

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. М. ХОМИКОВСКИЙ и П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент  
Академии Наук СССР

**ЗАВИСИМОСТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И СМАЧИВАНИЯ ЧАСТИЦ СУС-  
ПЕНЗИЙ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ ОТ АДсорбЦИИ ПОВЕРХ-  
НОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА**

Цель этой работы—исследование состояния пигментов в масляных (печатных) красках по стабилизации и последующей флокуляции суспензии в углеводородной среде поверхностно-активными веществами\*. Для суждения о механизме изменения дисперсности пигментов при добавлении поверхностно-активного стабилизатора (олеиновой кислоты) исследованы также адсорбция олеиновой кислоты частицами пигментов в тех же условиях и изменение молекулярной природы поверхности частиц под влиянием адсорбционных слоев стабилизатора.

Ранее было показано одним из нас и его сотрудниками (1, 2), что при введении поверхностно-активных веществ в суспензии гидрофильных порошков в углеводородной среде происходит стабилизация суспензии. Стабилизация возрастает с адсорбцией поверхностно-активных веществ на границе раздела частица порошка—среда, и максимум стабилизации наступает при насыщении мономолекулярного адсорбционного слоя стабилизатора. При этом на адсорбционном слое ориентированных молекул стабилизатора, обращенных углеводородными цепями в малополярную фазу, образуются сольватные оболочки (4), являющиеся переходным слоем от адсорбционных пленок к дисперсионной среде и предохраняющие частицы суспензии от слипания. Можно предположить, что толщина сольватных оболочек растет по мере насыщения адсорбционного слоя, достигая максимума при полном насыщении монослоя. При дальнейшем увеличении концентрации стабилизатора обычно происходит частичная флокуляция частиц суспензии—первичные, ранее стабилизированные частицы слипаются в хлопья. Такая флокуляция может быть объяснена образованием второго адсорбционного слоя полярными группами наружу или коллоидообразованием в адсорбционном слое.

---

\* Углеводородные (неполярные) среды (вазелиновое масло, бензол, толуол и т. д.), содержащие различные количества поверхностно-активных веществ (например олеиновой кислоты), являются моделями связующих веществ масляных красок. Эти модели менее вязки и не являются пленкообразующими, но соответствуют связующим веществам по полярности (по величинам поверхностного натяжения на границе с водой) (3).

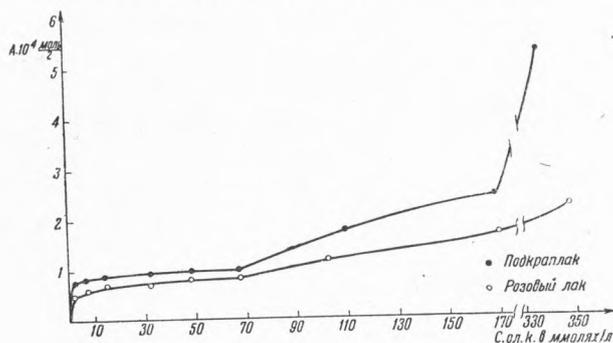
Зависимость смачивания и стабилизации частиц пигментов (4 г) в толуоле (100 см<sup>3</sup>) от адсорбции олеиновой кислоты

$C$ —равновесная концентрация олеиновой кислоты в дисперсионной среде,  $q(r_1, r_2)$ —содержание частиц по фракциям,  $A$ —адсорбция олеиновой кислоты пигментами,  $\Theta$ —краевой угол смачивания пигментов на границе капли воды—воздух

| Ж е л т ы й л а к |   |           |            | М и л о р и                |                       |                  |   |            |            |                            |                             |
|-------------------|---|-----------|------------|----------------------------|-----------------------|------------------|---|------------|------------|----------------------------|-----------------------------|
| $C$<br>в ммоль/л  | $q(r_1, r_2)$ в %                       |           |            | $A \cdot 10^4$<br>в моль/г | $\Theta$ град.        | $C$<br>в ммоль/л | $q(r_1, r_2)$ в %                       |            |            | $A \cdot 10^4$<br>в моль/г | $\Theta$ град.              |
|                   | $r < 2\mu$                              | 2—5 $\mu$ | 5—10 $\mu$ |                            |                       |                  | 10—25 $\mu$                             | $r < 5\mu$ | 5—10 $\mu$ |                            |                             |
| 0.00              | Полное оседание за 6 мин. при $H=45$ см |           |            | 0                          | 72                    | 0.00             | Полное оседание за 2 мин. при $H=45$ см |            |            | 0                          | 66                          |
| 0.78              | Полное оседание за 8 мин. при $H=45$ см |           |            | 0.25                       | 100                   | 0.78             | Полное оседание за 2 мин. при $H=45$ см |            |            | —                          | —                           |
| 2.42              | 25.7                                    | 9.7       | 48.4       | 0.28                       | 117                   | 2.94             | Полное оседание за 4 мин. при $H=45$ см |            |            | 0.15                       | 67                          |
| 8.65              | 29.2                                    | 18.5      | 13.9       | 0.50                       | 180                   | —                | —                                       |            |            | —                          | —                           |
| 16.0              | 30.1                                    | 13.9      | 17.4       | 0.58                       | (Полное несмачивание) | 16.6             | 0                                       | 13.1       | 83.1       | 0.29                       | 83                          |
| 32.0              | 42.8                                    | 6.2       | 13.9       | 0.85                       | То же                 | 33.5             | 28.3                                    | 9.2        | 62.5       | 0.49                       | 180<br>(Полное несмачиван.) |
| 48.8              | 25.7                                    | 19.8      | 26.2       | 1.06                       | »                     | —                | —                                       |            |            | —                          | —                           |
| 66.4              | 23.7                                    | 9.6       | 23.6       | 1.09                       | 126                   | —                | —                                       |            |            | —                          | —                           |
| 100.1             | 18.2                                    | 17.1      | 15.9       | 1.48                       | 123                   | 66.1             | 31.5                                    | 15.8       | 31.6       | 1.02                       | —                           |
| 165.0             | 19.3                                    | 13.2      | 12.9       | 1.95                       | 70                    | 101.0            | 15.3                                    | 9.3        | 51.6       | 1.38                       | —                           |
| 341.0             | 27.4                                    | 4.7       | 18.1       | 2.78                       | 52                    | 173.0            | 13.1                                    | 11.5       | 64.5       | 1.47                       | 128                         |
|                   |   |           |            |                            |                       | 343.0            | 10.3                                    | 13.2       | 43.4       | 1.96                       | 68                          |

Исследовались четыре пигмента масляных (печатных) красок различной молекулярной природы\* (тщательно высушенные): подкраплак ( $\Theta=133^\circ$ ), розовый лак ( $\Theta=124^\circ$ ), желтый лак ( $\Theta=72^\circ$ ) и милори ( $\Theta=66^\circ$ ). Здесь  $\Theta$ —краевой угол капли воды на одночастичном слое пигмента в воздухе<sup>(5,6)</sup>, характеризующий смачивание ( $B=\cos \Theta$ , см. таблицу и фиг. 2). Суспензии (4%) приготавливались на толуоле или смеси его с вазелиновым маслом.

Дисперсность пигментов в суспензиях измерялась вакуум-седиментометром, принятым в нашей лаборатории<sup>(1)</sup>. Адсорбция олеиновой кислоты пигментами определялась после установления равновесия титрованием дисперсионной среды спиртовым раствором КОН (с фенолфталеином) до и после введения в нее пигмента. Изменение молекулярной природы пигментов, происходящее вследствие адсорбции ими олеиновой кислоты, опре-



Фиг. 1.—Изотермы адсорбции олеиновой кислоты пигментами.

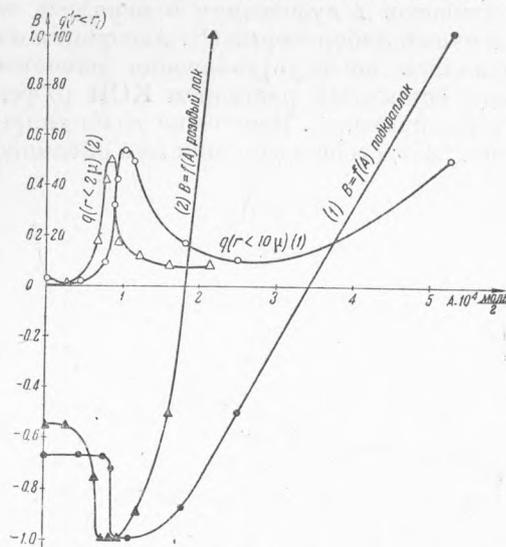
делялось измерением смачивания слоя частиц пигмента каплями воды в воздухе методом, принятым в нашей лаборатории<sup>(5)</sup>.

Результаты измерений (см. таблицу) показывают, что все пигменты резко стабилизируются олеиновой кислотой в углеводородной среде. После максимума стабилизации дальнейшее добавление олеиновой кислоты вызывает флоккуляцию суспензии. Предельной стабилизации соответствует предел адсорбции олеиновой кислоты пигментами, отвечающий очевидно насыщению мономолекулярного адсорбционного слоя (горизонтальный участок—перегиб на изотермах адсорбции, фиг. 1). Это соответствует также минимальному смачиванию частиц водой, т. е. предельной гидрофобности ( $B=-1$ ) (фиг. 2). При возрастании концентрации стабилизатора происходит дальнейшее увеличение адсорбции, соответствующее очевидно полимолекулярному химически несвязанному адсорбционному слою. При этом частицы пигментов обнаруживают вновь повышение смачиваемости водой (вследствие покрытия их толстыми пленками олеиновой кислоты) и резкую флоккуляцию в масляных средах.

На фиг. 2 показана зависимость изменения смачиваемости частиц пигментов и содержания мелкой фракции частиц  $q_{r<r_1}$ , характеризующей стабилизацию, от адсорбции олеиновой кислоты ( $A$ ). Фиг. 2 показывает наличие в общем простых зависимостей стабилизации и смачивания частиц пигментов от адсорбции стабилизатора, т. е. от степени ориентации поверхностно-активных молекул, достигающей максимума при полном насыщении адсорбционного монослоя. В случае подкраплака и желтого лака

\* Подкраплак, розовый лак и желтый лак получают осаждением на гидроксиды алюминия красителей: алого пигмента 2Б, антозина 5Б и нафтолового желтого. Милори (минеральный пигмент) получается окислением железистосинеродистой закиси железа  $[\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в кислой среде пропусканием воздуха.

при переходе значения смачиваемости через точку инверсии (при значениях  $B > 0$ ) происходит вновь некоторая пептизация хлопьев этих пигментов. Интересно отметить, что молекулярная природа поверхности более гидрофобных пигментов практически не меняется при малых концентрациях олеиновой кислоты и только при адсорбции  $0.7-0.8 \cdot 10^{-4}$  моль/г наступает резкое изменение смачиваемости. Молекулярная природа поверхности более гидрофильных пигментов (особенно желтого лака) при малых концен-



Фиг. 2.—Зависимость смачиваемости и стабилизации пигментов от адсорбции ими олеиновой кислоты.

трациях олеиновой кислоты сразу резко изменяется в сторону гидрофобизации—понижения смачивания водой.

По величинам адсорбции при насыщении монослоя рассчитана полная удельная поверхность пигментов ( $S_1$ ) и по данным дисперсионного анализа при предельной стабилизации—геометрическая (внешняя) удельная поверхность ( $S_2$ ). Для подкраш. лака, розового лака, желтого лака и милори удельные поверхности соответственно равны:  $S_1 = 27.9, 22.3, 27.9$  и  $39.1 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_2 = 0.11, 0.24, 0.25$  и  $0.35 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким образом полная удельная поверхность больше внешней удельной поверхности примерно в 10—20 раз.

Научно-исследовательский институт  
полиграфической промышленности ОГИЗ.  
Отдел физико-химии дисперсных систем  
Коллоидо-электрохимического института.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
24 I 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, ЖФХ, **1**, 4—5, 533 (1930). <sup>2</sup> П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, ЖФХ, **1**, **2**, 163 (1930); Е. К. Венстрем, ЖФХ, **2**, 293 (1931); P. Rehbinder, L. Lagutkina u. E. Wenström, ZS. phys. Chem. A, **146**, 63 (1930); Р. Б. Гинзбург и П. А. Ребиндер, ЖФХ, **3**, 193 (1932). П. М. Хомиковский, Кол. ж., **2**, 737 (1936); П. А. Ребиндер, ИМЕН, Серия хим., № 5, 639 (1937). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер и Л. А. Козаровицкий, Молекулярно-поверхностные явления в процессах печатания (монография), вып. 4, Тр. НИИ ОГИЗ (1936). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин и М. М. Кусаков, ИМЕН, Серия хим., № 5, 741 (1936). <sup>5</sup> П. А. Ребиндер, ИМЕН, Серия хим., № 5, 707 (1936). <sup>6</sup> П. А. Ребиндер при участии М. Е. Липец, М. М. Римской и А. В. Таубмана, Физико-химия флотационных процессов (1933).