

Лекция 5. СМАЧИВАНИЕ

Краевой угол

Рассмотрим каплю на плоской подложке. Примем, что она имеет форму шарового сегмента и образует в равновесии краевой угол θ_0 . Выведем систему из равновесия,

увеличив радиус контактного пятна на Δx .

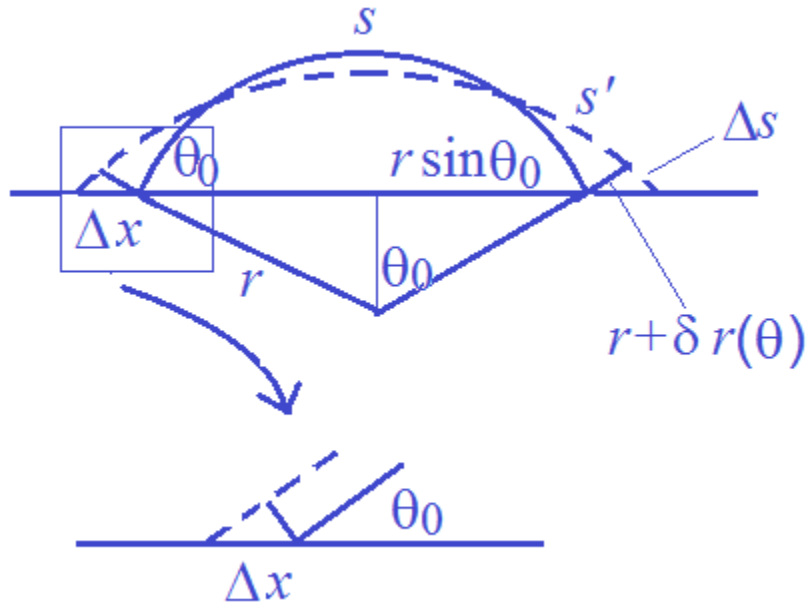
Определим изменение свободной энергии

$$\Delta \mathcal{F} = 2\pi r \sin \theta \Delta x (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) + 2\pi r \sin \theta \Delta x \cos \theta \sigma_{lv} = 0. \quad (1)$$

Мы положили $\Delta \mathcal{F}$ равным нулю, поскольку в равновесии \mathcal{F} имеет минимальное значение. Отсюда получаем равновесное значение краевого угла θ_0 :

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}. \quad (2)$$

Это уравнение Юнга.



Докажем равенство $S = S'$. Объем системы неизменен. Поэтому

$$V_d = 2\pi \int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta \int_0^{r+\delta r(\theta)} r^2 dr \approx \frac{2\pi}{3} \int_0^{\theta_0} \sin \theta [r^3 + 3r^2 \delta r(\theta)] d\theta =$$

$$\frac{2\pi}{3} r^3 (1 - \cos \theta_0) + 2\pi r^2 \int_0^{\theta_0} \sin \theta \delta r(\theta) d\theta = \frac{2\pi}{3} r^3 (1 - \cos \theta_0) \Rightarrow \int_0^{\theta_0} \sin \theta \delta r(\theta) d\theta = 0.$$

С другой стороны

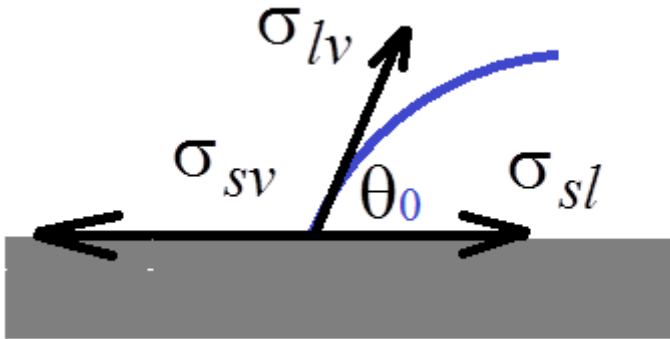
$$s' = 2\pi \int_0^{\theta_0} [r + \delta r(\theta)]^2 \sqrt{1 + \frac{1}{(r + \delta r(\theta))^2} \left(\frac{d\delta r(\theta)}{d\theta} \right)^2} \sin \theta d\theta \approx$$

$$2\pi \int_0^{\theta_0} \sin \theta [r^2 + 2r\delta r(\theta)] d\theta =$$

$$2\pi r^2 (1 - \cos \theta_0) + 4\pi r \int_0^{\theta_0} \sin \theta \delta r(\theta) d\theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta_0) = s$$

Уравнение Юнга иногда записывают в виде

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta_0. \quad (3)$$



Этому соотношению можно придать механическую интерпретацию. Величины σ_{sl} , σ_{sv} , σ_{lv} можно рассматривать как силы, действующие на единицу длины линии трехфазного контакта. Из условия равенств нулю проекции суммарной силы на горизонтальное направление (механическое равновесие) получаем соотношение (3).

Термодинамические условия смачивания и растекания

Из формул (2) и (3) следует, если

- $\sigma_{sv} > \sigma_{sl}$, то $\cos \theta_0 > 0$ и краевой угол – острый,
- $\sigma_{sv} < \sigma_{sl}$, то $\cos \theta_0 < 0$ и краевой угол – тупой.

Различают следующие случаи:

а) $\theta_0 < 90^0$, краевой угол острый и жидкость смачивает поверхность;

б) $\theta_0 > 90^0$, краевой угол тупой и жидкость не смачивает поверхность;

в) $\theta_0 \rightarrow 0$, краевой угол не устанавливается и жидкость растекается по поверхности.

Важно: смачиванию отвечает условие $\sigma_{sv} > \sigma_{sl}$, несмачиванию $\sigma_{sv} < \sigma_{sl}$,

растеканию $\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$. Величина $W_{sp} = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv}$

представляет собой *удельную работу растекания*.

Сопоставляя уравнение Юнга с определением работы адгезии W_a , имеем

$$\cos \theta_0 = \frac{W_a - \sigma_{lv}}{\sigma_{lv}}. \quad (4)$$

Важно: Это выражение лежит в основе экспериментального определения работы адгезии W_a на границе твердой и жидкой фаз. Введем работу когезии

$$W_c = 2\sigma_{lv},$$

$$\cos \theta_0 = \frac{2W_a - W_c}{W_c}. \quad (5)$$

Данное уравнение позволяет выразить термодинамические условия смачивания через соотношения работ когезии и адгезии: несмачивание, если $W_a < 0.5W_c$, смачивание, если $0.5W_c < W_a < W_c$, растекание при $W_a > W_c$. Работа растекания может быть определена как разность работ адгезии и когезии: $W_{sp} = W_a - W_c$.

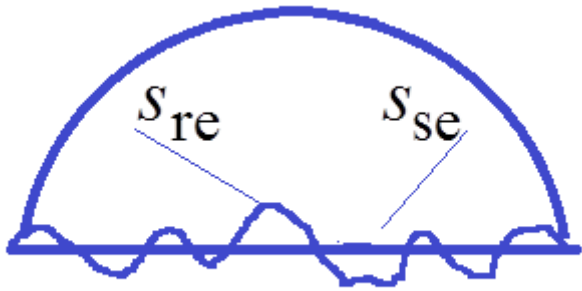
Важно: Так как в вакууме все конденсированные тела притягиваются, то работа адгезии – величина принципиально положительная и, следовательно,

$\left| \frac{W_a - \sigma_{lv}}{\sigma_{lv}} \right| < 1$, то есть угол всегда меньше 180° . Как правило, краевой угол в

системе жидкость – твердое тело – газ не превышает 150° .

Влияние шероховатости и химической неоднородности твердой поверхности на смачивание

Важно: Обычно поверхность обладает некоторой шероховатостью и энергетической неоднородностью.



Введем коэффициент шероховатости поверхности $K_r = S_{re} / S_{se}$; S_{re} - истинная площадь поверхности, S_{se} кажущаяся площадь поверхности.

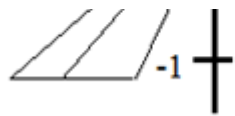
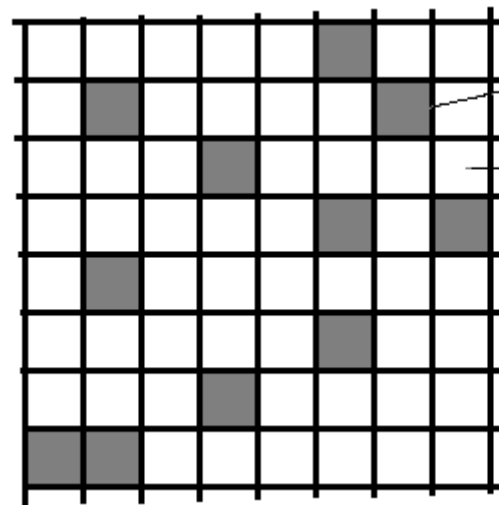
Тогда изменение свободной энергии при отклонении системы от равновесия (вместо (1)):

$$\Delta \mathcal{F} = 2\pi r \sin \theta \Delta x K_r (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) + 2\pi r \sin \theta \Delta x \cos \theta \sigma_{lv} = 0. \quad (6)$$

Отсюда получаем для краевого угла на шероховатой поверхности выражение

$$\cos \theta_r = K_r \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} = K_r \cos \theta_0. \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что если краевой угол меньше 90° , то шероховатость уменьшает θ , а если больше 90° , то увеличивает его. На рис. показаны зависимости косинусов краевых углов для поверхностей с разной шероховатостью. K_r растет в порядке 1 – 2 – 3.



Перейдем теперь к определению краевого угла на энергетически неоднородной поверхности. Предположим, что неоднородная поверхность состоит из участков двух сортов, который характеризуются межфазными энергиями σ_{1sl} , σ_{1sv} и σ_{2sl} , σ_{2sv} для границ раздела твердое тело/жидкость и твердое тело/газ, соответственно. Поверхностная доля участков первого типа равняется p_g , то на вторые участки приходится доля $1 - p_g$. Если гетерогенную поверхность можно считать гладкой, то вклад в изменение свободной энергии при деформации капли на подложке, как легко сообразить, будет определяться выражением

$$\Delta \mathcal{F} = 2\pi r \sin \theta \Delta x [(\sigma_{1sl} - \sigma_{1sv}) p_g + (\sigma_{2sl} - \sigma_{2sv})(1 - p_g)] + (8) \\ + 2\pi r \sin \theta \Delta x \cos \theta \sigma_{lv} = 0.$$

В результате краевой угол на гетерогенной поверхности будет определяться выражением

$$\cos \theta_g = \frac{\sigma_{1sv} - \sigma_{1sl}}{\sigma_{lv}} p_g + \frac{\sigma_{2sv} - \sigma_{2sl}}{\sigma_{lv}} (1 - p_g) = (9) \\ = p_g \cos \theta_{01} + (1 - p_g) \cos \theta_{02}.$$

Нетрудно получить аналогичное выражение для косинуса краевого угла на поверхности, гетерогенность которой определяется неоднородностями произвольного числа типов.

Пусть число неоднородностей различного типа будет K . Тогда, обобщая формулу (9), находим

$$\cos \theta_g = \sum_{i=1}^K p_{gi} \cos \theta_{0i}, \quad (10)$$

где p_{gi} - доля поверхности, приходящаяся на участки сорта i , θ_{0i} - соответствующие этим участкам равновесные краевые углы.

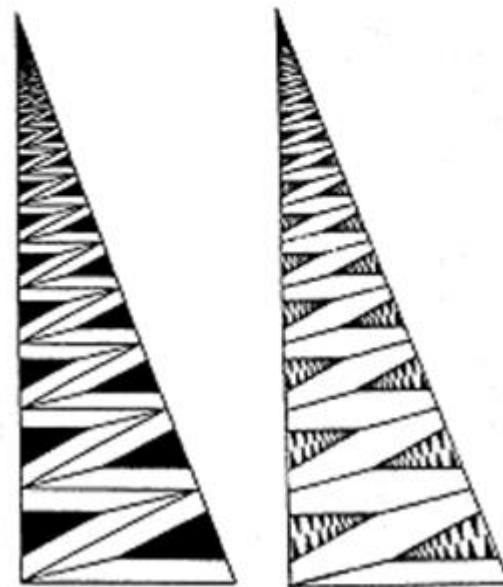
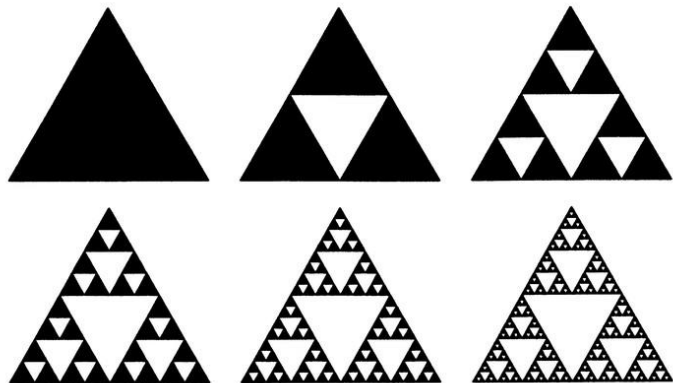
Краевой угол на фрактальной поверхности

Фракталы (фрактальные объекты) – самоподобные структуры с дробной размерностью (fractal – дробный).

Самоподобные структуры – структуры, которые выглядят одинаково на разных масштабах. Примеры.



Салфетка Серпинского



Размерности объектов

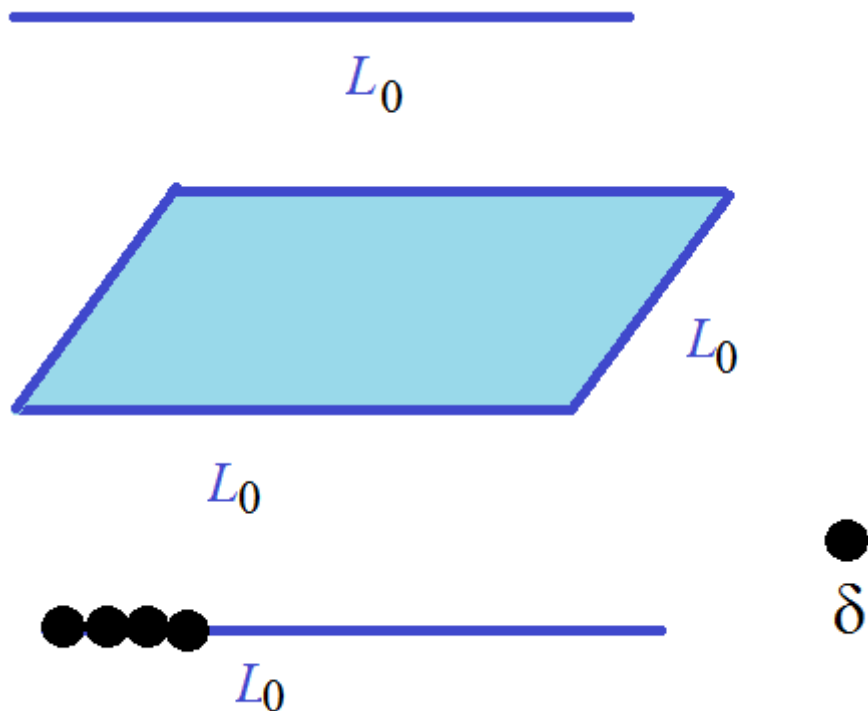
Гладкая линия — одномерный объект. Гладкая поверхность — двумерный объект

Длина линии не зависит от масштаба измерения δ : $L(\delta) = N(\delta)\delta = L_0$,

поскольку $N(\delta) = L_0 / \delta$. Площадь гладкой поверхности

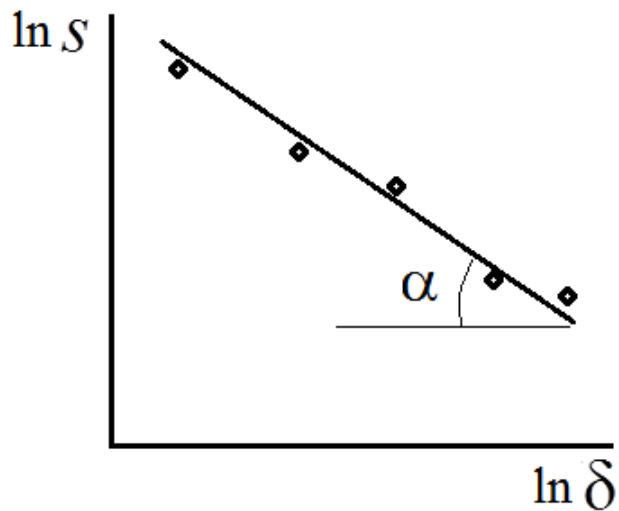
$$s(\delta) = aN(\delta)\delta^2 = L_0^2 \quad (11)$$

В природе существуют много объектов, у которых длина или площадь зависят от масштаба измерения. Это сильно изломанные линии и сильно шероховатые поверхности. Если при этом выполняются соотношения



$$L(\delta) \sim L_0 \left(\frac{L_0}{\delta} \right)^{d_f - 1} \propto \left(\frac{1}{\delta} \right)^{d_f - 1} ; \quad s(\delta) \sim L_0^2 \left(\frac{L_0}{\delta} \right)^{d_f - 2} \propto \left(\frac{1}{\delta} \right)^{d_f - 2} \quad (12)$$

То величина d_f называется *фрактальной размерностью*. Для гладких линий и поверхностей $d_f = 1$ и $d_f = 2$, то есть совпадает с обычной геометрической размерностью (длина и площадь не зависят от масштаба измерения). **Важно**, что для физических объектов зависимости (12) выполняются только в определенном интервале значений δ , то есть $\delta_{\min} < \delta < \delta_{\max}$.

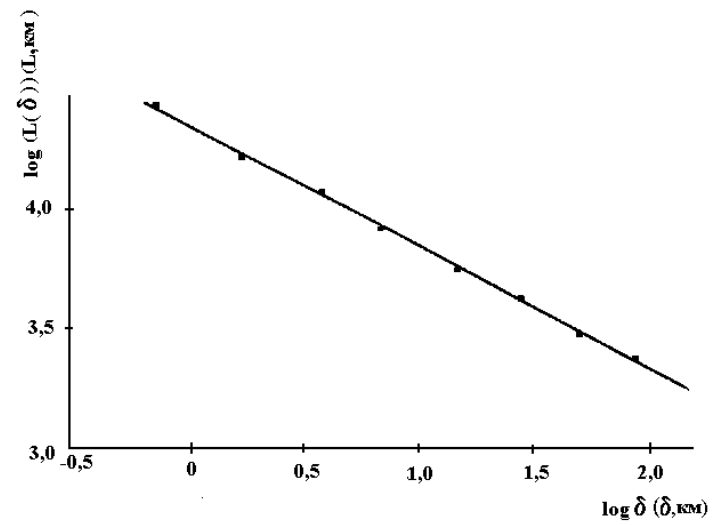


Чтобы определить фрактальную размерность, строят зависимость, например, $\ln s(\delta)$ от $\ln \delta$. Если объект обладает самоподобием, то зависимость будет линейной

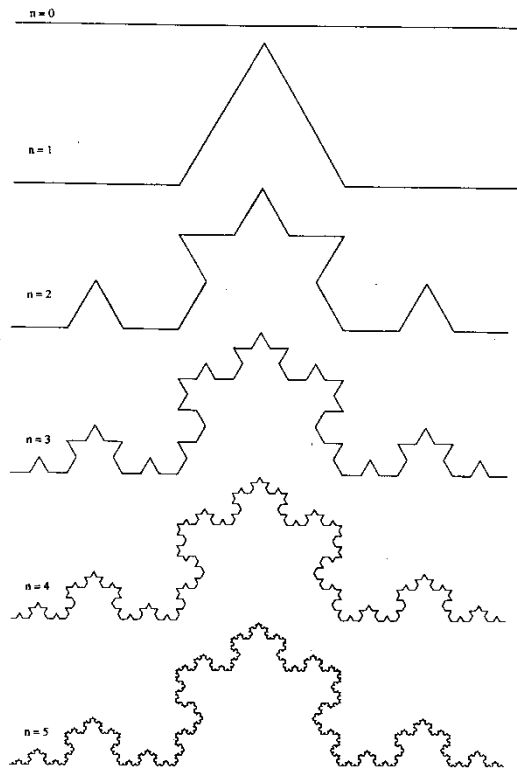
Тогда тангенс угла наклона $\text{tg } \alpha = d_f - 2$.

Для линий строят зависимость $\ln L(\delta)$. тангенс угла наклона в этом случае $\text{tg } \alpha = d_f - 1$.

Пример. Береговая линия Норвегии.



$$d_f = 1,52$$



Пример. Кривая Коха.

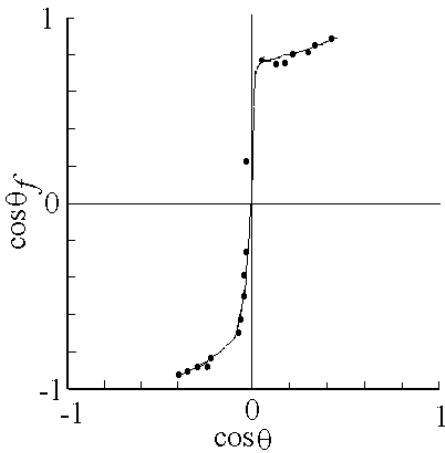
$$L(\delta) = \left(\frac{1}{\delta}\right)^{\left(\frac{\ln 4}{\ln 3} - 1\right)}, \quad d_f = \ln 4 / \ln 3 = 1,26$$

Важно: для реальных физико-химических объектов точного геометрического совпадения величин на разных масштабах не требуется. Нужно, чтобы объекты были самоподобны в *статистическом смысле*. Самоподобие подтверждается выполнением зависимостей (12) в достаточно широком интервале изменения δ .

Современные экспериментальные данные показывают, что значения d_f для реально существующих поверхностей могут изменяться в широких пределах, вплоть до $d_f \approx 3$ (адсорбенты).

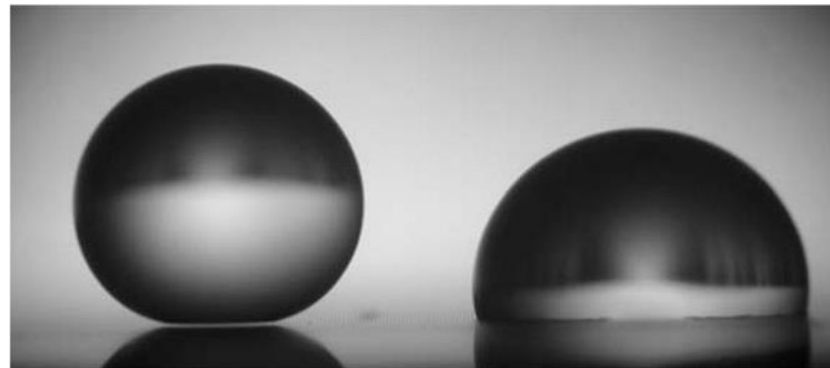
Краевой угол на фрактальной поверхности

$$\cos \theta_f = \cos \theta_0 \left(\frac{\delta_{\max}}{\delta_{\min}} \right)^{d_f - 2} \quad (13)$$



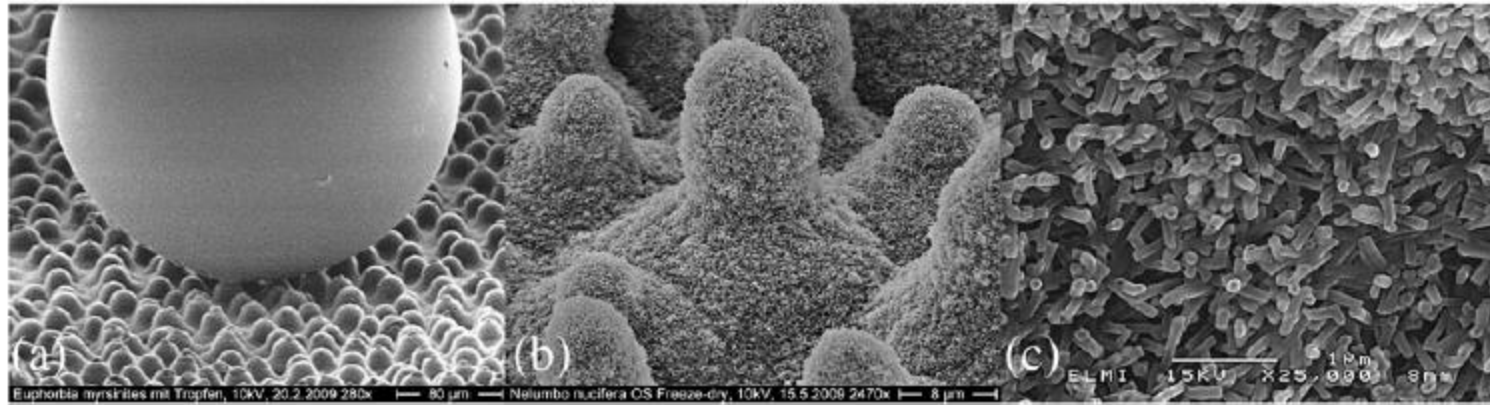
На рисунке показана зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности для смеси вода/этанол на анодированном алюминии.

Фрактальные структуры используются для создания *супергидрофобных* (сверхводо- и маслооталкивающие поверхности) поверхностей ($\theta \rightarrow 180^\circ$)



В природе супергидрофобные поверхности (лист лотоса) имеют фрактальную структуру.

Реальность

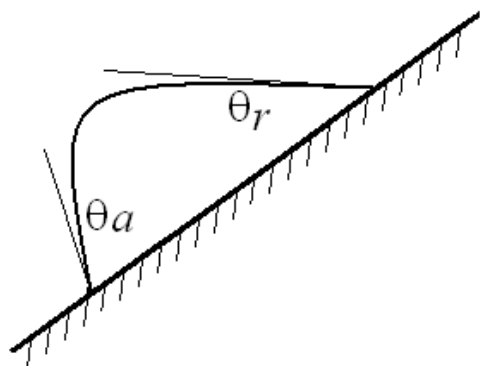


Модель



Гистерезис краевого угла

Гистерезисом смачивания называют способность жидкости образовывать при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) краевых углов, отличных по значению от равновесного. Например, краевой угол *натекания* θ_a , образованный при нанесении капли жидкости на твердую подложку, оказывается значительно больше краевого угла *оттекания* θ_r , который возникает при приведении в контакт пузырька воздуха с той же поверхностью, находящейся в данной жидкости.



Причины гистерезиса: 1) загрязнения, 2) шероховатость поверхности, 3) неравновесность менисков

Избирательное смачивание

Как было показано, работа растекания $W_{sp} = W_a - W_c$, т.е. хорошее смачивание и растекание возможны при большой работе адгезии или при низкой работе когезии, Вода – жидкость со сравнительно высокой работой когезии (145 мН/м) хорошо смачивает оксиды и растекается на некоторых силикатах, но не смачивает парафин и фторорганические полимеры.

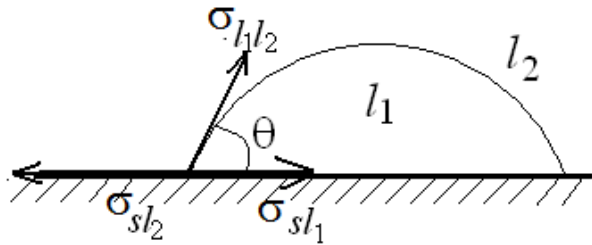
Работа адгезии отражает интенсивность взаимного притяжения жидкости и твердого тела при их сближении. Величина $\cos \theta$ отражает степень родственности или, как часто говорят, «фильности» поверхности твердого тела по отношению к жидкости (*лиофильности*).

Важно: полярные поверхности являются *гидрофильными*; поверхности твердых углеводородов и особенно фторорганических полимеров - *гидрофобны*.

Количественные характеристики гидрофильности и гидрофобности

Избирательное смачивание - установление равновесия между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей, например воды (l_1) и углеводорода (l_2) и твердой поверхности.

Краевой угол принято отсчитывать в сторону более полярной жидкости, имеющей большее поверхностное натяжение (воды).



$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sl2} - \sigma_{sl1}}{\sigma_{l1l2}}. \quad (14)$$

1. $\theta < 90^{\circ}$ - поверхность называют *гидрофильной* (*олеофобной*).
2. $\theta > 90^{\circ}$ - поверхность называют *гидрофобной* (*олеофильной*).

Важно: При избирательном смачивании, в отличие от смачивания на воздухе, θ может принимать любые значения от 0 до 180° , при $\theta = 0$ более полярная жидкость растекается по (полярной) поверхности. При $\theta = 180^{\circ}$, наоборот, менее полярная жидкость оттесняет с (неполярной) поверхности полярную жидкость.

К *гидрофильным* относятся поверхности кварца, стекла, оксидов и гидроксидов металлов, окисленные минералы.

Гидрофобными являются твердые углеводороды, и их фторированные производные, листья растений, хитиновый покров насекомых, кожа животных.

Количественной характеристикой энергетики смачивания, особенно для тонкопористых тел и порошков, (ее гидрофильности и гидрофобности, олеофильности и олеофобности) служит *удельная теплота смачивания* – количество энергии, выделяемой при смачивании единицы массы твердого тела.

В качестве количественной меры гидрофильности (гидрофобности) Ребиндер предложил использовать отношение теплот смачивания твердых поверхностей водой (\mathcal{K}_w) и углеводородом (\mathcal{K}_h):

$$\beta = \frac{\mathcal{K}_w}{\mathcal{K}_h}. \quad (15)$$

Для гидрофильных поверхностей $\beta > 1$, для гидрофобных $\beta < 1$. Например, для активированного угля $\beta = 0.4$ (гидрофобная поверхность), для кварца $\beta = 2$.

Важно: измерять поверхность образцов нет необходимости, если теплоты относятся к единице массы порошка.