論

由於膠體粒子在接觸到一極性介質（如水溶液）時會產生表面電荷，這些表面電荷並且會影響鄰近極性溶液中電荷離子的分佈情形，亦即與表面電荷帶相反電荷（counter-ion）的離子會被吸引至固體表面，而帶相同電荷(coion)的離子會被排斥而離開固體表面。若再加上離子間的熱攪拌(thermal agitation)現象，會使在極性溶液中與固體表面電荷帶相反電荷的離子吸附在固體表面，而造成溶液中存在過剩的與固體表面帶相同電荷的離子，游離擴散在溶液中（如此固體表面與溶液中帶電離子的分佈情形可維持電中性），此固體表面電荷分佈的情形稱為電雙層的電荷分佈現象。

為了解許多帶電荷膠體溶液中電荷動力學的性质（electric kinetics）及

測定膠體溶液穩定性的試驗結果，電雙層理論可用來解釋膠體表面和溶液中電荷離子的分佈情形，及固體表面所產生電位(electric potential)的問題。

2-8 固定電位及固定電荷

固定電位 (constant potential) 是指膠體表面電位 (一般以 Zeta 電位代表, mV) 在改變溶液中惰性電解質濃度的情況下仍固定不變，但膠體表面的電荷密度 (coul/cm²) 會改變，反之固定電荷 (constant charge) 則是指膠體表面的電荷密度在改變溶液中惰性電解質濃度情況下仍固定不變，但膠體表面的電位會改變。此兩者的描述對膠體表面電雙層排斥力有很重要的影響：

(1) 固定電位 (constant potential) 模式：

例如碘化銀膠體懸浮液，當添加惰性電解質時，當兩膠體粒子相互靠近的速率不夠快時，電位決定離子 (Ag⁺或 I⁻) 仍會快速的吸附在膠體粒子表面而達到平衡，此時，膠體的表面電位值會固定不變，但是膠體表面的電荷密度卻會改變，這是由於 AgI 結晶表面的 Ag⁺或 I⁻離子擴散至溶液中所致。

(2) 固定電荷 (constant charge) 模式：

這是由於電位決定離子與膠體粒子表面的吸附平衡速率不夠快所致，

如黏土粒子 (clay)，因為自身晶格缺陷所產生的同離子取代作用會造成黏土粒子為固定電荷模式。另外，當蛋白質、肥皂 (soap) 或焦磷酸鹽 (pyrophosph) 吸附在膠體表面時，會使膠體表面吸附平衡變慢成為固定電荷模式。

(3) charge regulation 模式

由 Niham 和 Paresegian (1971) ^[5]所提出。如氧化物膠體表面交互作用力會影響其自身表面基座的解離程度 (degree of dissociation of surface groups)，使的膠體粒子為非固定電位或固定電荷模式。另外，Healy、Chan 及 White (1978) ^[6]證明了 charge regulation 的概念可用在含有離子化基 (ionizable groups) 的膠體表面，如橡膠乳液 (latex)、細菌 (biocolloids) 等。

(4) 混和型模式 (mixed)

若兩膠體粒子分別為固定電位及固定電荷的交互作用，稱之為混和型 (mixed) 模式。

Rajagopalan 和 Kim (1981) ^[7]對於固定電位、固定電荷及混和型三種模式對粒子間的作用能曲線 (DLVO 理論) 的影響有定量上的討論，以固定電位模式的能障最低，混合性次之，固定電荷模式則最高。而本文所使用的是固定電位模式以利於之後的膠體溶液穩定度分析。

2-9 膠體懸浮液的穩定性和 DLVO 理論

膠體溶液的穩定性取決於膠體粒子間諸種交互作用力的大小。而在沒有外加電磁場或流場（external forces）影響下，膠體粒子懸浮液的穩定性決定於下列幾項因素：

- (1) 膠體粒子間的作用力（interparticle force）
 - a. 凡得瓦爾吸引力（London van der Waals attractive force）
 - b. 電雙層排斥力（electric double layer repulsive force）
 - c. 短距離排斥力（short-range repulsion）
- (2) 流體動力的交互作用（hydrodynamic interaction）
- (3) 重力（gravitational）
- (4) 布朗運動（Brownian diffusion force）

在本論文中，由於膠體粒子懸浮液是靜置且在無額外施予重力場的情況下進行實驗，所以只考慮膠體粒子間的作用力，及布朗運動這兩項參數，來對膠體粒子懸浮液的穩定度作討論。

而在穩定度的討論中，最重要的莫過於 DLVO 理論，此理論為研究在膠體溶液中加入電解質時，引起疏媒性膠體粒子相互接近時所發生之相互作用能量變化的現象，及其對整個膠體溶液穩定度影響的理論，分別由 Deryagin、Landau、Verwey 及 Overbeek 氏所提出。DLVO 理論主要為描述膠體之間作用能量與其間隔距離變化的關係，而此作用能量是由膠體表面電雙層重疊所引起的電荷排斥能量 V_R 和凡得瓦爾吸引能量 V_A 所加成的。

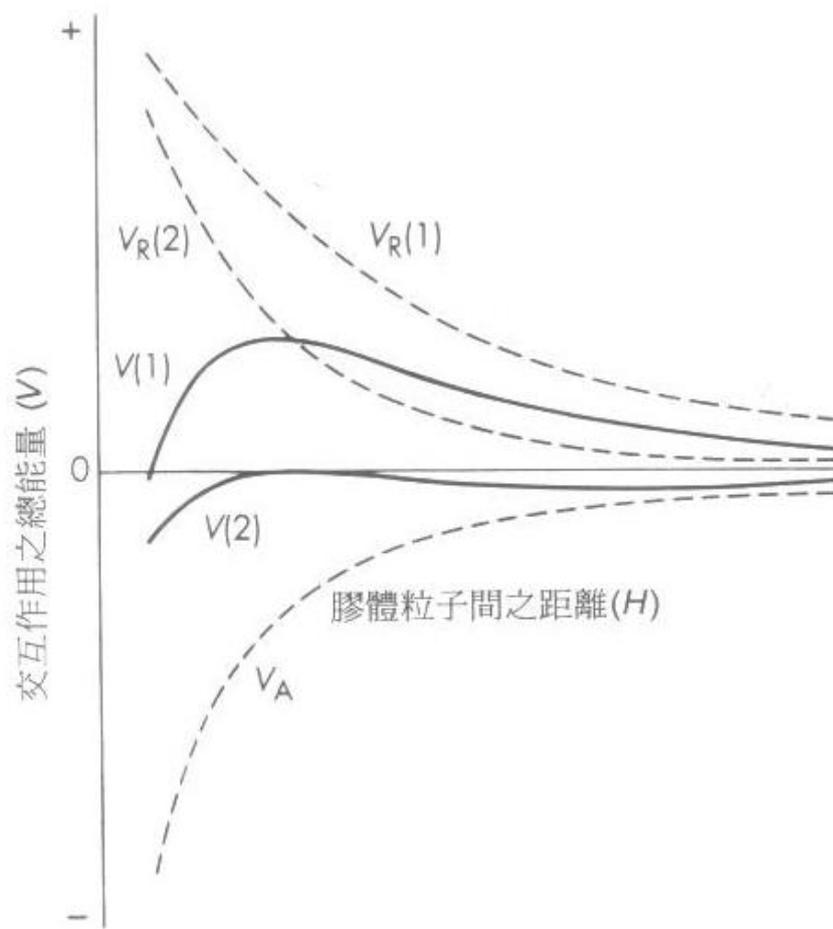
由作用位能曲線 (potential energy curves) 可知，就相同物質組成之膠體粒子間的電荷排斥力而言，在電雙層厚度 ($1/\kappa$) 的範圍內，此電雙層排斥能約為膠體粒子間距離的指數函數 (exponential function)，且其間的凡德瓦爾吸引力會隨粒子間距離增加而呈反冪次 (inverse power) 的減少。因此在小的及大的分離距離時，凡德瓦爾吸引力均大於電荷排斥力，在中等距離時，電荷排斥力需視此二種力之實際值，才能決定何者可能居主導地位。圖[2-1]說明可能發生之二種能量作用圖的形式。

能量曲線 $V(1)$ 有一最大排斥能障， $V(2)$ 為在任何粒子間分離距離時，膠體的電荷排斥力均較凡德瓦爾吸引力為小之情形。

與膠體粒子之熱能 (thermal energy) kT 相較，若前述最大能障 (energy barrier) 的高度較大，則此膠體溶液將呈現穩定狀態，若膠體粒子的外加能量能克服其最大能障，則此系統中膠體粒子將會凝聚在一起。此能障高度決定於 ψ_d (表面電位) 及電雙層厚度 (即 $1/\kappa$ ，溶液的離子強度)。

而作用位能曲線的另一個特點為在相當大的分離距離時會出現一第二最小能障 (secondary minima)，若與 kT 相較，此最小能障曲線並不會陷太深，其結果會引起膠體粒子的鬆弛，形成可逆向的絮凝現象 (flocculation)。對小的粒子而言 ($a < 10^{-8} \text{m}$) 而言，此第二最小能障不會太深，以致使第一最大能障位能 (primary maximum) 相對變得太高，使小膠體粒子無法凝聚

在一起。若粒子較大時，則此第二能障將變得很深，使膠體粒子可以進行可逆式的絮凝。



圖[2-1] DLVO 總交互作用能曲線， $V(1)$ 及 $V(2)$ 得自不同排斥曲線， $V_R(1)$ 及 $V_R(2)$ 與吸引曲線 V_A 之總合

2-10 膠體系統中的作用力

2-10.1 電雙層排斥力

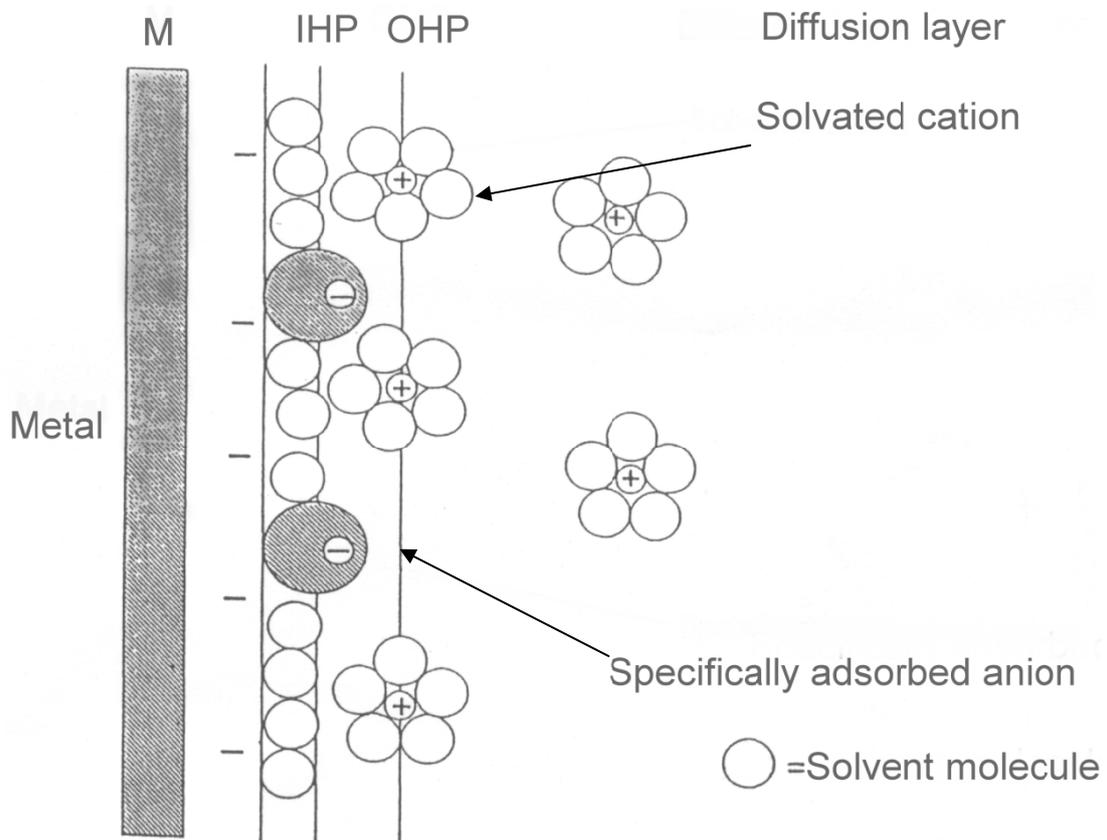
(1) 擴散電雙層理論的發展

- Helmholtz (1879) 最早提出固定電雙層的概念 (如二個無限大面積及厚度的平行荷電板間之交互作用)。
- Gouy (1910)^[8]及 Chapman (1913)^[9]認為被吸附的離子有熱運動，將 Helmholtz 固定電雙層改為擴散電雙層模式。
- Stern(1924)^[10]修正 Gouy-Chapman 理論，認為反電荷離子(counter-ion) 在靠近帶電表面的位置時，其離子的淨電力與凡得瓦爾力會遠勝過熱運動，而吸附固定在表面形成電雙層，並可由 stern plane 來劃分，將整個電雙層視為固定電雙層 (compact layer) 與擴散電雙層之組合。
- Grahame (1974)^[11]更詳細地再將電雙層劃分為 inner Helmholtz plane (IHP) 及 outer Helmholtz plane (OHP) 兩部分來描述，見圖[2-2]^[12]。

(2) 採用 Gouy-Chapman 觀點描述電雙層中電荷擴散區之理論模式：

- 以電荷為觀察者，膠體表面假定為平面狀且電荷均勻分佈在其表面。
- 電雙層擴散區域的電荷離子視為點電荷 (point charge) (即不佔體積)。
- 溶劑分子與分子的導電度均相同，即溶液具有均勻的介電常數。

- 以 Boltzmann 分佈理論描述在該點位置上單位體積之正電荷或負電荷濃度與其電位的關係。
- 以 Poisson's 方程式描述在該點位置上單位體積之電荷密度與電位的關係。



圖[2-2] The diagram of electric double layer^[12] (i.e. Grahame model, 1974)

2-10.2 凡得瓦爾吸引力

最早由 Hamaker (1937) ^[13] 利用成對加乘法 (pair wise addition)，計算出兩膠體粒子間的吸引力。然而，此結果在兩膠體粒子相距太遠 ($H > 10\text{nm}$) 時，因忽略膠體粒子間的電磁放射所需之一定傳遞時間 (finite time of propagation)，即所謂阻滯效應 (retardation effect)，會高估了凡得瓦爾吸引力的大小或 Hamaker 常數 A 的值。

凡得瓦爾吸引力的大小主要是與物質的 Hamaker 常數 A 有關，而 Hamaker 常數與粒子本質 (單位體積的原子數和極化程度) 及媒介 (溶劑) 的性質有關。

Reerink 和 Overbeek (1954) ^[14] 提出一個由膠體溶液穩定度的實驗來計算 Hamaker 常數的方法，有別於一般經由理論公式來計算 Hamaker 常數的方法，而利用此法求得的 A 值稱為 Hamaker 常數的實驗值。我們現在均採用 Hamaker (1937) 的計算方法 (忽略阻滯效應) 來計算凡得瓦爾吸引位能 V_A 。

2-10.3 短距離排斥力

短距離排斥力分為兩種，一種為電子雲斥力 (Born repulsion)，另一種為溶劑分子結構力 (structural force)，二者均只有當兩膠體粒子非常靠

近至某一極短的距離 (H_{\min}) 時才需考慮。電子雲斥力是指在兩膠體粒子距離極短時，兩帶電粒子表面的電子雲會產生重疊 (Overlap)，這時，便會產生一巨大的靜電排斥力使兩粒子無法再靠近。就表面平滑乾淨的膠體粒子而言， H_{\min} 一般為 0.4nm。然而，假若膠體粒子表面吸附有界面活性劑或高分子的話， H_{\min} 會增加到 10nm 左右，因此，上述由電雙層排斥力結合凡得瓦爾力而得到的膠體粒子間交互作用力 (DLVO 理論)，只適用於兩粒子間的距離大於 H_{\min} 的狀況。

當兩膠體粒子相互靠近至一極短的距離時 ($<3\text{nm}$)，亦會有另一阻力產生，稱之為溶劑分子結構力 (solvent mediated force 或 hydration force 或 packing force)，這是由於溶劑分子 (水分子) 在膠體粒子表面全面或局部的吸附排列結構發生變化所造成。亦可想像為兩膠體粒子相互靠近時，需排擠掉其表面間的溶劑分子，而造成溶劑分子的吸附排列產生變化，這時溶劑分子在靠近膠體表面的密度會呈現擺動不一的型態 (oscillatory)，而遠離膠體表面的溶劑分子密度則視為一定值。因此，我們可以知道，當兩粒子表面靠近的距離達到數個溶劑分子半徑的大小時 ($<30\text{nm}$)，Hamaker (1937) 所提出的膠體粒子間連續性 (continue) 的凡得瓦爾理論將會被破壞，即此時若只考慮粒子間的交互作用力 (DLVO 理論) 將無法描述膠體粒子實際凝集的情形。

值得一提的是我們可結合電子雲斥力及溶劑分子結構力來產生一有別於電雙層排斥力或凡得瓦爾吸引力 (long-range forces) 之短距離斥力 (short-range repulsion) 項，如 Ruckenstein (1978) ^[15] 便在他的總交互作用位能中加入此短距離斥力項的線性加成 (LSA) 數學式，即總作用能 $\Phi(h) =$ 凡得瓦爾吸引位能 $\Phi_A(h) +$ 電雙層排斥位能 $\Phi_{DL}(h) +$ 短距離斥力位能 $\Phi_{12}(h)$ ，此時的總交互作用位能曲線會同時出現一次極小及二次及小的凹谷，見圖[2-3]，明顯地表示出一次極小的吸附是可逆的，這打破了以往傳統上認為一次極小吸附為不可逆的錯誤觀念。所以，經由這些短距離斥力項 (電子雲斥、溶劑分子結構力) 的考量，我們更可以準確的描述膠體粒子的去凝集現象，而對於一次極小粒子的去凝集現象，我們稱為去膠溶作用 (repeptization)。

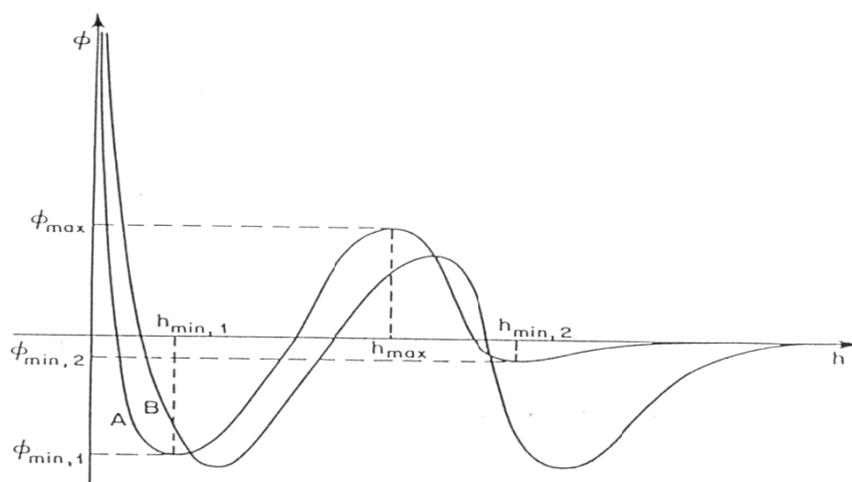


圖 [2-3] The interaction potential energy curves which contain the Born repulsive force and the structure force

2-11 有機高分子助凝劑

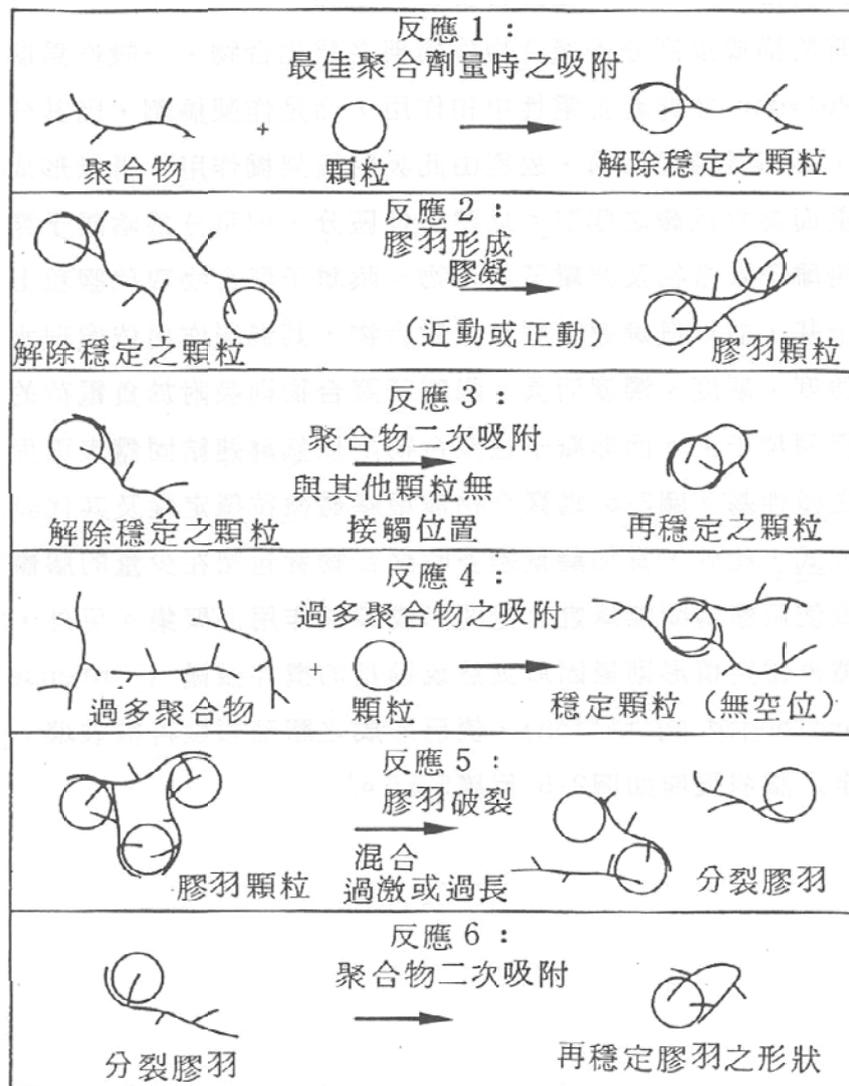
為了加強膠體懸浮液的膠凝沉降之效果，近年來合成之有機高分子已廣泛地應用於工業界之中，例如 polyacrylamide (PAM)，polyacrylic acid (PAA)，polystyrene (PSS) 及 polydiallyl-dimethylammonium (PDADMA, Cat-Floc) 等等。

通常要被選用成為凝劑或助凝劑的高分子，必須要具備能吸附在膠體表面的官能基 (functional group)，才能形成「膠體-高分子」之結合體，此時若結合體之間尚有吸附空位 (vacant adsorption site)，將會因為高分子聚合物的架橋作用而和其他膠體粒子形成錯化合物。所以做為助凝劑的高分子聚合物，因為其分子量大，且具有長鏈之結構，經由吸附與架橋作用，產生既大且重的膠羽，來幫助膠體粒子沉降，並非是利用加入電解質溶液來壓縮電雙層的方法，來使來使膠體粒子沉降。

有機高分子聚合物可以用離子性來區分成三類，陰離子聚合物、陽離子聚合物及非離子聚合物。陰離子聚合物取代膠體粒子上的陰離子基，並以氫鍵連結膠體粒子與聚合物，陽離子聚合物則吸附於負電荷的膠體或膠羽粒子上，而非離子聚合物則以氫鍵連結固體表面與聚合物之極性基。

我們可以由圖[2-4]^[16]中看出，反應 1 和反應 2 表示高分子聚合物吸附在膠體粒子表面上，和其他膠體粒子交聯形成架橋，產生大顆的膠羽粒子

而沉降。反應 3 表示若高分子聚合物長鏈部分未能接觸到其他粒子，則可能縮回與原來顆粒表面其他位置接合，而使顆粒再穩定。反應 4 表示添加的高分子濃度過高，使膠體粒子表面沒有空餘的吸附空位，使高分子聚合物無法再吸附於膠體表面，使膠體溶液呈現穩定狀態。反應 5 和反應 6 表示已形成的膠羽顆粒，因為突然或時間過長的震盪攪拌，使膠羽分裂，形成如反應 3 一樣的再穩定膠體粒子。



圖[2-4]聚合物破壞膠體粒子穩定性之架橋模式^[16]