

4. Повышение ресурса технических систем путём использования электрических и магнитных полей / Е. Е. Александров, И. А. Кравец, Е. П. Лысыков и др. – Х.: НТУ „ХПИ”, 2006. – 544 с.
5. Баженов Ю. В., Микипорис Ю. А., Павлов А. Н. Трибоэлектризация масла и дизельного топлива // Трение и смазка в машинах и механизмах. – М.: Машиностроение, 2006. – Вып. 10. – С. 24–27.
6. Пат. 31878 Україна МПК (2006) F02M 27/00. Пристрій для обробки діелектричних паливно-мастильних матеріалів / І. Л. Трофімов, О. М. Зубченко, І. А. Кравець. – Заявл. 13.12.2007; Опубл. 25.04.2008; Бюл. № 8.
7. Трофімов І. Л., Захарчук В. П. Розробка пристрою для підвищення експлуатаційних властивостей паливно-мастильних матеріалів // Пробл. тертя та зношування. – К.: НАУ, 2008. – Вип. 49. – Т. 2. – С. 8–17.
8. Трофімов І. Л. Підвищення триботехнічних властивостей палив і олів електричним полем // Вопр. химии и хим. Технологи. – 2010. – № 3. – С. 132–137.
9. ГОСТ 9490. Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине.
10. ASTM D 5706-97 Standard Test Method for Determining Extreme Pressure Properties of Lubricating Greases Using A High-Frequency, Linear-Oscillation (SRV) Test Machine.

Надійшла 22.06.11

УДК 621.922.02

Т. М. Дуда, В. В. Шагохин, кандидаты технических наук, **А. О. Куцай**, канд. физ.-мат. наук

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПАВ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

В работе приведены результаты исследований по влиянию природы, зернистости дисперсной фазы, природы дисперсной среды и ПАВ, металлизации частиц алмаза, КНБ и температуры на граничные процессы, включающие такие явления, как поверхностная активность и адсорбция ПАВ, физико-химия поверхности зерен и электрофоретические свойства тонкодисперсных гетерогенных систем.

Показано, что поверхностная активность и адсорбционная способность ПАВ увеличиваются с уменьшением исходной концентрации растворов металлизации и увеличением удельной поверхности порошков дисперсной фазы при наличии на порошках металлического покрытия.

Природа порошков, состояние их поверхности, дисперсионная среда и температура оказывают существенное влияние на электрокинетические свойства дисперсных систем и формирование знака заряда поверхности частиц алмаза и КНБ.

Ключевые слова: металлизация, тонкодисперсные системы, поверхностная активность.

Образование гетерогенной дисперсной системы без и при введении ПАВ сопровождается изменением поверхностного натяжения, граничной адсорбции поверхностной активности частиц, физико-химии поверхности зерен и электрофоретических свойств систем.

От изменения физико-химии поверхности зерен и термодинамических свойств дисперсных систем зависят устойчивость, диспергирование и смачивание частиц дисперсной фазы, технологические особенности получения и свойства осаждаемых химических и электрохимических покрытий.

Целью настоящих исследований является определение влияния природы и зернистости дисперсной фазы, природы дисперсионной среды и ПАВ, металлизации частиц и температуры систем на граничные процессы, включающие такие явления, как поверхностная активность и адсорбция ПАВ, физико-химия поверхности зерен и электрофоретические свойства тонкодисперсных гетерогенных систем.

Методика исследований

Спектры оптического пропускания микropорошков кубического нитрида бора (КМ) регистрировали на ИК-спектрофотометре Спекорд–М80 (Германия). Для исследований в специальном рамном кольце были изготовлены таблетки диаметром 3,0 мм, состоящие из смеси образцов из КМ и

галогенида КВг (ч.д.а.). Для получения прозрачных образцов прессование проводили в предварительно вакуумированной в течение 1 – 2 минут пресс-форме под давлением 133 Па.

Массовая доля гексагонального нитрида бора определялась согласно методике, приведенной в работе [1]. Значения поверхностной активности ПАВ рассчитывали по формуле [2, 3]:

$$G_m = \frac{\sigma_0 - \sigma_m}{C_m},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение на границе раствор – воздух исходного раствора, дин/см; σ_m – минимальное значение поверхностного натяжения (в точке перегиба изотермы) в присутствии ПАВ, дин/см. C_m – соответствующая σ_m концентрация ПАВ, г/л.

Электрокинетические свойства дисперсных систем изучали методом электрофореза. Подготовленные и выдержанные при периодическом встряхивании в течение 60 минут дисперсные системы на основе дисперсионной среды рабочей концентрации помещали в U-образную стеклянную трубку диаметром 15 мм. В оба конца трубки вводили два одинаковых медных электрода, заплюсованные на ”+” и “-“ источника постоянного тока. Напряжение во время измерений составляло 10В. Время выдержки одного измерения – 20 минут.

В качестве ПАВ были использованы синтаמיד-5 (молекулярная масса 551 ед.), относящийся к неионогенным ПАВ и представляющий собой смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров моноэтаноламидов с основной фракцией $C_{10} - C_{16}$, и ПАВ известное под товарной маркой LABS, представляющее смесь алкилбензолсульфокилот с основной фракцией $C_{17} - C_{22}$ и относящееся к анионоактивным ПАВ.

Результаты и их обсуждение

Сравнительная оценка адсорбционной активности ПАВ по величине спектров показывает, что адсорбция макромолекул синтамида-5 значительно выше адсорбционной способности на поверхности КМ диссоциированных анионных радикалов ПАВ LABS (рис. 1).

Адсорбция характеризуется перераспределением компонентов системы на поверхности раздела фаз и концентрированием на поверхности частиц дисперсной фазы определенных молекул и функциональных групп. Такое перераспределение может осуществляться под действием физических сил или являться результатом поверхностной химической реакции [4]. То есть может иметь место физическая или химическая адсорбция или и та и другая одновременно.

Введение правильно подобранных ПАВ существенно снижает скорость коагуляции дисперсных частиц, увеличивает стабилизацию и степень диспергирования дисперсных систем, изменяет поверхностные свойства и смачивание зерен. В этом случае образованный вокруг каждой частицы в адсорбции избыток макромолекул проявляет защитное действие и способствует ослаблению притяжения и коагуляции частиц дисперсной фазы.

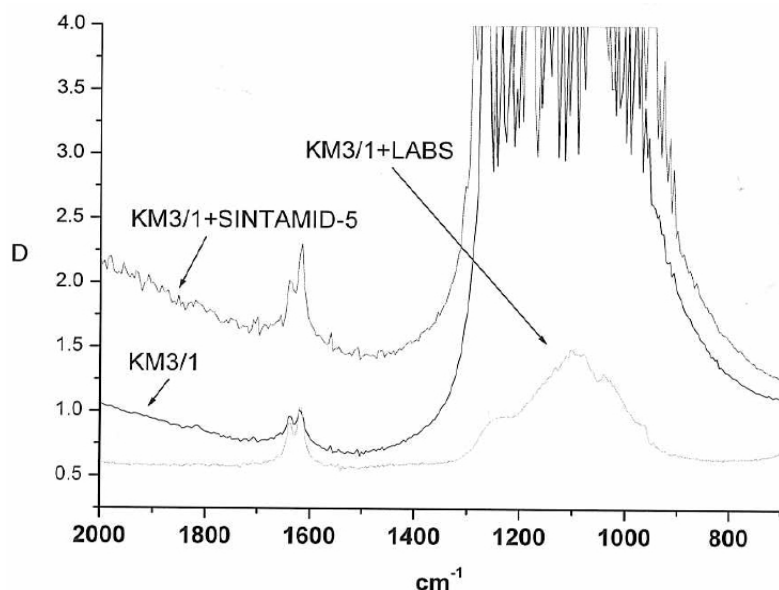


Рисунок 1 – ИК-спектры поглощения порошков КМ, обработанных растворами различных ПАВ

В такой системе энергия молекулярного притяжения частиц сравнима с кинетической энергией и составляет примерно $4 \cdot 10^{-14}$ эрг. [4]. Снижая поверхностное натяжение (межфазную поверхностную энергию) адсорбция уменьшает тем самым работу образования новых поверхностей, снижая сопротивление агрегатов дисперсных частиц разрушению [5].

На основании проведенных исследований по влиянию введения и адсорбции высокомолекулярных ПАВ в дисперсные системы [6] были рассчитаны значения поверхностной активности ПАВ на границе раздела фаз для различных систем (табл. 1). Анализ полученных данных показывает, что поверхностная активность в исследуемых системах с ПАВ синтаמיד-5 независимо от природы электролита, его концентрации, вида дисперсных частиц значительно превышает значения G_m вещества LABS.

Таблица 1. Поверхностная активность ПАВ в тонкодисперсных водных системах

ПАВ	Дисперсная фаза (СТМ)	Поверхностная активность, G_m , Дин \times см ² /г $\times 10^3$					
		Раствор химического никелирования, конц. %			Раствор химического меднения, конц. %		
		10	50	100	10	50	100
Синтаמיד5	УДА	2133	2008	1660	3500	3300	2790
	УДА, металлизир. никелем	3650	3050	2370	4500	4000	3580
	КМЗ/1	693	690	430	846	705	584
LABS	УДА	1630	1600	1460	2008	1700	1610
	КМ0.5/0	650	980	1020	760	1140	1260
	КМЗ/1	290	295	310	270	258	330
	КМЗ/1, металлизир. никелем	385	300	260	400	380	308

Значения поверхностной активности стабильно увеличиваются с уменьшением концентрации рабочих растворов, то есть адсорбция макромолекул и диссоциированных ионов ПАВ интенсивнее протекает в менее вязких растворах. Этот вывод важен для процессов металлизации тонкодисперсных порошков, так как все рабочие растворы работают на выработку.

Поверхностная активность ПАВ на металлизированной никелем поверхности частиц (табл. 1), чем на непокрытых порошках, что способствует снижению коагуляции и агрегированию единичных зёрен в процессе их металлизации.

Чем выше удельная поверхность порошков, тем больше значения поверхностной активности исследуемых ПАВ. Наиболее высокой адсорбционной способности ПАВ достигают в дисперсных системах на основе раствора химического меднения, что подтверждается практикой [6]. При металлизации ультрадисперсных алмазов именно УДА с медным покрытием имеют наименьшую степень капсулирования и наиболее тонкий после металлизации зерновой состав.

Адсорбция в дисперсных системах на границе раздела фаз проявляется электроповерхностными свойствами, которые определяются электрокинетическими явлениями и обуславливают способность частиц взаимодействовать друг с другом и дисперсионной средой. С этими явлениями также тесно связаны реологические свойства дисперсных систем, количество включений частиц в композиционные покрытия.

Электрокинетические явления возникают в результате стремления гетерогенной системы к уменьшению избыточной поверхностной энергии, что вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов, групп и электронов в поверхностном слое.

В результате соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. На поверхности частиц возникает двойной электрический слой. По современным представлениям двойной электрический слой на межфазной границе возникает в результате наличия электрического заряда на поверхности дисперсных частиц. Двойной электрический слой состоит из двух слоев, равных по величине, но противоположных по знаку. На границе раздела твердая фаза – электролит за счет избирательной адсорбции одного из ионов электролита на поверхности либо в результате ионизации поверхностных молекул и групп образуется поверхностный заряд определенного знака. Под действием электростатического поля к границе раздела из объема электролита подводятся ионы противоположного знака. На ближние к границе раздела противоионы кроме кулоновских сил действуют также молекулярные (адсорбционные) силы. У самой поверхности твердой фазы

располагаются дегидратированные ионы, т. е. те, которые подвержены действию сил специфической адсорбции. Наличие электрического заряда на поверхности частиц дисперсной фазы обеспечивает возможность их движения в постоянном электрическом поле. Перемещение дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под воздействием приложенной электродвижущей силы называется электрофорезом. Композиционные электрохимические или электрофоретические покрытия сосаждаются из сред, в которых диспергированы тонкодисперсные частицы алмаза или кубического нитрида бора. В процессе сосаждения транспортировка частиц дисперсной фазы к катоду происходит почти полностью за счет конвекции и лишь в тонком диффузионном граничном слое заметно сказывается их электрофоретическое перемещение. Количество включений в покрытие частиц, особенно электрофоретических покрытий, и их свойства могут зависеть наряду с другими факторами и от знака сформированного на поверхности частиц заряда.

Для формирования поверхностного заряда в дисперсных водных системах определяющими являются четыре процесса [5]:

- диссоциация поверхностных групп;
- адсорбция потенциалопределяющих ионов;
- адсорбция ионогенных ПАВ;
- изоморфное замещение.

На поверхности алмаза и кубического нитрида бора находится большое количество включений, ионов, функциональных групп, адсорбированных на поверхности в процессе их изготовления и из воздуха [6 – 8]. При помещении таких порошков в полярный растворитель – воду будет проходить диссоциация адсорбированных поверхностных групп и молекул, и формирование заряда диффузного двойного электрического слоя. Определенную роль в процессах каталитической диссоциации и формировании заряда поверхности будут также играть находящиеся в объеме и выходящие на поверхность включения металлов никеля, железа, хрома, марганца, бора и др. [9].

При переходе к водным растворам электролитов на поверхности частиц дополнительно будет проходить адсорбция потенциалопределяющих ионов, природа которых зависит от состава раствора металлизации.

Введение в дисперсную систему анионоактивного ПАВ привнесёт дополнительный фактор влияния адсорбции на формирование заряда поверхности диффузного слоя.

Повышение температуры дисперсной системы, находящейся в относительном квазиравновесном состоянии, ускорит процессы поверхностной рекомбинации и изоморфного замещения, что также может повлиять на знак заряда поверхности дисперсных частиц [5].

Качественная картина полученных результатов изучения формирования знака заряда поверхности частиц в исследуемых системах приведена в табл. 2.

Поверхность тонкодисперсных порошков алмаза и кубического нитрида бора обладает различными электрокинетическими свойствами. Независимо от зернистости порошков и состава электролитов в системах 1 и 4 на алмазной поверхности превалирует адсорбция отрицательно заряженных потенциал-определяющих ионов: OH^- , SO_4^{2-} , COOH^- , WO_4^{2-} , H_2PO_2^- и др.

Имея отрицательный знак заряда поверхности, алмазные частицы скапливались у положительного полюса. Введение неионогенного ПАВ синтамида-5, как отмечалось, не влияет на формирование знака заряда поверхности алмазных частиц. В дисперсных системах 2 и 3 в большинстве случаев образуется зона осцилляции [5], сдвинутая в сторону положительного полюса (0 +). Такое поведение дисперсных систем может быть следствием бесконтактной перезарядки частиц вблизи отрицательного полюса. В сильных электролитах, каковыми являются исследуемые системы, на поверхности частиц, превалирует адсорбция таких потенциалопределяющих катионов, как Ni^{2+} , Cu^{2+} , H^+ , Na^+ . Частицы приобретают положительный заряд. Физически связанные с поверхностью катионы у отрицательного полюса легко срываются, в результате чего частица приобретает отрицательный заряд и выталкивается вглубь межэлектродного пространства, а так как скорость восстановления стационарного заряда очень мала, частицы успевают сдвинуться в сторону положительного полюса.

На поверхности тонкодисперсных частиц кубического нитрида бора в большинстве случаев облегчена адсорбция положительно заряженных ионов. В результате, частицы КМ, приобретая положительный заряд поверхности, скапливались у отрицательного полюса. Однако, в данном случае, потеря с поверхности физически связанных катионов и скорость восстановления стационарного заряда выше, чем в системах с алмазами. Такое поведение систем приводит к образованию зоны осцилляции, сдвинутой в сторону отрицательного полюса (0-). В некоторых случаях сдвиг зоны осцилляции в сторону положительного полюса для КМ зернистостью 0,5/0 можно объяснить предположением,

что чем больше удельная поверхность порошков дисперсной фазы, тем меньше скорость восстановления стационарного заряда на поверхности частиц.

Таблица 2. Электрофизические свойства дисперсных систем

№	Дисперсная система	Полус притяжения частиц дисперсной фазы (ДФ)					
		алмаз- ных, зернистостью			кубонитовых, зернистостью		
		0.5/0	2/1	3/2	0.5/0	2/1	3/1
1.	Дист. Н ₂ О + ДФ	+	+	+	—	0 -	—
	Дист. Н ₂ О + ДФ + Синт.-5	+	+	+	0 +	0 -	—
	Дист. Н ₂ О + ДФ + Синт.-5 + 50 °С	0	0	0	0	0	0
2.	Эл-т эл.-хим. меднения + ДФ	0+	0+	0 +	—	—	—
	Эл-т эл.-хим. меднения + ДФ + Синт.-5	0 +	0 +	0	0 -	0 -	0 -
	Эл-т эл.-хим. меднения + ДФ + Синт.-5 + 50 °С	0	0	0	0	0	0
3.	Эл-т эл.-хим. никелирования + ДФ	0 +	0 +	0 +	—	—	—
	Эл.-т эл.-хим. никелирования + ДФ + Синт.-5	0 +	0 +	0 +	0 +	0 -	0 -
	Эл-т эл.-хим. никелирования + Синт.-5 + ДФ + 50 °С	0	0	0	0	0	0
4.	Эл-т химического никелирования + ДФ	+	+	+	—	0 -	0 -
	Эл-т химического никелирования + ДФ + Синт.-5	+	+	+	0 +	0 -	0 -
	Эл-т химического никелирования + ДФ + Синт.-5 + 50 °С	0	0	0	0	0	0

Повышение температуры дисперсных систем и с алмазами, и с кубонитом до 50 – 55 °С приводит к прохождению на границе раздела фаз процессов интенсивной десорбции и поверхностной рекомбинации. В результате чего дисперсные частицы не успевают приобрести устойчивый стационарный заряд определённого знака. Кроме этого, в температурном режиме дисперсная система обладает большой кинетической энергией и интенсивными конвективными потоками, принудительно перемешивающими дисперсные частицы. Поэтому такие дисперсные системы в определённом промежутке времени находятся в относительном равновесии с компенсированным поверхностным зарядом частиц. Для таких систем характерно наиболее равномерное распределение частиц в объеме дисперсионной среды.

Выводы

Проведенные исследования показали, что:

- поверхностная активность и адсорбционная способность исследуемых ПАВ увеличиваются с уменьшением исходной концентрации рабочих растворов, повышением удельной поверхности порошков дисперсной фазы и при наличии на порошках металлического покрытия;
- адсорбционная активность неионогенного ПАВ синтамида-5 в дисперсных системах значительно превышает граничную адсорбцию анионоактивного ПАВ LABS;
- природа порошков, состояние их поверхности, дисперсионная среда и температура оказывают существенное влияние на электрокинетические свойства дисперсных систем и формирование знака заряда поверхности дисперсных частиц;
- при сосаждении и получении композиционных химических и электрохимических покрытий при температуре систем 50 °С и выше на число включений алмазных и кубонитовых частиц в покрытиях заряд их поверхности оказывает влияние в наименьшей степени;
- при получении электрофоретических покрытий число включений алмазных и кубонитовых частиц в покрытиях наряду с другими факторами будет зависеть и от знака заряда их поверхности.

В роботі наведені результати досліджень впливу природи, зернистості дисперсної фази, природи дисперсного середовища та ПАВ, металізації частинок алмазу, КНБ та температури на граничні процеси, що охоплюють такі явища, як поверхнева активність та адсорбція ПАВ, фізико-хімія поверхні зерен та електрофоретичні властивості тонкодисперсних гетерогенних систем.

Показано, що поверхнева активність та адсорбційна здатність ПАР збільшуються із зменшенням вихідної концентрації розчинів металізації та збільшенням питомої поверхні порошків дисперсної фази при наявності на порошках металічного покриття.

Природа порошків, стан їх поверхні, дисперсійне середовище та температура істотно впливають на електрокінетичні властивості дисперсних систем та формування знаку заряду поверхні частинок алмазу та КНБ.

Ключові слова: металізація, тонкодисперсні системи, поверхнева активність.

The paper presents the results of studies on the effect of interaction's nature, grain size of dispersed phase, nature of dispersed environment and surface-active substance (SAS), metal coating of diamond particles, CBN and temperature on a boundary processes, including such phenomena as surface activity and adsorption of SAS, physical-chemical analysis of grains' surface and electrophoretic properties of fine-dispersed heterogeneous systems.

It is established that the surface activity and adsorption capacity of the SAS increase with decreasing of the initial concentration of metallization solutions and increasing of specific surface area of dispersed phase powders with metal coating.

The nature of powders, the surface condition, the dispersion environment and the temperature have a significant influence on the electrokinetic properties of dispersed systems and the formation of a charge sign of diamond and CBN particles' surfaces.

Key words: metal coating, fine-dispersed heterogeneous systems, surface activity.

Литература

1. Дуда Т. М., Ткач В. Н. Фазовый состав и поверхностные свойства субмикро- и микропорошков кубического нитрида бора // Сверхтвердые материалы. – 2007. – № 6. – С. 78–85.
2. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1974. – 215 с.
3. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. 2 изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
4. Порошки и пасты из синтетических алмазов / Ю. И. Никитин, С. Н. Уман, Л. В. Коберниченко, Л. М. Мартынова – Киев: Наук. Думка, 1992. – 284 с.
5. Зонтаг Г., Шренге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
6. Дуда Т. М. Свойства и области применения металлизированных тонкодисперсных алмазных и кубонитовых порошков // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 291–300.
7. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А. Химия поверхности субмикронных алмазных и кубонитовых порошков // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 3. – С. 30–36.
8. Алешин В. Г., Соколов А. А., Шульженко А. А. Состав поверхности кубического нитрида бора // Сверхтвердые материалы. – 1985. – № 5. – С. 12–15.
9. Эльберт А. А., Дуда Т. М. Роль поверхностных микровключений алмазных микропорошков в процессах формирования композиционных покрытий // Получение, свойства сверхтвердых материалов и перспективы технологии их применения. – Киев: ИСМ АН УССР, 1990. – С. 47–50.

Поступила 29.06.11