

Д. А. Нгуен, И. А. Старостина, О. В. Стоянов,
А. А. Иванова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО СМАЧИВАНИЯ

Ключевые слова: свободная поверхностная энергия, олеофильность, угол смачивания, статический гистерезис смачивания.

Определены свободная поверхностная энергия и ее компоненты для окисленных и неокисленных металлических поверхностей в условиях избирательного смачивания тестовыми жидкостями и нейтральными углеводородами. Установлена выраженная олеофильность исследуемых поверхностей, обусловленная их молекулярной природой. Проведение предварительного термоокисления поверхности не существенно влияет на поверхностные характеристики.

Keywords: free surface energy, oil-receptivity, contact angle, static wetting hysteresis.

The free surface energy and its components for the oxidized and non-oxidized metal surfaces in the conditions of selective wetting by test liquids and neutral hydrocarbons are determined. The expressed oil-receptivity of studied surfaces due to their molecular nature is installed. A preliminary thermal surface oxidation does not significantly affect the surface characteristics.

Введение

Определение свободной поверхностной энергии (СПЭ) и ее компонентов, свободной энергии Гиббса и термодинамической работы адгезии для твердых тел было и остается важным этапом при создании соединений полимер – металл с оптимальными адгезионными свойствами. Если для полимерных поверхностей эта задача в последнее время довольно успешно решается посредством методов смачивания на воздухе, то для металлических поверхностей ситуация осложняется тем фактом, что металлы и оксиды металлов принадлежат к высокоэнергетическим поверхностям, которые адсорбируют из атмосферы водяной пар и другие примеси, заметно понижающие измеряемое значение СПЭ. На практике эти величины, определенные методами смачивания для различных металлических субстратов, невелики и составляют ~40-60 мН/м. Между тем, при реальных значениях относительной влаги воздуха 75-85%, пренебрегать упомянутой адсорбцией нельзя, а создавать специальные условия для ее предотвращения – трудоемко и неперспективно. Поэтому представляет существенный научный интерес разработка методов, позволяющих проводить измерения не на воздухе, а в другой среде, например, в нейтральном углеводороде.

Теоретическая часть

Известно, что уравнение Юнга, лежащее в основе всех методов смачивания, выполняется также и в том случае, если вместо воздуха используется еще одна жидкость, несмешивающаяся с первой (тестовой) (рис.1), и имеет вид

$$\gamma_{23} = \gamma_{12} + \gamma_{13} \cos \theta, \quad (1)$$

здесь γ_{ij} – межфазные энергии, индекс 1 относится к тестовой жидкости, 2 – к исследуемой твердой поверхности и 3 – ко второй жидкости, в которой

проводятся измерения. Уравнение Юнга – Дюпре запишется в виде

$$W_a = \gamma_{13}(1 + \cos \theta), \quad (2)$$

или, с учетом правила Антонова,

$$W_a = (\gamma_1 - \gamma_3)(1 + \cos \theta). \quad (3)$$

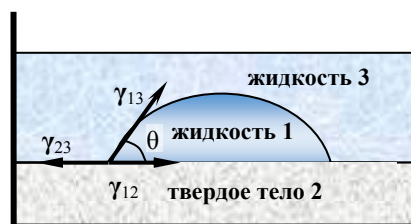


Рис. 1 – Определение равновесного угла в условиях избирательного смачивания

Таким образом, измерения углов смачивания позволяют определить экспериментальные значения термодинамической работы адгезии W_a и затем рассчитать равные ей с обратным знаком величины свободной энергии ΔG_{123} :

$$\Delta G_{123} = -W_a = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad (4)$$

Поскольку наибольший интерес представляет нахождение компонентов Лифшица – ванн дер Ваальса и кислотно-основного (γ^{LW} и γ^{AB}), а также кислотно и основного параметров (γ^+ и γ^-) свободной поверхностной энергии исследуемого металла, воспользуемся соотношениями для межфазной энергии взаимодействия жидкость 1 – твердое тело 2, жидкость 1 – жидкость 3, жидкость 3 – твердое тело 2:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (5)$$

$$\gamma_{13} = \gamma_1 + \gamma_3 - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \quad (6)$$

$$\gamma_{23} = \gamma_2 + \gamma_3 - 2\sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_2^+ \gamma_3^-} - 2\sqrt{\gamma_2^- \gamma_3^+} \quad (7)$$

Объединяя уравнения (4) и (5) – (7), получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{123} = & \gamma_1 + \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_3) - (\gamma_2 + \gamma_3) - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \\ & 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} + 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} + 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} + \\ & 2\sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_2^+ \gamma_3^-} + 2\sqrt{\gamma_2^- \gamma_3^+} = -2[\gamma_3 + \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \\ & \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \\ & \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} - \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_2^- \gamma_3^+}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнение (8) можно упростить, если в качестве жидкости 3 выбрать нейтральную жидкость, для которой $\gamma_3^+ = \gamma_3^- = 0$. Тогда

$$\Delta G_{123} = -2[\gamma_3^{LW} + \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+}]. \quad (9)$$

В полученном уравнении (9) величины, γ_3^{LW} , γ_1^{LW} , γ_1^+ и γ_1^- известны, а компонент Лифшица-ван дер Ваальса γ_2^{LW} , кислотный γ_2^+ и основной γ_2^- параметры СПЭ твердого тела неизвестны. После подстановки известных величин уравнение (9) превращается в линейное с тремя неизвестными. $\Delta G_{123} = -W_a$ определяется из эксперимента. Составляя систему как минимум трех таких уравнений для различных тестовых жидкостей, нетрудно найти искомые величины γ_2^{LW} , γ_2^+ и γ_2^- для «чистых» металлических поверхностей.

Экспериментальная часть

Измерения углов смачивания проводились с помощью катетометра КМ-8 в среде гексана, гексадекана и *о*-ксилола. В качестве тестовых жидкостей использовались дважды дистиллированная вода, формамид, глицерин, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА) и 88%-ный раствор фенола в воде. Компоненты и параметры СПЭ тестовых жидкостей взяты из [1].

В качестве металлических подложек использовались пластины стали Ст3. Пластины обрабатывались наждачной бумагой до класса чистоты 10, очищались четыреххлористым углеродом и сразу же помещались в кювету из оптического стекла с нейтральным углеводородом (неокисленная сталь). Для получения оксидной пленки подготовленные вышеописанным способом пластины выдерживались в термощкафу при 190°C в течение 2-х часов.

Капли тестовых жидкостей наносились с помощью шприца с иглой, спиленной под прямым углом.

Обсуждение результатов

В качестве среды для проведения измерений нами использовались нейтральные углеводороды с различными значениями свободной поверхностной энергии: *н*-гексан (18,43), *н*-гексадекан (27,47) и *о*-ксилол (30,03) [2], при этом для каждого из них $\gamma_3 = \gamma_3^{LW}$. Как неполярный углеводород, так и тестовые жидкости могут смачивать исследуемую поверхность, поэтому между ними в каждом случае будет происходить конкуренция. Форма капли будет определяться соотношением межмолекулярных взаимодействий отдельных жидкостей и жидкостей с твердым телом. О жидкости, лучше смачивающей поверхность, говорят, что она обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данной поверхности. Таким качеством будет обладать та жидкость, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела и при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину [3,4].

Поверхность называют гидрофильной, если вода смачивает ее лучше, чем неполярный углеводород (косинус меньше 90°). В противном случае поверхность будет олеофильной или гидрофобной. Согласно уравнению 1, это имеет место при $\gamma_{12} > \gamma_{23}$, т.е. когда межфазная энергия взаимодействия металла с водой больше чем металла с углеводородом. Измеренные значения углов смачивания металлических субстратов тестовыми жидкостями в различных углеводородах приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты избирательного смачивания металлических поверхностей

Образец Cosθ	1 ¹	2	3	4	5
Вода	-0,59	-0,52	-0,6	-0,5	-0,87
Формамид	-0,33	-0,59	-0,59	-0,25	-0,81
Глицерин	-0,70	-0,75	-0,83	-0,67	-1,0
Р-р фенола в воде	0,62	0,63	0,1	0,65	-
ДМСО	-0,48	-0,2	-0,52	-0,22	-
ДМФА	0,06	-0,25	-0,31	-0,2	-

К сожалению, в *о*-ксилоле не все используемые нами тестовые жидкости образуют капли, вследствие возможного образования комплексов донорно-акцепторного типа между *о*-ксилолом и растворителями ДМФА и ДМСО [5].

Анализ полученных результатов свидетельствует об олеофильности изучаемых поверхностей

¹ Образец 1 - Сталь неокисленная в гексане; 2- Сталь окисленная в гексане; 3 - Сталь неокисленная в гексадекане; 4 - Сталь окисленная в гексадекане; 5 - Сталь неокисленная в *о*-ксилоле

независимо от степени окисления – косинус угла смачивания водой во всех случаях отрицательный. Следовательно, большим избирательным смачиванием по отношению к стали и ее оксидам обладают нейтральные углеводороды. Этот эффект усиливается с возрастанием величины поверхностного натяжения нейтрального углеводорода (см.табл.1), причем также и в тех случаях, когда тестовой жидкостью является формамид или глицерин. Известен факт, что жидкость тем лучше смачивает поверхность твердого тела, чем меньше взаимодействие между ее молекулами, поэтому неполярные жидкости с малым поверхностным натяжением смачивают металлические поверхности лучше тестовых [3]. Задачей исследования являлось определение γ_2^{LW} , γ_2^+ и γ_2^- для металлических поверхностей. Для этого в программе Mathcad 14 нами решались системы линейных уравнений вида (9). Алгоритм нахождения решения приведен на схематическом рисунке 2.

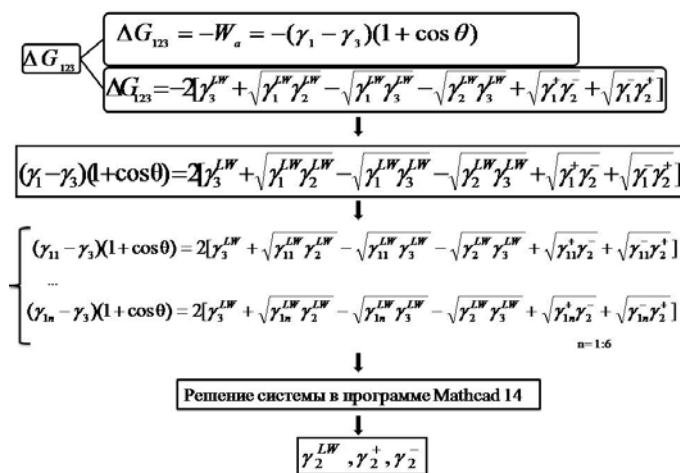


Рис. 2 - Алгоритм нахождения компонентов и параметров СПЭ твердого тела

Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Компоненты и параметры СПЭ металлов

СПЭ образец	γ_2^{LW}	γ_2^{AB}	γ_2^+	γ_2^-	γ_2
1	93,32	0,56	0,21	0,38	93,88
2	90,5	0,47	0,46	0,12	90,97
3	33,1	0,61	0,26	0,36	33,71
4	48,52	0,92	0,13	1,58	49,44

Из таблицы следует сильная зависимость получаемых значений от используемого углеводорода. Кроме этого, наблюдается слабо выраженная полярность металлических субстратов, о чем свидетельствует небольшая (во всех случаях) величина кислотно-основной составляющей СПЭ. Тем не менее, измерения, проведенные в гексане,

дают более высокое значение СПЭ металлов, чем на воздухе [6].

Вопрос об определении значений избирательного смачивания для металлов является особенно трудным. Согласно П.А.Ребиндеру [4], по своей молекулярной структуре металлы являются гидрофобными телами. Ребиндер объясняет этот факт их металлической гомеополярной (атомно-электронной) решеткой в отличие от типично гетерополярной (ионной) решетки гидрофильных тел. Однако он отмечает, что поверхности металлов не только на воздухе, но и в воде всегда оказываются покрыты невидимой, тончайшей оксидной пленкой, повышающей их гидрофильность.

Для интерпретации найденных значений нами был проведен «обратный» эксперимент – измерение углов смачивания металлов нейтральными углеводородами в воде. Поскольку плотность воды выше, чем у гексана и гексадекана, схема проведения данного эксперимента показана на рис.3.

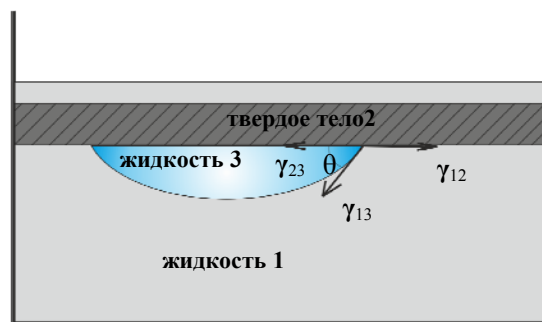


Рис. 3 - Схема «обратного» эксперимента в условиях избирательного смачивания

Капли углеводорода наносились шприцом с изогнутой иглой под металлическую поверхность. При этом средний косинус угла смачивания неокисленной стали гексаном составил 0,69, а гексадеканом – 0,8. Если бы данные величины измерялись в «прямом» эксперименте (т.е. угол смачивания измерялся бы не со стороны тестовой жидкости, а со стороны углеводорода), мы бы получили для косинуса угла смачивания неокисленной стали гексаном - 0,59, а гексадеканом – 0,6. Соответственно, косинусы углов смачивания тех же образцов водой в «прямом» эксперименте составили минус 0,59 и минус 0,6, а в «обратном» - минус 0,69 и минус 0,8. Налицо несоответствие, которое в исследованиях Ребиндера получило название статического гистерезиса смачивания [4]. Если косинус краевого угла смачивания металлического субстрата водой (или другой тестовой жидкостью) в среде нейтрального углеводорода обозначить $\cos \theta_{13}$, а аналогичный угол, сформированный углеводородом в среде тестовой жидкости и измеренный со стороны воды - $\cos \theta_{31}$, то численным выражением для статического гистерезиса является разница $\Delta = \cos \theta_{31} - \cos \theta_{13}$. В нашем случае гистерезис не так значителен (0,1 для системы гексан – вода, 0,2 для системы гексадекан - вода). Данный статический гистерезис,

определяемый очередностью нанесения капель, всегда присутствует при избирательном смачивании возрастает [7].

Термообработка субстратов практически не приводит к повышению их гидрофильности (а, следовательно, и полярности). Угол смачивания уменьшается всего лишь на 5-7°. Это может быть обусловлено побочной атмосферной адсорбцией органических веществ в процессе остывания субстратов. В дальнейших исследованиях подобные явления необходимо минимизировать.

Зависимость получаемых значений от поверхностного натяжения углеводородов дает возможность определять скорректированные значения СПЭ металлов и ее компонентов путем экстраполяции при расширении спектра углеводородов с различными значениями поверхностного натяжения.

Метод избирательного смачивания может быть применен для мониторинга адсорбционных процессов и образования тонких оксидных пленок на поверхности металлов, что важно при изучении адгезионного взаимодействия в соединениях полимеров и металлов.

Выводы

1. Значения компонентов и параметров СПЭ зависят от используемого углеводорода – чем меньше величина его поверхностного натяжения – тем выше определяемое значение полной СПЭ металлической поверхности;

2. Усиление гидрофильности поверхности вследствие окисления проявляется крайне незначительно, что может быть обусловлено

побочной атмосферной адсорбцией в процессе остывания субстратов;

3. Метод избирательного смачивания дает возможность проводить измерения контактных углов нейтральных углеводородов на металлических субстратах, которые на воздухе полностью растекаются по поверхности;

4. Поскольку значения углов смачивания на воздухе не могут в достаточной мере характеризовать молекулярную природу поверхности металлов, предлагаемый подход представляет собой интересное и перспективное направление научных исследований.

Литература

1. Старостина, И.А. Связь адгезионного и кислотно-основного взаимодействий [Текст] / И.А.Старостина, Н.В.Сокорова, О.В.Стоянов, Ю.Н.Хакимуллин, А.Р.Курбангалеева // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 8. - С.132-134
2. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой, Л.: Химия, 1983 г. С. 20-21.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Издательство «Химия», 1975. 512 с.
4. Ребиндер П.А. Физикохимия флотационных процессов. М.: Metallurgizdat, 1933. 230 с.
5. Дякив, Ф.В. Разделение ароматических углеводородов C₈ при низких температурах. - автореферат дисс. канд. хим. наук 1984, Львов
6. Кустовский, В.Я. Кислотно-основные взаимодействия и адгезионная способность в системе эпоксидное покрытие – металл / В.Я. Кустовский, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Журнал прикладной химии. -2006. -Т.79. -Вып.6. -С.940-943.
7. Гиматулинов Ш.К. «Физика нефтяного и газового пласта» Издание 2, перераб. и доп. М., «Недра», 1971. 312 с.