

Таблица 1.1. Экспериментальные и расчетные данные для вычисления полной поверхностной энергии жидкости

Температура, К	Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ ( $F$ или $\Delta p$ )	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ , Дж/м <sup>2</sup>	Температурный коэффициент $d\sigma/dT$	Теплота образования единицы площади поверхности $q_s$ , Дж/м <sup>2</sup>	Полная поверхностная энергия $U_s$ , Дж/м <sup>2</sup>

## Работа 2

### ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ АДГЕЗИИ

#### Цель работы:

определение работы смачивания и работы адгезии; изучение влияния адсорбции ПАВ на смачивание твердых поверхностей методом измерения краевых углов.

Адгезия количественно характеризуется работой адгезии  $W_a$ , которая соответствует работе, затрачиваемой на разрыв межфазного соединения и приходящейся на единицу площади поверхности. Ее можно рассчитать по уравнению (I.16) или (I.17).

Смачивание количественно характеризуют краевым углом  $\theta$  или  $\cos\theta$ . Краевой угол  $\theta$  определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз.

Различают равновесные и неравновесные (динамические и статические) краевые углы. Равновесные краевые углы  $\theta$  определяются только значениями поверхностного натяжения на границах раздела всех трех фаз. Равновесию отвечает минимум энергии Гиббса системы, поэтому для каждой системы при данных внешних условиях  $\theta$  имеет только одно значение. Неравновесных краевых углов может быть множество, так как они измеряются в условиях отклонения системы от состояния термодинамического равновесия.

Равновесные краевые углы, рассчитанные на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания, определяются уравнением Юнга (I.15). Если поверхностное натяжение на границе твердое тело—газ  $\sigma_{т-г}$  больше, чем поверхностное натяжение на границе твердое тело—жидкость  $\sigma_{т-ж}$ , то краевой угол  $\theta < 90^\circ$  и поверхность твердого тела является лиофильной (при смачивании водой — гидрофильной). К материалам с гидрофильной поверхностью относят-

ся, например, кварц, стекло, оксиды металлов. Жидкость не смачивает поверхность, если  $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$  и  $\theta > 90^\circ$ . В этом случае поверхность является лиофобной (гидрофобной). К материалам с гидрофобной поверхностью относятся металлы, у которых поверхность не окислена, большинство полимеров, а также все органические соединения, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью.

Адгезия и смачивание как поверхностные явления связаны между собой. Влияние смачивания на адгезионное взаимодействие отражает уравнение (I.17). Из этого уравнения видно, что чем лучше смачивание (меньше  $\theta$ ), тем больше работа адгезии. Максимальные значения  $W_a$  могут реализоваться лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела, когда  $\cos\theta = 1$  и  $W_a = 2\sigma_{ж-г} = W_k$ , (где  $W_k$  — работа когезии для смачивающей жидкости).

Уравнения (I.15)—(I.17) справедливы для случаев, когда жидкость взаимодействует с однородной и чистой твердой поверхностью. В реальных условиях на твердой поверхности всегда содержится какое-то количество молекул газов или паров, адсорбированных из воздушной фазы. Это существенно изменяет значения поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$ . Поэтому при расчете работы адгезии в таких условиях следует вводить поправку  $\psi = \sigma_{т-вак} - \sigma_{т-г}$  (где  $\sigma_{т-вак}$  — поверхностное натяжение твердого тела в вакууме, а  $\sigma_{т-г}$  — поверхностное натяжение твердого тела, измеренное в атмосфере паров, адсорбирующихся на твердой поверхности). С учетом этой поправки уравнение (I.17) для  $W_a$  принимает вид:

$$W_a = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\theta) + \psi. \quad (I.55)$$

Во многих случаях учет величины  $\psi$  является необходимым. Так, для высокоэнергетических поверхностей, у которых  $\sigma_{т-г} \geq 0,1$  Дж/м<sup>2</sup> (металлы, оксиды металлов, силикаты), значения  $\psi$  приближаются к значениям термодинамической работы адгезии  $W_a$ . Для низкоэнергетических поверхностей, у которых  $\sigma_{т-г} < 0,1$  Дж/м<sup>2</sup>, например большинства полимерных материалов,  $\psi \ll W_a$ . Поэтому для них понижением поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$ , вызванного адсорбцией газов, можно пренебречь.

При смачивании реальных твердых тел наблюдается эффект гистерезиса смачивания. Гистерезисом смачивания называют отклонение измеряемых статических краевых углов от равновесных значений. Способность жидкости иметь при контакте с твердой поверхностью несколько установившихся краевых углов, отличающихся от равновесного  $\theta$ , может быть вызвана различными факторами. Чаще всего, гистерезис краевых углов бывает связан с энергетической неоднородностью и шероховатостью поверхности твердых тел.

Кинетический гистерезис смачивания можно учесть, определяя краевые углы натекания  $\theta_{нт}$  и оттекания  $\theta_{отт}$ . Краевой угол  $\theta_{нт}$  отве-

чает углу, образуемому при натекании жидкости на твердую поверхность, например, при увеличении объема капли в процессе ее формирования или при наклоне подложки (угол в нижней части капли). Краевой угол  $\theta_{\text{отт}}$  устанавливается при оттекании жидкости с предварительно смоченной поверхности при уменьшении объема капли или в верхней ее части при наклоне подложки. При натекании жидкости статические краевые углы больше равновесных, при оттекании — меньше. Это позволяет по разности между  $\theta_{\text{нт}}$  и  $\theta_{\text{отт}}$  характеризовать величину гистерезиса смачивания. Измеряя углы  $\theta_{\text{нт}}$  и  $\theta_{\text{отт}}$ , можно приближенно оценить значение равновесного краевого угла  $\theta$  (как полусумму статических углов натекания и оттекания).

Таким образом, смачивающая способность жидкостей и адгезионное взаимодействие их с твердыми телами, в основном, определяются природой веществ, составляющих эти фазы. Из уравнений (I.16) и (I.17) следует, что высокая адгезия между фазами может реализоваться лишь при определенном соотношении значений  $\sigma_{\text{т-г}}$  и  $\sigma_{\text{ж-г}}$  ( $\sigma_{\text{т-г}} > \sigma_{\text{ж-г}}$ ). Решающее значение при этом играет состояние поверхности твердого тела и его поверхностное натяжение, поскольку именно она имеет определенную шероховатость и характеризуется дискретным распределением поверхностной энергии.

Природу поверхности твердого тела, а соответственно, и характер контактного взаимодействия его со смачивающей жидкостью можно изменить путем модифицирования поверхности, например, проводя ее химическую обработку. Один из широко распространенных способов изменения состава поверхностных слоев основан на адсорбции на них поверхностно-активных веществ. Адсорбционное модифицирование твердых поверхностей проводят либо из водных растворов, либо из органических растворителей. В результате адсорбции ПАВ изменяется не только значение  $\theta$ , но и скорость растекания смачивающей жидкости.

Влияние ПАВ на смачивание зависит от того, на какой поверхности раздела фаз они адсорбируются. Молекулы ПАВ могут адсорбироваться как на твердой поверхности, так и на границе раздела жидкость—газ. Если поверхность твердого тела гидрофобная, то из водных растворов ПАВ адсорбируются и на твердой поверхности, и на границе раствор—воздух. На межфазной поверхности молекулы ПАВ располагаются в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера (см. работу 6). В результате значения  $\sigma_{\text{т-ж}}$  и  $\sigma_{\text{ж-г}}$  уменьшаются и, согласно уравнению (I.15), поверхность твердого тела смачивается лучше. С увеличением адсорбции ПАВ твердая поверхность становится менее гидрофобной, происходит так называемая гидрофилизация поверхности.

В результате адсорбции ПАВ может вообще произойти переход от несмачивания к смачиванию, т. е. инверсия смачивания. Если

поверхность твердого тела гидрофильная, вода хорошо смачивает ее и адсорбция ПАВ на ней, как правило, незначительная. В этом случае изменение значений  $\theta$  связано в основном с уменьшением поверхностного натяжения на границе жидкость—газ.

Об изменении характера взаимодействия твердой поверхности со смачивающей жидкостью в результате адсорбции ПАВ можно судить по работе смачивания  $W_{\text{см}}$ . Работа смачивания определяется как разность  $(\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}})$ . Поскольку достаточно надежных методов измерения поверхностного натяжения на границе с твердыми телами нет, для расчета  $W_{\text{см}}$  удобнее использовать следующее уравнение:

$$W_{\text{см}} = \sigma_{\text{ж-г}} \cos \theta. \quad (\text{I.56})$$

Работа смачивания в зависимости от знака косинуса краевого угла может быть либо положительной, либо отрицательной. Следовательно, в зависимости от ориентации молекул ПАВ на межфазной поверхности при адсорбции может измениться не только абсолютная величина работы смачивания, но и ее знак.

Краевой угол, входящий в формулы для расчета работы адгезии и смачивания, можно определить по основным размерам капель жидкости: высоте  $h$  и диаметру основания  $d$  (рис. I.7). В этом случае значения  $\cos \theta$  рассчитывают по формуле

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (\text{I.57})$$

Параметры капли  $h$  и  $d$  измеряют с помощью установки (рис. I.8), основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли на исследуемой поверхности.

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку — кювету  $\delta$  устанавливают на металлический держатель  $\vartheta$ . На

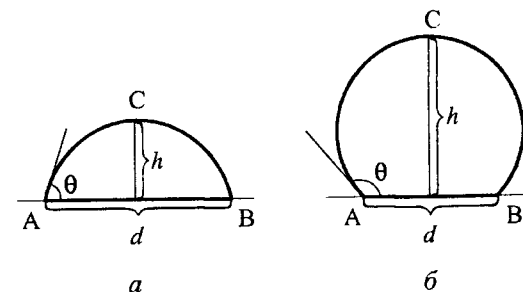


Рис. I.7. Схема, поясняющая определение краевых углов: а — для углов  $\theta < 90^\circ$ ; б — для углов  $\theta > 90^\circ$

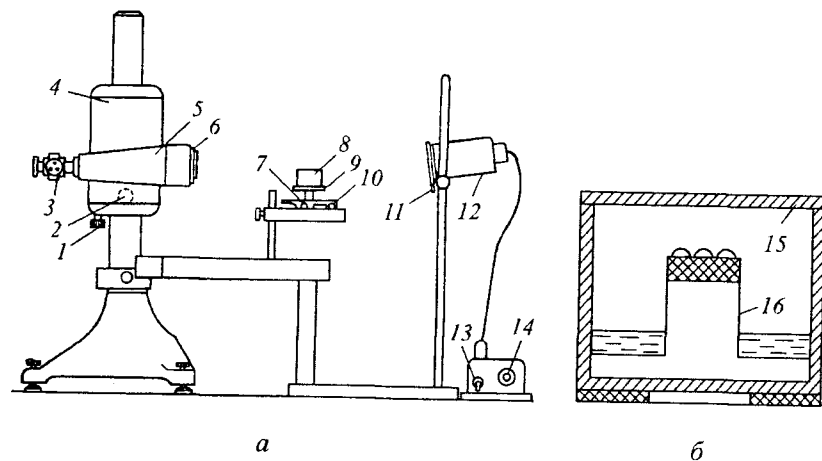


Рис. 1.8. Схемы установки для измерения краевых углов (а) и ячейки кюветы (б):

1, 7, 10 — регулировочные винты; 2 — винт подъема (опускания) каретки; 3 — окуляр-микрометр; 4 — каретка; 5 — зрительная труба; 6 — объектив; 8 — измерительная ячейка; 9 — держатель; 11 — диафрагма осветителя; 12 — осветитель; 13 — тумблер включения трансформатора; 14 — рукоятка для регулирования напряжения; 15 — крышка кюветы; 16 — подставка

подставку 16 в ячейке помещают исследуемую пластинку полимера и, повернув тумблер трансформатора 13, включают лампу осветителя 12. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 2 на задней стороне каретки 4 катетометра и каретку устанавливают таким образом, чтобы объектив 6 находился примерно на уровне пластинки. Закрепив измерительную каретку винтом 2, с помощью микрометрического винта 1 проводят более точную установку зрительной трубы 5 по вертикали. После этого, перемещая держатель 9 вперед или назад с помощью фокусирующего винта 7, а также перемещая держатель 9 вправо или влево винтом 10, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 3.

Затем в кольцевое углубление кюветы наливают 0,5—1 мл исследуемой жидкости, с помощью микрошприца осторожно наносят 3—4 капли этой жидкости на поверхность пластинки у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 15. Для получения воспроизводимых результатов наносят капли примерно одинаковых размеров. При этом их диаметр основания  $d$  должно составлять 2—2,5 мм.

При исследовании смачивания водой и растворами ПАВ измерения краевых углов следует проводить через 2—3 минуты после нанесения капель на пластину. Перед измерениями включают осветитель 12 и с помощью винтов 1, 7, 10 окончательно регулируют

положение держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки, регулировку которой осуществляют поворотом рукоятки трансформатора 14 (целесообразно работать при небольшом накале лампы осветителя) и ирисовой диафрагмы 11.

Параметры  $h$  и  $d$  определяют с помощью окуляр-микрометра 3. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлены: неподвижная окулярная шкала, разделенная на 8 делений, и подвижная шкала с перекрестием и индексом в виде двух параллельных штрихов, расположенных точно над перекрестием. Подвижная шкала приводится в движение вращением барабана микрометрического винта. При повороте барабана на один оборот перекрестие и расположенные над ним штрихи перемещаются в поле зрения окуляра ровно на одно деление неподвижной шкалы. Шкала барабана микровинта разделена на 100 частей. Измеряемая величина  $h$  или  $d$  определяется по делениям неподвижной шкалы и делениям шкалы барабана. Например, двойной штрих в поле зрения расположен между делениями 1 и 2, а индекс барабана находится против деления 18 шкалы барабана. Следовательно, показание окуляр-микрометра составляет 118 делений.

С помощью винтов 1, 7 и 10 добиваются такого положения капли, чтобы вся она располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 8. Для измерения диаметра основания капли вращением микрометрического винта катетометра 1 перемещают перекрестие окуляр-микрометра по вертикали и совмещают его с изображением пластинки (с границей раздела капля—поверхность пластинки). Вращая барабан окуляр-микрометра 3, подводят центр перекрестия к левой крайней точке капли (точка А на рис. 1.7) и по шкалам микрометра отсчитывают число делений  $n_1$ , отвечающих ее положению в окуляр-микрометре. Затем, вращая барабан против часовой стрелки, совмещают перекрестие с правой крайней точкой капли (точка В на рис. 1.7), фиксируя ее положение по шкалам микрометра ( $n_2$ ). Вычисляют разность  $\Delta n = n_2 - n_1$ , которая определяет диаметр основания капли  $d$ .

При определении высоты капли  $h$  перекрестие окуляра первоначально совмещают с серединой основания капли путем перемещения его до положения барабана, соответствующего делению  $(n_1 + n_2)/2$ . Затем окуляр-микрометр поворачивают вокруг тубуса на  $90^\circ$  и с помощью барабана центр перекрестия подводят к вершине капли (точка С на рис. 1.7). Записывают показания по шкалам микрометра. После этого вращением барабана перекрестие совмещают с изображением границы раздела поверхности пластинка—жидкость. Высоту  $h$  находят по разности показаний  $(n_2 - n_1)$ .

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  $\theta$  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  $\theta$  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 <sup>2</sup>	Диаметр основания капли $d$ , дел.			Высота капли $h$ , дел.			$\cos \theta$	$W_{см}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$W_a$ , Дж/м <sup>2</sup>
				$n_1$	$n_2$	$\Delta n$	$n_1$	$n_2$	$\Delta n$			

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-