

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

I. Адсорбция полимеров из водных растворов дисперсными частицами

Б. Э. ПЛАТОНОВ¹ и А. А. БАРАН²

(Поступило в редакцию 17 апреля 1981 г.)

Обобщены результаты изучения закономерностей адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров — в основном полиэтиленоксида, поливиниловых спиртов и метилцеллюлозы — дисперсной фазой гидрозолей и суспензий, опубликованные за последние 5—6 лет.

Водорастворимые полимеры все шире используются в качестве высокоэффективных стабилизаторов и флокулянтов дисперсий в самых различных областях современной технологии. Их действие на устойчивость непосредственно связано с особенностями адсорбции полимеров на поверхности дисперсных частиц. В результате адсорбции макромолекул или их агрегатов коренным образом изменяются свойства границы раздела фаз и интенсивность ее взаимодействия с интермицеллярной жидкостью. Адсорбционные слои полимеров обуславливают появление новых факторов стабилизации дисперсий или видоизменяют существовавшие в ней ранее. Чаще всего мы имеем дело с проявлением обоих эффектов. Для правильного понимания механизма действия высокомолекулярных соединений (ВМС) на устойчивость дисперсий необходимо располагать надежными данными об их адсорбции на частицах твердой фазы, о параметрах формирующихся на поверхности адсорбционных слоев и влиянии на них различных факторов. Это позволит подойти к разработке научно обоснованных критериев подбора и применения высокомолекулярных веществ для целенаправленного регулирования стабильности различных дисперсных систем.

Ниже обобщены результаты исследования адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров (НП) и определения параметров адсорбционных слоев на поверхности дисперсных частиц, выполненные за последние годы главным образом авторами данного обзора. Подробный анализ экспериментальных данных, а также развития теории адсорбции ВМС на твердой поверх-

¹ Киевский педагогический институт, СССР

² Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, СССР

ности до 1972 года приведен в монографии [1]. Вопросы взаимосвязи адсорбции полимеров и устойчивости дисперсий с использованием накопленных до 1973 года данных освещенных в обзоре [2]; они будут рассмотрены также в наших следующих публикациях.

Закономерности адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров дисперсными частицами

Основной особенностью адсорбции полимеров является то, что высокомолекулярные вещества поглощаются обычно в количествах, много превосходящих необходимые для образования мономолекулярного слоя. При этом на изотермах адсорбции не наблюдается перегибов, которые указывали бы на формирование дискретного монослоя. Адсорбция полимеров в большинстве случаев носит необратимый характер: это обусловлено относительно большим числом контактов макромолекул с поверхностью, когда одновременный разрыв всех связанных с ней звеньев является статистически маловероятным. Во всяком случае, скорость десорбции полимера настолько мала, что вряд ли приходится ее учитывать при кратковременном — составляющим, как легко рассчитать из закона Стокса, даже в очень вязких средах лишь доли секунд — контакте дисперсных частиц в ходе их столкновения в результате броуновского движения. Ниже будут кратко рассмотрены основные закономерности адсорбции НП дисперсными телами.

Кинетика адсорбции. Для достижения адсорбционного равновесия в полимерсодержащих дисперсиях требуется значительное время — от нескольких часов [3—5] до нескольких суток [6]. Это время зависит от размера и природы частиц, молекулярно-вещного распределения полимера, качества растворителя и др. Как правило, при увеличении продолжительности контакта раствора полимера с адсорбентом (τ) величина адсорбции (Γ) растет, постепенно приближаясь к равновесному значению (7—10). Например, при увеличении τ раствора поливинилового спирта (ПВС) с частицами суспензии Sb_2S_3 от 20 мин до 24 часов происходит плавный рост адсорбции, а дальнейший рост τ до 72 часов не изменяет Γ [8]. Для золя AgI увеличение τ от двух часов до суток приводит к росту адсорбции ПВС не более чем на 15% [9, 10]. Эти результаты объясняются не только медленным достижением адсорбционного равновесия, но и возможностью перераспределения адсорбированных макромолекул во времени — вытеснением менее крипных молекул более крупными. Этот эффект имеет место для полидисперсных образцов ПВС. Высокомолекулярные образцы полиэтиленоксида (ПЭО) сравнительно однородны; этим, по-видимому, и объясняется довольно быстрое — менее чем за 1 час — достижение равновесия адсорбции для этого вещества [3]. В то же время на кинетических кривых иногда появляются максимумы, как это было, например, обнаружено при адсорбции ПВС на аэросиле [11]. Положение максимума зависит от продолжительности хранения растворов ПВС (рис. 1), что объясняется хорошо известной изменяемостью структуры и свойств водных растворов этого полимера во времени [12, 13].

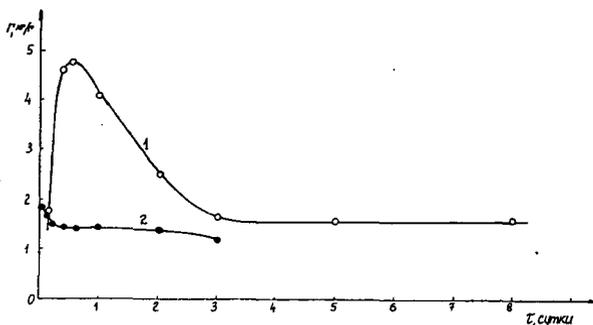


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции поливинилового спирта с М.М. $5,6 \cdot 10^4$ на частицах аэросила от времени контакта из рабочего раствора (1 г/дм^3), выдержанного в течение 1 (1) и 7 (2) суток; по [11].

Величина адсорбции. В большинстве работ величину адсорбции находили по разности концентраций полимера в растворе до и после адсорбции, при этом концентрацию ВМС определяли колориметрически [9, 11, 14, 15], путем химического анализа [16], методом интерферометрии [3, 7, 8] или вискозиметрии [8, 17].

При расчете Γ полимеров возникает ряд трудностей из-за того, что реально доступная для адсорбции макромолекул поверхность трудно определима, а экспериментальная величина удельной поверхности $S_{уд}$ зависит не только от метода, но и условий ее определения.

Искажающее влияние пористости при адсорбции ПВС на поверхности оксидов металлов отмечалось в [18]. В результате агрегации частиц часть их поверхности исключается из адсорбционного взаимодействия с макромолекулами и при данной равновесной концентрации полимера Γ становится функцией концентрации твердой фазы (рис. 2). Аналогичные зависимости наблюдались при адсорбции ПВС в суспензиях монтмориллонита [19], сульфидного люминофора [20], иодида серебра [21] и глинистых минералов [4, 22]; отмечалось [19, 22], что обработка суспензий ультразвуком или перемешивание, способствующие разрушению агрегатов, приводит к росту Γ . По данным [21], в суспензиях иодида серебра примерно 35% поверхности частиц недоступно для адсорбции ПВС. В случае гидрофильных веществ (оксиды металлов) адсорбция воды занижает экспериментальную Γ по сравнению с истинной или даже приводит к получению отрицательных Γ [14].

Расчет Γ без учета описанных осложняющих факторов может привести к ошибочным результатам, в частности, при сопоставлении величин адсорбции ВМС на различных адсорбентах [1].

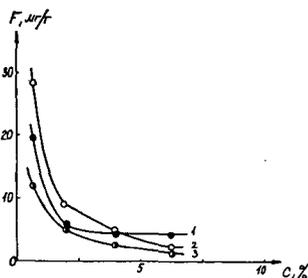


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции поливинилового спирта с М.М. $5,6 \cdot 10^4$ (2% ацетатных групп) на поверхности оксидов железа (1), титана (2) и кремния (3) от содержания твердой фазы в суспензии; равновесные концентрации полимера 1,36; 1,84 и $1,38 \text{ г/дм}^3$ соответственно.

Зависимость Γ от концентрации полимера, т.е. форма изотермы адсорбции зависит от природы НП и адсорбента, молекулярной массы (М.М.) полимера, термодинамического качества растворителя. В качестве примера на рис. 3 показаны изотермы адсорбции ПЭО и ПВС коллоидными частицами AgI и Sb_2S_3 [23]. Они характерны для адсорбции полимеров [1, 2] и свидетельствуют о значительном сродстве этих веществ к указанным поверхностям. Изотермы такого типа были получены и при адсорбции метилцеллюлозы (МЦ) на иодиде серебра, сульфиде сурьмы [24], ПЭО — на аэросиле, высушенном осадке сульфида сурьмы [24—26], ПВС — на монтмориллоните [19].

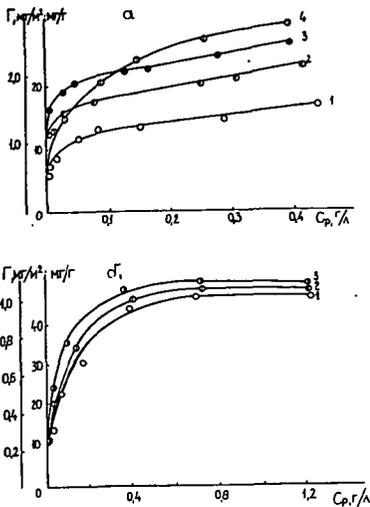


Рис. 3. а) Изотермы адсорбции поливинилового спирта частицами золя йодида серебра: 1 — ПВС-12 (12% ацетатных групп) с М.М. $2,2 \cdot 10^4$; 2 — ПВС-2 с М.М. $4,1 \cdot 10^4$; 3 — ПВС-12 с М.М. $5,9 \cdot 10^4$ и 4 — ПВС-18 с М.М. $6,5 \cdot 10^4$ по [23] б) Изотермы адсорбции полиэтиленоксидов с М.М. $2,3 \cdot 10^5$ (1), $1,3 \cdot 10^6$ (2) и $2,6 \cdot 10^6$ (3) осадком сульфида сурьмы.

индивидуальных макромолекул приходят и авторы [3, 4, 8, 10]. Однако в ряде случаев модель адсорбции изолированных макромолекул не дает удовлетворительного объяснения экспериментальных данных, порою даже для разбавленных растворов. Липатовым с сотрудниками [1, 30, 31] развиты представления о переходе на поверхность не отдельных макромолекул, а агрегатов, что приводит к появлению на изотермах адсорбции перегибов, экстремумов, отсутствию насыщения с ростом концентрации ВМС в раствор и др., неоднократно наблюдавшихся и при адсорбции НП на дисперсных частицах [7, 11, 14, 27, 28].

Хотя современные теории строения адсорбционных слоев полимеров предполагают адсорбцию индивидуальных макромолекул, привлечение представлений об адсорбции агрегатов во многих случаях неизбежно при трактовке опытных данных по адсорбции ВМС. Например, в [11] показано, что

Изотермы с максимумом характерны для адсорбции ПВС на сульфидном люминофоре [20] и саже [6]. Зависимость $\Gamma(C)$ для ПВС в суспензиях аэросила [11], ферритизированных марганцевоцинковых порошков [27] и оксидов металлов [14, 28] описывается сложными кривыми, с экстремумами и перегибами. Обычно математическое описание изотерм адсорбции полимеров затруднительно из-за их сложной формы, однако в тех случаях, когда оно возможно, чаще всего используют уравнение Лэнгмюра [4, 7, 26].

Вопрос о природе адсорбирующихся кинетических единиц имеет принципиальное значение при изучении адсорбции ВМС из раствора. Обобщив опытные данные по адсорбции полимеров из разбавленных растворов более чем 20 систем, Эйрих [29] отстаивает концепцию монослоев, формирующихся при адсорбции изолированных макромолекул в виде пропитанных растворителем клубков с размерами, близкими к их размерам в растворе. К выводу об адсорбции

при концентрации ПВС $> 0,5$ г/л величина адсорбции на аэросиле зависит от предистории раствора, причем изменение состояния полимера в растворе влияет на Γ в тем большей степени, чем выше концентрация.

Влияние молекулярной массы полимера на Γ выражено обычно тем сильнее, чем больше жесткость и, соответственно, чем меньше деформируемость макромолекулярного клубка при адсорбции. В [3, 8, 10, 23, 24, 26] показано, что по зависимости Γ_{∞} от М.М. на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы изученные нами полимеры располагаются в ряд: метилцеллюлоза $>$ поливиниловый спирт $>$ полиэтиленоксид, соответствующий ослаблению жесткости макромолекулярных цепей в этой же последовательности. На это же указывает анализ уравнения Перкеля—Ульмана [1] $\Gamma = KM^{\alpha}(1)$ (K и α -константы): величина показателя степени α при переходе в указанном ряду от МЦ к ПЭО уменьшается от 0,7 (для системы AgI-МЦ) или 0,5 (Sb_2S_3 -МЦ) [24] до 0,15 (AgI-ПЭО [3]) или даже 0,06 (Sb_2S_3 -ПЭО [26]) что обычно связывают [1, 2] с усилением деформации (разворачивания) полимерного клубка при адсорбции.

Увеличение предельной величины адсорбции с ростом М.М. наблюдалось и при адсорбции ПЭО на аэросиле [7] и ПВС на оксиде титана [18] и частицах полистирольного латекса [32]. В то же время Γ поливинилового спирта в суспензиях оксида алюминия, цинксульфидного люминофора проходит через максимум [18], появление которого объясняется формированием в растворах ПВС надмолекулярных образований при достаточно высокой М.М. полимера, хуже закрепляющихся на поверхности, чем индивидуальные макромолекулы. Другой возможной причиной уменьшения Γ с ростом М.М. могут быть стерические препятствия, возникающие при адсорбции макромолекул на пористом адсорбенте. Авторы [19] использовали эти представления для интерпретации того факта, что адсорбция ПВС в суспензиях монтмориллонита растет в интервале М.М. от $1,7 \cdot 10^4$ до $6,3 \cdot 10^4$, а для М.М. = $8,1 \cdot 10^4$ падает.

С ухудшением термодинамического качества растворителя адсорбция неионных полимеров, как правило, растет. Например, в [33] показано, что введение в раствор ПЭО пропанола в количестве свыше 15 мольных % приводит к росту Γ , что связывается с ухудшением качества растворителя в этих условиях и усилением процессов агрегатообразования и их перехода на поверхность аэросила. По данным [8, 10, 11, 23] адсорбированные на иодиде серебра, сульфиде сурьмы и кремнеземе количества ПВС с близкой М.М. возрастают с увеличением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле. Однако эта тенденция не является общей, так как по величине адсорбции на ZnO [28] образцы ПВС располагаются в ряд ПВС-12 $>$ ПВС-2 $>$ ПВС-18 (цифра показывает содержание ацетатных групп в процентах), совпадающий с рядом вторых вариальных коэффициентов для их водных растворов, т.е. в этом случае с ухудшением качества растворителя Γ растет, а не уменьшается. В [28] этот результат объяснен конкуренцией между процессами адсорбции и агрегации макромолекул ПВС в растворе, а также участием в адсорбционной связи ПВС с поверхностью оксида молекул воды.

Результатом изучения адсорбции ПВС на сульфиде сурьмы [8], иодиде серебра [10], оксидах цинка, циркония, титана [14, 34] и ПЭО на иодиде серебра [3] и кремнеземе [17] показывают, что возрастающие добавки электролитов обычно приводят к уменьшению количества адсорбированного полимера. Как видно из данных рис. 4, это уменьшение зависит в основном от концентрации

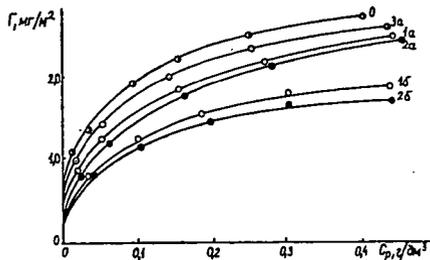


Рис. 4. Изотермы адсорбции поливинилового спирта (18% ацетатных групп) частицами золя йодида серебра из: 0 — воды, 1 — раствора нитрата натрия (а — 200, б — 1000 ммоль/дм³), 2 — раствора нитрата кальция (а — 200, б — 1000 ммоль/дм³) и 3 — раствора нитрата лантана (а — 25 ммоль/дм³).

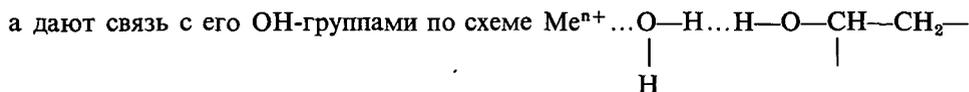
вводимой соли и в меньшей степени от ее валентного состава; тенденция к снижению Γ в присутствии электролитов усиливается в ряду ПВС-2 < ПВС-12 < ПВС-18 [8]. В некоторых случаях [14] после первоначального снижения наблюдалось некоторое увеличение Γ . Казалось бы, дегидратирующее и высаливающее действие солей должно было бы привести к росту адсорбции полимера. Наблюдаемый из опыта противоположный эффект может быть обусловлен рядом причин: конкурентной адсорбцией ионов и полярных звеньев полимерной цепи на поверхности сорбента [3, 10]; выталкиванием из двойного электрического слоя, приобретающего в концентрированном растворе электролита свойства плоского конденсатора,

менее полярных звеньев макромолекулы более полярными молекулами воды; усилением конкуренции между процессами агрегации и адсорбции макромолекул [14, 34] или изменением плотности поверхностного заряда с ростом ионной силы раствора [17].

Природа адсорбента оказывает существенное влияние на величину адсорбции ВМС, тип адсорбционной связи, зависимость Γ от концентрации потенциалоопределяющих ионов и т.п. Так, величина адсорбции близких по параметрам образцов ПВС достигает 2 мг/м² на оксиде цинка [14, 28] и каолините [5], 1,5 мг/м² на йодиде серебра [9, 10], 1 мг/м² на сульфиде сурьмы [8] и много меньше 1 мг/м² на кремнеземе [11]. В [15] показано, что термообработка последнего сильно влияет на адсорбцию ПВС и максимальная адсорбция наблюдалась на образцах, прокаленных при 700°. Увеличение pH сопровождается уменьшением Γ поливинилового спирта на кремнеземе и ее ростом на оксидах металлов [14]. В зависимости от природы сорбента меняется ориентация контактирующих с поверхностью звеньев макромолекул: при адсорбции ПЭО и ПВС на частицах AgI звенья ориентированы отрицательным полюсом в растрове [35]; тогда как при адсорбции на Sb₂S₃ ориентация этих звеньев противоположна [35].

В литературе высказывалось мнение о том, что адсорбционная связь ПВС и ПЭО с поверхностью кремнезема [7, 11, 15, 35—37], оксидов металлов [14, 18, 28], глинистых минералов [4, 38] является по своей природе водородной связью. В случае адсорбции ПЭО на аэросиле [7] и ПВС на монтмориллоните [39] это было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Результаты ряда работ указывают на важную роль молекул воды в образовании адсорбционных связей гидрофильных макромолекул с поверхностью адсорбента. Это тем более вероятно, что по данным ЯМР спектроскопии водорастворимые полимеры довольно сильно гидратированы [40, 41]. В [19, 38] показано, что адсорбция ПВС на монтмориллоните растет с увеличением содержания в нем воды, причем молекулы воды, прочно связанные с обменными катионами и ОН-группами минерала, не вытесняются при адсорбции полимера,



Эта «зажатая» мостиковая вода удаляется лишь при 150°. По нашим данным, гидрофильность поверхности и структура гидратных слоев, ее способность замещаться звеньями адсорбирующихся макромолекул является важным фактором, определяющим адсорбцию НП на оксидах [14, 28]. Участие молекул воды в образовании адсорбционной связи предполагалось даже в случае таких адсорбентов, как AgI [3, 10], а из [26] известно, что высушивание осадка Sb_2S_3 приводит к уменьшению Γ_∞ и средства ПЭО к его поверхности. По-видимому, дальнейшее развитие наших представлений об адсорбции НП из водных растворов в значительной степени связано с выяснением роли молекул растворителя в адсорбционном взаимодействии полимера с поверхностью адсорбента.

Завершая рассмотрение закономерностей адсорбции неионогенных полимеров из водных растворов дисперсными частицами можно заключить, что интерпретация экспериментальных данных требует учета разнообразных типов взаимодействия: полимер-полимер, полимер-растворитель, полимер-адсорбент и растворитель-адсорбент, а также предистории растворов ВМС и адсорбента и его пористости.

В следующей публикации данной серии будет рассмотрена структура адсорбционных слоев полимеров на поверхности дисперсных частиц и методы (в первую очередь электроповерхностные) ее определения.

Литература

- [1] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, изд. «Наукова думка», Киев (1972).
- [2] Vincent, B.: Adv. Coll. Interf. Sci.: 4, 196, (1974).
- [3] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., 39, 9 (1977).
- [4] Панасевич, А. А., Г. М. Климова: Сб. «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем» изд. «Наукова думка», Киев, 7, 42, (1975).
- [5] Панасевич, А. А., Г. М. Климова, Ю. И. Тарасевич: Коллоидн. журн., 38, 1188, (1976).
- [6] Киселев, А. В., И. В. Килевал, В. В. Хопина, Ю. А. Этельков: Высокомолек. соединения, А1А, 2343, (1972).
- [7] Платонов, Б. Э.: Кандидатская диссертация, Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, (1975).
- [8] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., 38, 16, (1976).
- [9] Fleeer, G. J., L. K. Koopal, J. Lyklema: Koll. Z., 250, 689, (1972).
- [10] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., 38, 425, (1976).
- [11] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук: Коллоидн. журн., 40, 655, (1978).
- [12] Кленин, О. В., В. И. Кленин, С. Я. Френкель: Высокомолекул. соединения, А12, 1277, (1970).
- [13] Кленин, О. В., В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель: Высокомолекул. соединения, А14, 2192, (1972).
- [14] Platonov, B. E., A. A. Baran, T. A. Polischuk: Acta Phys. et Chem. Szeged, 25, 201, (1979).
- [15] Tardos, Th. F.: J. Colloid Sci. 64, 36, (1978).
- [16] Kavanagh, B. V., A. M. Posner, J. P. Quirk: Faraday Disc. Chem. Soc.: 59, 242, (1975).
- [17] Еременко, Б. В., З. А. Сергиенко: Коллоидн. журн., 41, 422, (1979).
- [18] Деркач, Э. А., Т. В. Гуцол: Сб. «Физическая химия полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, 55, (1974).
- [19] Климова, Г. М., А. А. Панасевич, Ю. И. Тарасевич: Укр. хим. журн., 44, 386, (1978).
- [20] Деркач, Э. А., И. И. Малеев, Т. М. Полонский: Сб. «Физикохимическая механика и лиофильность дисперсных систем», изд. «Наукова думка», Киев, 4, 51, (1973).

- [21] Koopal, L. K., J. Lyklema: Faraday Disc. Chem. Soc., 59, 230, (1975).
- [22] Кузнецова, Л. Е., Н. Н. Серб-Сербина: Коллоидн. журн., 30, 853, (1968).
- [23] Кочерга, И. И., А. А. Баран: Теорет. и эксперим. химия, 12, 640, (1976).
- [24] Баран, А. А., И. И. Кочерга: Коллоидн. журн., 42, 4, 614, (1980).
- [25] Baran, A. A., O. D. Kurilenko, I. M. Solomentseva: Abh. Akad. Wiss. DDR, 1, 429, (1976).
- [26] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамаченко: Коллоидн. журн., 37, 1083, (1975).
- [27] Платонов, Б. Э., Т. А. Михайличенко, А. П. Рыжиков: Коллоидн. журн., 40, 364, (1978).
- [28] Платонов, Б. Э., Т. А. Полищук: Коллоидн. журн., 41, 1141, (1979).
- [29] Eirich, F. R.: J. Colloid Interf. Sci., 58, 423, (1977).
- [30] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева, В. П. Максимова: Высокомолек. соединения, 2, 1569, (1960).
- [31] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Коллоидн. журн., 27, 217, (1965).
- [32] Garvey, M. J., Th. F. Tardos, V. Vincent: J. Colloid Interf. Sci.: 49, 57, (1974).
- [33] Еременко, Б. В., А. В. Мамаченко, Б. Э. Платонов, З. А. Сергиенко: Коллоидн. журн., 37, 835, (1975).
- [34] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук: Укр. хим. журн., 43, 901, (1978).
- [35] Еременко, Б. В., А. А. Баран, Б. Э. Платонов: Докл. АН СССР, 223, 116, (1975).
- [36] Еременко, Б. В., И. А. Усков, Ж. В. Черененко: Сб. «Физико-химическая механика полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, 60, (1974).
- [37] Tardos, Th. F.: J. Colloid Interf. Sci., 46, 528, (1974).
- [38] Rubio, J., J. A. Kitchener: J. Colloid Interf. Sci.: 57, 132, (1976).
- [39] Варфоломеева, Е. К., Л. К. Згадзай, В. В. Власов, С. С. Сунчалева: Коллоидн. журн., 39, 252, (1977).
- [40] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Укр. хим. журн., 40, 28, (1974).
- [41] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., 36, 1096, (1974).

THE ADSORPTION OF NON-IONIC, WATER-SOLUBLE POLYMERS ON
DISPERSE PARTICLES AND THE STRUCTURE OF THE ADSORPTION LAYER
I. ADSORPTION OF POLYMERS FROM WATER SOLUTIONS

B. E. Platonov and A. A. Baran

The results published in the past 5-6 years are summarized, together with newer results relating to the adsorption of nonionic polymers based on polyethylene oxide, polyvinyl alcohol and methylcellulose, on particles of hydrosols and suspensions.