

В. В. БЕРЕЗКИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,
З. М. ЗОРИН, Н. В. ФРОЛОВА, Н. В. ЧУРАЕВ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФфуЗИИ ПАВ НА КАПИЛЛЯРНОЕ ВПИТЫВАНИЕ

Для улучшения смачивания гидрофобных пористых тел используются водные растворы ПАВ (¹⁻³). Снижение краевого угла смачивания θ до значений, меньших 90° , происходит в результате уменьшения удельной поверхностной энергии на границе твердое тело — жидкость вследствие адсорбции на ней молекул ПАВ. При $\theta < 90^\circ$ становится возможным самопроизвольное капиллярное впитывание раствора в поры.

Для изучения процессов впитывания капилляры гидрофобизовали по методике (⁴) триметилхлорсиланом. Предварительно поверхность капилляров подвергали гидротермальной обработке, а затем их выдерживали в откачанной камере в атмосфере паров $\text{Cl} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ при 250°C в течение 12 час. Краевые углы смачивания чистой водой, паступающей θ_n и отступающей θ_o , определяли по величине давления, необходимого для продвижения мениска в капилляре.

За поднятием мениска в вертикальном капилляре следили при помощи катетометра КМ-6. Капилляр закреплялся в тефлоновой пробке внутри одного из колен U-образной трубки, нижняя часть которой заполнялась раствором ПАВ. Перемещая другое колено трубки по вертикали, приводили торец капилляра в контакт с раствором. Этот момент принимали за начало отсчета времени впитывания τ . Для исключения влияния испарения внутренняя часть трубок изолировалась от окружающей среды.

На рис. 1 показаны результаты одного из опытов с 0,1% раствором синтамида-5, непоногенного ПАВ с молекулярным весом около 420. Вверху слева в более крупном масштабе показаны начальные участки графиков. Здесь H — расстояние от мениска до торца капилляра, погруженного на глубину h в раствор. Как видно из рис. 1, графики являются линейными в координатах $H(\sqrt{\tau})$ и проходят через начало координат.

Используем известное уравнение капиллярного подъема для $H \ll H_0$ (H_0 — равновесная высота капиллярного подъема):

$$H = r \sqrt{\rho g H_0 \tau / 4 \eta} = A \sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где r — радиус капилляра; $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $\eta = 0,01$ пуаз — плотность и вязкость раствора; g — ускорение силы тяжести.

Определив из уравнения (1) на основании экспериментальных данных рис. 1 значения H_0 , обнаружим, что они составляют $2 \cdot 10^{-4}$ для графика 1 и $2 \cdot 10^{-5}$ см — для графика 2. Однако из рис. 1 видно, что подъем жидкости не прекращается и при достижении значений H 1,7 и 0,75 см, соответственно. Это дает основание предположить, что продвижение мениска контролируется не капиллярными силами, а медленно идущей поверхностной диффузией молекул ПАВ по несмоченной части капилляра. При этом гидрофобные участки дифильных молекул ПАВ обращены, очевидно, к гидрофобной поверхности капилляра, а копцевые ОН-группы гидрофилизуют поверхность, обеспечивая ее смачивание раствором.

В результате этого мениск подтягивается вслед за фронтом диффундирующих по поверхности молекул. В каждый момент времени капиллярное давление мениска за счет соответствующего изменения $\cos \theta$ уравновешивает

вает гидростатическое давление, равное $\rho g(H-h)$. Таким образом, капиллярные эффекты играют в этом случае вторичную роль, удерживая мениск на «завоеванной» поверхностной диффузией ПАВ высоте. Предельная высота поднятия столба раствора в капилляре определится условием $H_m = 2\sigma \cos \theta_p / r\rho g$, где θ_p — краевой угол между раствором и поверхностью, покрытой равновесным адсорбционным слоем ПАВ. Очевидно, что $\theta_p = \theta_p(C_0)$, где C_0 — концентрация раствора. Если предположить, что $\cos \theta_p \sim 1$, то высота H_m для $r \sim 10^{-3}$ см и $\sigma \sim 30$ дн/см может быть равна примерно 60 см. Это много больше длины использованных капилляров (обычно, 15–20 см). Для достижения предельного подъема H_m потребуется, вероят-

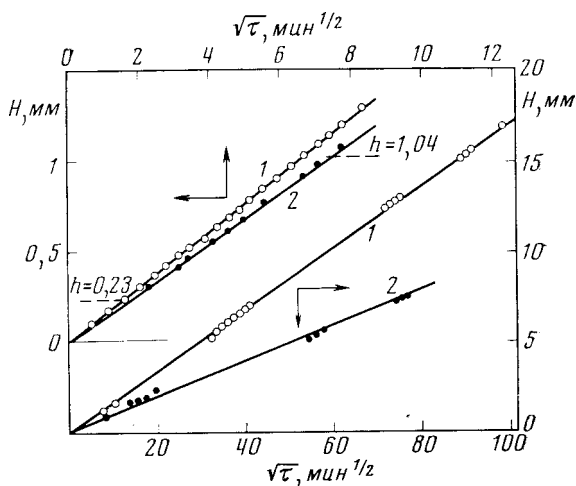


Рис. 1. Зависимость высоты подъема H раствора синтамида-5 в гидрофобизованных кварцевых капиллярах от времени τ ; $C_0 = 0,1\%$; $t = 25^\circ \text{C}$. 1 — $r = 11$ мкм, $\theta_n = 122^\circ$, $\theta_o = 80^\circ$, $h = 0,23$ мм; 2 — $r = 15$ мкм; $\theta_n = 120^\circ$, $\theta_o = 86^\circ$, $h = 1,04$ мм

но, очень большое время. За 5–6 суток наблюдений высота H подъема раствора в гидрофобных капиллярах не превышала нескольких сантиметров.

Проведем теперь оценки коэффициента поверхностной диффузии D_s молекул ПАВ, используя уравнение диффузионной кинетики $H \approx \sqrt{D_s \tau}$. Расчеты по этому уравнению для экспериментальных данных рис. 1 дают разумные по порядку величины значения $D_s \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Имеется также ряд других независимых подтверждений того, что кинетика впитывания в данном случае определяется поверхностной диффузией. Так, изменение положения капилляра относительно поверхности раствора (например, увеличение h) не влияло на ход процесса. Темп продвижения мениска следовал той же зависимости $H(\sqrt{\tau})$. Если бы поднятие определялось только капиллярными силами, скорость подъема после заглубления капилляра должна была бы измениться.

Если давлением газа вытеснить жидкость из капилляра и после этого снова наблюдать капиллярное поднятие, то обнаруживаются значительно более высокие скорости подъема. Жидкость засасывается капиллярными силами ($\theta_n = 87-89^\circ$) в гидрофилизованный в результате адсорбции ПАВ капилляр. Однако скорость подъема резко замедляется по достижении мениском уровня, с которого он был оттеснен давлением, т.е. при достижении непокрытой ПАВ части поверхности капилляра.

Можно было предположить, что наблюдаемые эффекты гидрофиллизации поверхности впереди мениска связаны не с адсорбцией ПАВ, а с десорбцией молекул гидрофобизатора с поверхности кварца. В этой связи были поставлены эксперименты, в которых изучалась стойкость гидрофобного покрытия капилляра по отношению к жидкой воде и ее пару. Состояние поверхности характеризовали значениями краевого угла смачивания воды. На одном и том же участке капилляра, выдержанном различное время под водой, проводили измерения θ . Значения θ на несмоченной, но находившейся в контакте с паром части также измеряли через различные промежутки времени, но, естественно, это можно было делать только в различных точках одного и того же капилляра.

Было обнаружено, что при контакте с водяным паром (при 25°) степень гидрофобизации поверхности капилляра ($r=7,1$ мкм) не менялась. Контакт с жидкой водой снижал значения θ_n и θ_o в течение 4–5 суток с $\theta_n=109^\circ$ и $\theta_o=90^\circ$ до $\theta_n=97^\circ$ и $\theta_o=79^\circ$. После этого значения θ_n и θ_o стабилизировались. В первые несколько часов контакта значения θ практически не менялись. Так как начальные участки графиков $H(\sqrt{\tau})$ на рис. 1 отвечают временам менее 20–30 мин., вряд ли можно объяснить впитывание раствора десорбцией гидрофобизатора. Кроме того, несмоченная часть поверхности капилляра находилась в контакте с водяным паром, не разрушающим гидрофобное покрытие.

Таким образом, есть основания предполагать, что существует, кроме капиллярного, также и другой механизм проникновения растворов ПАВ в гидрофобные капилляры, обусловленный диффузией молекул ПАВ на несмоченной части поверхности. Поскольку зависимости вида $H=A\sqrt{\tau}$ характерны как для начальной стадии капиллярного поднятия (при $H \ll H_0$), так и для диффузионной кинетики, по одному только виду зависимостей $H(\tau)$ нельзя отличить один механизм впитывания от другого. Это может быть сделано на основании количественных расчетов, провести которые корректно позволили модельные эксперименты с отдельными гидрофобизованными цилиндрическими капиллярами известного радиуса.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Бейлин, Теор. основы процессов обезвоживания углей, М., «Недра», 1969.
- ² И. И. Кравченко, Г. А. Бабалян, Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти, М., «Недра», 1971.
- ³ А. Д. Зимон, Адгезия жидкости и смачивание, М., «Химия», 1974.
- ⁴ А. В. Киселев, А. Я. Королев и др., Колл. журн., т. 22, 671 (1960).