

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.648

В.С. Солодов, А.В. Папин, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Е.А. Макаревич

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Физико-химическая модель процессов, протекающих на границе раздела фаз в трехфазных системах, привлекает внимание исследователей уже более полувека [1–7]. Понимание этих процессов во многих случаях определяет развитие науки и промышленности, создание новых технологий и материалов, разработку новых методов исследования вещества.

Процессы, происходящие на поверхности, определяют важные в практическом отношении свойства материалов. С поверхности начинается коррозионное и радиационное разрушение. На поверхности некоторых веществ ускоряются многие химические реакции, которые в жидкой или газовой фазе протекают с малыми скоростями. Процессы в поверхностных слоях определяют силы трения и прочность припоев и сварки.

При этом подобного рода исследования представляют значительный интерес еще и для фундаментальной физики, поскольку получаемая при этом информация важна для понимания поведения и свойств более сложных систем, состоящих из большого числа взаимодействующих частиц.

Осознание прикладной и фундаментальной значимости задач, связанных с поверхностными явлениями, привело к тому, что за последние десятилетия физика поверхности превратилась в быстро развивающийся самостоятельный раздел современной физики. Однако анализ специальной литературы [1–7] показывает, что в основе формального описания поверхностных явлений до сих пор лежат многие представления и теоретические модели, развитые еще в конце XIX – начале XX века. В то же время исследования этих явлений, проведенные в последующие годы [8–12] продемонстрировали, что эти представления и модели либо имеют весьма ограниченную область применимости, либо вообще должны быть пересмотрены и заменены более совершенными и всеобъемлющими представлениями и моделями.

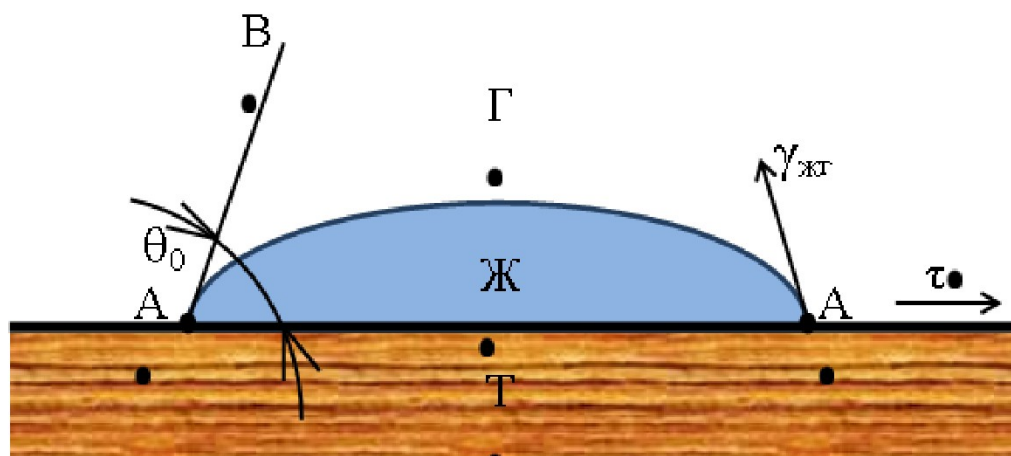
В качестве примера можно привести модельные представления о взаимодействии атомов и молекул с поверхностью твердых тел. Известно [1, 2], что для описания этого взаимодействия в настоящее время широко используется одномерный потенциал Ленарда-Джонса [13], параметры которого определяются из независимых измерений,

сделанных в газовой фазе. В связи с этим возникает целый ряд вопросов: почему для описания притяжения молекулы к поверхности используется модель взаимодействия двух диполей? Почему не учитывается влияние на это взаимодействие соседних атомов или молекул поверхности, которое приводит к изменению не только значений эмпирически найденных параметров потенциала, но и мультипольности взаимодействия? Как это изменение связано (и связано ли вообще) со структурой поверхности? Ответов на эти вопросы пока не существует, хотя они представляют интерес не только с точки зрения описания взаимодействия атомов или молекул на границе раздела двух фаз, но и с точки зрения правильного понимания фундаментальных физических процессов, протекающих на этой границе, таких, например, как захват частиц из газовой фазы в состояние физической адсорбции, переход из состояния физадсорбции в состояние хемосорбции, миграция адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическое взаимодействие частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Ответы на поставленные вопросы важны с точки зрения оценки адекватности результатов численного моделирования поверхностных явлений, которые во многих случаях основаны на модели парного взаимодействия частиц, одной из составляющих которого является диполь-дипольное взаимодействие Ван-дер-Ваальса [1, 2, 13].

В настоящей работе разработана методика определения краевого угла смачивания для веществ с низкой температурой кристаллизации. Краевой угол смачивания является одной из основных характеристик для определения коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

Существует методы определения краевого угла смачивания, такие как, метод растекающейся капли и метод прикрепленного пузырька. Самым уникальным и практически доступным является метод растекающейся капли. Суть метода заключается отражена на рис.1.

Краевой угол смачивания  $\theta$  или  $\cos \theta$  является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности твердой фазы. Он определяется как угол между касательной АВ, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела АА, при этом



4

Рис. 1. Метод растекающейся капли: краевой угол смачивания  $\theta_0$  капли жидкости (Ж) на твердой поверхности (Т); третья фаза - газ (Г)

$\theta$  всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы, жидкости и газа (воздух).

Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в первом приближении в смачивании участвуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза -«предшественник», которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости [14].

В соответствии с теорией Юнга-Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК [15]. Одна сила - это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости  $\gamma_{жг}$  (в мН/м).

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело-газ. Эта сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии (в мН/м) (adhesion - прилипание). Равновесный краевой угол  $\theta_0$  находят из условия механического равновесия на ЛТК по основным размерам капель жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте  $h$  и диаметру основания капли  $d$ . Значения  $\cos \theta$  рассчитывают по формуле  $\theta_0$ :

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}$$

Таким образом, для определения краевого угла смачивания необходимо измерить высоту капли,  $h$ , и диаметр ее основания  $d$ . Параметры капли  $h$  и  $d$  измеряют с помощью установки [16] основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение

капли и исследуемой поверхности.

Методика проведения эксперимента следующая. Измерительную ячейку 2 устанавливают на столик-держатель 3. На подставку в измерительной ячейке 2 исследуемую мембрану и включают лампу осветителя 9. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 8 и устанавливают зрительную трубу таким образом, чтобы объектив 7 находился примерно на уровне исследуемой мембраны. Закрепляют зрительную трубу с помощью винта 8. После этого, перемещая фокусирующим винтом 4 препаратоловодителя вперед и назад держатель 3, а так же перемещая его вправо и влево винтом 4, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 5. Затем в кювету наливают 20 мл исследуемой жидкости, так, чтобы уровень жидкости равнялся половине высоты подставки в измерительной ячейке 2. С помощью микрошприца осторожно наносят каплю этой жидкости ( $1 \text{ мм}^3$ ) на поверхность мембраны у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 1. С помощью винта 4 окончательно регулируют положения держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки.

При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки. Параметры  $h$  и  $d$  определяют с помощью окуляр-микрометра 5. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлена подвижная шкала, разделенная на 10 делений, с перекрестием. Путем вращения барабана микрометрического винта шкалу можно вращать на 360 градусов. С помощью винта 4 добиваются такого положения капли, чтобы она вся располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 10. Отметим, что изображения капли на мембране получается перевернутым. Для измерения диаметра основания капли вращением окуляр-микрометра 5 перемещают его перекрестие по вертикали и совмещают перекрестие с изо-

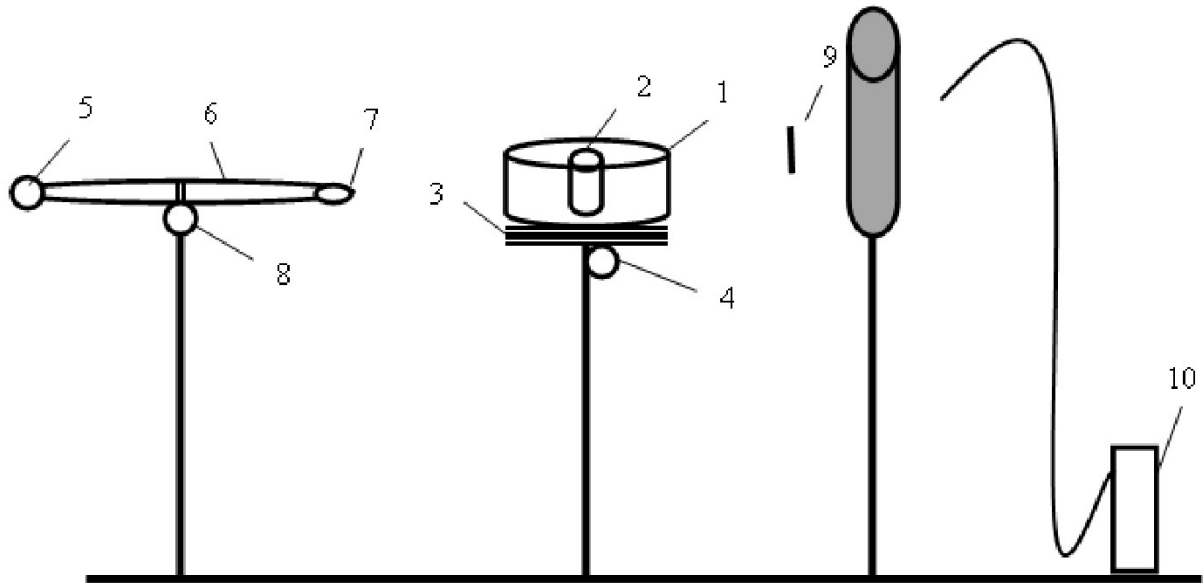


Рис 2. Схема установки для измерения краевого угла смачивания:

1 – крышка измерительной ячейки; 2 – измерительная ячейка; 3 – столик-держатель; 4,8 – регулировочные винты; 5 – окуляр-микrometer; 6 – зрительная труба; 7 – объектив; 9 – осветитель; 10 – рукоятка для регулирования напряжения.

бражением пластинки (с границей раздела капля – поверхность пластинки). Отмечают границы левого и правого угла капли в единицах деления шкалы,  $n_1$  и  $n_2$ , а затем по границе  $n_2 - n_1$  вычисляют параметр  $d$ . Аналогично определяют высоту капли, предварительно повернув шкалу на 90 граду-

сов [2,3].

Нами замечено, что стандартная методика определения краевого угла смачивания не подходит для веществ с низкой температурой кристаллизации, так как при попадании капли на мембрану происходит почти мгновенная кристаллизация при

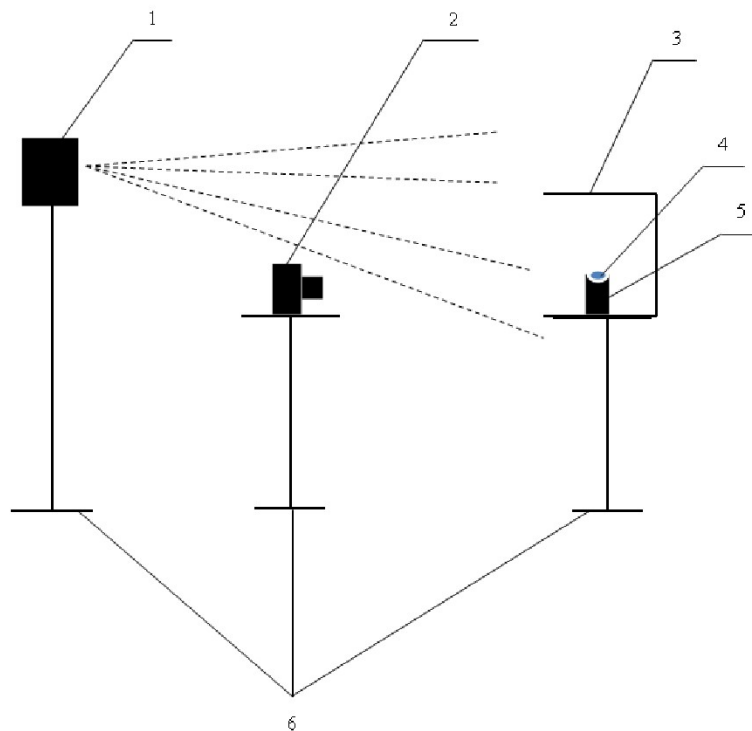


Рис. 3. Схема для определения краевого угла смачивания по методу растекающейся капли для веществ с низкой температурой кристаллизации: 1 – осветительный прибор; 2 – фотоаппарат; 3 – сушильный шкаф; 4 – капля связующего; 5 – образец коксовой пыли; 6 – штативы.

комнатной температуре.

Решения этой проблемы возможно при подержании в период эксперимента температуры ниже порога кристаллизации жидкости. Нами предлагается следующая методика проведения эксперимента. Измерение проводят следующим образом: в разогретый сушильный шкаф 3 устанавливают образец спрессованной коксовой пыли 5. Устанавливают фотоаппарат 2 на штативе 3, так чтобы оптическая ось аппарата была продолжением плоскости образца (т. е. съемку вести с уровня образца). Образец расположен горизонтально. Установить осветительный прибор 1 и направить лучи света на образец 5 (для более качественного

снимка). В настройках фотоаппарата установить режим макросъемки и мультисъемки. На образец 5 капнуть разогретым связующим. Объем капли должен составлять  $1\text{ мм}^3$ . Незамедлительно, после попадания капли на образец, произвести съемку капли. На полученной фотографии произвести замеры согласно стандартной методики.

Разработанная методика испытана на ряде веществ: карбамид, воски, парафины, вторполимеры. Все результаты экспериментов носили положительный результат и соответствовали известным ранее результатам, описанным в литературных источниках. Погрешность результатов была менее 5%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
2. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир. 1980. 488 с.
3. Физика поверхности полупроводников // Сб. статей. Перевод под ред. Г.Е. Пикуса. М.: Иностранная литература. 1959. 423 с.
4. Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников // Труды симпозиума. Под ред. А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука. 1967. 240 с.
5. Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1981. 200 с.
6. *Полтавцев Ю.Г., Князев А.С.* Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техника. 1990. 206 с.
7. *Власов В.М.* Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. М.: Машиностроение. 1987. 304 с.
8. *Дедков Г.В.* Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модули // Успехи физических наук. 2000. Т.170. №6. С.585-618.
9. *Матюхин С.И., Фроленков К.Ю., Антонов О.Н., Игошин В.М.* Поверхностное натяжение и антиадгезионные свойства тонкопленочных покрытий // Труды 6-й Международной конференции «Пленки и покрытия - 2001». Под ред. В.С.Клубника. С.-Петербург: Изд-во СПбГТУ. 2001. С.577-581.
10. *Харламов В.Ф., Ануфриев К.М., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В., Злоткин Е.А., Емельянов И.В.* Кинетика адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. №5. С.23-27.
11. *Харламов В.Ф., Васильев Н.Ф., Иващук О.А., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В., Злоткин Е.А.* Начальный пик на зависимости от времени скорости гетерагенной рекомбинации атомов водорода на поверхности кристаллофосфоров // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. №3. С.54-59.
12. *Иващук О.А., Мосин Ю.В., Фроленкова Л.Ю.* Исследование кинетики электронного возбуждения поверхности полупроводников атомарным водородом. // Тез. докл. III Международной конференции «Проблемы и прикладные вопросы физики». Саранск: Изд-во Мордовского гос. пед. инт-та. 1999. С.126.
13. *Эткинс П.* Физическая химия. Т.2. М.: Мир. 1980. 584 с.
14. *Luklema, J.* The Properties of the Stagnant Layer Unraveled / J. Luklema, S. Rovillard, and J. De Coninck // Langmuir. – 1998. – Vol. 14, №20. – P. 5659-5663.
15. *Сумм, Б.Д.* Гистерезис смачивания / Б.Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. – 1999. - №7. – С.98-102.
16. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М.: Химия. – 1986. – 216 с.

□ Авторы статьи:

Солодов Вячеслав Сергеевич инженер Тел. 8-903-942-95-15	Папин Андрей Владимирович, канд. техн. наук, доц., начальник НИУ КузГТУ. Тел. 3842- 58-30-73	Косинцев Виктор Иванович докт. техн. наук, профессор Томского политехнического ун-та Тел. (3822) 563-784	Сечин Александр Иванович докт. техн. наук, профессор Томского политехнического ун-та. Тел. (3822) 563-784	Макаревич Евгения Анатольевна, Ведущий инж. каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ. Тел. 8-3842-39-63-08
--	---	---	--	--