

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. ПЕРЕЛЬМАН

**СИЛЫ СМАЧИВАНИЯ В НЕЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ПОРЕ И ПРОБЛЕМА ОДНОСТОРОННЕЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОР**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 IV 1952)

Многие биологические мембраны обладают одной важной особенностью — односторонней проницаемостью, т. е. различной способностью каждой из двух сторон мембраны пропускать одну и ту же жидкую среду. При выяснении возможности повышения проницаемости некоторых биологических мембран поверхностно-активными веществами желчи возникает вопрос: могут ли участвовать капиллярные силы в создании этой особенности.

Во время заполнения поры, пока в ней имеется поверхность раздела двух заполняющих ее фаз, влияние капиллярных сил избирательного смачивания может определяться формой и разнородностью поверхности поры, что и составляет предмет исследования настоящей работы. Цель данного исследования — получить предварительное представление о том, в какой степени силы смачивания могут участвовать в явлениях различной проницаемости пористой мембраны для одной и той же жидкости с обеих сторон мембраны.

Возьмем плоскую однородную пористую мембрану из твердой фазы 3 (см. рис. 1). Плоскость мембраны  $MN$  перпендикулярна к осям пор  $AB$  — направлению проникания жидкой полярной фазы 1 справа налево к неполярной фазе 2.

Назовем действие сил смачивания на единицу длины периметра напряжением проникания.

В цилиндрической поре:

$$F_0 = \sigma_{12} \cos \theta = \sigma_{32} - \sigma_{31} \quad (1)$$

( $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{32}$ ,  $\sigma_{31}$  — поверхностные натяжения на границах соответствующих фаз).

В конической поре со стенкой  $l$ , наклоненной под углом  $\varphi$  к  $AB$ , напряжение проникания  $F_\varphi$  определяется формулой, приводимой П. А. Ребиндером <sup>(1)</sup> для флотационного напряжения на конической поверхности:

$$F_\varphi = \sigma_{12} \cos (\theta + \varphi). \quad (2)$$

Формула (2) действительна для обеих пор (рис. 1,  $A_1B_1$  и  $A_2B_2$ ), если  $\varphi_1 < 0$ , а  $\varphi_2 > 0$ .

Введем коэффициент наклона  $k = \frac{F_\varphi}{F_0} = \frac{\cos (\theta + \varphi)}{\cos \theta}$  как равновесную поправку наклона к  $\sigma_{32}$  и  $\sigma_{31}$ :

$$\sigma_{12} \cos (\theta + \varphi) = k (\sigma_{32} - \sigma_{31}). \quad (3)$$

Анализ функции  $k = f(\varphi)$  показывает (см. рис. 2) противоположные изменения значений  $k$  при смачивании ( $\theta < 90^\circ$ ) и несмачивании ( $\theta > 90^\circ$ ). Но при любом  $\theta$ , если  $\varphi_1 < 0$ , то  $F_{\varphi_1} > F_0$ , а если  $\varphi_2 > 0$ , то  $F_{\varphi_2} < F_0$ .

В поре X-образного сечения (рис. 1,  $A_3B_3$ ) особого рассмотрения требует величина краевого угла  $\psi \neq 0$  в критической точке излома  $m$ , где сходятся две половины стенки  $l$ , наклоненные под разными углами  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Критический краевой угол  $\psi$  и критическое напряжение проницания  $F_{\varphi_1, \varphi_2}$ , или, для краткости,  $F_k$ , в точке  $m$  можно определить, если

$$F_k = \sigma_{12} \cos(\theta + \varphi_1) = \sigma_{32} \frac{\cos(\theta + \varphi_2)}{\cos \theta} - \sigma_{31} \frac{\cos(\theta + \varphi_1)}{\cos \theta}. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что почти всегда (а в пределах  $20^\circ < \varphi_1 < 90^\circ$  и  $\theta < \varphi_2 < 90^\circ$  всегда)  $F_k < F_0$ , т. е. известный «эффект ребра» действительно является задерживающим лишь на смачиваемой поверхности при  $\theta < 90^\circ$ . При этом напряжение проницания может даже стать отри-

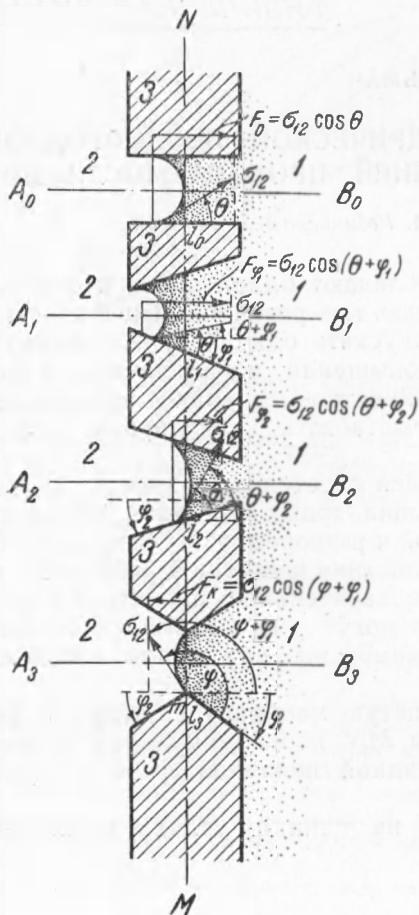


Рис. 1. Пористая мембрана в разрезе нормальной плоскостью. 1 — полярная жидкая фаза, 2 — неполярная фаза, 3 — твердая фаза.  $AB$  — оси пор;  $MN$  — плоскость мембраны;  $m$  — критическая точка излома;  $\varphi_1, \varphi_2$  — углы наклона;  $F_0$  — напряжение проницания в цилиндрической поре;  $F_{\varphi_1}, F_{\varphi_2}$  — напряжения проницания в конических порах;  $F_k$  — критическое напряжение проницания;  $\theta$  — краевой угол;  $\psi$  — критический краевой угол

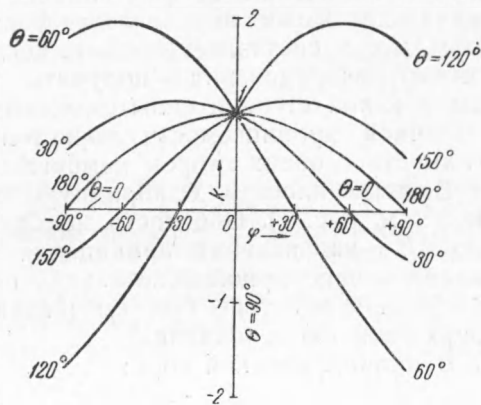


Рис. 2. График функции  $k = \frac{\cos(\theta + \varphi)}{\cos \theta}$  в пределах  $-90^\circ < \varphi < +90^\circ$

цательным ( $F_k < 0$  при  $k_1/k_2 > \sigma_{32}/\sigma_{31}$ ). На несмачиваемой же поверхности ( $\theta > 90^\circ$ ), наоборот,  $F_k > F_0$ .

Следовательно, «эффект ребра» должен быть задерживающим только на смачиваемой поверхности, а на несмачиваемой он должен быть

ускоряющим. Из формулы (4) видно также, что в точке  $m$  проницаемость с обеих сторон поры может быть различной, если  $\varphi_1 \neq \varphi_2$ . Точка  $m$  может быть взята как точка сопряжения касательной, параллельной  $AB$ , и двух дуг искривления твердой поверхности  $31$  и  $32$  с радиусами кривизны  $R_1$  и  $R_2$  (см. рис. 3).

Мерой кривизны и степени приближения к идеальному излому здесь может служить отношение радиуса сферы молекулярного действия  $r$  к  $R_1$  и  $R_2$ . Из рис. 3 видно, что приближенно напряжение проницания на такой поверхности можно выразить следующим образом

$$F_k = \sigma_{12} \cos \left( \psi - \arcsin \frac{r}{2R_1} \right) = \sigma_{32} \frac{\cos \left( \theta + \arcsin \frac{r}{2R_1} \right)}{\cos \theta} - \sigma_{31} \frac{\cos \left( \theta - \arcsin \frac{r}{2R_1} \right)}{\cos \theta} \quad (5)$$

Чем меньше  $R$ , тем ближе  $\psi$  и  $F_k$  в данном уравнении и в уравнении (4); чем больше  $R_1$ , тем  $\psi$  ближе к  $\theta$ .

Пусть пористая мембрана разделена плоскостью  $MN$  на две половины, состоящие из двух различных твердых фаз: смачиваемой полярной фазы  $3'$  и несмачиваемой неполярной  $3''$ . Назовем точку  $m$  переходной, краевой угол  $\theta'$  и напряжение проницания  $F'$  в точке перехода фазы  $1$  от фазы  $3'$  к фазе  $3''$  — полярно переходными (см. рис. 4); соответственно,  $\theta''$  и  $F''$  в точке перехода фазы  $1$  от фазы  $3''$  к фазе  $3'$  — неполярно переходными. Как видно из рис. 4, в цилиндрической поре:

$$F' = \sigma_{12} \cos \theta' = \sigma_{3'2} - \sigma_{3'1}, \quad (6)$$

$$F'' = \sigma_{12} \cos \theta'' = \sigma_{3'2} - \sigma_{3''1}. \quad (7)$$

Очевидно, что  $\sigma_{3'2} > \sigma_{3'1}$ ;  $\sigma_{3'2} < \sigma_{3''1}$ ;  $\sigma_{3'2} > \sigma_{3''1}$ ;  $\sigma_{3'1} < \sigma_{3''1}$ ; но соотношения между  $\sigma_{3'2}$  и  $\sigma_{3'1}$ ,  $\sigma_{3'2}$  и  $\sigma_{3''1}$  заранее предугадать нельзя. Значит,  $\theta'$  и  $\theta''$  могут оказаться и больше и меньше  $90^\circ$ . Однако можно предвидеть, что  $\theta'$  больше стабильного  $\theta$  на фазе  $3'$ , а  $\theta''$  меньше  $\theta$  на фазе  $3''$ . Следовательно,  $F' < F_0$ , а  $F'' > F_0$ , т. е. полярно-переходной эффект будет задерживающим, а неполярно-переходной эффект — ускоряющим для прохождения фазы  $1$  через точку  $m$ .

Если точка перехода  $m$  является также критической точкой излома (рис. 4) с углами наклона  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , то переходно-критические краевые углы  $\psi'$  и  $\psi''$  и переходно-критические напряжения проницания  $F'_k$  и  $F''_k$  могут быть выведены из равенств (4), (6) и (7):

$$F'_k = \sigma_{12} \cos (\psi' + \varphi_1) = \sigma_{3'2} \frac{\cos (\theta' + \varphi_2)}{\cos \theta'} - \sigma_{3'1} \frac{\cos (\theta' + \varphi_1)}{\cos \theta'}, \quad (8)$$

$$F''_k = \sigma_{12} \cos (\psi'' + \varphi_1) = \sigma_{3'2} \frac{\cos (\theta'' + \varphi_2)}{\cos \theta''} - \sigma_{3''1} \frac{\cos (\theta'' + \varphi_1)}{\cos \theta''}. \quad (9)$$

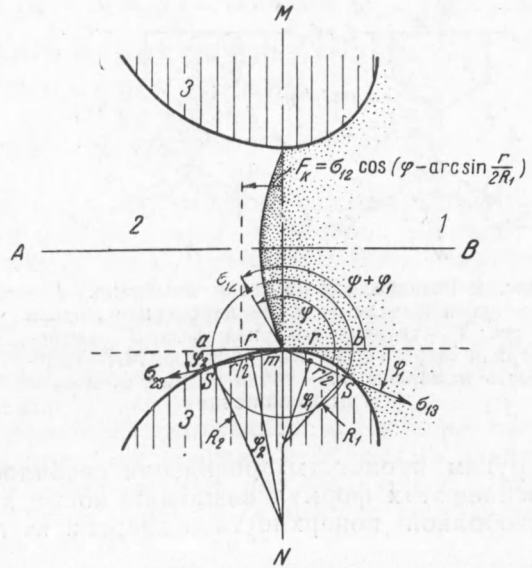


Рис. 3. Разрез через нецилиндрическую пору с закругленным искривлением. 1 — полярная фаза, 2 — неполярная фаза, 3 — твердая фаза.  $MN$  — плоскость мембраны,  $AB$  — направление проницания,  $m$  — критическая точка сопряжения

На искривленной поверхности уравнения (8) и (9) могут быть выражены в соответствии с формулой (5).

Из выведенных формул для критического, переходного и переходо-критического краевых углов и напряжений проникания видно, что проницаемость поры с двух ее концов может быть разной для

одного и того же вещества, если пора имеет X-образную форму с неравными углами наклона, или состоит из двух различных твердых фаз, или если имеет место и то и другое.

Этот эффект может проявиться лишь в момент продвижения через пору поверхности раздела двух фаз 12.

Формулы (4) — (9) применимы не только к проницаемости пористых мембран, но и к другим процессам смачивания на неплоской, неоднородной поверхности при соответствующем выборе осей направления сил смачивания.

Не исключена возможность применения этих формул в некоторых соответственно модифицированных случаях и к

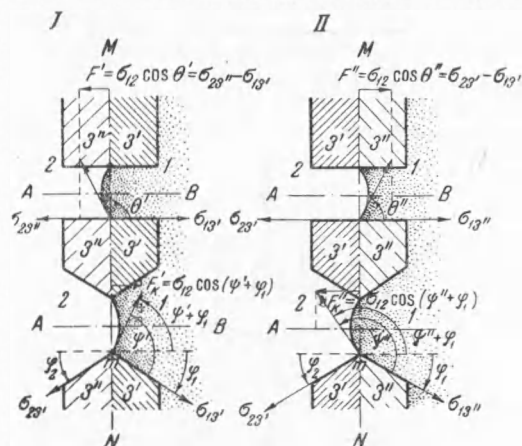


Рис. 4. Разнородная пористая мембрана. 1 — полярная жидкая фаза, 2 — неполярная жидкая фаза, 3 — твердая полярная фаза, 3' — неполярная твердая фаза.  $AB$  — оси пор,  $MN$  — плоскость мембраны,  $m$  — точка излома,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы наклона

другим процессам проявления свободной поверхностной энергии. На основе этих формул возможны новые приборы и методы определения свободной поверхностной энергии на границе разных сред.

Поступило  
18 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская и А. Б. Таубман, Физикохимия флотационных процессов, М. — Л., 1933.