

ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ

Смачивание – это поверхностное явление, представляющее собой самопроизвольный процесс, идущий с уменьшением поверхностной энергии.

Иммерсионное смачивание (2 фазы) и **контактное** смачивание (3 фазы).

Контактное смачивание - составляет научную основу многих производственных процессов, таких как крашение, сварка, паяние металлов, типографское дело, стирка, получение лакокрасочных и других покрытий, флотация и т. д.

Равновесие на трехфазной границе

$$\sigma_{02} = \sigma_{12} + \sigma_{01} \cos \theta \quad (1)$$

0 – г
1 – ж
2 – т

Полученное соотношение (1) называется уравнением Юнга-Лапласа.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{02} - \sigma_{12}}{\sigma_{01}} \quad (2)$$

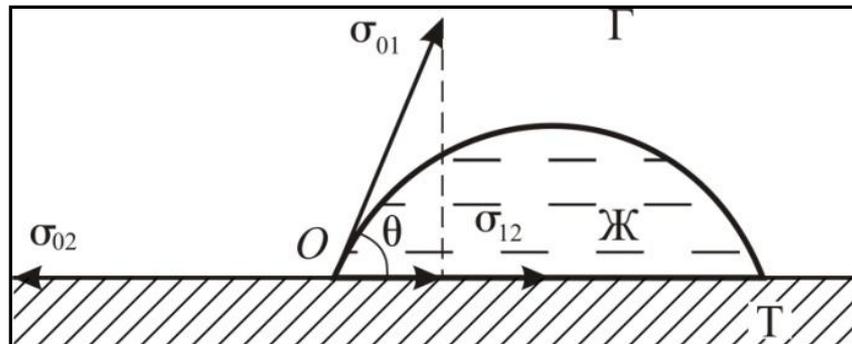


Рис. 1. Расположение капли жидкости на лиофильной поверхности

Рассмотрим классификацию поверхностей и явлений на основе уравнения Юнга.

1. $0^\circ < \theta < 90^\circ$, $1 > \cos\theta > 0$, наблюдается явление смачивания. Поверхность считают хорошо смачиваемой и называют **лиофильной**. Данный случай иллюстрируется на рис. 1
2. $180^\circ > \theta > 90^\circ$, $-1 < \cos\theta < 0$. Наблюдается явление несмачивания. Поверхность называется **лиофобной** (рис. 2, а).
3. $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$. Инверсия смачивания, то есть граница между лиофильностью и лиофобностью (рис. 2, б).
4. $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$. Полное смачивание или растекание (рис. 2, в).
5. $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$. Полное несмачивание. На практике не реализуется.

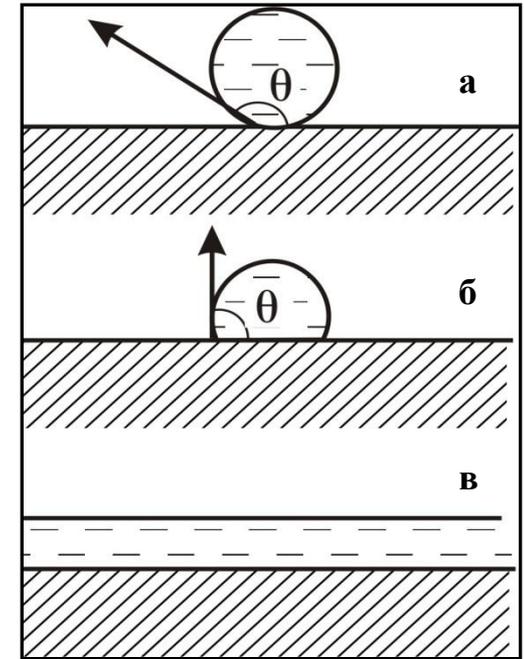


Рис.2. Иллюстрация поверхностей по отношению к смачиванию

Одни и те же жидкости по-разному смачивают различные поверхности. **Например**, краевой угол при нанесении воды составляет: на **кварц** – 0° (полное смачивание), **малахит** – 17° , **графит** – 55° , **тальк** – 69° (смачивание), **парафин** – 106° (несмачивание), **тефлон** – 108° (самое плохое смачивание).

Примером гидрофильных поверхностей могут служить оксиды, гидроксиды металлов, силикаты, карбонаты, сульфаты. Они относятся к высокоэнергетическим поверхностям. Для них удельная свободная поверхностная энергия $\sigma > 100$ мДж/м². Гидрофобную поверхность имеют металлы и сульфиды металлов, материалы из органических соединений с большим количеством углеводородных групп (парафин, стеарин, фторопласт, поливинилхлориды, полиамиды и др.) Эти поверхности считаются низкоэнергетическими. Для них $\sigma < 100$ мДж/м². Самое низкое значение σ имеет полиметакрилат ($\sigma = 10,5$ мДж/м²), на поверхности которого практически все жидкости собираются в капли.

Измерение краевого угла и оценка шероховатости поверхности

$$K_{III} = \frac{S_{ист}}{S_{пр}}$$

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} \cos\theta \quad (4)$$

$$(3) \quad K_{III} (\sigma_{02} - \sigma_{12}) = \sigma_{01} \cos\theta_{III} \quad (5)$$

Разделим (5) на (4):

$$K_{III} = \frac{\cos\theta_{III}}{\cos\theta} \quad (6)$$

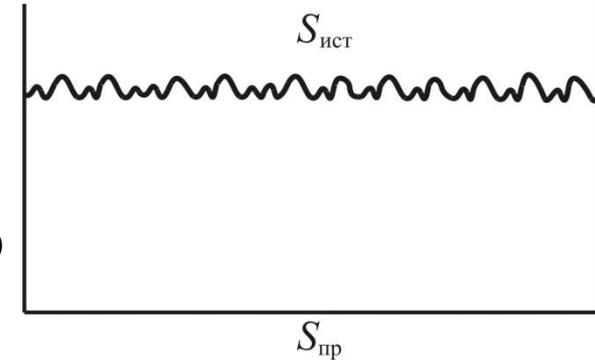


Рис. 3. Оценка коэффициента шероховатости для твердой поверхности

Уравнение (4.6) называется уравнением Дерягина-Венцеля. Проанализируем его. Поскольку $K_{III} > 1$, то $\cos\theta_{III} > \cos\theta$. Это означает, что если угол θ – острый и $\cos\theta > 0$, то $\theta_{III} < \theta$, то есть угол на шероховатой поверхности будет меньше, чем на гладкой, а смачивание – большим. (**шероховатость поверхности при смачивании увеличивает смачивание**)

Если угол θ – тупой и $\cos\theta < 0$, то для выполнения уравнения (6) необходимо, чтобы $\theta_{III} > \theta$, то есть угол на шероховатой поверхности будет больше, чем на гладкой, а смачивание – меньшим. Это означает, что в случае несмачивания шероховатость поверхности уменьшает смачивание (**увеличивает несмачивание**).

Работы адгезии и когезии

Адгезией (прилипание) - это взаимодействие между телами разной природы, то есть взаимодействие между молекулами в разных фазах.

Когезия (слипание) – это межмолекулярное взаимодействие внутри одной фазы между телами одной природы.

Количественными характеристиками **когезии** и **адгезии** являются работы когезии и адгезии.

Работа когезии определяется как работа, необходимая для разрыва столбика вещества, состоящего из одной фазы площадью сечения 1 м^2 .

Работа адгезии определяется как работа разрыва столбика вещества, состоящего из двух фаз 1 и 2 площадью сечения 1 м^2 .

$$W_k = 2\sigma_{01} \quad (7)$$

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} \quad (8) \text{ ур-е Дюпре}$$

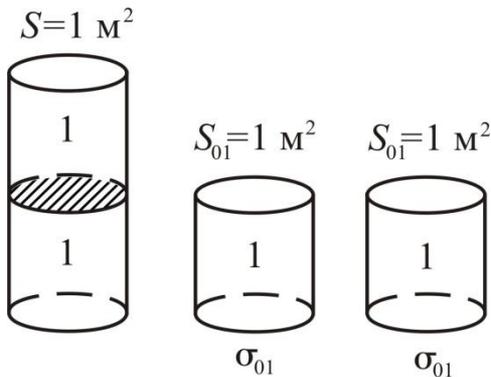


Рис. 4. Схема когезионного взаимодействия в теле

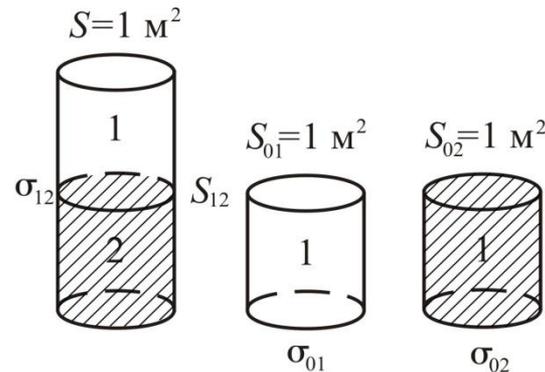
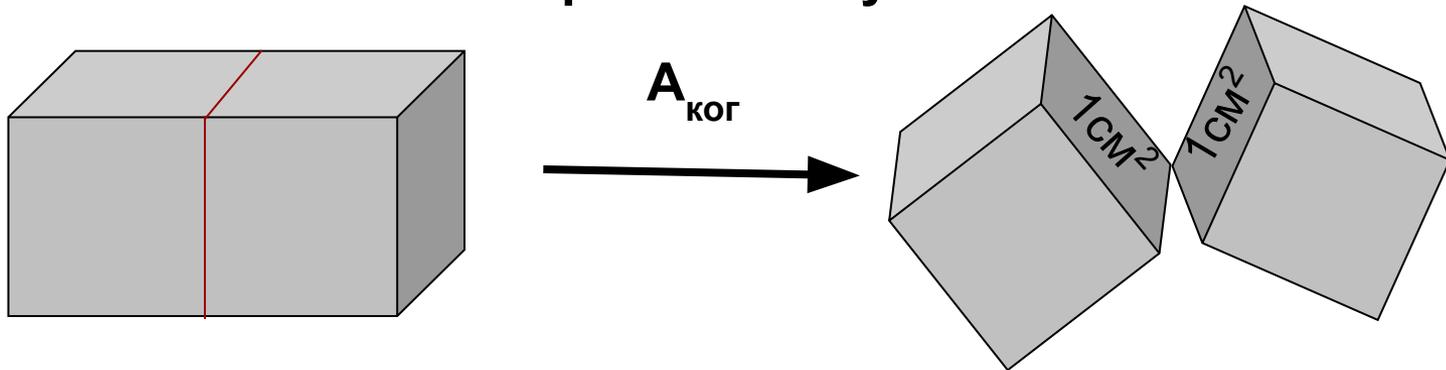


Рис. 5. Схема адгезионного взаимодействия двух тел

Когезия это взаимодействия внутри фазы

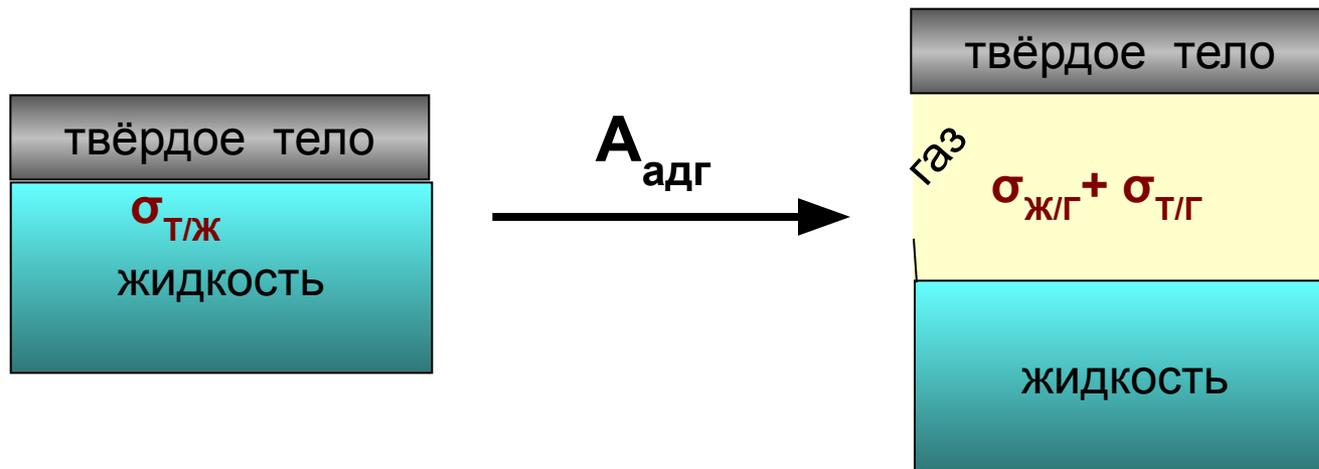
- **Работа когезии** – это работа, которую необходимо совершить для разрыва тела по сечению 1см^2 в обратимых и изотермических условиях.



$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{т/г}}$$

Адгезия (прилипание) фаз

- **Работа адгезии** – это работа, которую нужно затратить для отделения друг от друга 1см^2 контактирующих разнородных фаз в обратимых и изотермических условиях.



$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж/г}} + \sigma_{\text{т/г}} - \sigma_{\text{т/ж}}$$

Если выразить разность $\sigma_{02} - \sigma_{12}$ из уравнения Юнга:

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} \cos \theta \quad (9)$$

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} + \sigma_{01} \cos \theta \quad W_a = \sigma_{01} (1 + \cos \theta) \quad (10)$$

Рассчитаем для примера работу адгезии воды с тефлоном,
если $\theta = 108^\circ$, $\cos 108^\circ = -0,31$, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73,5$ мДж/м²

$$W_a = 73,5(1 - 0,31) = 50,7 \text{ мДж/м}^2$$

Преобразуем уравнение Юнга–Дюпре:

$$\frac{W_a}{\sigma_{01}} = 1 + \cos \theta; \quad \frac{W_a}{2\sigma_{01}} = \frac{1 + \cos \theta}{2}; \quad \frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad (11)$$

$\theta = 0$; $\cos \theta = 1$. $W_a = W_k$, то есть хорошее смачивание наступает при равенстве взаимодействия как внутри фазы, так и между ними;

$\theta = 90^\circ$; $\cos \theta = 0$. $W_a = 0,5W_k$ – переход к несмачиванию наступает, когда работа адгезии составляет половину работы когезии;

$\theta = 180^\circ$; $\cos \theta = -1$. $W_a = 0$ – полное несмачивание не реализуется, так как всегда существует взаимодействие между фазами.

Природу поверхности по отношению к смачиванию можно изменить путем введения ПАВ.

Процесс превращения *несмачиваемой* поверхности в *смачиваемую* называется гидрофилизацией, а обратный процесс перехода *смачиваемой* поверхности в *несмачиваемую* – гидрофобизацией.

Управление смачиванием основано на *модификации* (изменении) поверхности путем создания на нем адсорбционного слоя ПАВ.

Выбор условий для адсорбции и *ориентация* ПАВ на границе раздела твердое тело–жидкость определяется *правилом Ребиндера*

Для извлечения ПАВ из полярного растворителя (например, H₂O) следует применять неполярный – гидрофобный адсорбент (например, уголь).

Для извлечения ПАВ из неполярного растворителя (например, бензола), следует выбирать полярный – гидрофильный адсорбент (например, силикагель).

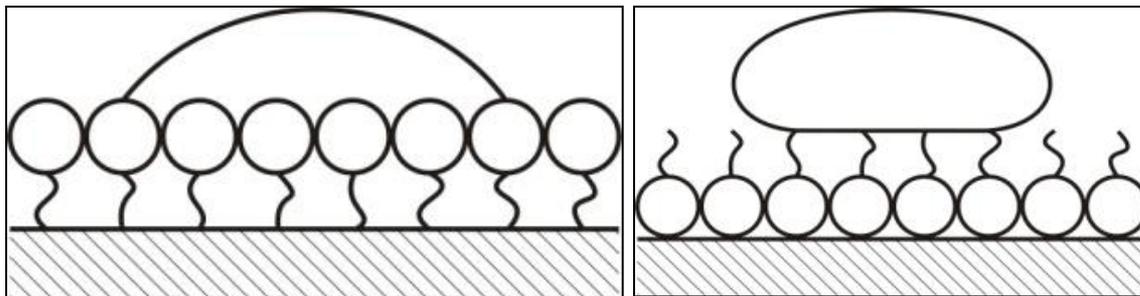
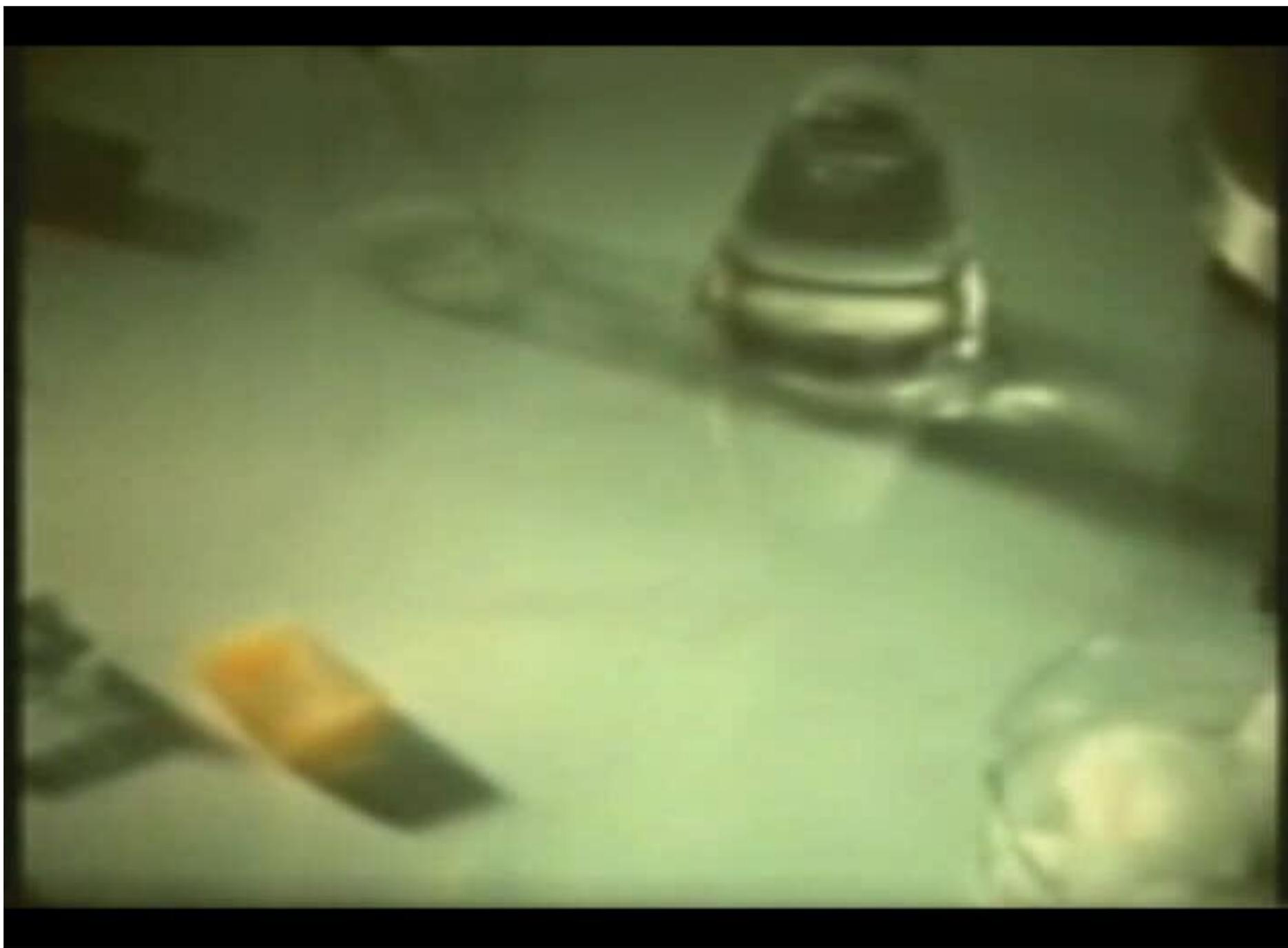


Рис. 6. Модификация поверхности по отношению к смачиванию



Растекание

Если $\theta \rightarrow 0$, то $\cos\theta \rightarrow 1$, тогда $\sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} = 0$ - периметр смачивания (равновесие)

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} > 0 \quad (12) \text{ растекание}$$

$$\sigma_{02} \geq \sigma_{12} + \sigma_{01} \quad (13) \text{ общее условие растекания.}$$

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} \geq \sigma_{01} \quad (14) \quad \text{и заменим разность из уравнения Дюпре:}$$

$$W_a - \sigma_{01} \geq \sigma_{01}; \quad W_a \geq 2\sigma_{01}; \quad (15)$$

или $W_a \geq W_k$ (16) также условие растекания

$W_a - W_k = f$ (17) коэффициент растекания

если $f > 0$, то $W_a > W_k$ - жидкость растекается; если $f < 0$, $W_a < W_k$ - жидкость не растекается, чем больше f , тем лучше жидкость растекается. Выразим f через величины поверхностных натяжений:

$$f = W_a - W_k = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} - 2\sigma_{01};$$
$$f = \sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} \quad (18)$$

Из (18) при $f \rightarrow 0$ следует, что

$$W_a^{\text{нас}} = W_k^{\text{нас}} \quad (19)$$

$$\sigma_{12}^{\text{нас}} = \sigma_{02}^{\text{нас}} - \sigma_{01}^{\text{нас}} \quad (20)$$

межфазное натяжение между двумя насыщенными жидкостями равно разности поверхностных натяжений их насыщенных растворов на границе с газом.

Значение смачивания. Флотация

Флотация – это метод обогащения руд полезных ископаемых, основанный на различии в смачивании частиц различной природы.

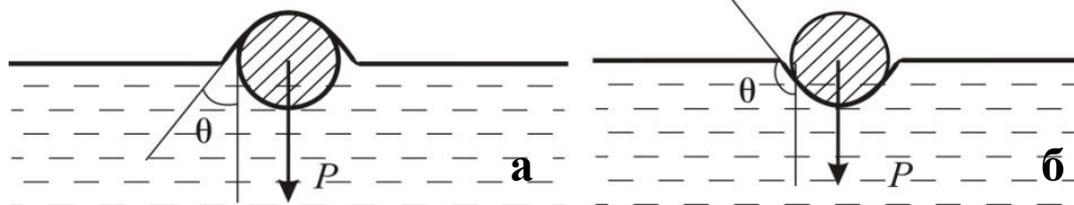
Рассчитаем работу адгезии частицы с пузырьком воздуха. Если разрыв идет в жидкость, то происходит замена поверхности Т – Г (2–0) на поверхности Т – Ж (2–1) и Ж – Г (1–0):

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{12} - \sigma_{02} \quad (21) \quad \text{Подставим величину } \sigma_{02} \text{ из (1):}$$

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{12} - \sigma_{12} - \sigma_{01} \cos \theta; \quad W_a = \sigma_{01}(1 - \cos \theta) \quad (22)$$

Из уравнения видно, что чем меньше $\cos \theta$, тем хуже смачивание, тем больше W_a

Пустая порода
(смачивается)



Ценная порода
(несмачивается)

Рис. 7. Расположение гидрофильной (а) и гидрофобной (б) частиц на поверхности воды

Для повышения эффективности флотации существуют ее разновидности: **пенная**, в которой для создания большой поверхности раздела, через суспензию пропускают воздух; **масляная**, в ней вместо воды используют эмульсию для лучшего прилипания частиц к пузырькам; **электрофлотация**, в которой флотирующими агентами являются пузырьки электролитических газов, получаемых при электролизе воды (O_2 и H_2).

Повысить эффективность флотации можно также, используя специальные ПАВ, называемые *коллекторами*, *собирателями*, *диспергаторами*, *пенообразователями* и *регуляторами*.

Флотация гидрофобных частиц

