

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 (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 , (2) или, с учетом правила Антонова, . (3) $\gamma_{13} \gamma_{23}$ жидкость 1 жидкость 3 θ γ_{12} твердое тело 2

Рис. 1 – Определение равновесного угла в условиях избирательного смачивания

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

(4) Поскольку наибольший интерес представляет нахождение компонентов Лифшица – ванн дер Ваальса и кислотно-основного (и), а также кислотного и основного параметров (и) 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: (5) (6) (7) Объединяя уравнения (4) и (5) – (7), получим Уравнение (8) можно упростить, если в качестве жидкости 3 выбрать нейтральную жидкость, для которой $\gamma_{13} = \gamma_{23} = 0$. Тогда В полученном уравнении (9) величины , , и известны, а компонент Лифшица-ван дер Ваальса , кислотный и основные параметры СПЭ твердого тела неизвестны. После подстановки известных величин уравнение (9) превращается в линейное с тремя неизвестными. определяется из эксперимента. Составляя систему как минимум трех таких уравнений для различных тестовых жидкостей, нетрудно найти

искомые величины , и 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 термошкафу 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 . 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 $\theta > 90^\circ$, 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	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 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 , и 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	1	2	3	4
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 гомеопольной (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.1 Определение равновесного угла в условиях избирательного смачивания

Рис.1 Определение равновесного угла в усло
 γ_{13} γ_{23} жидкость 1
жидкость 3 γ_{23} γ_{23} жидкость θ γ_{12} твердое тело2 $\theta\theta$ γ_{12} γ

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.

[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