

پدیده‌های خیس شدن و چسبندگی در دستگاهای مایع - جامد

نوشته

محمدعلی قدسی

دانشیار دانشکده علوم مشهد

از میان مثالهای پیشماری که میتوان در مورد پدیده خیس شدن عنوان کرد ، تهیه یک رنگ محلول است . یک رنگ ، بحالت محلول از محیطی غیریکنواخت بوجود آمده که متشکل از ذرات جامد ریز و معلق در یک فاز مایع است . این مایع معمولاً بنام لیان « Liant » و ذرات تشکیل دهنده فاز جامد بنام پیگمان « Pigment » نامیده شده است . پیگمان ، پودر فوق العاده نرم ، رنگی یا بیرنگی است که در فاز مایع نامحلول است . یک رنگ هنگامی کامل و خوب تهیه شده است که ذرات پیگمان کاملاً جدا از هم و آغشته به ذرات لیان باشد .

بنابراین برای تهیه یک رنگ کامل باید قبل از هر چیز ذرات پیگمان بوسیله فاز مایع (لیان) خیس شود . بعنوان مثال اگر رنگی را که محتوی ۱ درصد ذرات ریز کربن است در نظر بگیریم ، بیشتر اهمیت پدیده‌های فوق الذکر را درک میکنیم . سطح تمام این ذرات در حدود ۷۰۰ متر مربع است و خیس کردن ۱۰۰ گرم از ذرات کربن بوسیله ۹۰۰ گرم از یک مایع (Liant) معادل با اینست که این مقدار لیان را در سطحی معادل ۶۰۰۰ متر مربع بگسترانیم . در اینجا اهمیتی را که سطح مخصوص خصوصاً در مطالعه پدیده‌های بین سطحی خیس شدن ، در صنایع رنگ سازی دارند متوجه میشویم ، معهداً میدانیم که سطح مخصوص به تنهایی قادر به معرفی تمام پدیده‌های بین سطحی نیست و نمیتواند در این مورد اطلاع جامعی بماندهد . این پدیده‌ها معمولاً با روابط انرژی تیک ناشناخته‌ای همراه است که بخصوص بین پیگمان و لیان برقرار میگردد و این روابط بستگی به طبیعت و جنس سطح جامد دارد و بسته باینکه پیگمان هیدروفیل یا هیدروفوب باشد متفاوتست ، بعلاوه این روابط با اختصاصات فیزیکی و شیمیائی مایع نیز ارتباط کامل دارد .

با توجه باینکه از نظر صنعتی شناسائی فاکتورهای گوناگون ، نظیر سطح مخصوص ذرات جامد ، طبیعت فیزیکی و شیمیائی آنها ، مواد ناخالص ، عدم یکنواختی ذرات و تأثیرات آنها میسر نیست و از طرفی ساختمان فاز مایع نیز که از مخلوطهای متنوع حلالها و مواد درشت سلکول و غیره تشکیل میشوند نیز اکثراً پیچیده است . در این شرایط تنها میتوان مشاهداتی بر روی نتایج پدیده‌هائی که همراه با پارامترهای غیرقابل کنترل بیشمار است ، انجام داد .

برای استنتاج برخی داده‌های اصلی ، بایستی مسئله را از ابتدا بر روی چند عنصر ساده و کاملاً مشخص بررسی نمود :

(قسمت اول)

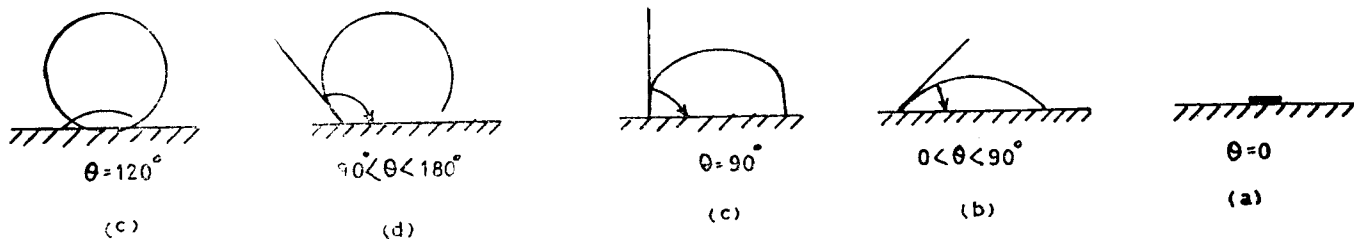
الف - تعاریف - کلیات

یکی از بهترین تعاریفی که برای خیس شدن بیان شده تعریفی مربوط به Osterhof و Bartell (۱) است :

این پدیده هنگامی ظاهر میشود که یک فاز جامد با فازی مایع تماس پیدا نماید و بین آنها فصل مشترک جامد - مایع برقرار گردد . ایجاد این فصل مشترک بین دو فاز واکنش دوجانبه‌ای را همراه دارد که بنام چسبندگی (Adhérence) نامیده میشود .

هنگامیکه یک قطره مایع با سطح جامد مسطحی تماس پیدا کند موقعیت خاص خود ، خواهد داشت بدین معنی که زاویه بین سطوح جامد و مایع در نقطه تماس یکی از خصایص این دو سطح خواهد بود . این زاویه را که بوسیله θ نمایش میدهند بنام زاویه تماس نامیده‌اند . از نظر تئوری این زاویه میتواند بین صفر تا 180° درجه تغییر یابد . ولی معمولاً زوایای صفر درجه بیشتر دیده میشوند (شکل I-a) و نشان دهنده خیس شدن کامل هستند . مثلاً هرگاه یک قطره آبرا بر روی سطح شیشه‌ای کاملاً تمیز بریزیم این حالت مشاهده میشود .

زوایای بزرگتر (شکل ۱-b-c-d) نشان دهنده خیس شدن جامد بصورت کم‌ویش نا کامل است و بالاخره عملاً زاویه 180° مشاهده نمیشود .



هرزاویه تماس بازاء شرایط خاص عمل ، ارزش و مقدار مشخصی دارد و مسلماً با تغییر این شرایط، زاویه تماس نیز متغیر خواهد بود.

چگونگی زوایای تماس را Bartell و Enner (۱) مطالعه نموده اند.

ب - خیس شدن جامدات بوسیله مایعات

سه نوع پدیده خیس شدن را میتوان تشخیص داد (۲)

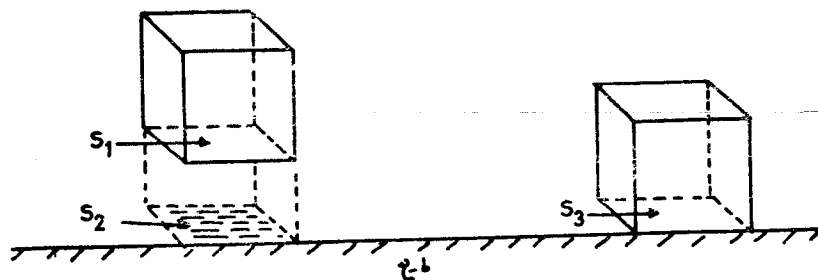
۱ - خیس کردن بوسیله چسبندگی

این ساده ترین نوع خیس شدن است بعنوان مثال جسم جامدی را که هر یک از سطوح آن برابر با واحد سطح باشد در هوا در نظر میگیریم و این سطح مشخص را در تماس با مایعی قرار میدهم. در چنین حالتی دو سطح فاصل از زمین رفته و سطح فاصل جدیدی ایجاد میگردد. سطوح فاصل از میان رفته عبارتست از سطح حد فاصل جامد - هوا و سطح حد فاصل مایع هوا است که به ترتیب دارای انرژی آزاد S_1 و S_2 هستند سطح فاصل جدید عبارتست از حد فاصل جامد - مایع با انرژی آزاد S_3 است. بنابراین تغییر انرژی عبارتست از:

$$\Delta S = S_1 + S_2 - S_3$$

و کار نیروهای چسبندگی بازاء واحد سطح برابرست با:

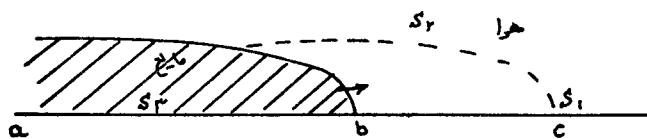
$$W_a = S_1 + S_2 - S_3$$



شکل ۲ - خیس شدن بوسیله چسبندگی

۲ - خیس کردن بوسیله گسترش

یک قطره مایع را در تماس با سطح جامد ab در نظر میگیریم و فرض میکنیم که مایع در طول bc گسترده شده باشد و در این شرایط سطحی از جامد برابر با واحد پوشیده شده باشد (شکل ۳)



شکل ۳ - خیس بودن بوسیله گسترش

در این حالت نیز خواهیم داشت :

— محو سطح حدفاصل جامد - هوا برابر با واحد که انرژی آن با اندازه S_1 است کاهش مییابد
— تشکیل سطح حدفاصل جامد - مایع برابر با واحد که با افزایش انرژی بمیزان S_3 توأم است .
— تشکیل سطح حد واسط مایع - هوا برابر با واحد که همراه با افزایش انرژی بمیزان S_2 است.
تغییرات انرژی سطحی برابر است با : $\Delta S = S_1 - (S_2 + S_3)$ که مقدار کار حاصل از گسترش را میدهد هر گاه بوسیله این نوع خیس کردن ، تقلیل انرژی آزاد حاصل شود مایع بگسترش بر روی جامد ادامه میدهد و برای اینکه این پدیده ظاهر شود میبایستی :

$$S_1 > S_2 + S_3$$

و عمل آنقدر ادامه می یابد تا قشر بسیار نازک تک سلکولی از مایع بر روی جامد ایجاد شود .

۳ - خیس کردن بوسیله غوطه‌ور کردن

سطح جامدی برابر با واحد را در هوا در نظر میگیریم . انرژی سطحی آن برابر با S_1 فرض میشود . آنرا در داخل مایعی غوطه‌ور میسازیم . اکنون انرژی سطحی برابر با S_2 است و کار حاصل از غوطه‌ور شدن برابر با :

$$W = S_1 - S_2$$

بر طبق آنچه که گذشت متوجه میشویم که هر گاه از خیس کردن بحثی میکنیم بایستی کیفیت انجام پدیده را مشخص نموده و در نظر بگیریم . در خیس کردن بکمک چسبندگی ، انرژی سطحی مایع پدیده را تسهیل میکنند . در خیس کردن بوسیله گسترش برای افزایش سطح مایع میبایستی بآن مقداری انرژی افزود و در حالت اخیر میتوان گفت که کشش سطحی مایع پدیده را با اشکال مواجه میکند .

قسمت دوم

مطالعه انرژی تیک پدیده خیس شدن .

دوروش برای مطالعه کمی پدیده خیس کردن ذرات پودر شده وجود دارد (۳) :

۱ - اندازه گیری حرارت حاصل از غوطه‌ور شدن . مطالعات Harkins

خیس کردن پیگمانها بوسیله Harkins و همکارانش مطالعه شده است (۴ ، ۵ ، ۶) هنگامیکه یک جامد در مایعی غوطه‌ور میشود سطح حدفاصل جامد - هوا بصورت جامد - مایع تغییر شکل مییابد که انرژی کمتری دارا است . اختلاف انرژی بصورت گرما ظاهر میشود . این حرارت خیس کردن که معادل با انرژی غوطه‌ور شدن است تنها در اثر تغییر انرژی های بین سطوح است .

اگر E_S معرف انرژی کل پودر پیگمان بازاء یک سانتیمتر مربع و E_{SL} انرژی سطح حدفاصل باشد، انرژی غوطه‌ور شدن E را میتوان از رابطه زیر بدست آورد :

$$E = E_S - E_{SL} = Q$$

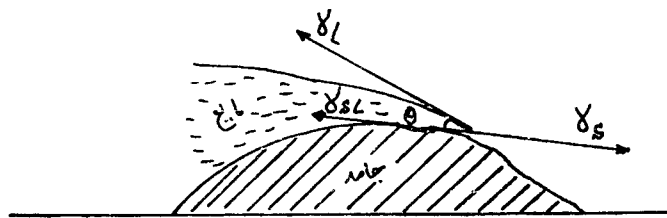
میتوان گرمای متصاعد شده از این پدیده را با دقت نسبتاً زیادی اندازه‌گیری نمود معهداً تغییرات درجه حرارت فوق‌العاده جزئی بوده و بدقتی در حدود $0.1 \times 10^{-2} \text{C}$ نیاز دارد.

۲ - روش Bartell (۱)

این روش که سریعتر است توسط تعدادی از دانشمندان بکار رفته است. (۸)

پودر مورد نظر را در لوله‌ای باریک و استوانه‌ای شکل متراکم کرده و مایع در آن بر طبق قوانین لوله‌های موئین پودر را خیس میکند. در اینحال میتوان انرژی لازم برای جدا کردن مایع را از جامد اندازه گرفت. Baticle و برخی دیگر از محققین که این روش را بکار برده‌اند برای بیان تعادل نیروها در نقطه تماس سه‌حد واسطه از رابطه Dupre - Young استفاده نموده‌اند .

$$(۱) \quad \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (۹)$$



رشته ۴

که در آن γ_S کشش سطحی جامد ، γ_{SL} کشش سطحی فصل مشترک جامد - مایع و γ_L کشش سطحی مایع است .

خیس شدن کامل یک سانتیمتر مربع از جامد بوسیله مایع سبب تبدیل انرژی آزاد γ_S بیک انرژی آزاد جدید γ_{SL} میشود در این صورت کم شدن انرژی آزاد سطح جامد بطور دقیقی با حرارت غوطه‌ور شدن یا خیس شدن تطبیق میکنند .

$$E_m = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

انرژی چسبندگی برابر است با انرژی آزاد یک سانتیمتر مربع از جامد خیس شده که آنرا از مایع جدا میسازند در این حال فصل مشترک جامد - مایع از میان رفته بجای آن دو سطح مشخص ، جامد و مایع پدید میآید بنابراین انرژی چسبندگی عبارتست از :

$$E_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (9)$$

یا :

$$E_A = E_m + \gamma_L$$

با جانشین کردن $\gamma_S - \gamma_{SL}$ بوسیله معادل آن که از رابطه Dupre استخراج میشود خواهیم داشت :

$$(2) \quad E_m = \gamma_L \cos \theta$$

و :

$$(3) \quad E_A = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

۳- تأثیر لایه نازک جذب شده

در تمام این روابط ، انرژی جذب سطحی گاز (بر جذبی گازها حاصل از نصب سلکولهای که از فازگازی بر جامد تثبیت میشوند) بحساب نیامده است و بدیهی است که پدیده خیس شدن از پدیده مشابه همراه آن که عبارت از جذب بخار مایع بر سطح جامد میباشد جدا نیست .

این جذب سبب کم شدن انرژی آزاد سطحی جامد میشود :

$$\pi = \gamma_S - \gamma_{Se}$$

که در آن γ_{Se} انرژی آزاد سطحی جامد است که از ورقه نازک ساده جذب شده پوشیده میباشد Harkins و Living Stone (۱۰) خاطر نشان میسازند که در نظر گرفتن π ، انرژی چسبندگی را بمقادیری بین صفر تا ۲ محدود میسازد . این محققین رابطه دوپره - یونگ را بصورت زیر مینویسند .

$$(4) \quad \gamma_{SE} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

که میدهد :

$$E_m = \pi + \gamma_L \cos \theta$$

$$E_A = \pi + \gamma_L (1 - \cos \theta) \quad (11, 12)$$

باتوجه به مطالعات جدید ، بنظر میرسد که نمیتوان از π صرف نظر کرد و استفاده از رابطه (۴) در محاسبات بر رابطه (۱) ترجیح دارد .

فصل سوم - مطالعه پدیده‌های فیزیکوشیمیائی قابلیت خیس شدن

از میان مهمترین فاکتورهائی که بر پدیده قابلیت خیس شدن تأثیر میگذارند میتوان از سطح مخصوص ، بعد متغیر ذرات جامد و بالاخره چسبندگی آنها نام برد .

a - سطح مخصوص

نخست میبایستی از سطح مخصوص پیگمانها سخن بمان آورد و آن عبارت از سطح کلی است که

مجموعه ذرات موجود در یک واحد وزن از پیگمان دارا می‌باشد. انرژی کل یک دستگاه (E_t) از قسمت جداگانه تشکیل شده است:

— انرژی داخلی E_i که انرژی‌های جنبشی و شیمیائی را دربر میگیرد و متناسب با حجم است:

$$E_i = e_i v$$

— انرژی سطحی E_s که پدیده‌های مؤئینه را بوجود میآورد و متناسب با سطح است:

$$E_s = e_s \cdot S$$

بنابراین داریم:

$$E_t = e_i V + e_s S$$

و هرگاه این انرژی را به ازاء واحد حجم دستگاه در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$E_t = e_i + e_s \frac{S}{V}$$

این مشاهدات منتهی به تعریف سطح مخصوص ذرات معلق میشود که برابر است با نسبت $\frac{S}{V}$ سطح کل ذرات معلق، بحجم کل آنها.

معمولاً سطح مخصوص یک جسم بحالت تعلیق اولترامیکروسکپی (ذرات بینهایت ریز) حدود ۱۰۰،۰۰۰ تا یک میلیون مرتبه بیش از سطح مخصوص آن بحالت ذرات درشت است. بنابراین متوجه میشویم که سطح مخصوص با بعد ذرات نسبت عکس دارد بنابراین اجباراً بین قابلیت خیس شدن و بعد ذرات جامد رابطه‌ای برقرار میگردد.

b - بعد ذرات جامد

روابط بین قابلیت خیس شدن جامدات بحسب بعد آنها بوسیله Bouvet (۲۳) مطالعه شده است. بنظر این محقق، هرچقدر بعد ذرات یک پودر کوچکتر باشد، استعداد آن بخیس شدن زیادتر خواهد بود. این دانشمند روابط ترمودینامیکی، بین این دو پدیده برقرار کرده است.

c - چسبندگی

چسبندگی لیان‌ها پدیده‌ای فوق‌العاده پیچیده است بطوریکه درحال حاضر بسبب اختلافات زیادی که در متغیرهای مربوط باین پدیده وجود دارد، برقراری یک تئوری کمی غیرممکن است. این متغیرها از طرفی مربوط به ساختمان فیزیکوشیمیائی، مقدار نسبی هریک از تشکیل دهنده‌های رنگ یا ورنی مایع بوده از طرف دیگر، بحالت سطحی جامد، در لحظه تماس ارتباط مییابد. ازین تشکیل دهنده‌های یک طبقه نازک خشک شده (رنگ)، لیان رل مهم‌تری را ایفا میکند. تاجائیکه به پلاریته ارتباط پیدا میکند، تمام

محققین در این مورد توافق دارند که هر قدر رنگ دارای گروه‌هایی باشد که عوامل قطبی آن بیشتر باشد، چسبندگی آن بیک جسم جامد قطبی یا قابل قطبی شدن زیادتر خواهد بود.

Carpantier, Woodward, Brentlev (۱۴) نشان داده‌اند که هر قدر گروه‌های نیترو، در نیتروسولولزها و گروه‌های اتوکسی در اتیل سلولزها بیشتر باشد چسبندگی لایه‌های نازک ورنی نیتروسولولزی و اتیل سلولزی بر ورقه‌ای از آلومینیم بیشتر خواهد بود. هر چند که با افزایش این گروه‌ها، کاهش عوامل هیدروکسیل الکلی همراه است که خود دارای پلاریته‌ای جالب‌تر (۱۴) از پلاریته گروه‌های نیترو و اتر اکسید است.

در مورد تأثیر درجه پلیمریزاسیون ساده فیلم شونده، تا این حد توافق وجود ندارد. برخی از محققین افزایش چسبندگی لایه را با درجه پلیمریزاسیون لیان قطعی میدانند در صورتیکه بعضی از آنها معتقدند که از نظر طول زنجیر درشت ملکول، حدی وجود دارد که به ازاء آن چسبندگی قشر ماگزیم است.

d - دلایل فیزیکوشیمیایی قابلیت چسبندگی (۱۵ - ۱۶ - ۱۷).

جدیدترین تئوری‌ها، قابلیت چسبندگی لیان را بیک جسم جامد به مجموعه کمپلکس نیروهای جاذبه‌ای نسبت میدهند که بین دو جسم در سطح تماس آنها برقرار میگردد. بر حسب طبیعت پیوندهایی که در سطح حدفاصل برقرار میگردند شدت نیروهای پیوند که نتیجه اشباع متقابل انرژیهای آزاد سطحی (کشش سطحی) است کاملاً متغیر است.

مهمترین این پیوندها عبارت است از: پیوندهای ترمودینامیکی و اندروالز، پیوند قطبی، پیوندهای الکترووالانت و کووالانت.

نیروهای متقابلی که بین آنها، یونها یا مولکولهای دو جسم در حال تماس برقرار میگردد در اثر افزایش فاصله بسرعت کم میشود بطوریکه ضخامت طبقه جذب شده که خود دارای خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی خاص است معمولاً از چند ده انگستریم تجاوز نمی‌کند.

برای اینکه یک لیان بر روی یک پیگمان بچسبد باید قبل از هر چیز پیگمان بوسیله لیان خیس شده باشد یعنی سطح تماس بین دو جسم که همراه با کم شدن انرژی سطحی آزاد دستگاه جامد - مایع باشد ایجاد شود بر حسب تئوری ترمودینامیک خیس شدن یک جامد بوسیله یک مایع (۱۸).

تغییر انرژی سطحی آزاد (ΔW) یک دستگاه معینی، بوسیله رابطه زیر داده میشود:

$$\Delta W = \Delta U - T\Delta S$$

رابطه‌ای که در آن ΔU معرف تغییر انرژی داخلی، ΔS تغییر آنتروپی سیستم، و T درجه حرارت مطلق است. برای اینکه سطح پیگمان بوسیله لیان خیس شود بایستی ΔW منفی باشد. چون $T\Delta S$ همیشه مثبت است (زیرا آنتروپی یک سیستم میل به افزوده شدن دارد) بنابراین، تغییر انرژی داخلی ΔU سر نوشت

خیس شدن جامد را بوسیله مایع تعیین می‌نماید. هرگاه مایع هیچ گونه میل ترکیبی فیزیکوشیمیایی با جامد نشان ندهد یعنی تغییر انرژی داخلی دستگاه صفر و یا مثبت باشد با بالا بردن درجه حرارت بنحویکه $\Delta S > T\Delta S$ ، خیس شدن میسر خواهد بود.

در هر صورت، افزایش درجه حرارت در لحظه تماس، خیس شدن جامد را بوسیله مایع تسهیل میکند. نیروهای جاذبه‌ای که خیس شدن جامد را بوسیله مایع تأمین میکنند خود از انرژی آزاد تشعشع شده در سطح تماس دو جسم، بوسیله اتمها یا ملکولهای که در قشرهای سطحی قرار گرفته‌اند بوجود می‌آیند. بنابراین پیوندهائی با ظرفیت ثانوی هستند که طبیعت و مبدأ مشابهی با نیروهائی که اتصال داخلی فله‌های پوشاننده آلی را تأمین میکنند دارند. شدت آنها بستگی به ساختمان شیمیائی تشکیل دهنده‌های فیلم آلی و جسم جامد دارد: پیوندهای ترمودینامیک و اندروال حاصل از ملکولهای آلی غیر قطبی، نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی مربوط به رادیکالهای قطبی، پیوندهای الکترووالانس، کووالانس و یا کوئوردینانس حاصل از تبادل الکترونها مابین اتمهائی که کم‌ویش یونیزه هستند. طبیعت این نیروها هرچه باشد با افزایش فاصله دو قشر در حال تماس بسرعت تقلیل می‌یابد. این فاصله در مورد نیروهای واندروالز حدود چند انگسترم و در مورد نیروهای قطبی حدود چند دهم انگسترم است. نتیجه اینکه در چنین حالتی قشر تک ملکولی لیان که در حال تماس مستقیم با پیگمان می‌باشد بشدت بر سطح آن نصب شده خواص فیزیکوشیمیائی جالبی را بعهد می‌گیرد. نیروهای واندروالز، ترکیباتی آلی متعلق بدسته ئیدرو کربورها را که اجسامی غیر قطبی و غیر یونیزه بوده و تنها حاوی رادیکالهای ئیدرو کربنو ($-\text{CH}_3$ ، $-\text{CH}_2$ ، $-\text{CH}=\text{C}_1$) هستند دربر می‌گیرد. این نیروهای جاذبه که شدت آنها در حدود هزار کالری برای هر رادیکال ئیدرو کربنه است به تنهائی چسبندگی لایه‌های رزین‌های پلی‌استرن و پلی‌اتیلنی را بر سطح فلزات توجیه میکند. (۱۹) جانشین کردن اتمهای ئیدروژن بوسیله یک هالوژن (CCl_4) به ملکول پلاریته منفی ضعیف میدهد ولی اگر این استخلاف نا کامل باشد (کلروفرم کلرویتیلن) اتمهای ئیدروژن موجود در ترکیب پلاریته مثبتی خواهند داشت که بر پلاریته منفی هالوژنها رجحان دارد بنحویکه ملکول من حیث المجموع پلاریته مثبت ضعیف خواهد داشت. در مورد اجسام پوسته شونده نیز چنین است. مثلاً برای کائوچوی کلردار که انرژی سطحی در همان حدود ترکیبات غیر قطبی قبلی است. هنگامیکه درشت ملکولهای این کائوچو حاوی گروه‌های جانبی قطبی باشد. بین پیگمان و لیان نیروی جاذبه‌ای بین ۰ تا ۱ بار قویتر برقرار می‌گردد. این رادیکالهای قطبی را میتوان بدو دسته تقسیم کرد:

الف: رادیکالهای با پلاریته منفی که منحصراً از عناصر الکترون‌گاتیف (ازت و اکسیژن) تشکیل شده‌اند مشتقات نیترو و نیتروزه (NO_2 ، $-\text{NO}$)، الدئیدها و ستونها ($\text{C}=\text{O}$ ، $-\text{CHO}$)، نیتریلها ($-\text{CN}$) و استرها ($-\text{COOR}$) و اتر اکسیدها ($-\text{O}-$)

ب: رادیکالهای قطبی که در عین حال حاوی عناصر الکترون‌گاتیف و اتمهای ئیدروژن با پلاریته مثبت هستند و آمین‌های نوع اول و دوم ($-\text{NH}-$ ، $-\text{NH}_2$)، آمیدها ($-\text{CONH}-$ و $-\text{CONH}_2$)

اسیدهای آلی (COOH-) الکلهای و فنلها (OH-) و آب. این مواد که به نحو احسن جزء دسته ترکیبات قطبی هستند بمیزان جزئی یونیزه میشوند با سایر ترکیبات قطبی قابل استزاج هستند. ولی بوسیله ترکیبات غیرقطبی خیس نمیشوند.

این گروههای قطبی در اغلب مواد فیلم شونده درشت ملکولی و بخصوص در رزینهای که مصنوعاً برای تهیه ورنی ساخته اند وجود دارند: گروههای نیترو در نیتروسولوز، گروههای استیل در استات سلولز و استات پلی وینیل، پیوندهای استری مختلف در رزینهای آکریلیک و متا کریلیک، روغنهای خشک شونده و تمام رزینهای مصنوعی که بوسیله اسیدهای چرب تغییر شکل یافته اند (رزینهای آلکید، برخی رزینهای فنولی، رزینهای اپوکسید تغییر شکل یافته با روغنها) پیوندهای اتراکسید در اتیل سلولز، برخی رزینهای فنلی، اوره فرمل و سلامین - فرمل و رزینهای اپوکسیدی که بوسیله رزینهای اخیر تغییر شکل یافته اند، رادیکالهای - CONH- موجود در آمینوپلاستها، در رزینهای ایزوسیانات، رزینهای اپوکسیدی که بوسیله متیلول اوره ها تغییر شکل یافته اند، پلی ایزوسیاناتها یا پلی آمیدها و بخصوص عوامل الکلی (OH-) یا فنلی موجود در درشت ملکولها و تقریباً در تمام لیانهای مصنوعی (استرها و اترهای سلولزی، کوپلیمرهای وینیلی و رزینهای آکریلی، بعضی بوتیرالهای پلی وینیلی رزینهای آلکید، فنلی، اوره فرمل، پلی اورتان، پلی استرها و رزینهای اپوکسیدی. بعلاوه تعداد متعددی از مواد که ورنی بر آنها می چسبند نیز قطبی هستند: از آنجمله چوب، کاغذ، الیاف نسجی گیاهی که از سلولز تشکیل شده اند و در آنها درشت ملکولها حامل رادیکالهای ئیدروکسیل قطبی هستند همچنین مواد پلاستیک و الیاف نسجی مصنوعی که ساختمان شیمیائی مشابه با رزینهای مصنوعی دارند و حامل گروهای قطبی مشابهی میباشند. و بالاخره بعضی اجسام معدنی نظیر شیشه، اکسیدها و ئیدروکسیدهای فلزی که بعنوان پوشش قطعات فلزی دیگر بکار میروند و بسبب داشتن اتمهای اکسیژن الکترونگاتیف و یا رادیکالهای ئیدروکسیل در ملکول، دارای پلاریته قوی هستند، را میتوان نام برد.

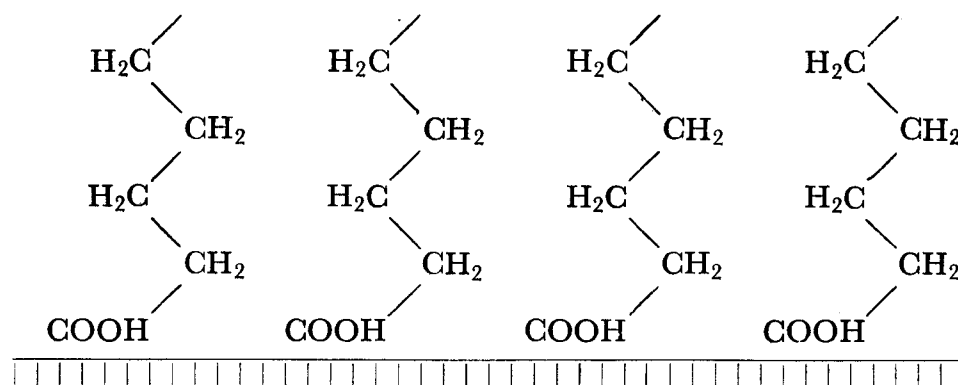
Moser (۲۰) نیز چسبندگی عالی ورنیها و چسبهای را که از کوپلیمرهای وینیلی، رزینهای آکریلیک، فنولی و اپوکسیدی تهیه میشوند بر سطح شیشه مطالعه کرده است این مواد نیز دارای گروههای کاملاً قطبی هستند.

اما در مورد فلزات: این اجسام غیرقطبی بوده ولی باسانی در اثر القاء قطبی میشوند: هنگامیکه یک بار الکتریکی ساکن بر سطح فلزی نزدیک میشود در بطن فلز باری با علامت مخالف القاء مینماید که نسبت بر سطح فلز بطور قرینه با بار الکتریکی قرار میگیرد (۱۸) نتیجه اینکه فلزات را میتوان بدون تفاوت با مایعات قطبی یا غیرقطبی خیس نمود. در نتیجه در قشر سطحی اتمهای فلزی، الکترونهاى خارجی که سست تر از سایر الکترونها به هسته بستگی دارند تمایل بگریز دارند بطوریکه در سطح فلز ایجاد یک ابر الکترونی می نمایند. بنابراین در سطح فلز یک قشر الکترواستاتیک بوجود میآید که از بارهای منفی این الکترونها و

بارهای مثبت کاتیونهای فلزی که بدین ترتیب ایجاد شده‌اند، تشکیل میشود. (۲۱-۲۲) این قشر مضاعف که بار الکتریکی کلی آن صفر است بحال تعادل قرار دارد. اما این قشر در حضور یک جسم قطبی یا یک عنصر یونیزه شونده نظیر اکسیژن میتواند الکترونها را جذب کرده و تعادل بهم بخورد بنحوی که اتمهاییکه باین ترتیب یونیزه شده‌اند بوسیله نیروهای جاذبه ویا بوسیله پیوندهای الکترووالانت یا کووالانت جذب میشوند.

این پدیده پلاریزاسیون سطحی فلزات، نه تنها چگونگی چسبندگی ورقه‌های نازک مواد آلی را بر آنها توجیه میکند بلکه جذب گازها و آب را نیز تشریح مینماید. علیرغم انرژی انتشاری که ملکولهای غیرقطبی دارا هستند، انرژی الکترواستاتیکی ملکولهای قطبی که بر روی چند اتم ویا گروههای اتمی متمرکز هستند بخصوص هنگامیکه آنها را بر سطح جسمی قطبی ویا قابل قطبی شدن اطلاق میکنیم ملکولها را در جهات معین و مشخصی قرار میدهد. (۲۳-۱۸)

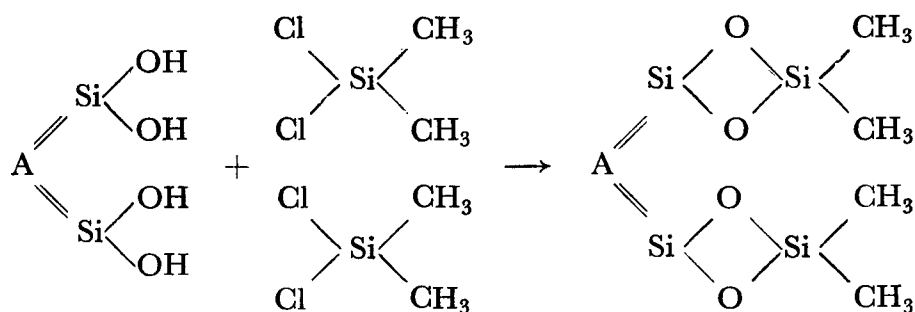
بدین ترتیب در یک قشر تک ملکولی یک اسید چرب که بر روی صفحه‌ای شیشه‌ای با فلزی اطلاق شده است، تمام ملکولهای اسید چرب بنحوی متوجه سطح جامد میشود که انتهای قطبی آنها که متشکل از رادیکالهای کربوکسیلیک هستند بحال تماس مستقیم با سطح جامد درآمده درحالیکه سطح آزاد خارجی قشر اسید چرب از گروههای CH_3 - غیرقطبی که طرف مقابل ملکول را تشکیل میدهند، بوجود آمده است شکل (۵).



شکل ۵ - طرز قرار مولکولهای یک اسید چرب بر سطح فلز

این طرز قرار گرفتن ملکولهای قطبی و غیرقطبی در حال تماس با مواد قطبی شونده، بوسیله تحقیقات (۲۴) Devaux در مورد خواص قشرهای تک ملکولی باثبات رسیده است: شیشه و فولاد که در حالت عادی بوسیله مایعات قطبی نظیر الکل و آب خیس میشوند. هنگامیکه قبلاً بوسیله قشر تک ملکولی از اسید استاریک یا سایر موادی که دارای ملکولهای قطبی - غیرقطبی هستند پوشیده باشند این مایعات را از خود دور میسازند. زیرا سطح آزاد چنین قشری عاری از پلاریته است. بالعکس این سطح را میتوان بوسیله مایعات غیرقطبی نظیر ئیدروکربورها خیس نمود. همچنین هرگاه بر سطح شیشه نیز ورقه نازکی از سیلیکون

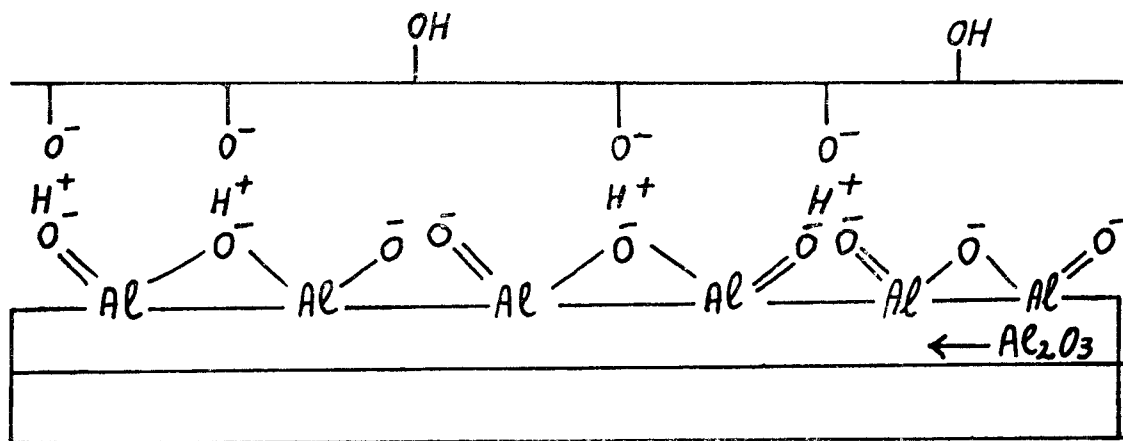
اطلاق نمائیم توسط آب خیس نخواهد شد زیرا سطح آزاد منحصرأ از رادیکالهای غیرقطبی تشکیل شده است (شکل ۶).



شکل ۶ - جذب کلروسیلان بر سطح شیشه

چنین بنظر میرسد که نیروهای جاذبه که چسبندگی ورقه‌های نازک ورنی یا رنگ را بر سطوح جامدات تأمین می‌سازند فقط در قشر نازکی که ضخامت آن از چند ده انگسترم تجاوز نمی‌کند اثر مینمایند.

برخی از ملکولهای کاملاً قطبی با فلزات و یا با اکسیدهای فلزی ایجاد ترکیبات شیمیائی واقعی مینمایند. بدین ترتیب میتوان چسبندگی عالی فیلمهای حاصل از رزینهای اپواکسیدی را بر روی آلومینیم که بطور سطحی اکسید شده است توجیه نمود. این عمل با تشکیل پیوندهای تیدروژن بین عوامل الکلی نوع دوم و اکسیژن‌های الکترون‌گاتیف قشر اکسید همراه است (شکل ۷).



بخش چهارم

تغییر پدیده به درشت ملکولهای مختلف

Jacovic و Petit (۲۵) کیفیت جذب اسید لوریک را بر روی اکسید تیتان مطالعه کرده‌اند عمل بوسیله روش « باقیمانده‌ها » که بوسیله Champetier (۲۶) در مورد ترکیبات افزایشی ملکولی با مشتقات سلولزی بکار رفته، انجام شده است. بدین ترتیب، دو محقق فوق‌الذکر توانسته‌اند. جذب یک قشر تک ملکولی اسید لوریک را بر روی ذرات اکسید دوتیتان (نوع Rutile) مشاهده نمایند. اسید لوریک بحالت محلول در تیدروکربورهای آلیفاتیک بکار رفته و جذب این قشر به غلظت اسید در محلول بستگی ندارد.

در یک تحقیق جدیدتر (۲۷) این دو دانشمند جذب توأم لورات کبالت و هپتانول نرمال را بر روی اکسید تیتان بوسیله همین روش مطالعه کرده‌اند .

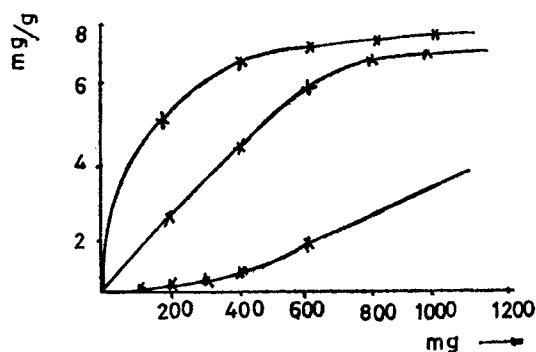
Schulman و Waterhouse (۲۸) نشان داده‌اند که ترکیبات یونیزه شونده نظیر اسیدهای چرب و املاح قلیائی آنها در محلول آبکی می‌تواند بر سطح فلزات یونیزه شونده‌ای نظیر آهن ، آلومینیم مس قشرهای تک سلکولی ایجاد کنند که بطریق شیمیائی بر سطح فلز بوسیله پیوندهای الکترووالان ، بین آنیونهای جسم جذب شونده و کاتیونهای فلز تشکیل شده در سطح فلز تثبیت میگردند .

در مورد خیس شدن جامدات بوسیله درشت سلکولها Hamman (۲۹) خیس شدن اکسید تیتان (روتیل) را بوسیله پلی استرها مطالعه نموده است . این پلی استرها از اثر اسید آدیپیک یا استرمتیلک آن و هگزان دیول ۱ - ۶ شده‌اند و دارای گروه‌های انتهائی مختلف $-COOH$ ، $-OH$ ، $-COOCH_3$ هستند . حلال‌های بکار رفته دارای پلاریته متفاوت میباشند ؛ استات بوتیل ، تولوئن - متیل گلیکول .

۰ گرم از پیگمان با ۰ سی سی از محلول پلی استر بمدت ۱۶ ساعت حرارت داده شده است و سپس پیگمان بوسیله روش گریز از مرکز جدا شده و غلظت محلول باقیمانده با اندازه گیری وزنی تعیین شده است و مقدار پلی استر جذب شده بوسیله رابطه زیر محاسبه شده است .

$$\frac{a}{m} = \frac{v(C_0 - C)}{m}$$

که در آن a مقدار جذب شده بحسب میلیگرم ، m وزن پیگمان بحسب گرم ، v حجم محلول به سانتیمتر مکعب ، C_0 غلظت محلول ابتدائی بحسب $\frac{mg}{cm^3}$ و C غلظت محلول انتهائی بحسب $\frac{mg}{cm^3}$ است . نتایج جذب ایزوترم (۳۰) این پلی استرها با گروه‌های انتهائی مختلف بر روی شکل ۸ منتقل شده‌اند .



شکل ۸- جذب ایزوترم پلی استر خطی

منحنی ۱ - پلی استرهای با گروههای انتهائی اسیدی

منحنی ۲ - پلی استرها با گروههای انتهائی تیدروکسیل

منحنی ۳ - پلی استر با گروههای انتهائی

بنابراین میتوان بخوبی نتیجه گرفت که فعالیت گروههای انتهائی موجود در زنجیرهای درشت ملکولی رل قابل توجهی در جذب آنها بر روی پیگمان بعده دارد. بسیاری از دانشمندان سعی کرده اند تا ارتباطی بین خاصیت پخش شوندگی یک جسم. در برابر یک پیگمان با جذب این جسم بر سطح پیگمان برقرار سازند.

بدین ترتیب خاصیت پخش شوندگی رزین های آلکید (۳۱ - ۳۲ - ۳۲) و کرپلیمرهای آکریلیک (۳۰ - ۲۹) در مقام مقایسه با جذب آنها بر روی پیگمانهای مختلف مطالعه شده اند.

Rothstein (۲۲) کیفیت جذب یک طبقه رزین آلکید را بر روی پیگمانهای پخش شده مطالعه کرده است. این دانشمند رزینهای آلکید مختلفی را که با روغن تغییر شکل یافته و در حلالهای مختلف با پلاریته متفاوت حل شده اند بکار برده است. مقدار رزین آلکیدی که باین ترتیب جذب می شود نسبت مستقیم با وزن ملکولی آن و نسبت عکس با قدرت حلال دارد.

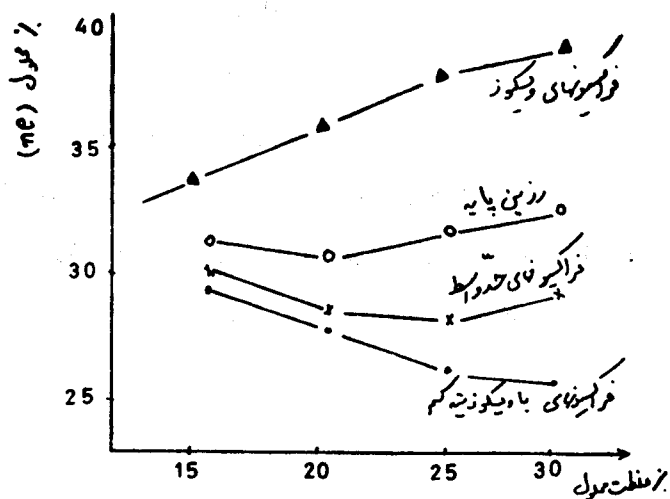
مطالعات دیگری توسط Crowl (۳۱) Schutte (۲۴-۳۰) نشان داده اند که معمولاً پیگمان قسمت اعظم ملکولهای کوچک را که بمیزان زیادی قطبی هستند جذب می کنند.

Helme و همکارانش (۳۶) نخست، رزینهای آلکیدی را فراکسیونه کرده و سپس نقطه جاری شدن هریک از فراکسیون ها را اندازه گرفته اند. عمل بوسیله روش Aaniel صورت گرفته و عبارت از اینست که وزن مشخصی از پیگمان را در بشری قرار داده و از محلول رزین با غلظت مشخص بدان می افزایند. نقطه جاری شدن هنگامی فرا میرسد که یک طبقه نازک و یکنواخت محصول بر روی بهم زن باقی بماند و یا آخرین قطراتی که از انتهای بهم زن می چکند کشش الاستیک نشان دهند.

این آزمایش را با محلولهای رزین به غلظت های متفاوت تکرار نموده اند. منحنی بدست آمده مقدار درصد محلول لازم را برای رسیدن به نقطه جاری شدن بحسب غلظت رزین در محلول بدست میدهد. نتایج بدست آمد در شکل ۹ خلاصه شده و پیگمان مصرف شده اکسید تیتان (روتیل) است.

میتوان نتیجه گرفت که فراکسیونهای با وزن ملکولی متوسط پائین، بیشتر بر روی سطح پیگمان شده جذب شده، خیس شدن سریع آنها سبب میشوند.

برای یک غلظت مشخص، هر اندازه وزن ملکولی متوسط فراکسیون بالاتر باشد مقدار محلول لازم برای رسیدن بنقطه جاری شدن بیشتر است و این نشان میدهد که غلظت پیگمان در خمیر با فراکسیونهای سبب بیشتر از فراکسیونهای ویسکوز است.

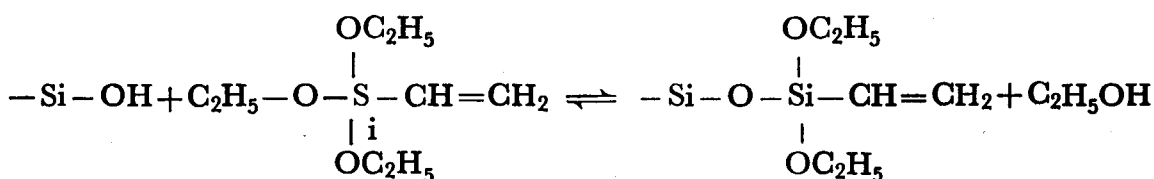


شکل ۹ - منحنی‌های دانیل Daniel از یک رزین آلکید روغن کتان

Bascom (۳۷) اخیراً خیس شدن سیلیس را بوسیله اتیل و وینیل تری‌اتوکسی سیلان مطالعه کرده و نتیجه گرفته است که تری‌اتوکسی سیلانهای مختلف چسبندگی پلیمرهای آلی را بر شیشه و سایر جامدات افزایش میدهند بخصوص اگر جامد در محیطی مرطوب قرار گرفته باشد. معمولاً رطوبت سبب تخریب پلیمر در حد واسط - رزین - شیشه میشود و برای کاهش این تخریب از تری‌اتوکسی سیلان استفاده میکنند. اطلاعاتی که تا کنون درباره خیس شدن جامدات بوسیله الکوکسی سیلانها بدست آمده‌اند جامع

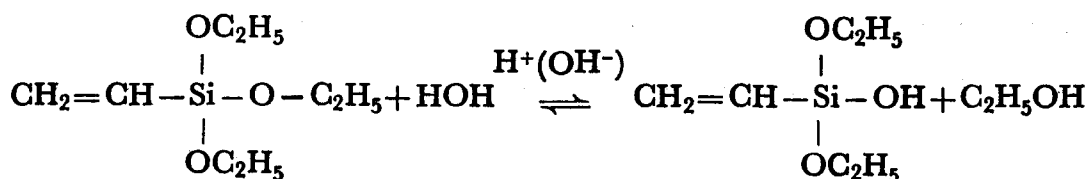
نیستند وینظر میرسد که مکانیسم عمل مربوط به ایجاد پل بین پلیمر و جامد باشد. (۳۸)

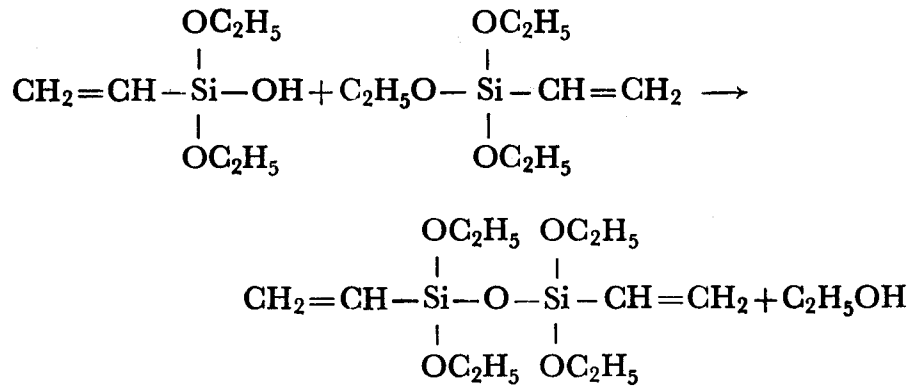
آلکوکسی سیلانها با ایجاد آنتراکسیون بین گروه سیلانول Si-OH و سطح جامد میتوانند برحد واسط پلیمر و جامد جذب شوند (۳۹ - ۴۰ - ۴۱) با احتمال قوی دونوع فعل و انفعال در مورد جذب ملکولها بر روی سیلیس میتوان در نظر گرفت. نخست فعل و انفعال بین ملکول جذب شده و گروه سیلانول.



بنظر تعدادی از دانشمندان، اکثر الکوکسی سیلانها با گروه‌های سیلانول سطحی عکس‌العمل میکنند (۴۰-۴۱) ولی در حالت اتیل تری‌اتوکسی سیلان، نتوانسته‌اند این امر را ثابت کنند.

نوع دوم فعل و انفعال عبارت از فعل و انفعال بین دوملکول جذب شده است که ایجاد یک پلیمر میکنند.





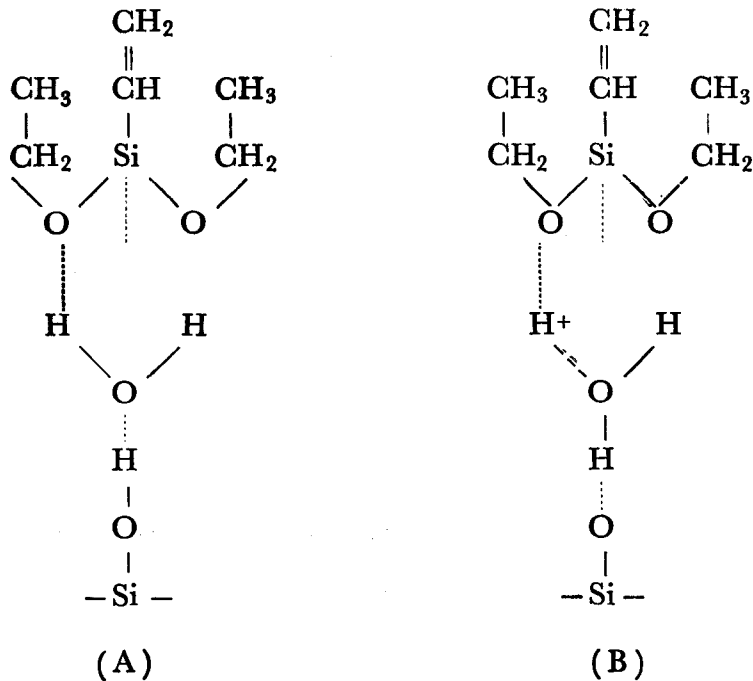
چند عامل وجود دارد که میتوانند در جذب ماده بر روی پیگمان رل بزرگی بعهدہ بگیرند :

۱ - راکتیویته الکوکسی سیلان .

۲ - اسیدیته گروههای « سیلانول »

۳ - وجود ملکولهای آب

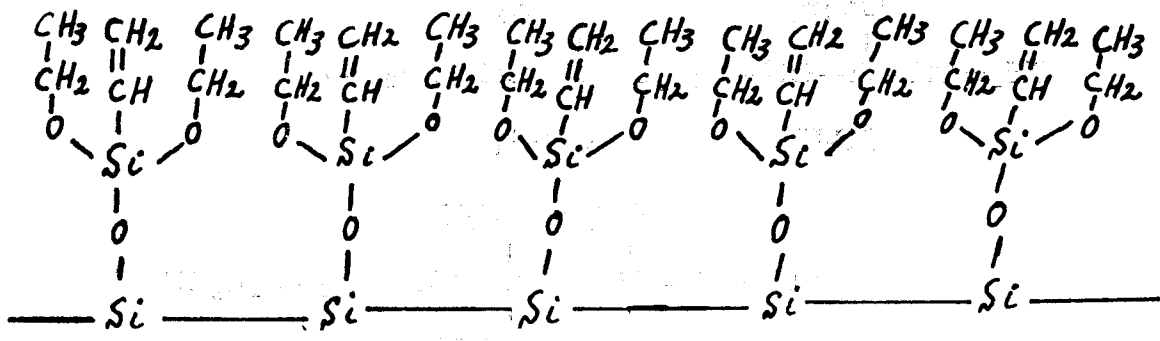
میتوان مقدار کمی آب برای ایجاد پیوندهای تیدروژن بمحیط افزود (شکل ۱۰)



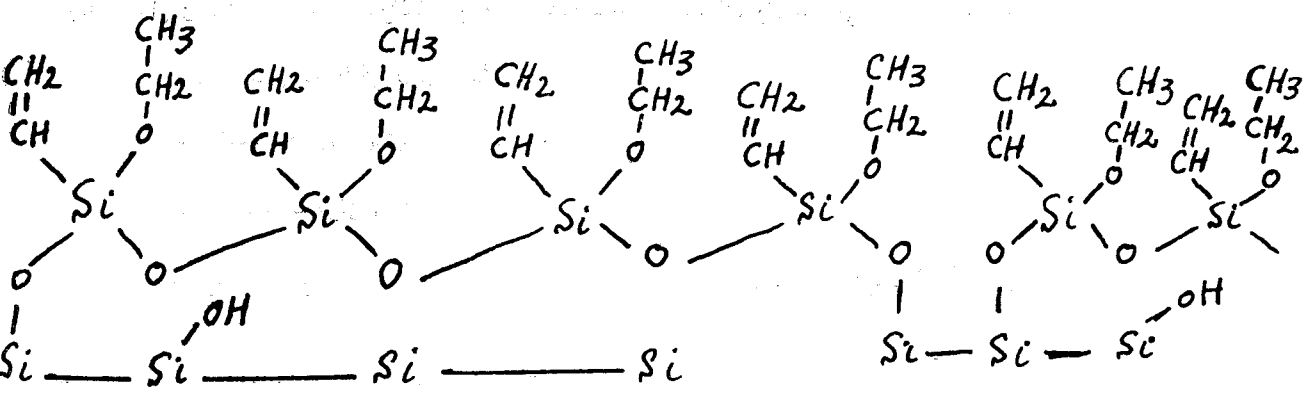
(شکل ۱۰)

بالاخره این دانشمندان دوطرز قرار مختلف برای ارتباط بین وینیل تری اتیل سیلوکسان و سطح

جامد پیشنهاد کرده اند (شکل ۱۱ C و D).



(شکل ۱۱ C)



(شکل ۱۲ D)

اخیراً تعداد زیادی از دانشمندان رابطه بین خیس شدن سطح شیشه و پلیمرهای عالی را مطالعه کرده‌اند (۴۳ - ۴۲)

Lintsberger (۴۴) رابطه بین خیس شدن و چسبندگی را بر مبنای جذب ، مطالعه کرده است نتایج بدست آمده با تئوریهای Vaynski (۴۵) مغایرت دارند هر چند که آخرین تئوری نامبرده با قبلیها تطبیق نمیکند (۴۶) .

نتیجه :

- ۱ - ریزی و درشتی ذرات : که با سطح خاص جامدات ارتباطی یابد . هر چه ذرات این سطح بزرگتر باشد ، خیس شدن بیشتر است .
- ۲ - درجه حرارت : بالا بودن درجه حرارت در طول عمل خیس شدن ، این امر را بهبود میدهد معهذا از حدی نباید تجاوز کند .
- ۳ - پلاریته : که مربوط بوجود رادیکالها یا گروههای قطبی در سطح جامد و یا در ملکول لیان است این گروهها خیس شدن را تسهیل و تسریع میکنند .

۴ - میل ترکیبی شیمیائی : تمایل به انجام فعل و انفعال شیمیائی بین درشت ملکول و جامد رل عمده‌ای در خیس شدن بازی میکنند . در اینجا از اهمیت پیوندهای شیمیائی نیز نباید فراموش کرد .

۵ - درجه پلیمریزاسیون هر چند مستقیماً متناسب با چسبندگی است بطور معکوس با خیس شدن رابطه دارد . عمل خیس شدن با پلیمرهایی که دارای درجه پلیمریزاسیون هستند آسانتر است .

تعداد نسبتاً زیادی از فاکتورها اهمیت نسبتاً زیادی در پدیده خیس شدن جامدات بوسیله اجسام درشت ملکول دارند . اهمیت نسبی هر یک از آنها مطالعه کلی این پدیده را بخصوص در مورد نتایج فوری با اشکال مواجه میکند . با وجود اینکه این پدیده‌ها مدت مدیدی است مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است . معهداً بطوریکه مطالعه این مبحث نشان میدهد هنوز اطلاعات بشر در این مورد کامل نشده است و مورد آرزو است که تعداد دیگری از محققین با تعقیب این مطالعات بتوانند نتایج هم‌آهنگ و قابل توجهی بدست آورند تا بیشتر به روشن شدن موضوع کمک نماید .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. E. Bartell et Benner - J. Phys. Chera , 1942 , 46, 847
- 2 - G. Champetiet et H. Rabate - Physi des Peint. Fig. Vern Dunod 1962. II. p.10
- 3 - G. Le Moyec - Peint. Fig. Vern. 1961. P. 70-80 et 140-146
- 4 - G. E. Boyd et Harkins - J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 1190
- 5 - W. D. Harkins et R. Dahlstrom - Ind. Eng. Chem. 1930, 22, 897
- 6 - W.D. Harkins et G. Jura - Colloid Chemistry 1944, 4, 12, 1946, 6, 1.
- 7 - F. E. Bartell et Culbertson et Miller - J. Phys. Chem. 1936, 40
- F. E. Bartell et Osteroff - Colloid symposium monograph. 1926, 4 , 234 , et 1927. 5 , 113 ,
Ind. Eng. Chem. 1941, 19, 1277
- 8 - R. Baticle - Thèse Paris , 1948
- 9 - Souchay - Chimie Générale. Thermodynamique chim. Masson et Cie 1964. P. 360
- 10 - W. D. Hawkins et H.K. Livingston - J. Chem. Phys. 1942, 10, 342
- 11 - H. W. Fox et W. A Zisman - J. Colloid Sci, (1950) 5 , 514
- 12 - W. A. Zisman - Adhesion and cohesion. weiss éditeur , 1962, P. 180

- 13 - Y. Bouvet - Thèse Paris 1966
- 14 - Brantley , Woodward et Carpentier - Ind. Eng. Chem. 1952,44,2386
- 15 - M. F. Millier - Peint. Fig. Vern. 1948,24-81.
- 16 - Gray - Prod. Finichg. 1950, 14,50.
- 17 - M. Meyer - Peint. Fig. Vern. 1951, 27-19
- 18 - De Bruyne et Houwinck , Adhésion and adhesives, Elsevier Publishing Co , Amsterdam .
Office , 1954.
- 19 - Kraus et Manson - J. Polymer. Sci. 1951, 6, T 25
- 20 - F. Moser - Peint. Fig. Vern. 1955, 31,992
- 21 - A. Ross - Peint. Fig. Vern. 1953, 29,474
- 22 - A. Ross - Peint. Fig. Vern. 1957.33,702
- 23 - Dintenfass - Peint. J. Australia and New Zealand, 1957, 2, n°3,11
- 24 - H. Devaux - Peint. Fig. Vern. 1942, 17,726
- 25 - J. Petit , M. Jacovic, J. P. Helme et G. Bosshard - C. R . Acad . Paris 1963 t . 25 , 78 ,
3878 .
- 26 - G. Champetier - Ann. Chem. 20,1933,P. 5
- 27 - M. Jacovic, J. Petit et G . Bosshard - C. R. Acad. Sci. Paris . 29 mars 1965 , t . 260 ,
P . 3628
- 28 - Waterhouse et Schulman - J. Oil and col. Chem. Asso. 1955, 38, 646.
- 29 - K. Hamman - Congrès Fatipeç 1964 P. 306
- 30 - K. Hamman - Congrès Fatipeç 1962 P. 76
- 31 - Schutte - Plast. U. Kautschuk 1960. 7. 774 et 1964. 11. 431
- 32 - E. C. Rothstein - Off. Digest* 1964, 36. 1448.
- 33 - Taschen - Plast. U. Kautschak 1962, 9, 97.
- 34 - Crowl - J. Oil Col. Chem. Asso. 1963,46, 169
- 35 - Crowl - The interaction of the pigment with the medium J.O. C.C.A. Mars 1963, 3, Vol.
ud. 46, 169.
- 36 - I. P. Helme, J Molines, G. Bosshard et J. Rouzier - Congres Fatipeç, 1962, P. 258.
- 37 - Bascom, American. Chemical. Society 154 th Meeting sept 1967 Vol. 27 n° 2
- 38 - S. Sterman et J. G. Marsden - Ind. Eng. Chem. 1966, 58. 33.
- 39 - J. D. Tutas, R. Stromberg et E. Passaglia , Spe trans. 1964,4,1
- 40 - J. G. Koelling et K. E. Kolb. Chem. Commun. London 1965,6

- 41 - J. V. Duffy - J. Appl. Chem. 1967, 17,35
- 42 - L . H . Les - Proceedings Spi Reinp . Plastics Div . 22 nd Annal . Tech . Conf . Sect .
1967 , 13C - P. 1
- 43 - L . M . Lee - J. Polymer . Sci . 1967 A. L . sous presse Polymer prinprints 1966, 7, n°
2 , 910
- 44 - J. R. Huntsbekger - J. Paint Technol. 1967, 39, n° 507 , 199
- 45 - S.S. Voyutskii - « Autohesion and adhésion of high polymeres » 1963
- 46 - S. S. Voyutskii - Koloid. poiymers 1966, 214, (2) 97.