

При исследовании смачивания большое значение имеет чистота пластинок, а также шприца и посуды, в которой готовят растворы. Даже небольшое загрязнение может существенно повлиять на результаты измерений. Поэтому пластинки полимера следует брать аккуратно только за угол или ребро, а шприц при смене раствора необходимо каждый раз тщательно промывать.

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- прибор для определения краевых углов;
- прибор для измерения поверхностного натяжения жидкости;
- колбы емкостью 50 мл;
- микрошприц;
- пластинки полимера, например, политетрафторэтилена (тефлона);
- раствор ПАВ, например, олеата натрия.

Готовят 5–6 водных растворов ПАВ различной концентрации (поверхностно-активное вещество, с которым проводят работу, и концентрации растворов указывает преподаватель). Измеряют поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ приготовленных растворов (методика определения $\sigma_{ж-г}$ приведена в работе 1) и краевые углы θ на границах раздела пластинка полимера–вода–воздух и пластинка полимера–раствор ПАВ–воздух с помощью установки, описанной выше.

Измерения краевых углов и поверхностного натяжения для каждой концентрации ПАВ проводят три раза и значения θ и $\sigma_{ж-г}$ находят как среднее арифметическое. По формулам (I.17) и (I.56) рассчитывают работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{см}$ для каждого раствора. Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. I.2).

Таблица I.2. Экспериментальные и расчетные данные определения работы смачивания и адгезии

Номер образца	Концентрация раствора ПАВ, моль/л	Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$	$\sigma_{ж-г}$, Дж/м ²	Диаметр основания капли d , дел.			Высота капли h , дел.			$\cos \theta$	$W_{см}$, Дж/м ²	W_a , Дж/м ²
				n_1	n_2	Δn	n_1	n_2	Δn			

Строят изотерму смачивания $\cos \theta = f(c_{ПАВ})$ и кривую зависимости работы смачивания от концентрации. По ним определяют точку инверсии смачивания, т. е. концентрацию ПАВ, при которой поверхность исследуемого полимера становится гидрофильной.

Работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО НАТЯЖЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы:

изучение влияния поверхностного натяжения жидкостей на смачивание полимера; определение его поверхностного натяжения и расчет работы адгезии между исследуемым полимером и жидкостями, имеющими различное поверхностное натяжение.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения жидкостей обычно не вызывает затруднений. Достаточно надежных прямых методов определения поверхностного натяжения на границах твердое тело–газ и твердое тело–жидкость практически нет. Поэтому для оценки их значений используют расчетные или экспериментальные косвенные методы.

Расчетные методы основываются на рассмотрении энергии межмолекулярного взаимодействия в твердых телах (по уравнению Леннарда–Джонса, по параметрам растворимости и др.). Все они не учитывают их структуру и позволяют только приблизительно оценить величину $\sigma_{т-г}$, причем далеко не всех твердых тел, а в основном, с низкоэнергетической поверхностью. Экспериментально значения поверхностного натяжения твердых тел можно найти, определяя работу их диспергирования или исследуя зависимость температуры плавления или растворимости малых частиц от их размеров. Однако эти методы недостаточно точны и могут быть применены лишь для некоторых твердых тел. Для полимеров одним из наиболее часто используемых экспериментальных методов оценки $\sigma_{т-г}$ является метод, заключающийся в определении критического поверхностного натяжения смачивания $\sigma_{ср}$. Поверхностное натяжение $\sigma_{ср}$ находят по зависимости косинуса краевого угла натекания $\cos \theta_{нт}$ (см. работу 2) от поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом $\sigma_{ж-г}$. Для многих твердых (низкоэнергетических) поверхностей при уменьшении поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ значения $\cos \theta_{нт}$ линейно растут. Это позволяет, экстраполируя зависимость $\cos \theta_{нт} = f(\sigma_{ж-г})$ до значения $\cos \theta_{нт} = 1$, найти значение $\sigma_{ж-г}$, при котором достигается полное смачивание данной твердой поверхности. Это значение $\sigma_{ж-г}$ называют критическим натяжением смачивания.

Величина $\sigma_{ср}$ практически не зависит от природы и свойств наносимых жидкостей и, в основном, определяется свойствами смачиваемого твердого тела. Можно принять, что $\sigma_{ср}$ соответствует его поверхностному натяжению, т. е. $\sigma_{ср} = \sigma_{т-г}$. Это можно легко пока-

зять с помощью правила Антонова, согласно которому межфазное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности значений поверхностного натяжения их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

Применяя это правило для случая взаимодействия жидкости с твердой поверхностью, когда она полностью смачивается, получаем:

$$\sigma_{т-ж} = \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-г}. \quad (I.58)$$

В то же время из уравнения Юнга (I.15) при условии полного смачивания твердой поверхности ($\cos\theta = 1$) имеем:

$$\sigma_{т-ж} = \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г}. \quad (I.59)$$

Следовательно, при полном смачивании твердого тела $\sigma_{т-г} = \sigma_{ж-г}$ и $\sigma_{cr} = \sigma_{т-г}$. Необходимо отметить, что последнее равенство соблюдается не всегда, так как для его выполнения необходимо, чтобы межфазное натяжение $\sigma_{т-ж}$ было равно нулю или хотя бы величины $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-г}$ значительно превышали значение $\sigma_{т-ж}$. Как правило, это условие реализуется лишь в случае низкоэнергетических подложек, а для высокоэнергетических поверхностей не выполняется. Поэтому для последних корреляции между значениями поверхностного натяжения $\sigma_{т-г}$ и σ_{cr} не наблюдаются.

По значениям σ_{cr} можно рассчитать работу адгезии между смачивающей жидкостью и твердой подложкой. В случае линейной зависимости $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{ж-г})$ можем записать, что

$$\cos\theta_{нт} = 1 - b(\sigma_{ж-г} - \sigma_{cr}), \quad (I.60)$$

где b — тангенс угла наклона прямой $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{ж-г})$ к оси абсцисс.

Если твердая поверхность достаточно однородна и практически не имеет шероховатостей, экспериментально измеряемые статические углы $\theta_{нт}$ близки к равновесным краевым углам θ . Поэтому в соответствии с уравнениями (I.17) и (I.60) имеем:

$$W_a = \sigma_{ж-г}(2 + b\sigma_{cr}) - b\sigma_{ж-г}^2. \quad (I.61)$$

Уравнение (I.61) для W_a представляет собой уравнение параболы, вершина которой находится при $\sigma_{ж-г} = 1/b + 0,5\sigma_{cr}$. Таким образом, максимальная работа адгезии равна:

$$W_a^{max} = 1/b + \sigma_{cr} + 0,25b\sigma_{cr}^2. \quad (I.62)$$

Соотношения (I.61) и (I.62) хорошо согласуются с экспериментальными данными для многих систем. Ниже приведены значения σ_{cr} для некоторых полимеров, определенные при 20 °С.

Полимер	σ_{cr} , мДж/м ²	Полимер	σ_{cr} , мДж/м ²
Политетрафторэтилен (тефлон)	18,5	Полиметилметакрилат	39
Полидиметилсилоксан	24	Крахмал	39
Полипропилен	29	Поливинилхлорид	40
Полиэтилен	31	Полиэтилентерефталат	43
Полистирол	33	Эпоксидные смолы	44—50
Полихлоропрен	36	Целлюлоза	45
Поливиниловый спирт	37	Мочевино-формальдегидная смола	61

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- установка для измерения краевого угла;
- прибор для измерения поверхностного натяжения жидкости;
- конические колбы с притертыми пробками емкостью 50 мл;
- микрошприц;
- пластинки или пленки полимера, например, политетрафторэтилена (тефлона), политрифторэтилена или полиэтилентерефталата;
- жидкости с различным поверхностным натяжением.

Определяют краевые углы $\theta_{нт}$ при смачивании полимера чистыми жидкостями с различным поверхностным натяжением. Подготовку исследуемых полимерных пластинок и определение краевых углов проводят по методике, приведенной в работе 2. Краевой угол для каждой жидкости измеряют три раза и значение $\theta_{нт}$ находят как среднее арифметическое.

Затем измеряют поверхностное натяжение исследуемых жидкостей одним из методов, приведенных в работе 1. Поверхностное натяжение жидкостей также находят как среднее значение из результатов трех параллельных измерений. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. I.3).

Таблица I.3. Экспериментальные и расчетные данные для определения σ_{cr} и W_a

Смачивающая жидкость	Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$	$\sigma_{ж-г}$, Дж/м ²	Диаметр основания капли d , дел.			Высота капли h , дел.			$\cos\theta$	$\cos\theta_{cr}$	W_a , Дж/м ²
			n_1	n_2	Δn	n_1	n_2	Δn			

На основе полученных данных строят зависимость $\cos\theta_{\text{нт}} = f(\sigma_{\text{ж-г}})$ и экстраполируют до $\cos\theta_{\text{нт}} = 1$ определяют σ_{cr} . По формуле (I.61) рассчитывают значения работы адгезии W_a между полимером и исследуемыми жидкостями и строят кривую $W_a = f(\sigma_{\text{ж-г}})$.

Работа 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Цель работы:

определение зависимости поверхностного натяжения на границе ртуть—раствор и краевого угла от электрического потенциала; исследование влияния природы электролита на точку нулевого заряда.

Связь между межфазным поверхностным натяжением и электрическим потенциалом поверхности выражается уравнениями Липпмана (I.38) и (I.39). Зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала называют электрокапиллярной кривой. Для межфазной границы ртуть—раствор электрокапиллярные кривые получают обычно с помощью капиллярного электрометра. Используя уравнения Липпмана, по электрокапиллярной кривой можно рассчитать плотность заряда на поверхности ртути, дифференциальную емкость двойного электрического слоя для определенного состава раствора и определить точку нулевого заряда (т.н.з.), т. е. то значение потенциала, при котором поверхностная плотность заряда $q_s = 0$, а σ имеет максимальное значение.

В присутствии ПАВ в растворе т.н.з. может измениться. Например, ионы Cl^- , Br^- , I^- специфически адсорбируются на поверхности ртути, снижают σ и приводят к смещению т.н.з. в область более отрицательных значений электрического потенциала.

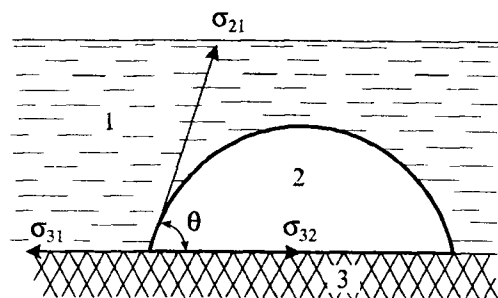


Рис. I.9. Силы, действующие на границе раздела фаз: металл (3)—водный раствор электролита (1)—органическая жидкость (2)

Характер влияния потенциала на поверхностное натяжение может быть исследован по изменению краевого угла θ . Если на поверхность ртути (или другого металла), находящейся в водном растворе электролита, нанести небольшую каплю органической жидкости, которая нерастворима в воде (рис. I.9), то на трехфазной границе устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения в соответствии с уравнением Юнга (I.15). Если органическая жидкость неполярная и не является проводником, то значения σ_{32} и σ_{21} практически не зависят от потенциала поверхности металла. Косинус краевого угла в этом случае является функцией только межфазного натяжения на границе металл—водный раствор σ_{31} :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{31} - k_1}{k_2}, \quad (\text{I.63})$$

где k_1 и k_2 — константы.

Из уравнения (I.63) следует, что при потенциале нулевого заряда, когда σ_{31} имеет наибольшее значение, $\cos\theta$ максимален и, следовательно, крайовой угол имеет наименьшее значение. При отклонении потенциала от т.н.з. поверхностное натяжение на границе металл—раствор электролита уменьшается и соответственно увеличивается θ . Таким образом, зависимость краевого угла от потенциала проходит через минимум (рис. I.10).

Из уравнений (I.38) и (I.63) следует, что заряд единицы поверхности $q_s = -d\sigma_{31}/d\varphi = -k_2 d(\cos\theta)/d\varphi$ положительный при потенциалах электрода, более положительных по сравнению с $\varphi_{\text{нз}}$ — потенциалом нулевого заряда. И наоборот, когда $\varphi < \varphi_{\text{нз}}$, на поверхности имеется отрицательный заряд.

Экспериментально определяемые значения краевых углов при различных потенциалах твердой металлической поверхности (платина, серебро, цинк и др.), как правило, плохо воспроизводимы вслед-

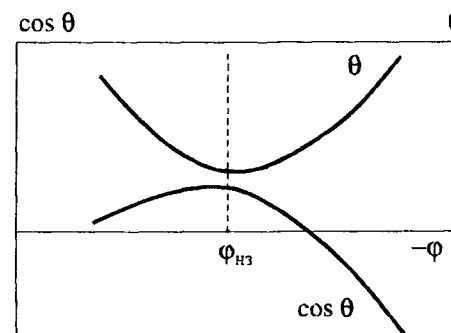


Рис. I.10. Зависимость краевого угла θ и $\cos\theta$ на поверхности ртути от электрического потенциала