

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. И. ФУКС, В. М. КЛЫЧНИКОВ и Е. В. ЦЫГАНОВА

**О ПРИЛИПАНИИ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ К ТВЕРДЫМ
ПОВЕРХНОСТЯМ В ЖИДКОСТЯХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 I 1949)

Исследование прилипания микроскопических частиц к твердым поверхностям позволяет получить ценные данные о механизме и силах, обуславливающих изменение агрегативной устойчивости и сверхмицеллярное структурообразование дисперсных систем. Бузуг впервые воспользовался этой методикой для изучения водных суспензий кварца и некоторых других веществ⁽¹⁾. Он ввел два показателя прилипания: угол наклона, при котором начинают смещаться частицы, осевшие на горизонтальную поверхность пластинки, и число адгезии, равное отношению числа прилипших частиц после переворачивания этой пластинки на 180° к их первоначальному числу.

Мы исследовали прилипание монодисперсных суспензий кварца, стекол, графита, глин, почв, канифоли к кварцу, стеклу, металлам и парафину, в воде, минеральных маслах и некоторых других жидкостях. Диаметр частиц лежал от 0,8 до 15 μ . Измерения производились с помощью модифицированного метода определения угла смещения⁽²⁾ и оригинальной методики, основанной на отрыве прилипших частиц нормальной и тангенциальной центробежной силой⁽³⁾. Существенное отличие от метода Бузага заключалось в том, что числа адгезии измерялись под микроскопом при различных отрывающих силах.

Оказалось, что не существует определенного угла, при котором смещаются все прилипшие частицы диаметром $< 8-10 \mu$. Если изобразить отношение числа частиц, прилипших после действия некоторой силы, к общему числу осевших на поверхности (θ) как функцию F/G (где F — сила, G — вес частиц), то во всех опытах, в том числе при измерении прилипания шариков канифоли, были получены кривые распределения типа показанных на рис. 1. Положение и форма кривых зависят от природы суспензии и поверхности и влияния электролитов. Отношение предельных значений F/G может достигать нескольких порядков. Так, для частиц кварца 2,5 μ на кварце в воде ($\chi_{20} = 1,29 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$) после 30 мин. взаимодействия с поверхностью наименьшее значение F/G равно 0,087, а наибольшее 91,9.

Прилипание должно оцениваться величинами, характеризующими отмеченное распределение. Здесь мы ограничимся наименьшей тангенциальной силой F_{\min}/G , равной тангенсу наименьшего угла наклона, при котором начинают отрываться частицы (может быть названа минимальным коэффициентом прилипания), и числом адгезии на вертикальной (γ_t) и горизонтальной (γ_n) поверхности. γ_t характеризует статическое трение частиц о поверхность, γ_n — собственно прилипание.

$\gamma_t \neq \gamma_n$. В водных суспензиях кварца γ_n/γ_t увеличивается с концентрацией электролитов (рис. 2). В одном минеральном масле γ_n частиц графита 6μ к стеклу, после пребывания частиц на поверхности 60 мин., равен 0,40, а γ_t в тех же условиях 0,70. Минимальный коэффициент прилипания и числа адгезии зависят от природы дисперсионной среды, дисперсной фазы и поверхности, к которой прилипают частицы, а также от их размеров и времени взаимодействия с поверхностью.

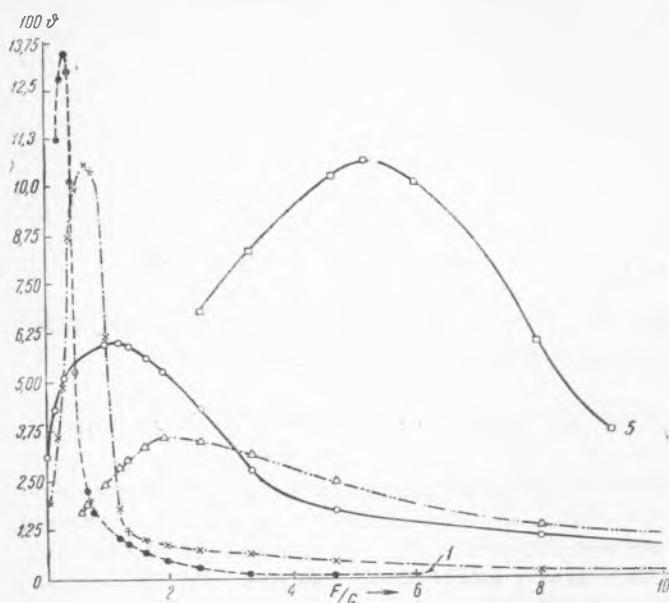


Рис. 1. Распределение частиц по силе прилипания в воде: 1 — глина ($2,0 \mu$) к кварцу; 2 — кварц ($2,5 \mu$) к кварцу; 3 — кварц ($2,5 \mu$) к кварцу + 0,01 мг-эquiv. NaCl; 4 — кварц ($2,5 \mu$) к кварцу + 0,003 мг-эquiv. NaCl; 5 — канифоль ($3,0 \mu$) к канифоли

2) прилипание отсутствует или достигает незначительной величины при разной фильности поверхности пластинок и частиц; 3) в воде слипание гидрофобных поверхностей увеличивается и гидрофильных ослабляется; неполярные жидкости (масло) оказывают противоположное действие; 4) объемная вязкость жидкости непосредственно не влияет на прилипание.

Прилипание весьма чувствительно к поверхностно-активным веществам, а в воде и к электролитам. В разбавленных растворах с возрастанием концентрации минимальный коэффициент прилипания кварца к кварцу вначале падает, а затем, достигнув наименьшего значения, резко возрастает (рис. 3). Кривые $F_{\min}/G = f(C_{\text{электр}})$ качественно обратны кривым электрокинетический потенциал $= f(C_{\text{электр}})$. Это указывает на электростатический характер взаимодействия. Пока с увеличением концентрации раствора заряд поверхности возрастает (вследствие адсорбции ионов), F_{\min}/G падает, но когда емкость поглощения заполнена, ζ -потенциал снижается и F_{\min}/G , соответственно, возрастает.

γ_t кварца в разбавленных растворах является экспоненциальной функцией концентрации электролитов. Как видно из рис. 4, для одно- и двухвалентных катионов эта зависимость удовлетворительно подчиняется уравнению $\gamma_t = k_1 + k_2 \lg C$. Для исследованных хлоридов (Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Ba) k_2 колеблется от 8,75 до 10,0. Отклонение от среднего лишь немногим превосходит точность метода (6%). k_1 закономерно увеличивается со снижением гидратации равновалентных ионов.

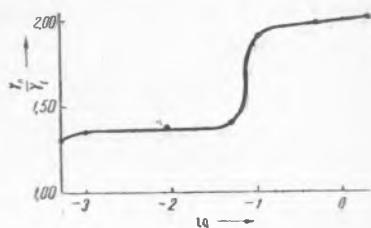


Рис. 2

Числа адгезии на вертикальной поверхности пластинок (γ_t) (измерение после 30 мин. взаимодействия частиц с поверхностью, $t = 20^\circ \text{C}$)

Поверхность	Дисперсионная среда	Графит		Кварц	
		$r=3\mu$	$r=5\mu$	$r=1,25\mu$	$r=2,5\mu$
Кварц	Вода	0,00	0,00	0,61	0,73
	»	0,08	0,04	0,89	0,76
Стекло химическое № 23	Масло *	0,45	0,42	0,90	0,95
	»	0,57	0,89	0,40	0,35
Сталь 40 термически оксидированная (300°C)	»	0,90	0,95	0,20	0,18
Сталь 40 катодно-восстановленная	»	0,95	—	0,00	0,03
Платина	Вода	0,95	—	0,00	0,03
	Бутиловый спирт абс. х. ч.	0,89	—	0,17	0,14
Парафин	Масло	0,80	1,00	0,20	0,26
	Вода	1,00	1,00	0,00	0,00
	Масло	1,00	0,85	0,15	0,15

* В качестве масла применялись фракции вакуумной разгонки высокоочищенного парафинистого минерального масла. Вязкость фракции, за исключением оговоренных, $\nu_{20}=353,7$ сст.

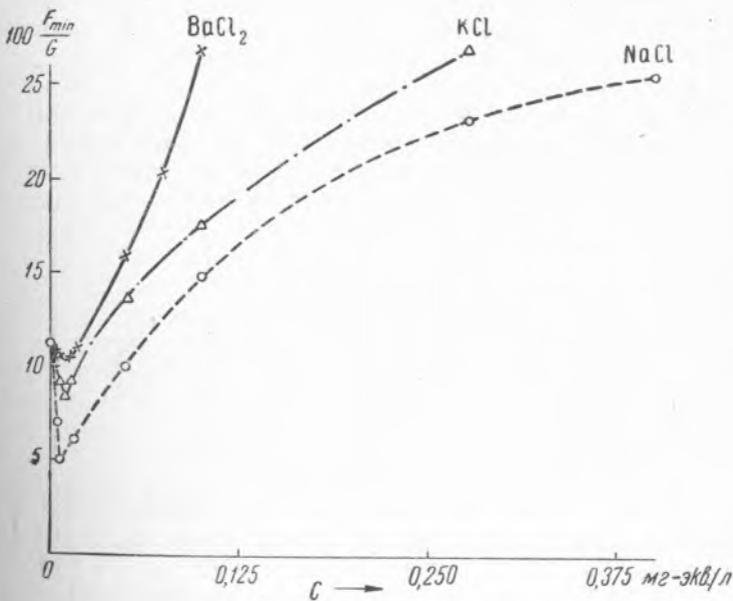


Рис. 3

Характер зависимости F_{\min}/G от диаметра частиц и времени их пребывания на поверхности, к которой они прилипают, показан в табл. 3. Влияние времени сказывается в большей степени на высокодисперсных частицах, чем на крупных. До 60 мин. старения наблюдается минимум прилипания при средних исследованных дисперсиях, но во времени он сглаживается и отчетливо выявляется рост силы прилипания с уменьшением диаметра частиц.

Таблица 2

Минимальный коэффициент прилипания на вертикальных пластинках (измерение после 30 мин. взаимодействия частиц с поверхностью, $t = 20^\circ \text{C}$)

Поверхность	Дисперсионная среда	Графит $r=3\mu$	Кварц $r=2,5\mu$
Кварц Стекло химическое № 23	Вода	0,0170	0,167
	»	0,0170	0,249
	Масло $\nu_{20}=56,7$ сст	0,0870	0,900
	» $\nu_{20}=353,7$ сст	0,0870	—
Алюминий х. ч. Платина	» $\nu_{20}=1171,0$ сст	0,176	0,700
	» $\nu_{20}=353,7$ сст	1,00	—
	Вода	16,35	0,105
	Масло	8,78	0,158

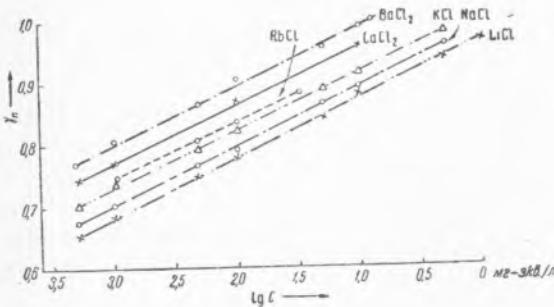


Рис. 4

Полученные данные показывают, что взаимодействие частиц в жидкости определяется электрокинетическим потенциалом и особенностями сольватных оболочек. Наличие упругих сил, повышенной вязкости и относительно большая толщина пограничного слоя жидкости на твердых телах были показаны Б. В. Дерягиным⁽⁴⁾ и другими авторами. С этой точки зрения

Таблица 3

Влияние дисперсности и времени на минимальный коэффициент прилипания частиц кварца к кварцу в воде ($t=20^\circ \text{C}$)

Диаметр частиц в μ	Время в минутах				
	10	30	60	120	960
0,8	0,287	0,424	0,727	1,24	3,73
1,5	0,194	0,268	—	0,601	1,00
2,5	0,123	0,167	0,249	0,445	0,554
5,0	0,038	0,123	0,167	0,213	0,488
10,0	0,194	0,268	0,364	—	0,532
15,0	0,306	0,364	0,577	—	0,625

поняты характер зависимости прилипания от дисперсности и старения, влияние дисперсионной среды и др. Зависимость γ_n/γ_t от концентрации электролитов дает основание предполагать, что механические свойства этого слоя в воде связаны с адсорбированными ионами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
удобрений, агротехники и агропочвоведения
им. К. К. Гедройца

Поступило
3 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Buzagh, Kolloid-Z., 47, 370 (1929); 51, 105 (1930); 76, 41 (1936); J. Phys. Chem., 43, 1003 (1939). ² Г. И. Фукс и В. М. Клычников, Тр. ВИАА, в. 28, 215 (1948). ³ Г. И. Фукс и Е. В. Цыганова, Сб. Исследования и применение нефтепродуктов, 1948, стр. 137. ⁴ Б. В. Дерягин, ЖФХ, 3, 29 (1932); Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков и А. Крым, ЖЭТФ, 28, 35 (1944). ⁵ П. А. Ребиндер и др., Исследования в области поверхностных явлений, М.—Л., 1936.