

**V.K. Verkholomov**

## **PHYSICAL PRINCIPLES**

### **OF THE NEW WETTING THEORY**

**Abstract:** A new wetting theory has been developed and obtained a new equation of the contact angle. She is based on a mechanical concept T. Young. With the help of the new theory, prospects are emerging for the development of new smooth coatings with contact angles  $\theta_0 > 130^\circ$ .

**В.К. Верхолломов**

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ**

### **НОВОЙ ТЕОРИИ СМАЧИВАНИЯ**

#### **Аннотация**

Разработана новая теория смачивания и получено новое уравнение краевого угла. Она основана на механической концепции Т. Юнга. С помощью новой теории открываются перспективы для разработки новых гладких покрытий с краевыми углами смачивания  $\theta_0 > 130^\circ$ .

#### **Предисловие**

В настоящее время в теории смачивания сложилась, как мне представляется, парадоксальная, противоречивая ситуация. Она заключается в том, что в нашей науке (и зарубежной тоже) одновременно сосуществуют два подхода, две концепции при оценке системы твердое тело/жидкость/пар и, соответственно, при определении краевого угла смачивания: механический и термодинамический. Причем обе концепции считаются правильными. Правда, термодинамическая считается более полной, основной. Она занимает сейчас монополю господствующее положение. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные, как будет показано ниже, не подтверждают эту концепцию.

В соответствии с новой концепцией такое положение считается неприемлемым, ибо обе концепции являются взаимоисключающими друг друга. Ведь это аксиома: если рассматриваемая система является термодинамической, то нельзя применять законы и положения механики, а если механической – законы термодинамики.

На основании термодинамического подхода было получено одно из основных уравнений физики поверхностных явлений, широко известное уравнение Юнга краевого угла смачивания.

При этом следует подчеркнуть, что сам Т. Юнг рассматривал указанную систему, как разновидность механической системы, основанной на взаимодействии возникающих при смачивании сил: сил притяжения молекул жидкости к твердой поверхности (сил адгезии) и сил притяжения между молекулами жидкости (сил когезии). Именно об этом Юнг написал в своей знаменитой работе «Essay on the Cohesion of Fluids» (декабрь 1804г.).

В разделе VII «Когезионное притяжение твердых тел и жидкостей» этой работы Юнг прямо указал три силы, действующие на угловые грани при трехфазном контакте твердое тело/жидкость/пар. Одна сила действует в направлении свободной поверхности жидкости, вторая сила – в направлении общей поверхности твердое тело/жидкость и третья сила (сила адгезии) – в направлении поверхности открытого слоя твердого тела. Условия равновесия системы твердое тело/жидкость/пар достигаются при равновесии этих трех сил, т.е. когда равнодействующая этих трех сил равна нулю. И далее в том же разделе VII Юнг рассматривает случай, когда угол жидкости (краевой угол смачивания) тупой. Проекция поверхностной когезии жидкости (проекция силы поверхностного натяжения), пропорциональная косинусу угла наклона (косинусу краевого угла смачивания), добавленная к силе твердого тела (к силе адгезии твердого тела) будут равны сумме сил общей поверхности твердого тела и жидкости или разнице этих сил. Здесь в скобках указана современная терминология, принятая в теории смачивания.

Таким образом, при оценке системы твердое тело/жидкость/пар и при определении величины краевого угла смачивания Т.Юнг строго придерживался механического подхода: условие равновесия системы определяются условием равновесия действующих в системе сил.

На основании механической концепции Юнга были разработаны основы новой теории смачивания, ранее представленные в виде моих отдельных опубликованных статей и приведенные на сайте: [verkhologomov.ru](http://verkhologomov.ru). Однако отдел НИР МГУ им. М.В. Ломоносова обратился с просьбой представить теорию в более компактном виде, что я и сделал. Работа включает шесть основных разделов. В конце каждого раздела даются выводы и литература. Базируясь на механическую концепцию оценки системы твердое тело/жидкость/пар, рассмотрены некоторые основные проблемы теории смачивания. Они связаны с уравнением краевого угла смачивания, с работой адгезии, с определением области действия сил адгезии вокруг сидящей на твердой поверхности капли жидкости и с капиллярным поднятием жидкости. В разделе VI, на основании полученных соотношений, впервые получены результаты экспериментальной оценки величин сил адгезии с помощью капиллярной трубки. Конечно, в дальнейшем отдельные положения теории будут, по-видимому, корректироваться, уточняться и сама теория будет дополняться новыми разделами. Незыблемой остается только механическая концепция оценки системы твердое тело/жидкость/пар.

Следует отметить, что в рамках настоящей работы был рассмотрен только простой случай физического смачивания (нет химических реакций, процессов растворения и др.) низкоэнергетических ( $\sigma_{sv} < 100$  мДж/м<sup>2</sup>) гладких однородных твердых поверхностей однокомпонентными низкоэнергетическими ( $\sigma_{LV} < 100$  мДж/м<sup>2</sup>) жидкостями.

В. Верховоломов, январь 2019г.

## **I. Новая концепция оценки системы твердое тело/жидкость/пар при смачивании**

### **Введение**

Как известно [1, 3, 7 и др.], смачивание жидкой фазой твердой поверхности определяется физико-химическими процессами на границах раздела фаз, участвующих в смачивании.

Важной характеристикой в теории смачивания является величина равновесного краевого угла смачивания. Накопленные к настоящему времени многочисленные экспериментальные данные по краевым углам смачивания входят в противоречие с некоторыми положениями теории смачивания. Из анализа последних следует наличие двух концепций, двух подходов при оценке системы твердое тело/жидкость/пар и, соответственно, для определения краевого угла смачивания  $\theta_0$ : механический и термодинамический. Как уже указывалось в работе [2], родоначальником механического подхода (механической модели) был Т. Юнг, родоначальником термодинамического – У. Гиббс.

В соответствии с современной теорией смачивания одновременно существуют и считаются правильными оба подхода: и механический, и термодинамический. Тем не менее, термодинамический подход считается определяющим, основным. На его основе было получено уравнение равновесного краевого угла – уравнение Юнга. Ниже будет показано, что имеющиеся экспериментальные данные дают серьезные основания усомниться в правильности уравнения Юнга.

В соответствии с предлагаемой концепцией такое положение, когда признаются правильными оба подхода, считается неприемлемым, ибо оба подхода являются взаимоисключающими друг друга. Ведь это является аксиомой: если рассматриваемая система твердое тело/жидкость/пар является термодинамической, то нельзя применять законы и положения механики, а если механической – законы термодинамики. Одно из двух: или рассматриваемая система – термодинамическая, или она – разновидность механической системы. Целями настоящей работы была попытка еще раз проанализировать оба подхода и на основании такого анализа сделать окончательный выбор.

Сегодняшнее положение таково, что во всей литературе исследуемая система рассматривается как термодинамическая. Поэтому наш анализ начнем с рассмотрения системы твердое тело/жидкость/пар в качестве термодинамической системы. Но вначале рассмотрим уравнение Юнга и его корреляцию с имеющимися экспериментами.

### **1. Экспериментальная оценка корреляции величин краевого угла и поверхностной энергии твердого тела**

Как известно, для изолированной термодинамической системы выполняется одно из основных положений термодинамики: в состоянии равновесия системы ее

потенциальная энергия минимальна. На основании такого термодинамического подхода было получено уравнение равновесного краевого угла – уравнение Юнга

$$\text{Cos}\theta_0 = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV}, \quad (1)$$

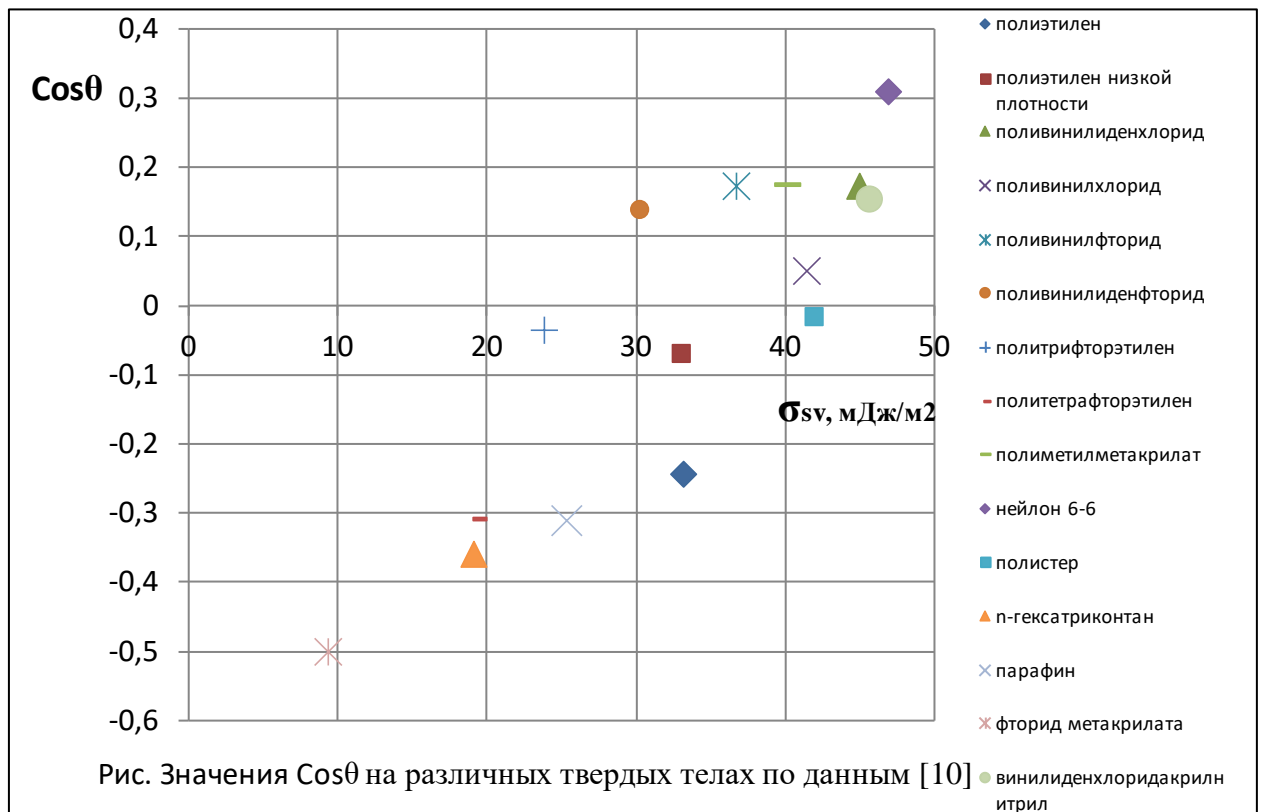
где  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{SL}$  – величины поверхностных энергий на границах твердое тело/пар и твердое тело/жидкость соответственно;  $\sigma_{LV}$  – величина поверхностной энергии на границе жидкость/пар (энергия поверхностного натяжения).

Значительным достижением последнего времени в теории поверхностных явлений, связанных с процессами смачивания, явилась разработка молекулярной теории смачивания Джирифалко – Гуда – Фоукса [9, 10]. В рамках этой теории удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела фаз представлена в виде суммы дисперсионной и полярной составляющих. Дисперсионная составляющая соответствует дисперсионным межмолекулярным силам взаимодействия. Полярная составляющая соответствует остальным межмолекулярным силам взаимодействия (ориентационные, индукционные взаимодействия, водородные связи и др.). Так, например, для поверхностной энергии на границе твердое тело/пар

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p, \quad (2)$$

где  $\sigma_{SV}^d$ ,  $\sigma_{SV}^p$  – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии на границе твердое тело/пар соответственно.

В работе [10] получена зависимость величины поверхностной энергии на границе твердое тело/жидкость  $\sigma_{SL}$  от составляющих (дисперсионной и полярной) поверхностных энергий твердого тела и жидкости. Поэтому, в соответствии с уравнением (1), краевой угол смачивания должен быть функцией поверхностных энергий на границах твердое тело/пар и жидкость/пар, т.е.  $\theta_0(\text{Cos}\theta_0) = f(\sigma_{SV}, \sigma_{LV})$ . Если капли одной и той же жидкости (например, воды) нанести на различные твердые низкоэнергетические поверхности, то краевой угол должен зависеть только от поверхностной энергии на границе твердое тело/пар, т.е.  $\theta_0 = f(\sigma_{SV})$ . Для подтверждения наличия такой зависимости обратимся к экспериментальным данным.



На рис. приведены значения  $\text{Cos}\theta_0$  (в области относительно высоких значений  $\theta_0 > 60^\circ$ ), полученные на основании экспериментальных данных работы [10] при смачивании водой полимеров с различными величинами  $\sigma_{SV}$ . Можно отметить, что здесь представлена лишь небольшая часть имеющихся в литературе экспериментальных данных. Как следует из рис., экспериментальные точки легли с большим разбросом: погрешность разброса доходит до 50 %. Это делает практически невозможным получить с приемлемой погрешностью однозначную зависимость между величинами  $\text{Cos}\theta_0$  и  $\sigma_{SV}$ .

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные данные не подтверждают однозначную зависимость между величинами  $\text{Cos}\theta_0$  и  $\sigma_{SV}$ .

Об этом же свидетельствуют результаты расчетных исследований. В работе [11] показано, что в случае смачивания одной и той же жидкостью ( $\sigma_{LV} = \text{Const}$ ) определённое значение равновесного краевого угла получается на бесконечно большом количестве твердых поверхностей, различающихся значениями  $\sigma_{SV}$ .

Из всего этого следует, что классическое уравнение Юнга, полученное на основании термодинамического подхода, не работает. Поэтому уравнение краевого угла смачивания требует серьезного пересмотра. И такой пересмотр был сделан в работе [12]. В результате было получено новое уравнение равновесного краевого угла смачивания.

Далее остановимся на главном вопросе, можно ли считать систему твердое тело/жидкость/пар термодинамической системой.

## 2. Система твердое тело/жидкость/пар, как термодинамическая система

Рассмотрим систему твердое тело/жидкость/пар в качестве термодинамической системы. И если удастся доказать, что рассматриваемая система является термодинамической, то второй подход (механический) отпадает автоматически. И наоборот: если не удастся это доказать, то систему следует признать механической.

Прежде всего, целесообразно напомнить [4], что под термодинамической системой понимается материальная система, каждое взаимодействие которой с окружающей средой состоит из теплопередачи или связано с совершением работы системой или над системой. В общем случае термодинамическая система может быть многофазной. Именно к таким системам относится исследуемая трехфазная система твердое тело/жидкость/пар. Термодинамический процесс, т.е. переход системы из одного состояния в другое, подчиняется двум закономерностям: во-первых, закону сохранения энергии и, во-вторых, уравнению состояния  $F(P, V, T)$ . При этом любой термодинамический процесс можно описать линией на графике в термодинамических координатах в соответствии с уравнением состояния.

В общем случае уравнение закона сохранения энергии (первое начало термодинамики) для бесконечно малого термодинамического процесса имеет вид [4]:

$$dE = dQ - dA + \sum \mu_i dn_i, \quad (3)$$

где  $E$  – внутренняя энергия системы;  $Q$  – тепло, подведенное к системе из окружающей среды;  $A$  – механическая работа, отведенная от системы в окружающую среду;  $\mu_i$  – химический потенциал  $i^{\text{го}}$  компонента системы;  $n_i$  – количество молей  $i^{\text{го}}$  компонента системы.

Здесь необходимо сделать следующее пояснение. Термодинамическая система имеет границы (в частном случае это может быть некоторая контрольная поверхность, включающая все взаимодействующие тела системы), которые отделяют ее от окружающей, внешней среды и через которые происходит взаимодействие между системой и окружающей средой. Каждую многофазную систему можно представить, как совокупность соответствующих двухфазных систем [6]. Рассматриваемая трехфазная система твердое тело/жидкость/пар состоит из трех подсистем, каждая из которых

является двухфазной: твердое тело/пар, твердое тело/жидкость и жидкость/пар. Внутренняя энергия исследуемой системы представляет сумму энергий двухфазных систем:

$$E = E_{SV} + E_{SL} + E_{LV}, \quad (4)$$

где  $E_{SV}$  – внутренняя энергия двухфазной системы твердое тело/пар;  $E_{SL}$ ,  $E_{LV}$  – внутренние энергии двухфазных систем твердое тело/жидкость и жидкость/пар соответственно.

Внутренняя энергия каждой двухфазной системы состоит из энергий объемов отдельных фаз и энергии на поверхности раздела фаз.

Итак, мы рассматриваем процесс растекания капли жидкости по поверхности твердого тела, как термодинамический процесс. Примем следующие допущения: рассматриваемая система является изолированной; процесс растекания капли жидкости является физическим (нет химических реакций, процессов растворения и др.) и изотермическим ( $T = \text{Const}$ ); жидкость однокомпонентная и несжимаемая ( $V = \text{Const}$ ); состав системы в процессе растекания капли жидкости не меняется  $n_i = \text{Const}$ .

Поскольку процесс растекания капли жидкости по поверхности твердого тела является изолированным, подвод тепла из окружающей среды отсутствует ( $dQ = 0$ ) и механическая работа в окружающую среду не отводится (и не подводится) ( $dA = 0$ ). Так как состав системы не меняется, то  $dn_i = 0$ . В итоге из уравнения (3) следует, что в процессе растекания капли жидкости изменения внутренней энергии системы не происходит:  $dE = 0$ , т.е.

$$E = \text{Const}. \quad (5)$$

Таким образом, получился случай, когда при протекании термодинамического процесса растекания капли жидкости внутренняя энергия системы сохраняется неизменной. Аналогичный частный случай термодинамической системы подробно рассмотрен в работе [5] при адиабатическом расширении ( $dQ = 0$ ) определённого количества газа без совершения механической работы ( $dA = 0$ ). Но при этом происходило изменение термодинамических параметров ( $P, V$ ) в соответствии с уравнением состояния и возрастание энтропии системы.

Рассмотрим в нашем случае изменение термодинамических параметров системы в процессе растекания капли жидкости. При растекании капли жидкости по твердой поверхности давление в системе не меняется ( $P = \text{Const}$ ). И, поскольку термодинамические параметры при растекании капли жидкости сохраняются неизменными ( $P, V, T = \text{Const}$ ), на графике в термодинамических координатах ( $V-P$ ,  $V-T$ ,  $P-T$ ) процесс изображается в виде точки.

Наконец, определим изменение величины энтропии при растекании капли жидкости по твердой поверхности. Выражение для определения элементарного изменения величины энтропии имеет вид [5]:

$$dS = (dE + PdV)/T \quad (6)$$

В рассматриваемом случае растекания капли несжимаемой жидкости по поверхности твердого тела изменения внутренней энергии системы не происходит ( $dE = 0$ ) и  $PdV = 0$ . Получается, что при растекании капли жидкости по поверхности твердого тела энтропия системы сохраняется неизменной:

$$S = \text{Const} \quad (7)$$

Получается, что при переходе исследуемой системы в равновесное состояние ее внутренняя энергия сохраняется неизменной ( $E = \text{Const}$ ), а не достигает минимального значения, и энтропия системы также сохраняется постоянной ( $S = \text{Const}$ ), а не достигает максимального значения, как это происходит в случае термодинамического процесса

перехода системы в равновесное состояние [4]. Сам же процесс растекания капли жидкости в термодинамических координатах изображается в виде точки.

Таким образом, полученные результаты вступают в противоречие с основополагающими понятиями термодинамической системы. Это позволяет сделать основной вывод о том, что трехфазную систему твердое тело/жидкость/пар не представляется возможным рассматривать в качестве термодинамической системы.

### 3. Обсуждение результатов

Следовательно, из двух концепций, из двух подходов (термодинамического и механического) при оценке исследуемой системы правильным следует признать механический, т.е. исследуемая трехфазная система твердое тело / жидкость / пар является разновидностью изолированной механической системы. В изолированной механической системе между телами происходит силовое взаимодействие и обмен энергией только в механической форме (потенциальной или кинетической). Закон сохранения энергии, в общем случае перемещения тел с большими скоростями, может быть сформулирован в следующем виде: сумма потенциальной и кинетической энергий тел в изолированной системе сохраняется неизменной. В частном случае перемещения тел с небольшими скоростями сохраняется постоянной сумма их потенциальных энергий.

Как известно, механическая потенциальная энергия тела не мыслима без присущей ей консервативной силы, стремящейся уменьшить ее до минимума. Так, например, потенциальная энергия тела, поднятого над поверхностью, связана с силой притяжения к земле. Потенциальная энергия растянутой пружины связана с силой упругости. Потенциальная энергия поверхностного натяжения жидкости (воды, мыльной пленки) связана с силой поверхностного натяжения и т.д.

В процессе взаимодействия тел в изолированной механической системе основную, главную роль играет взаимодействие их сил. В том случае, когда в изолированной системе действуют несколько (две и более) консервативных сил, равновесие системы наступает, когда равнодействующая всех сил становится равной нулю. При этом в соответствии с законом сохранения энергии, сумма потенциальных энергий тел сохраняется постоянной. В этом случае происходит обмен потенциальных энергий между телами системы. Примером такой системы является система, состоящая из груза, подвешенного на пружине. При опускании груза пружина растягивается. Равновесие системы наступает, когда сила упругости пружины становится равной весу груза. При этом увеличение потенциальной энергии растянутой пружины равно уменьшению гравитационной потенциальной энергии груза.

Совсем иная картина складывается в другом случае, когда в системе действует только одна консервативная сила. При этом возможны два варианта равновесия такой системы. В первом варианте в состоянии равновесия происходит самопроизвольное обнуление консервативной силы (например, в случае растянутой пружины). Во втором – действующая в системе консервативная сила (как правило, постоянная) уравнивается реакцией опоры. Но в любом случае в состоянии равновесия потенциальная энергия такой механической системы становится минимальной. Это позволило провести аналогию между равновесием механической системы с одной консервативной силой и равновесием двухфазной термодинамической системы [4].

В соответствии с подходом Юнга величина равновесного краевого угла определяется соотношением двух сил (адгезии и когезии), действующих на линии смачивания. Однако если строго следовать по Юнгу, полученное уравнение [8]

$$\cos\theta_0 = \tau / \gamma_{жг}, \quad (8)$$

(где  $\tau$  – сила адгезии,  $\gamma_{жг}$  – сила поверхностного натяжения) оказалось неопределенным

(по причине неясности, как определять силу адгезии), и поэтому его невозможно было применять на практике.

Вместе с тем, из уравнения (8) следует, что в замкнутой системе твердое тело/жидкость/пар действуют несколько консервативных сил и, следовательно, имеем первый случай равновесия механической системы.

В заключение можно отметить, что уравнение (8) послужило исходной базой при выводе нового уравнения краевого угла смачивания (уравнения Юнга-Верхолова).

### **Выводы**

1. Показана неработоспособность классического уравнения Юнга для определения равновесного краевого угла смачивания  $\theta_0$ , полученного в рамках термодинамического подхода. Имеющиеся экспериментальные данные в области  $\theta_0 > 60^\circ$  свидетельствуют, что между величинами  $\cos\theta_0$  и поверхностной энергией на границе твердое тело/пар  $\sigma_{sv}$  отсутствует четкая однозначная зависимость: погрешность разброса экспериментальных точек доходит до 50%.

2. Получено, что изолированную трехфазную систему твердое тело/жидкость/пар следует рассматривать как разновидность механической системы, основанной на взаимодействии нескольких сил, действующих в системе. Равновесие такой системы достигается, когда равнодействующая всех сил, действующих в системе, становится равной нулю.

### **Литература**

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. Верхолов В.К. О работе адгезии при смачивании твердой поверхности жидкой фазой // Science and World. – 2017. – №4. – V.1. – С.11-14.
3. Григорьев Г.А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. 76 с.
4. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса М.-Л.: Гостеххимиздат, 1941. 188 с.
5. Планк М. Термодинамика. М.-Л.: Госиздат, 1925. 311 с.
6. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд. ЛГУ, 1960. 179 с.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
8. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания. // Соровский образовательный журнал. 1999. №7. С. 98-104.
9. Fowkes F.M. Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion. // Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, Washington. 1964. №43. P. 99-111.
10. Owens D.K., Wendt Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V.13. P. 1741-1747.
11. Verkholomov V.K. Two Concepts While Determining Contact Angle Value. // Modern Science. 2017. №1. P.8-13.
12. Verkholomov V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkholomov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference "Science, Technology and Higher Education". December 21-22, 2016. Westwood, Canada. P. 97-110.



## II. Новое уравнение краевого угла смачивания

### Введение

Важнейшей характеристикой процесса смачивания в системе твердое тело/жидкость/пар является величина равновесного краевого угла  $\theta_0$  [1,2]. С помощью краевого угла можно судить не только о степени гидрофобности поверхности, но и о том, как меняется эта степень при воздействии различных внешних факторов (например, влажности, температуры и др.) [3]. В связи с этим определение величины краевого угла смачивания является важной задачей при исследовании поверхностных явлений, сопровождающих процесс смачивания.

В настоящее время определение краевого угла смачивания  $\theta_0$  проводится с помощью уравнения Юнга. Сам Юнг считал, что величина краевого угла зависит от соотношения сил, действующих на линии смачивания (линии трехфазного контакта) капли жидкости, нанесенной на твердую поверхность: с одной стороны, сил притяжения молекул жидкости к твердой поверхности (силы адгезии), с другой – сил взаимного притяжения между молекулами жидкости (силы когезии) [4]. Таким образом, Юнг рассматривал систему твердое тело/жидкость/пар в качестве разновидности механической системы, основанной на взаимодействии возникающих при смачивании сил.

Однако со временем возобладала и продолжает монополюно господствовать концепция, согласно которой такая система (твердое тело/ жидкость/пар) рассматривается, как термодинамическая система. На основании такого термодинамического подхода было получено уравнение равновесного краевого угла, названное именем Юнга

$$\cos\theta_0 = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV}, \quad (1)$$

В уравнение Юнга помимо энергии поверхностного натяжения жидкости ( $\sigma_{LV}$ ), входят еще две величины: значения поверхностных энергий на границах раздела фаз твердое тело/пар ( $\sigma_{SV}$ ) и твердое тело/жидкость ( $\sigma_{SL}$ ). Таким образом, на основании термодинамического подхода в уравнение краевого угла вошли только величины поверхностных энергий на границах взаимодействующих фаз.

Большим достижением теории поверхностных явлений последнего времени явилось то, что свободная поверхностная энергия, как твердого тела, так и жидкости была представлена в виде суммы двух составляющих: дисперсионной и полярной [5-7]:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p \quad (2)$$

$$\sigma_{LV} = \sigma_{LV}^d + \sigma_{LV}^p, \quad (3)$$

где  $\sigma_{SV}^d$ ,  $\sigma_{LV}^d$  – дисперсионные составляющие поверхностной энергии и поверхностного натяжения твердого тела и жидкости соответственно;

$\sigma_{SV}^p$ ,  $\sigma_{LV}^p$  – полярные составляющие поверхностной энергии и поверхностного натяжения твердого тела и жидкости соответственно.

Предпринятая в работе [8] попытка подтвердить, в соответствии с уравнением (1), зависимость  $\cos\theta$  от поверхностной энергии на границе твердое тело/пар  $\cos\theta = f(\sigma_{SV})$ , на основании имеющихся в литературе экспериментальных данных, окончилась неудачей. Экспериментальные точки на графике легли с большим разбросом (погрешность разброса доходила до 50%) [8]. Это позволяет сделать вывод о том, что между  $\cos\theta$  и  $\sigma_{SV}$  отсутствует четкая однозначная зависимость, т.е. полученное на основании

термодинамического подхода классическое уравнение Юнга не работает. Требуется пересмотреть уравнение краевого угла смачивания.

Такой пересмотр уравнения краевого угла стал возможным, если систему твердое тело/жидкость/пар рассматривать, как разновидность механической системы, равновесие которой достигается при равенстве нулю равнодействующей сил, действующих в системе.

Новое уравнение равновесного краевого угла было получено с привлечением молекулярно-кинетической теории. При этом следует отметить, что в рамках настоящей работы был рассмотрен частный случай физического смачивания низкоэнергетических гладких однородных твердых поверхностей однокомпонентными жидкостями. Вначале рассмотрим поверхностное натяжение жидкости на границе с паром  $\sigma_{LV}$ .

### 1. Поверхностное натяжение на границе фаз жидкость/пар

Процесс физического смачивания и растекания, как и величина равновесного краевого угла, определяются соотношением сил притяжения молекул жидкости к поверхности твердого тела (силы адгезии) и сил взаимного притяжения между частицами (молекулами) жидкости (силы когезии). Следует подчеркнуть, что эта фундаментальная характеристика процесса смачивания, являющаяся базовым положением теории Юнга, является основой проведенного в настоящей работе анализа. Силы притяжения между молекулами жидкости особенно ярко проявляются на поверхности ее раздела с газом. С большой долей вероятности можно представить следующую картину сил, действующих на поверхности жидкости. На отдельную молекулу (примем для простоты, что она имеет шаровидную форму), оказавшуюся на поверхности жидкости (на рис.1 она зачернена), со стороны других ближайших молекул, находящихся в жидкости в пределах ее сферы молекулярного действия, действуют силы притяжения, равнодействующая которых  $F_1$  направлена вглубь жидкости (на рис. вниз) перпендикулярно к поверхности.

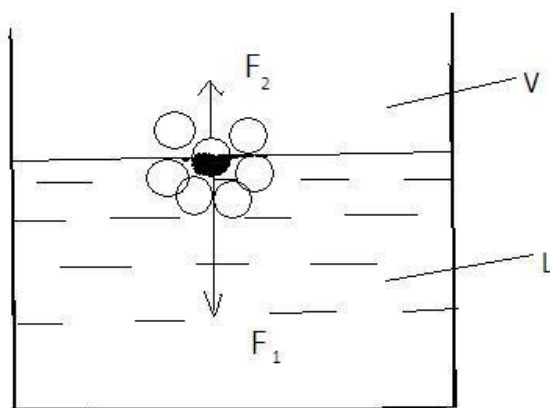


Рис.1. Схема сил, действующих на поверхностную молекулу жидкости: L — жидкость; V - пар

Величина этой силы растет в направлении от внутренней к наружной границе поверхностного слоя. Переход молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой сопряжен с затратой работы против действующей в поверхностном слое силы притяжения [12]. Толщина поверхностного слоя жидкости составляет примерно  $10\text{Å}$  (для воды она равна примерно трем диаметрам молекулы) [13]. Поскольку над поверхностью жидкости существует давление насыщенных паров молекул той же жидкости, то со стороны этих молекул на нашу поверхностную молекулу будут действовать силы притяжения,

равнодействующая которых  $F_2$  направлена вверх. Поскольку при небольших давлениях насыщенного пара выполняется условие  $F_1 \gg F_2$ , то под действием силы  $F_1$  молекула будет втянута внутрь жидкости. Таким образом, на поверхности жидкости каждое мгновение бесчисленное множество молекул втягиваются внутрь жидкости, и на смену им такое же количество молекул выталкиваются на поверхность. Работа сил притяжения, действующих на поверхностные молекулы жидкости, приводит к возникновению поверхностного натяжения на границе раздела фаз жидкость/пар  $\sigma_{LV}$ .

Образно выражаясь, поверхностное натяжение жидкости характеризуется непрерывной сменой («толчеей») гигантского количества поверхностных молекул. По мере повышения температуры жидкости, во-первых, все большее количество молекул вылетает из жидкости, благодаря чему растет давление насыщенного пара, а, во-вторых, ослабевают силы притяжения между молекулами внутри жидкости. Вылетевшие из жидкости молекулы пара притягивают к себе поверхностные молекулы. Благодаря этому, сила  $F_2$  возрастает, а сила  $F_1$  уменьшается, и, как следствие, поверхностное натяжение  $\sigma_{LV}$  уменьшается.

Наконец, при температуре в критической точке ( $T_{кр}$ ), по-видимому, наступает равенство  $F_1 \approx F_2$ . При этом исчезает разница между жидкостью и паром, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

### 3. Поверхностное натяжение на границе фаз твердое тело/жидкость

Рассмотрим, что происходит с молекулами жидкости на границе раздела фаз твердое тело/жидкость. На молекулу жидкости, находящуюся на границе раздела фаз, также действуют силы притяжения. С одной стороны, логично предположить, что на поверхностную молекулу действуют силы притяжения со стороны окружающих ее молекул внутри жидкости, которые стараются втянуть молекулу внутрь жидкости (ранее равнодействующую этих сил когезии мы обозначили  $F_1$ ). С другой стороны, на поверхностную молекулу действуют силы притяжения со стороны окружающих ее частиц (молекул, атомов) на поверхности твердого тела. Равнодействующая этих сил будет равна силе адгезии  $F_A$  (рис.2).

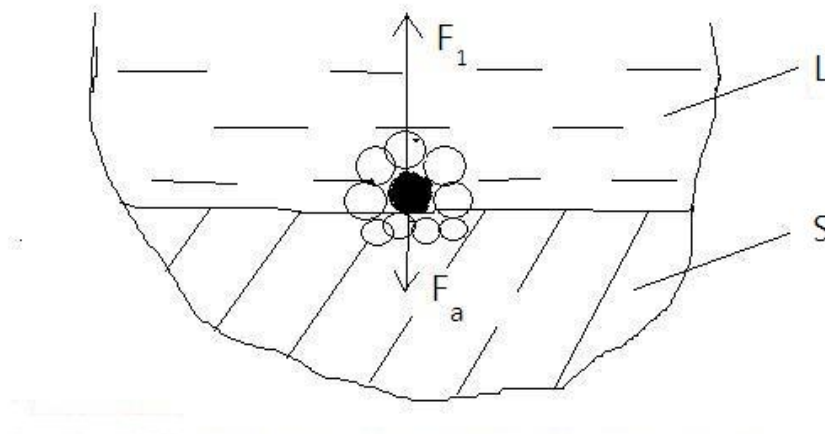


Рис.2. Схема сил, действующих на молекулу жидкости, размещенную на поверхности твердого тела: L — жидкость; S — твердое тело

Здесь просматривается вполне определенная аналогия между силой адгезии и рассмотренной ранее силой  $F_2$ : сила  $F_A$  так же уменьшает поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз. Таким образом, получается следующая картина. В том случае, когда сила адгезии равна нулю ( $F_A=0$ ), поверхностное натяжение на межфазной границе твердое тело/жидкость будет близко к  $\sigma_{LV}$  ( $\sigma_{SL}\approx\sigma_{LV}$ ), и на поверхности жидкости происходит процесс непрерывной смены молекул аналогично поверхности раздела фаз жидкость/пар. В другом предельном случае, когда сила адгезии становится равной или превышает силу когезии  $F_A \geq F_i$ , поверхностные молекулы жидкости на границе фаз будут, по-видимому, жестко притянуты к поверхности твердого тела. В этом случае в соответствии с физикой явления  $\sigma_{SL}\approx 0$ . Поскольку речь идет о поверхностном натяжении жидкости на границе с твердым телом, целесообразно поменять нижний индекс и принять  $\sigma_{LS}$  (по аналогии с  $\sigma_{LV}$ ). Таким образом, поверхностное натяжение жидкости на границе с твердым телом изменяется в следующих пределах:  $0 \leq \sigma_{LS} \leq \sigma_{LV}$ .

#### 4. Новое уравнение краевого угла смачивания и обсуждение результатов

Если каплю жидкости поместить на гладкую ровную однородную поверхность твердого тела, то начинается процесс ее растекания, т.е. перемещение ее линии смачивания и увеличение площади контакта с твердой поверхностью.

В уравнении Юнга факторами сопротивления, которые тормозят растекание капли, выступают поверхностные энергии  $\sigma_{LV}$  и  $\sigma_{SL}$ , а фактором растекания капли является поверхностная энергия твердого тела на границе с газом  $\sigma_{SV}$ .

Но поверхностная энергия  $\sigma_{SV}$  в уравнении (1) относится только к твердому телу и никак не зависит от поверхностных энергетических характеристик смачивающей жидкости.

В отличие от уравнения (1), примем, что вместо поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$  выступает движущая сила растекания  $\sigma_A$  - сила адгезии, введенная еще Юнгом. Как уже указывалось [8], сила адгезии, в отличие от свободной поверхностной энергии, возникает локально в месте контакта капли жидкости с твердой поверхностью. Область действия силы адгезии можно представить в виде площади круга, соосного с основанием капли жидкости, но большего по размерам. На рис. 3 цифрами 1,2,3 обозначены: сила адгезии на границе твердое тело/пар, силы поверхностного натяжения жидкости на границах жидкость/пар и жидкость/твердое тело соответственно.

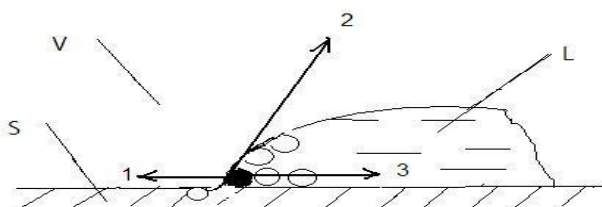


Рис.3. Схема сил, действующих на линии смачивания капли жидкости: S –твердое тело; V-пар; L-жидкость; 1-сила адгезии на границе твердое тело/пар; 2-поверхностное натяжение на границе жидкость/пар; 3-поверхностное натяжение на границе жидкость/твердое тело

Здесь уместно напомнить о содержащемся в [14] важном выводе: энергия поверхностного натяжения жидкости эквивалентна силе поверхностного натяжения.

Таким образом, если речь идет о единице длины линии смачивания, то имеет место сила поверхностного натяжения, если – о единице площади поверхности жидкости, то – энергия поверхностного натяжения.

Логично предположить, что такое же эквивалентное соотношение существует между силой адгезии и поверхностной энергией адгезии, которые возникают локально в месте контакта капли жидкости с твердой поверхностью.

С учетом сказанного выше, новое уравнение равновесного краевого угла принимает следующий вид:

$$\text{Cos}\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) / \sigma_{LV}, \quad (8)$$

где  $\sigma_A$  – сила адгезии на границе твердое тело/пар;  $\sigma_{LS}$ ,  $\sigma_{LV}$  – поверхностные натяжения жидкости на границах раздела жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно. Чтобы отличить уравнение (8) от классического уравнения Юнга (1), новое уравнение краевого угла смачивания назовём уравнением Юнга-Верхолотова.

Рассмотрим более подробно величину поверхностного натяжения жидкости на границе раздела фаз жидкость/твердое тело  $\sigma_{LS}$ , которое, как уже сказано, является результатом действия на поверхностные молекулы жидкости сил когезии, с одной стороны, и сил адгезии, с другой. Результатом действия сил когезии на поверхности жидкости (в случае, когда давление насыщенного пара близко к нулю) является поверхностное натяжение жидкости, которое обозначим  $\sigma_{L0}$ , а результатом действия сил адгезии –  $\sigma_{A0}$  (по аналогии с  $\sigma_{S0}$  на границе твердое тело/вакуум из [11]). Поскольку силы  $\sigma_{L0}$  и  $\sigma_{A0}$  разно направлены, получим следующее выражение для  $\sigma_{LS}$ :

$$\sigma_{LS} = \sigma_{L0} - \sigma_{A0}, \quad (9)$$

В частном, но важном для практики случае, когда давление насыщенного пара мало, можно принять, что величины поверхностного натяжения жидкости  $\sigma_{L0}$  и  $\sigma_{LV}$  достаточно близки, т.е.  $\sigma_{L0} \approx \sigma_{LV}$ . Примем также в качестве допущения, что  $\sigma_{A0} \approx \sigma_A$ . Тогда выражение (9) принимает следующий вид:

$$\sigma_{LS} \approx \sigma_{LV} - \sigma_A. \quad (9^1)$$

Подставляя (9<sup>1</sup>) в (8), получим приближенное новое уравнение для равновесного краевого угла

$$\text{Cos}\theta_0 \approx (2\sigma_A - \sigma_{LV}) / \sigma_{LV}. \quad (8^1)$$

Как известно, уравнение равновесного краевого угла через работу адгезии (уравнение Юнга-Дюпре) имеет вид [14]

$$\text{Cos}\theta_0 = (W_A - \sigma_{LV}) / \sigma_{LV}. \quad (10)$$

Приравнивая правые части уравнений (8<sup>1</sup>,10), получаем следующие уравнения:

$$W_A \approx 2\sigma_A, \quad (11)$$

$$\sigma_A \approx W_A / 2. \quad (12)$$

В работе [5] было получено следующее уравнение для работы адгезии, удовлетворительно согласующееся с экспериментальными данными:

$$W_A = (1 + \text{Cos}\theta_0) \sigma_{LV} = 2(\sqrt{\sigma_{SV}^d} \sigma_{LV}^d + \sqrt{\sigma_{SV}^p} \sigma_{LV}^p), \quad (13)$$

где  $\sigma_{SV}^d$ ,  $\sigma_{LV}^d$  – дисперсионные составляющие поверхностной энергии и поверхностного натяжения на границе фаз твердое тело/пар и жидкость/пар соответственно,  $\sigma_{SV}^p$ ,  $\sigma_{LV}^p$  – полярные составляющие поверхностной энергии и поверхностного натяжения на границе фаз твердое тело/пар и жидкость/пар соответственно.

Из уравнений (12,13) получаем приближенное выражение для определения величины силы адгезии на границе твердое тело/пар

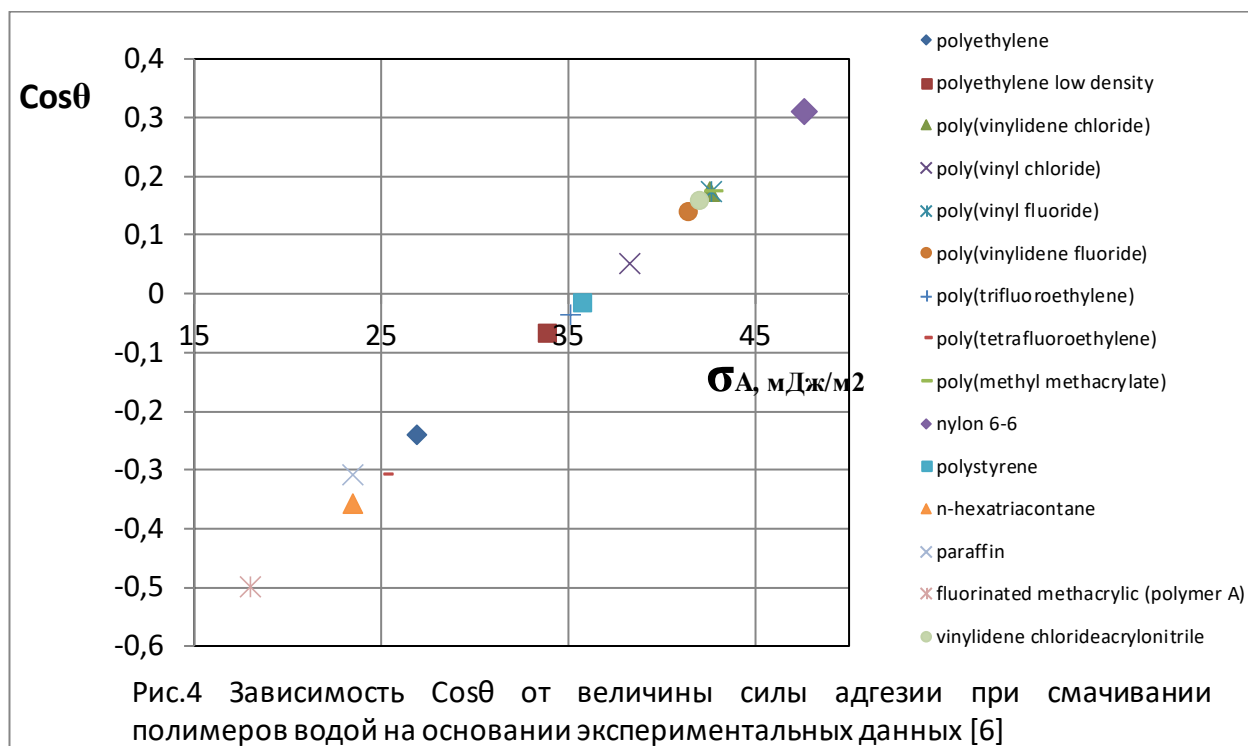
$$\sigma_A \approx \sqrt{\sigma_{SV}^d \sigma_{LV}^d} + \sqrt{\sigma_{SV}^p \sigma_{LV}^p} \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что в величину силы адгезии на равных основаниях входят полярные и дисперсионные составляющие, как свободной поверхностной энергии твердого тела, так и поверхностного натяжения жидкости.

В отличие от величины поверхностной энергии, которая для каждого твердого тела (твердого покрытия) является постоянной, сила адгезии (поверхностная энергия адгезии) для данного твердого тела является величиной переменной при взаимодействии с разными жидкостями. В общем случае, в соответствии с уравнениями (8,9), краевой угол также должен быть в функциональной зависимости от  $\sigma_A$ ,  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{L0}$ ,  $\sigma_{A0}$ , т.е.  $\theta = f(\sigma_A, \sigma_{LV}, \sigma_{L0}, \sigma_{A0})$ . В частном случае, когда можно приближенно принять  $\sigma_{L0} \approx \sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{A0} \approx \sigma_A$ ,  $\theta \approx f(\sigma_A, \sigma_{LV})$ , и при использовании одной и той же жидкости (например, воды) имеем  $\theta \approx f(\sigma_A)$ . На рис.4 приведены значения  $\text{Cos}\theta_0$ , полученные на основании экспериментальных данных работы [6] при смачивании водой нескольких полимеров, различающихся величинами  $\sigma_A$ . Получена четкая однозначная пропорциональная зависимость  $\text{Cos}\theta_0 \approx f(\sigma_A)$ . Для случая воды, с погрешностью  $\sim 1\%$ , она может быть аппроксимирована уравнением

$$\text{Cos}\theta_0 = 0,0269\sigma_A - 0,976 \quad (15)$$

Таким образом, установлено, что величина возникающей при смачивании силы адгезии зависит от поверхностных энергетических характеристик, как твердого тела, так и смачивающей жидкости.



Можно также отметить, что, в отличие от уравнения энергетического баланса (10), уравнения (8,8<sup>1</sup>) можно рассматривать и как уравнения энергетического баланса, и как уравнения баланса сил. Таким образом, получается, что уравнение (10) является частным случаем уравнения Юнга-Верхоломова.

Необходимо обратить внимание на важное утверждение, содержащееся в [14], о том, что «...во все уравнения, описывающие трехфазную границу,  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{SL}$  всегда (*подчеркнуто автором статьи*) входят в виде разности... (адгезионного натяжения)». А разность этих величин вполне правомерна, так как она равна проекции величины поверхностного натяжения жидкости на горизонтальную ось:  $\sigma_{LV}\cos\theta_0$ . Более того, получается, что обе разности, входящие в уравнения (1) и (8), равны между собой

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_A - \sigma_{LS}. \quad (16)$$

При этом между  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_A$  с одной стороны и между  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_{LS}$  с другой, существует значительная разница. Например, для исследованного в работе [10] перфторэйкозана  $C_{20}F_{42}$   $\sigma_{SV}=6,7$  мДж/м<sup>2</sup>, а  $\sigma_A=18,7$  мДж/м<sup>2</sup>.

Главным отличием предложенной концепции является то, что движущей силой при растекании капли является *возникающая* сила адгезии, а не поверхностная энергия твердого тела. Это еще раз убедительно подтверждает, что систему твердое тело/жидкость/пар следует рассматривать, как разновидность механической системы.

Другое отличие заключается в том, что вместо физически непонятной величины поверхностной энергии на межфазной границе твердое тело/жидкость  $\sigma_{SL}$  в уравнение Юнга-Верхолотова входит величина поверхностного натяжения на границе фаз жидкость/твердое тело. Здесь просматривается *аналогия между состоянием поверхностной молекулы жидкости на границе жидкость/пар и состоянием жидкостной поверхностной молекулы на границе жидкость/твердое тело* (курсив мой - автор).

Наконец, переход в уравнении краевого угла от поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$  к силе адгезии  $\sigma_A$  имеет также значительный практический интерес, так как позволяет определить основной тренд повышения краевых углов (гидрофобных свойств) вновь разрабатываемых гладких твердых покрытий. Все имеющиеся экспериментальные данные показывают, что для повышения величин краевого угла гладких твердых покрытий при смачивании жидкостью необходимо снижать величину соответствующей силы адгезии, а не  $\sigma_{SV}$ .

В заключение необходимо отметить следующий момент. В работе [8] сказано, что уравнения (8,8<sup>1</sup>,15) надежно работают в области значений краевого угла  $\theta_0 > 60^\circ$ . Это утверждение основано на том, что мы располагали систематизированными экспериментальными данными, соответствующими области углов  $\theta_0 > 60^\circ$ . Одиночные экспериментальные результаты показывают, что новые уравнения работают и при малых углах смачивания ( $\theta_0 \approx 27^\circ$ ). Однако применение уравнений при малых краевых углах смачивания требует экспериментального подтверждения.

### Заключение

1. Получено новое уравнение Юнга-Верхолотова равновесного краевого угла смачивания, которое имеет следующий вид:

$\cos\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) / \sigma_{LV}$ , где  $\sigma_A$  – сила адгезии на межфазной поверхности твердое тело/пар;  $\sigma_{LS}$ ,  $\sigma_{LV}$  – поверхностные натяжения жидкости на границе раздела фаз жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно.

2. Показано, что величина локально возникающей в процессе смачивания силы адгезии  $\sigma_A$  зависит от поверхностных энергетических характеристик, как твердого тела, так и жидкости.

3. Для повышения гидрофобных свойств (краевого угла  $\theta_0$ ) вновь разрабатываемых гладких твердых поверхностей (покрытий) при смачивании той или иной жидкостью необходимо снижать величину соответствующей силы адгезии.

### Литература

- [1]. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232с.
- [2]. Григорьев Г.А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. 76с.
- [3]. Верхоломов В.К. Экспериментальная оценка гидрофобных свойств различных покрытий. // Физика и химия обработки материалов. 2014. №3. С.33-37.
- [4]. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания. // Соревольный образовательный журнал. 1999. №7. С.98-102.
- [5]. Fowkes F.M. Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion. Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, Washington. 1964. №43. P.99-111.
- [6]. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V.13. P. 1741-1747.
- [7]. Good R.G., van Oss C.J. in: M.E. Schrader, G. Loeb (Eds.), Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, Plenum Press. New York. 1991. P. 1-27.
- [8]. Verkholomov, V.K. About the New Equation of Contact Angle. / V.K. Verkholomov // Materials of the XI international research and practice conference "Science, Technology and Higher Education". - October 19-20, 2016. - Westwood, Canada. - P. 138-143.
- [9]. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У.Гиббса. М.-Л.: Гостеххимиздат, 1941. 188с.
- [10]. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. The Lowest Surface Free Energy Based on  $-CF_3$  Alignment. // Langmuir. 1999. V.15. №13. P.4321-4323.
- [11]. Де ЖЕН П.Ж. Смачивание: статика и динамика. // Успехи физических наук. 1987. Т.151. №4. С.619-681.
- [12]. Савельев И.В. Курс общей физики Т.1. М.: Наука, 1977. 416с.
- [13]. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445с.
- [14]. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568с.



### **III. Работа адгезии при смачивании твердой поверхности**

#### **Введение**

Известно, что смачивание жидкой фазой твердой поверхности определяется физико-химическими процессами, протекающими на границах раздела фаз, участвующих в смачивании [1,2].

В теории смачивания важной характеристикой происходящих процессов служит величина равновесного краевого угла смачивания  $\theta_0$ . Она позволяет судить, например, о гидрофобности/гидрофильности той или иной твердой поверхности, а также о том, как изменяются эти характеристики при воздействии различных внешних факторов (влажности, температуры и др.) [3,4]. В то же время следует отметить, что имеющиеся экспериментальные данные по краевым углам смачивания входят в противоречие с некоторыми положениями теории смачивания и, в первую очередь, с классическим уравнением Юнга. Более того, если можно так выразиться, уравнение Юнга стало определенным тормозом при разработке новых гладких покрытий, в первую очередь, с большими краевыми углами ( $\theta_0 > 130^\circ$ ).

Целями настоящего раздела было определение уравнения для работы адгезии  $W_A$ . Прежнее уравнение для  $W_A$  было получено Дюпре, исходя из термодинамического подхода, а потому его нельзя считать правильным.

#### **1. Особенности изолированной механической системы**

Главной физической особенностью изолированной механической системы является то, что между ее телами происходит силовое взаимодействие и обмен энергией только в механической форме (потенциальной или кинетической). Закон сохранения энергии, в общем случае перемещения тел с большими скоростями, может быть сформулирован в следующем виде: сумма потенциальной и кинетической энергий тел в изолированной системе сохраняется неизменной. В частном случае перемещения тел с небольшими скоростями сохраняется неизменной сумма их потенциальных энергий.

Как было показано ранее, изолированная система твердое тело/жидкость/пар является разновидностью механической системы, в которой между телами происходит силовое взаимодействие и обмен механической потенциальной энергией. Следует отметить, что механическая потенциальная энергия тела не мыслима без присущей ей консервативной силы, стремящейся уменьшить ее до минимума. Так, например, потенциальная энергия тела, поднятого над поверхностью, связана с силой притяжения к земле. Потенциальная энергия растянутой пружины связана с силой упругости. Потенциальная энергия поверхностного натяжения жидкости (воды, мыльной пленки) связана с силой поверхностного натяжения и т.д.

Хотелось бы особо подчеркнуть, что механическая система представляет систему взаимодействующих тел, т.е. тела в системе находятся на таком расстоянии друг от друга, при котором между ними происходит силовое взаимодействие и обмен энергией. В процессе взаимодействия тел в изолированной механической системе главную, основную роль играет взаимодействие их сил. Равновесие изолированной системы наступает тогда, когда равнодействующая всех сил, действующих в системе, становится равной нулю.

## 2. Уравнение Юнга-Верхолотова краевого угла смачивания

Новое уравнение краевого угла, названное в [7] уравнением Юнга-Верхолотова, имеет следующий вид:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) / \sigma_{LV} , \quad (1)$$

где  $\sigma_A$  – сила адгезии твердой поверхности на границе с паром;  $\sigma_{LS}$ ,  $\sigma_{LV}$  – силы поверхностного натяжения жидкости на границах раздела жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно.

Хотелось бы еще раз особо подчеркнуть, что сила адгезии  $\sigma_A$  возникает лишь в месте контакта капли жидкости с поверхностью твердого тела, и ее область действия, в отличие от свободной поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$ , имеет ограниченные размеры.

В работе [7] было показано, что величину  $\sigma_{LS}$  можно определить с помощью следующего выражения:

$$\sigma_{LS} = \sigma_{L0} - \sigma_{A0} , \quad (2)$$

где  $\sigma_{L0}$  – сила поверхностного натяжения жидкости в случае, когда давление насыщенного пара близко к нулю (именно этот случай реализуется на границе жидкость/твердое тело);  $\sigma_{A0}$  – сила адгезии на границе твердое тело/вакуум.

Величины  $\sigma_{L0}$ ,  $\sigma_{A0}$  можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{A0} = \sigma_A + \Delta\sigma_A \quad (3)$$

$$\sigma_{L0} = \sigma_{LV} + \Delta\sigma_{LV} , \quad (4)$$

где  $\sigma_A$ ,  $\sigma_{LV}$  – силы адгезии и поверхностного натяжения на границах раздела твердое тело/пар и жидкость/пар соответственно: см. уравнение (1);

$\Delta\sigma_A$  – превышение силы адгезии (превышение  $\sigma_{A0}$  над  $\sigma_A$ );  $\Delta\sigma_{LV}$  – превышение силы поверхностного натяжения. Здесь мы говорим о превышениях в алгебраическом смысле, т.е. в общем случае величина соответствующего превышения может быть как положительной, так и отрицательной.

Подставляя (2), (3), (4) в уравнение (1), получим

$$\cos \theta_0 = (2\sigma_A - \sigma_{LV}) / \sigma_{LV} + (\Delta\sigma_A - \Delta\sigma_{LV}) / \sigma_{LV} . \quad (5)$$

В случае, когда  $\sigma_A \gg \Delta\sigma_A$  и  $\sigma_{LV} \gg \Delta\sigma_{LV}$ , вторым членом в уравнении (5) можно пренебречь и получим следующее приближенное уравнение Юнга-Верхоломова краевого угла смачивания

$$\cos \theta_0 \approx (2\sigma_A - \sigma_{LV})/\sigma_{LV} . \quad (6)$$

Уравнения (1) и (6), в первую очередь, следует рассматривать, как уравнения баланса сил, каждая из которых отнесена к единице длины линии смачивания. Если эти уравнения отнести к единице площади, то получим уравнения баланса энергий. В этом случае величины  $\sigma_A$  и  $\sigma_{LV}$  следует рассматривать, как удельные потенциальные энергии адгезии и поверхностного натяжения. Таким образом, получается, что новые уравнения краевого угла являются и уравнениями баланса сил, и уравнениями баланса энергий. Аналогичный вывод был сделан ранее в отношении величины поверхностного натяжения [8]: энергия поверхностного натяжения жидкости эквивалентна силе поверхностного натяжения. Таким образом, если речь идет о единице длины линии смачивания, то имеет место сила поверхностного натяжения, если – о единице площади поверхности жидкости, то – энергия поверхностного натяжения. Вполне логично, что такое же эквивалентное соотношение существует между силой адгезии и поверхностной энергией адгезии.

### 3. Уравнение работы адгезии

На основании термодинамического подхода к системе твердое тело/жидкость/пар Дюпре получил следующее уравнение работы адгезии:

$$W_A = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} , \quad (7)$$

где  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{SL}$  – поверхностные энергии на границах раздела фаз твердое тело/пар, жидкость/пар и твердое тело/жидкость соответственно.

Как известно, термодинамический подход не предполагает никакого силового взаимодействия между телами (фазами) системы. Поэтому мы можем оторвать каплю жидкости (воды), находящуюся в состоянии равновесия на твердой поверхности, и поднять, не изменяя ее формы, над поверхностью на ничтожно малое расстояние (например, на несколько микрон). А можем поднять ее на большое расстояние (например, на несколько метров). В обоих случаях уравнение (7) сохранится неизменным.

Иная физическая картина получается в случае механической системы твердое тело/жидкость/пар. На рис. представлены два случая взаимодействия капли жидкости с твердой поверхностью. В случае а) капля жидкости сидит на твердой гидрофильной поверхности и находится в состоянии равновесия. Начальная потенциальная поверхностная энергия на границе жидкость/твердое тело в расчете на единицу площади равна

$$E_n = \sigma_{LS} = \sigma_{L0} - \sigma_{A0} . \quad (8)$$

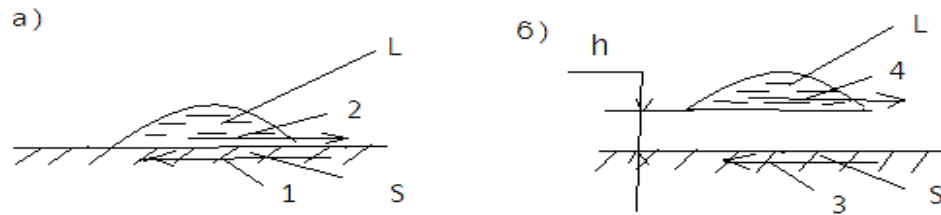


Рис. Схема взаимодействия капли жидкости с твердой поверхностью: S-твердая поверхность: L-жидкость

В случае б) каплю, не изменяя ее формы, оторвали от твердой поверхности и подняли на ничтожно малое расстояние  $h$ . На рис. стрелками также обозначены силы: 1-  $\sigma_{A0}$ ; 2-  $\sigma_{L0}$ ; 3-  $\sigma_A$ ; 4-  $\sigma_{LV}$ . При отрыве капли была затрачена работа, равная работе адгезии  $W_A$ . Величина образовавшегося зазора  $h$  столь мала, что осталось силовое взаимодействие между каплей жидкости и поверхностью твердого тела. (Отметим, что, если мы поднимем каплю на расстояние, значительно превышающее  $h$ , то сила адгезии исчезнет и останется лишь поверхностная энергия твердого тела  $\sigma_{SV}$ ). Естественно, что зазор заполнился паром. Потенциальная энергия в конечном состоянии

$$E_k = \sigma_{LV} + \sigma_A . \quad (9)$$

Работа адгезии получилась равной

$$W_A = E_k - E_n = \sigma_{LV} + \sigma_A - (\sigma_{L0} - \sigma_{A0})$$

С учетом уравнений (3), (4) окончательно получаем

$$W_A = 2\sigma_A + (\Delta\sigma_A - \Delta\sigma_{LV}) . \quad (10)$$

В случае, когда величинами превышений можно пренебречь, имеем следующее выражение для определения приближенной величины работы адгезии:

$$W_A \approx 2\sigma_A . \quad (11)$$

Подставляя (11) в уравнение (6), получим уравнение краевого угла через работу адгезии

$$\cos \theta_0 \approx (W_A - \sigma_{LV}) / \sigma_{LV} . \quad (12)$$

Это уравнение лишь по форме напоминает известное уравнение Юнга-Дюпре. Фактически получен частный случай уравнения Юнга-Верхолмова.

## Выводы

1. Получено новое уравнение работы адгезии при отрыве капли жидкости от твердой поверхности. Оно основано на механической модели для системы твердое тело/жидкость/пар.

2. Показано, что известное уравнение Юнга-Дюпре по форме является частным случаем уравнения Юнга-Верхолотова. Фактически получен другой вид уравнения Юнга-Верхолотова с новым выражением для работы адгезии.

### Литература

- [1]. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232с.
- [2]. Григорьев Г.А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. 76с.
- [3]. Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Взаимодействие гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. №6. С. 664-670.
- [4]. Верхолотов В.К. Экспериментальная оценка гидрофобных свойств различных покрытий. // Физика и химия обработки материалов. 2014. №3. С. 33-37.
- [5]. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания. // Соревновательный журнал. 1999. №7. С. 98-104.
- [6]. Verkhholomov V.K. About the New Equation of Contact Angle. // Materials of the XI international research and practice conference "Science, Technology and Higher Education". October 19-20, 2016. Westwood, Canada. P. 138-143.
- [7]. Verkhholomov V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkhholomov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference "Science, Technology and Higher Education". December 21-22, 2016. Westwood, Canada. P. 97-110.
- [8]. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568с.

## IV. Оценка размеров области действия сил адгезии при смачивании

### Введение

В работах [2-5] показано, что изолированную систему твердое тело/жидкость/пар следует рассматривать, как разновидность механической системы. В рамках этой новой концепции рассмотрены силовые характеристики на линии смачивания при растекании капли жидкости по твердой гладкой однородной поверхности. Показано, что при этом вокруг сидящей капли на поверхности возникает локальная область действия сил адгезии. Величина результирующей силы адгезии, действующая по нормали к линии смачивания, зависит от поверхностных энергетических характеристик, как твердого тела, так и жидкости. Получено новое уравнение Юнга-Верхолова равновесного краевого угла смачивания следующего вида [5]:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) / \sigma_{LV}, \quad (1)$$

где  $\sigma_A$  – сила адгезии на границе раздела фаз твердое тело/пар;  $\sigma_{LS}$ ,  $\sigma_{LV}$  – поверхностные натяжения на границах раздела жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно.

Главное отличие нового уравнения от известного уравнения Юнга состоит в том, что вместо свободной поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{SV}$  входит величина силы адгезии  $\sigma_A$ , являющейся движущей силой процесса растекания капли по твердой поверхности.

Другое отличие состоит в том, что вместо величины поверхностной энергии на границе твердое тело/жидкость  $\sigma_{SL}$  входит величина поверхностного натяжения на границе жидкость/твердое тело. Здесь просматривается аналогия между состоянием поверхностной молекулы жидкости на границе жидкость/пар и состоянием поверхностной молекулы жидкости на границе жидкость/твердое тело.

В первом случае на поверхностную молекулу на границе жидкость/пар, с одной стороны, действуют силы притяжения (силы когезии) со стороны ближайших молекул, находящихся в жидкости в пределах сферы ее молекулярного действия. Равнодействующая этих сил  $F_1$  направлена вглубь жидкости перпендикулярно к поверхности. С другой стороны, на эту же молекулу действуют силы притяжения со стороны жидкостных молекул, находящихся над поверхностью жидкости в парообразном состоянии. Равнодействующая этих сил  $F_2$  направлена противоположно силе  $F_1$ .

Во втором случае, на поверхностную молекулу жидкости на границе жидкость/твердое тело, с одной стороны, действуют силы когезии со стороны окружающих ее молекул внутри жидкости, старающихся втянуть молекулу внутрь

жидкости. С другой стороны, на эту же молекулу действуют силы притяжения со стороны частиц на поверхности твердого тела (силы адгезии). Таким образом, как силы со стороны молекул пара над поверхностью жидкости в первом случае, так и силы адгезии со стороны частиц твердой поверхности во втором случае стремятся уменьшить поверхностное натяжение жидкости.

Из приведенной картины явления следует, что сила адгезии выступает дважды. С одной стороны, она действует со стороны частиц твердой поверхности перпендикулярно к линии смачивания, являясь движущей, внешней силой процесса растекания капли жидкости. С другой стороны, она продолжает действовать и после того, как жидкость натечет на твердую поверхность. Но в этом случае сила адгезии является уже внутренней силой, которая снижает поверхностное натяжение жидкости.

Целями настоящей работы является оценка размеров области действия сил адгезии при контакте капли жидкости с твердой поверхностью.

### 1. Взаимодействие сил при растекании капли жидкости по твердой поверхности

На рисунке приведена схема взаимодействия сил при растекании капли жидкости по поверхности твердого тела

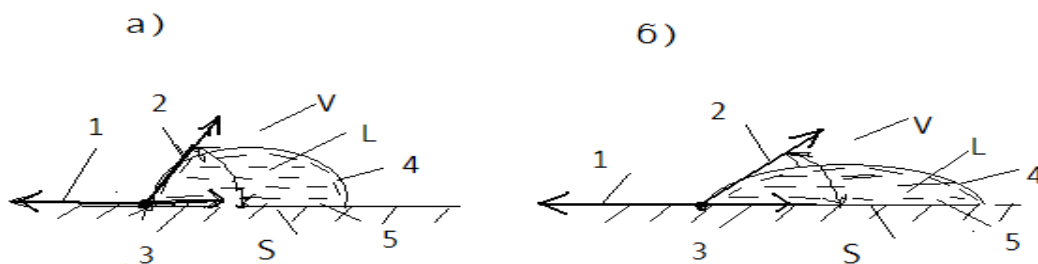


Рис. Схема взаимодействия сил при растекании капли:  
1- ; 2- ; 3- ; 4- наружный поверхностный слой; 5- внутренний поверхностный слой

в двух состояниях капли: а) соответствует промежуточному состоянию с динамическим краевым углом  $\theta_d$ ; б) соответствует конечному состоянию равновесия с равновесным краевым углом  $\theta_0$ . Цифрами 1,2,3 на рис. обозначены  $\sigma_A$ ,  $\sigma_{LV}$  и  $\sigma_{LS}$  соответственно.

Следует особо отметить, что приведенная схема взаимодействия сил при растекании капли жидкости полностью согласуется со схемой сил, представленной в работе Юнга [6]: раздел VII «Когезионное притяжение твердых тел и жидкостей».

Итак, при растекании капли жидкости перед ней на твердой поверхности локально возникает кольцеобразная зона действия сил адгезии. Физический механизм возникновения сил адгезии пока неясен. Необходимо подчеркнуть, что капля жидкости при растекании имеет два поверхностных слоя: наружный (4, см. рис.) на границе с паром

и внутренний (5) на границе с твердой поверхностью. Поскольку при малых давлениях насыщенного пара силы притяжения на поверхностные жидкостные молекулы в слое (4) со стороны молекул пара существенно ниже сил притяжения на поверхностные молекулы в слое (5) со стороны частиц твердой поверхности, поверхностное натяжение в наружном слое (4) существенно больше поверхностного натяжения во внутреннем слое (5), т.е.  $\sigma_{LV} > \sigma_{LS}$ . Разумеется, речь идет об умеренных температурах системы. Образно говоря, внутренний поверхностный слой можно считать ослабленным, т.е. обладающим значительно меньшей величиной поверхностного натяжения.

Как следует из рис., на единицу длины линии растекания капли жидкости действуют три силы: сила адгезии  $\sigma_A$  (1) и силы поверхностного натяжения жидкости в наружном поверхностном слое  $\sigma_{LV}$  (2) и во внутреннем -  $\sigma_{LS}$  (3). В проекции на горизонтальную ось две силы  $\sigma_A$  и  $\sigma_{LS}$  являются постоянными, а проекция силы  $\sigma_{LV}$  – переменной величиной. Разность сил  $\sigma_A - \sigma_{LS}$  также является постоянной. На основании работы [1] эту разность логично назвать «адгезионным натяжением». В данном случае адгезионное натяжение является результирующей движущей силой процесса растекания капли. Проекция  $\sigma_{LV} \cos \theta_d$  в процессе растекания капли (в случае неполного смачивания) возрастает и в состоянии равновесия становится равной адгезионному натяжению:

$$(\sigma_A - \sigma_{LS}) = \sigma_{LV} \cos \theta_0 \quad (2)$$

Таким образом, проекцию  $\sigma_{LV} \cos \theta_d$  можно рассматривать в качестве «силового балансира» адгезионного натяжения:

$$\sigma_{LV} \cos \theta_d \leq (\sigma_A - \sigma_{LS}), \quad (3)$$

где знак «меньше» относится к промежуточным состояниям растекающейся капли, которым соответствует динамический краевой угол  $\theta_d$ .

## 2. Оценка размеров области действия сил адгезии. Обсуждение результатов

Как следует из работ [1,5], отличительной особенностью явления смачивания является тождественность поверхностных энергетических характеристик и соответствующих сил. Например, величину  $\sigma_{LV}$  в одно и тоже время можно рассматривать и как удельную поверхностную энергию, и как силу поверхностного натяжения, приходящуюся на единицу длины линии смачивания.

Перепишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\sigma_A = \sigma_{LS} + \sigma_{LV} \cos \theta_0 \quad (4)$$

Будем рассматривать это уравнение, как уравнение баланса удельных поверхностных энергий. Умножим обе части уравнения на одну и ту же величину  $\omega_{LS}$  - величину площади круга основания сидящей капли в состоянии равновесия

$$\sigma_A \omega_{LS} = \sigma_{LS} \omega_{LS} + \sigma_{LV} \omega_{LS} \cos \theta_0. \quad (5)$$



В итоге мы получили уравнение равновесия поверхностных энергий всей системы твердое тело/жидкость/пар. Из уравнения (5) следует, что в равновесном состоянии капли жидкости на твердой поверхности площадь кольцеобразной области действия сил адгезии равна площади основания капли:

$$\omega_A = \omega_{LS} . \quad (6)$$

Отсюда следует, что ширина кольцеобразной области действия сил адгезии:

$$b = 0,414r_K, \quad (7)$$

где  $r_K$  – радиус площади круга основания сидящей капли. С учетом того, что на площади основания капли также действует сила адгезии со стороны частиц твердой поверхности, получаем радиус площади круга области действия сил адгезии:

$$r_A = 1,414 r_K . \quad (8)$$

Можно, по-видимому, предположить, что соотношения (7,8) будут действовать и при растекании капли по твердой поверхности. При этом вместо уравнения (5) будет иметь место следующее неравенство:

$$\sigma_A \omega_{LS}' > \sigma_{LS} \omega_{LS}' + \sigma_{LV} \omega_{LS}' \cos\theta_d, \quad (9)$$

где  $\omega_{LS}'$  - текущая площадь основания капли жидкости.

### Выводы

1. Показано, что перед каплей жидкости на твердой гладкой однородной поверхности возникает локальная кольцеобразная область действия сил адгезии, результирующая которых  $\sigma_A$  является движущей силой процесса растекания капли.

2. Получено, что ширина этой кольцеобразной области равна  $b = 0,414r_K$ , где  $r_K$  – радиус круга основания сидящей капли.

3. Целесообразно провести специальные эксперименты по оценке эпюры распределения сил адгезии по ширине кольцеобразной области с помощью, например, методов атомно-силовой микроскопии.

### Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568с.
2. Верховоломов В.К. Новая концепция оценки системы твердое тело/жидкость/пар при смачивании // Science and world. 2017. №10. V.1. С.11-15.
3. Верховоломов, В.К. О работе адгезии при смачивании твердой поверхности жидкой фазой // Science and world. 2017. №4. V.1. С.11-14.
4. Verkholomov V.K. About the New Equation of Contact Angle. // Materials of the XI international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. October 19-20, 2016. Westwood, Canada. P. 138-143.

5. Verkholomov V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkholomov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. December 21-22, 2016. Westwood, Canada. P. 97-110.

6. Young T. Essay on the Cohesion of Fluids. //M. D. For. Sec. R. S. 1804. P. 65-87.

## V. Новая теория капиллярного поднятия жидкости

### Введение

Новое уравнение Юнга-Верхолмова равновесного краевого угла смачивания было получено на основании выдвинутой концепции оценки системы твердое тело/жидкость/пар, как разновидности механической системы [7,8]. Уравнение, полностью согласующееся с механическим подходом Т. Юнга [9], имеет следующий вид:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) / \sigma_{LV}, \quad (1)$$

где  $\sigma_A$  – сила адгезии на границе раздела фаз твердое тело/пар;  $\sigma_{LS}$ ,  $\sigma_{LV}$  – поверхностные натяжения на границах раздела жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно.

Главное, что отличает новое уравнение от известного классического уравнения Юнга, полученного на основании термодинамического подхода при оценке рассматриваемой системы твердое тело/жидкость/пар, состоит в том, что оно, прежде всего, является уравнением баланса сил. Вместо свободной поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{SV}$  вошла величина силы адгезии  $\sigma_A$ , которая локально возникает при контакте капли жидкости с поверхностью твердого тела.

Благодаря новому уравнению Юнга-Верхолмова краевого угла смачивания можно объяснить физическую картину растекания капли жидкости по твердой поверхности, ибо сила адгезии выступает движущей силой этого процесса.

Только с помощью нового уравнения можно, наконец, объяснить физическую сущность критического поверхностного натяжения  $\sigma_C$ , введенного Зисманом [10].

Только с помощью нового уравнения можно объяснить явление висящих капель на мокром потолке, на ветке, на выходе из негерметично закрытого крана и ответить на вопрос, почему они в течение относительно продолжительного времени не падают вниз.

Только с помощью нового уравнения можно объяснить физику капиллярных явлений, широко распространенных в природе, в окружающей нас жизни. Это, например, перемещение воды в почве; подъем воды с растворенными питательными веществами по стволу растений; смачивание (несмачивание) различного рода тканей и др. Наиболее ярким проявлением капиллярных явлений является поднятие/опускание жидкости в капиллярной трубке.

Целями настоящей работы являются рассмотрение физики явления и разработка новой теории поднятия жидкости в капиллярной трубке (капиллярного поднятия), основываясь на новом уравнении Юнга-Верхолмова. Вначале рассмотрим современную теорию поднятия жидкости в капиллярной трубке, основанную на термодинамическом подходе.

## 1. Современная теория поднятия жидкости в капиллярной трубке

Рассмотрим случай полного смачивания жидкостью внутренней поверхности капиллярной трубки. Для большей определенности возьмем стеклянную трубку, а в качестве жидкости – воду. Нальем воду в широкий сосуд (1), и опустим в него капиллярную трубку (2) (рис.1). При полном смачивании вода в трубке поднимется на некоторую высоту  $h$ . Форму

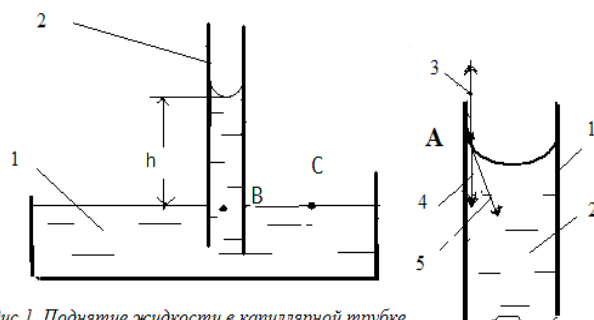


Рис.1. Поднятие жидкости в капиллярной трубке

Рис.2. Мениск столба жидкости в капиллярной трубке:  
1 - капиллярная трубка; 2 - жидкость

вогнутого мениска жидкости в трубке можно принять полусферической. На основании термодинамического подхода к явлению капиллярности, в современной научно-технической и учебной литературе следующим образом объясняется физика поднятия жидкости в капиллярной трубке. Над поверхностью мениска в трубке давление, равное атмосферному, больше, чем давление в жидкости (под мениском) на величину капиллярного давления  $P_k$  [1,2,5,6 и др.]

$$P_k = 2\sigma_{LV}/R = 2\sigma_{LV}/r, \quad (2)$$

где  $R$  – радиус поверхности мениска жидкости;  $r$  – радиус капилляра; в рассматриваемом случае полного смачивания  $R = r$ .

Таким образом, получается, что в жидкости непосредственно под мениском действует вакуумметрическое давление, равное капиллярному. По этой причине жидкости в капилляре и широком сосуде не могут находиться на одном уровне. В капилляре она должна подняться на такую высоту  $h$ , чтобы давление  $P_B$  (в т. В) внизу капилляра и давление  $P_C$  на том же уровне в т. С в широком сосуде были одинаковыми и равными атмосферному давлению  $P_0$ :

$$P_B = P_C = P_0.$$

Тогда величину давления  $P_B$  можно записать в следующем виде:

$$P_B = P_0 + \Delta\rho gh - 2\sigma_{LV}/r, \quad (3)$$

где  $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$  (разность плотностей жидкой и газовой фаз);  $g$  – ускорение свободного падения.

Отсюда, с учетом  $P_B = P_0$ , получается следующее выражение для высоты поднятия жидкости в капилляре:

$$h = 2\sigma_{LV}/\Delta\rho gr . \quad (4)$$

По нашему убеждению, такое объяснение капиллярного поднятия жидкости не соответствует действительности. При термодинамическом подходе движущей силой капиллярного поднятия выступает поверхностное натяжение жидкости, что неверно. Ведь, как известно, основной задачей поверхностного натяжения является сокращение поверхности того или иного объема жидкости, но никак не увеличение. Первой работой, где, по-видимому, впервые была показана несостоятельность термодинамической модели применительно к капиллярным явлениям, была работа [4]. Было получено, что только механическая модель оказалась правильной, хорошо согласующейся с полученными экспериментальными данными.

Рассмотрим физику и теорию капиллярного поднятия с позиций уравнения Юнга – Вероломова краевого угла смачивания.

## 2.Новая теория капиллярного поднятия жидкости. Обсуждение результатов.

Для общности рассуждений рассмотрим случай неполного смачивания внутренней поверхности капиллярной трубки, т.е.  $\theta_0 > 0$ . В равновесном состоянии в точке трехфазного контакта т. А (рис.2) действуют три силы: сила адгезии  $\sigma_A$  (3), поверхностное натяжение на границе жидкость/твердое тело (4), поверхностное натяжение на границе жидкость/пар (5). Адгезионное натяжение, введенное в работе [1] и равное в рассматриваемом случае  $(\sigma_A - \sigma_{LS})$ , можно считать в качестве результирующей движущей силы процесса растекания. Следует подчеркнуть, что эта величина при капиллярном поднятии жидкости сохраняется постоянной. Адгезионное натяжение регистрируется с помощью силового балансира  $\sigma_{LV}\text{Cos}\theta_d$  [3], величина которого, по мере поднятия столба жидкости, непрерывно увеличивается. В состоянии равновесия, как это следует из уравнения (1), величина адгезионного натяжения равна величине силового балансира, выступающего в данном случае в качестве пассивного регистратора:

$$(\sigma_A - \sigma_{LS}) = \sigma_{LV}\text{Cos}\theta_0 . \quad (5)$$

Вес столба жидкости в капилляре уравновешивает сила адгезионного натяжения, действующая по всей длине линии смачивания:

$$h\Delta\rho g\pi r^2 = (\sigma_A - \sigma_{LS})2\pi r . \quad (6)$$

Или с использованием силового балансира - регистратора из уравнения (5)

$$h\Delta\rho g\pi r^2 = \sigma_{LV}\text{Cos}\theta_0 2\pi r . \quad (7)$$

Откуда величина гидростатического давления получается как бы равной величине капиллярного давления в общепринятой форме:

$$h\Delta\rho g = P_k = 2\sigma_{LV}\text{Cos}\theta_0/r . \quad (8)$$

Величина капиллярного давления с использованием адгезионного натяжения из уравнения (6) получается равной

$$P_k = 2(\sigma_A - \sigma_{LS})/ r. \quad (9)$$

При небольших значениях давления насыщенного пара можно использовать также следующее выражение [3]:

$$P_k = 2(2\sigma_A - \sigma_{LV})/ r. \quad (9')$$

Здесь следует отметить два момента. Во-первых, уравнение капиллярного давления (9) наиболее полно отвечает физике явления при капиллярном поднятии жидкости, поскольку как капиллярное поднятие, так и капиллярное давление физически определяются именно величиной адгезионного натяжения – движущей силой процесса. Во-вторых, уравнение капиллярного давления (8), в котором используется величина силового балансира - регистратора, имеет ограниченную область применения: его можно применять при значениях краевого угла  $180^\circ \geq \theta_0 \geq 0^\circ$ . В отличие от уравнения (8), уравнение (9) является универсальным: его можно использовать в указанной области изменения углов  $\theta_0$  и при всех значениях коэффициента растекания.

Таким образом, гидростатическое давление в капилляре равно капиллярному давлению. В общем случае высота столба жидкости при капиллярном поднятии

$$h = 2(\sigma_A - \sigma_{LS})/ r\Delta\rho g. \quad (10)$$

Таким образом, в отличие от ныне существующей теории капиллярного поднятия, положительное избыточное капиллярное давление действует внизу капилляра (т. В на рис.1), где оно равно гидростатическому давлению. Избыточное давление вверху столба жидкости (под мениском) равно нулю.

### Выводы

1. Показано, что современные представления о поднятии жидкости в капиллярной трубке весьма далеки от физики явления.

2. На основе уравнения Юнга-Верхолмова краевого угла смачивания разработана новая теория капиллярного поднятия жидкости в общем случае смачивания, где в качестве движущей силы процесса выступает адгезионное натяжение.

3. Получено новое универсальное уравнение капиллярного давления, основанное на использовании адгезионного натяжения, которое можно применять при всех значениях коэффициента растекания ( $S \geq 0$  и  $S < 0$ ).

### Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. 568с.
2. Буховцев Б.Б., Климонтович Ю.Л., Мякишев Г.Я. Физика. – М.: Просвещение, 1973. 271с.

3. Верхоломов В.К. Оценка размеров области действия сил адгезии при растекании капли жидкости по твердой поверхности. //Science and world. – 2017. №11,V.1, с.11-14.
4. Кашин В.В., Танутров И.Н., Свиридова М.Н. О форме поверхности мениска при капиллярном поднятии жидкости. //Расплавы. – 2011, №5, с.92 -96.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.– Л.: Химия, 1995. 385с.
6. Эйдельман Е.Д. Физика с элементами биофизики.–М.: ГЕОТАР, 2013. 512с.
7. Verkholomov V.K. About the New Equation of Contact Angle. // Materials of the XI international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. - October 19-20, 2016. Westwood, Canada. P. 138-143.
8. Verkholomov, V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkholomov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. – December 21-22, 2016. Westwood, Canada. P. 97-110.
9. Young T. Essay on the Cohesion of Fluids //M. D. For. Sec. R. S. – 1804. P. 65-87.
10. Zisman W.A. Relation on the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. // Advances in Chemistry Series. American Chemical Society, Washington. - 1964. №43, p.1-51.

## VI. Экспериментальная оценка влияния на силы адгезии при смачивании концевых эффектов капиллярной трубки

### Введение

В рамках новой концепции [2] оценки системы твердое тело/жидкость/пар при смачивании, как разновидности механической системы, было получено новое уравнение Юнга-Верхолмова равновесного краевого угла смачивания следующего вида [5,6]:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS})/\sigma_{LV}, \quad (1)$$

где  $\sigma_A$  – сила адгезии на границе раздела фаз твердое тело/пар;  $\sigma_{LS}$  – сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/твердое тело;  $\sigma_{LV}$  – сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/пар.

Следует подчеркнуть, что новое уравнение (1) полностью согласуется с механическим подходом Юнга оценки краевого угла смачивания, изложенным в разделе VII «Когезионное притяжение твердых тел и жидкостей» работы [7].

Явление смачивания наиболее наглядно проявляется в двух случаях: при растекании капли жидкости по твердой гладкой однородной гидрофильной поверхности и при поднятии жидкости в капиллярной трубке (капиллярном поднятии).

В первом случае капля равномерно растекается во все стороны по твердой поверхности. После окончания растекания, т.е. при наступлении равновесного состояния, капля жидкости на виде сверху представляет площадь круга, радиус которого зависит от степени гидрофильности поверхности, т.е. от краевого угла. Поскольку растекание происходит по горизонтальной твердой поверхности, мы имеем дело с двумерным случаем растекания жидкости, т.е. жидкость одновременно растекается в двух направлениях: и по оси  $X$ , и по оси  $Y$  в декартовой системе координат.

Во втором случае жидкость поднимается (растекается) в одном направлении вдоль оси капиллярной трубки. Таким образом, в этом случае мы имеем дело с *одномерным* течением жидкости под действием возникающих в системе сил: силы адгезии поверхности стенки капилляра, силы поверхностного натяжения жидкости и силы тяжести.

Напомним, что в работе [4] было получено новое универсальное уравнение капиллярного давления, связывающее высоту поднятия жидкости в капилляре  $h$  с величиной силы адгезии поверхности капилляра  $\sigma_A$ . Если опускать капиллярную трубку в жидкость, налитую в сосуд, то высота столба жидкости в капилляре будет сохраняться неизменной до тех пор, пока не начнут действовать концевые эффекты капиллярной трубки. При этом мениск столба жидкости в капилляре начинает приближаться к торцу трубки, что приведет к сокращению площади поверхности капилляра между мениском и



торцом трубки, на которой действуют силы адгезии, т.е., в конечном счете, это должно привести к уменьшению суммарной силы адгезии  $\sigma_A$ . В свете сказанного, предоставляется возможность оценить величину переменной силы адгезии (переменной высоты столба жидкости в капилляре) в зависимости от расстояния между торцом капиллярной трубки и мениском столба жидкости.

Целью настоящей работы была оценка влияния концевых эффектов капиллярной трубки на величину силы адгезии поверхности капилляра.

## **1.Лабораторная установка. Методики проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных**

### **1.1.Устройство лабораторной установки.**

Лабораторная установка включала следующие элементы: лабораторный штатив, сменные капиллярные трубки, пластмассовую цилиндрическую проставку, мерный стакан или мензурку, в которые наливалась дистиллированная вода. На рис.1 приведено фото собранной установки. На вертикальной штанге штатива размещались цилиндрическая проставка и муфта с винтами. Муфта снабжена двумя отверстиями для возможности перемещения по вертикальной штанге и для размещения горизонтального стержня. Из медной проволоки были изготовлены специальные подвески, которыми оснащалась каждая капиллярная трубка. К кольцам подвесок крепилась ниточная петля (см. рис.), с помощью которой исследуемая трубка подвешивалась в вертикальном положении на горизонтальном стержне. Принятая конструкция позволяла легко удерживать трубку в вертикальном положении. Опускание/поднятие трубки в воду осуществлялось с помощью перемещения муфты вдоль вертикальной штанги с использованием двух сменных шайб (высотой 12 и 15мм), а также набора пластмассовых прокладок толщиной ~ 1мм.



*Рис.1 Фото лабораторной установки при проведении экспериментов*

### **1.2.Методика проведения экспериментов**

Эксперименты проводились на четырех капиллярных трубках, которые отличались размерами капилляров и длиной (табл.1)

Характеристики капиллярных трубок

Таблица 1

№№ п/п	Радиус капилляра r, мм	Длина трубки l, мм	Наружный диаметр трубки, мм
1	0,6	100	7
2	0,6	100	7
3	0,7	165	5
4	0,7	165	5

Перед проведением экспериментов каналы трубок были обезжирены с помощью ватных тампонов, смоченных авиационным бензином Б-70. Предварительные эксперименты выявили трудности достоверного отсчета положения на поверхности трубки уровня воды в сосуде из-за бликов на возникающем мениске. Для исключения этого наружная поверхность каждой трубки покрывалась прозрачной полипропиленовой пленкой (с краевым углом смачивания для воды  $\theta_0 \approx 100^\circ$ ). Перед этим на поверхности трубок №1 и №2 были нанесены шкалы отсчета (трубки №3 и №4 имели фабричные шкалы от 0 до 90 мм вплоть до верхнего торца). Кроме того, для большей контрастности и облегчения отсчета показаний, вода в стакане (мензурке) была подкрашена. Отсчет положений мениска в капилляре и уровня воды в широком сосуде проводились с помощью лупы (х6). Использовалась также специальная боковая подсветка.

### 1.3. Методика обработки экспериментальных данных

Номинальная высота поднятия жидкости (воды) составляла: для трубок №1 и №2  $h_N \approx 12$  мм, для трубок №3 и №4  $h_N \approx 10$  мм. Как было показано в работе [3], в равновесном состоянии сидящей на твердой поверхности капли площадь области действия внешней силы адгезии равна площади основания (круга) сидящей капли, т.е.  $\omega_A = \omega_{LS}$ . При этом в состоянии равновесия проекция силы поверхностного натяжения жидкости на горизонтальную плоскость становится равной адгезионному натяжению (поскольку в этом случае действующая на каплю сила тяжести уравнивается реакцией твердой поверхности)

$$\sigma_{LV} \cos\theta_0 = (\sigma_A - \sigma_{LS}) \quad (2)$$

В случае поднятия жидкости в капилляре картина действующих сил кардинально меняется: в равновесном состоянии сила адгезионного натяжения ( $\sigma_A - \sigma_{LS}$ ), действующая по всей длине линии смачивания, становится равной весу столба жидкости в капилляре

$$(\sigma_A - \sigma_{LS}) 2\pi r = h\Delta\rho g\pi r^2, \quad (3)$$

где  $r$  – радиус капилляра;  $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$  (разность плотностей жидкой и газовой фаз);  $g$  – ускорение свободного падения;  $h$  – высота столба жидкости.

Получается, что в рассматриваемом случае имеет место *другая* физическая картина, когда сила поверхностного натяжения (в проекции на ось капилляра), действующая по касательной к мениску на линии смачивания, по существу не участвует в схеме

действующих сил, а только играет роль эквивалента (регистратора) адгезионного натяжения.

Таким образом, было принято, что аналогом капли на горизонтальной твердой поверхности в случае капилляра является высота поднятия жидкости в капилляре, т.е. высота столба жидкости  $h$ . По аналогии с каплей на горизонтальной поверхности, будем считать, что в равновесном состоянии область действия внешней силы адгезии равна площади основания капли, т.е. в нашем случае площади цилиндрической поверхности столба жидкости. А поскольку мы имеем здесь случай одномерного течения жидкости, то справедливо следующее соотношение:

$$h_A = h, \quad (4)$$

где  $h_A$  – высота области действия силы адгезии.

С учетом сказанного, при погружении трубки в жидкость, когда расстояние от верхнего торца вертикально подвешенной трубки до мениска столба жидкости в капилляре превышает величину номинальной высоты столба жидкости  $L \geq h_N$ , номинальная высота области действия силы адгезии  $h_{AN} = h_N$ . При этом величина силы адгезии не меняется  $\sigma_A = \sigma_{AN}$ , где  $\sigma_{AN}$  – номинальная величина силы адгезии, когда концевые эффекты отсутствуют.

Влияние концевых эффектов капиллярной трубки начинает сказываться тогда, когда  $L < h_N$ , т.е. когда расстояние от торца трубки до мениска столба жидкости становится меньше номинальной высоты столба жидкости в капилляре. При небольших значениях давления насыщенного пара (в случае воды) вместо уравнения (3) целесообразно принять следующее уравнение [4]:

$$(2\sigma_A - \sigma_{LV}) 2\pi r = h\Delta\rho g r^2. \quad (5)$$

Отсюда получается уравнение для определения величины силы адгезии

$$\sigma_A = (h\Delta\rho g r)/4 + \sigma_{LV}/2. \quad (6)$$

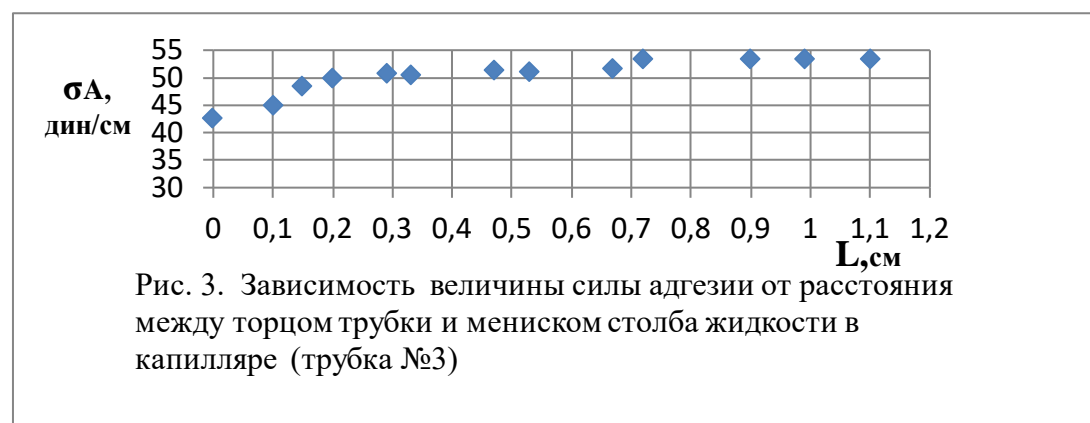
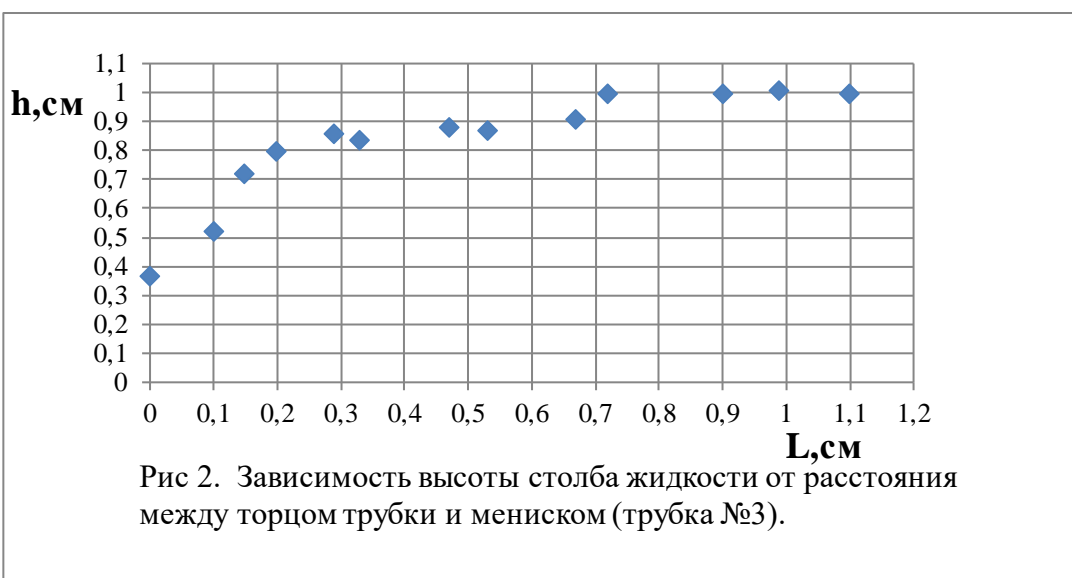
В рассматриваемом случае капиллярного поднятия жидкости величина силы адгезии  $\sigma_A$  (как и высота столба жидкости  $h$ ) зависит от одной координаты, т.е.  $\sigma_A = f(x)$ , где начало координат выберем на линии смачивания (линии трехфазного контакта). Таким образом, представляется возможным оценить зависимость  $\sigma_A = f(x) = f(L)$  (где  $L$  – расстояние от начала координат до торца трубки) с помощью экспериментально определяемой зависимости  $h=f(L)$ . Последняя получается под воздействием концевых эффектов при погружении капиллярной трубки в жидкость.

Для получения большей универсальности зависимости силы адгезии введены также относительные величины:  $h_{отн} = h/h_N$ ,  $\sigma_{Aотн} = \sigma_A/\sigma_{AN}$  и  $L_{отн} = L/h_N$ .

## 2. Основные результаты и их обсуждение

Поскольку при погружении в воду исследуемых трубок получились похожие экспериментальные зависимости влияния концевых эффектов на высоту столба жидкости в капилляре  $h=f(L)$ , на рис.2 приведена такая зависимость для трубки №3. С помощью этой зависимости по уравнению (6) была определена соответствующая зависимость для силы адгезии (рис.3). Для оценки концевых эффектов на характеристики капиллярности выбрана трубка №3 по следующей причине. Для этой трубки, как и для трубки №4, номинальная высота столба жидкости в капилляре составляла  $h_N=1\text{см}$ . Поэтому масштаб по горизонтальной оси и в размерном виде ( $L, \text{см}$ ), и в относительном виде ( $L_{отн}$ ) получается одним и тем же.

Из анализа результатов, представленных на рис.2 и 3, следует отметить крайне неравномерный характер изменения высоты столба жидкости и суммарной силы адгезии по длине области ее действия. Напомним, что на рис. начало координат размещено на линии смачивания столба жидкости капиллярной трубки. Необходимо также отметить следующий факт.



При малых значениях  $L_{отн} < 0,1$  при погружении трубки, когда относительная высота столба жидкости достигала значений  $h_{отн} \approx 0,4-0,5$ , мениск жидкости «толчком» прилипал к

плоскости среза торца трубки. При этом визуально было видно, что расстояние от торца трубки до мениска становилось очень малым:  $L \rightarrow 0$ . Следует особо отметить, что, после прилипания мениска жидкости и при дальнейшем погружении трубки, торец трубки *всегда* оставался сухим, т.е. столб жидкости в капилляре не поднимался выше среза торца и не растекался по торцу трубки.

Далее необходимо коснуться физики возникновения суммарной силы адгезии  $\sigma_{\Sigma}$ , как мы ее понимаем. Из уже опубликованных работ [3,4] следует, что суммарная сила адгезии, которая действует по всей длине линии смачивания, получается в результате интегрирования по площади поверхности подложки всех элементарных сил адгезии, действующих на элементарные площадки внутри области действия силы адгезии, т.е.

$$\sigma_{\Sigma} = \int (d\sigma_A/dF)dF, \quad (7)$$

где  $F_A$  – суммарная площадь поверхности, где действуют силы адгезии;

$\sigma_A = f(F)$  – распределение силы адгезии по площади ее действия.

В (7) величина  $d\sigma_A/dF$  представляет по существу силу адгезии на единицу площади, т.е. удельную величину силы адгезии в произвольной точке указанной области.

В случае, когда имеется распределение величины силы адгезии по длине области адгезии (наш случай) справедливо следующее выражение:

$$\sigma_A = \int (d\sigma_A/dL)dL, \quad (7')$$

где  $L$  – высота поверхности капилляра, где действуют силы адгезии.

Величина  $d\sigma_A/dL$  представляет удельную величину силы адгезии в произвольной точке высоты  $L$ . Как известно, удельная величина в некоторой точке равна пределу средней величины на интервале, включающим эту точку, при стремлении интервала к нулю:

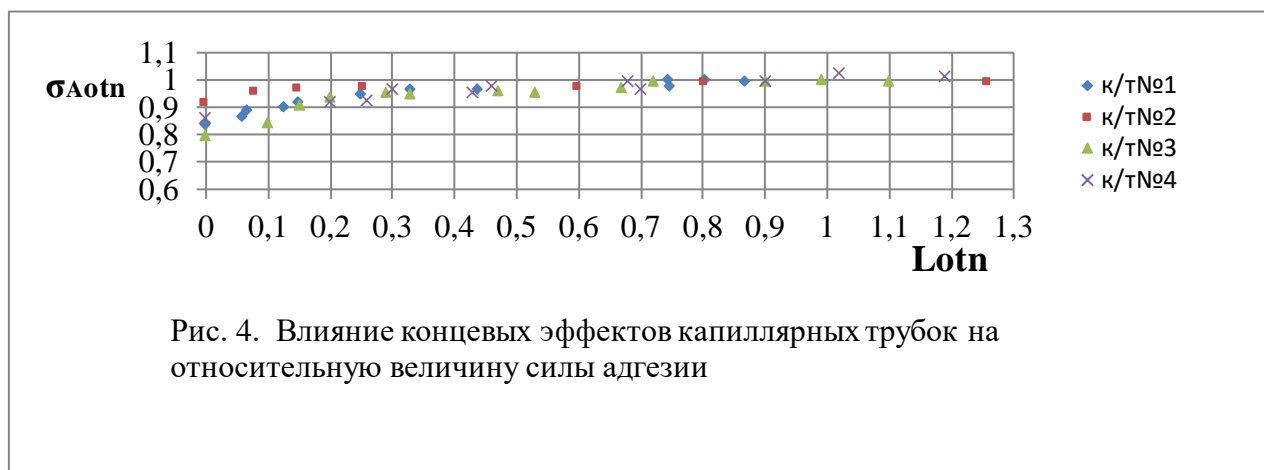
$$d\sigma_A/dL = \lim (\Delta\sigma_A/\Delta L) \text{ при } \Delta L \rightarrow 0. \quad \text{Из анализа полученных на трубках}$$

зависимостей  $\sigma_A = f(L)$  по интенсивности изменения силы адгезии можно выделить три области: от очень слабого характера изменения (область I на периферии суммарной области) до сильного (область III, непосредственно примыкающая к мениску столба жидкости). В табл.2 приведены результаты оценки изменения количественных силовых характеристик для конкретной трубки №3.

Изменения силовых характеристик для трубки №3 Таблица 2

Области действия сил адгезии	I	II	III
Протяженность области $\Delta L$ , см	0,7 – 1	0,2 – 0,7	0 – 0,2
Характер изменения силы адгезии	Очень слабый	Слабый	Сильный
Пределы изменения силы адгезии $\Delta\sigma_A$ , дин/см	53,5 – 53,5	50 – 53,5	42,6 – 50
Среднее значение удельной силы адгезии $\Delta P_A = \Delta\sigma_A / \Delta L$ , дин/см <sup>2</sup>	~ 0	7	37

В табл.2 представлены также средние значения давлений сил адгезии для каждой области.



На рис.4 для исследованных трубок представлены зависимости сил адгезии в относительном виде. Из рассмотрения полученных зависимостей можно сделать следующее основное заключение: 80 – 90% суммарной силы адгезии формируется в непосредственной близости от линии смачивания.

### Выводы

1.Разработана методика оценки распределения силы адгезии по высоте области ее действия в капилляре, основанная на использовании нового универсального уравнения капиллярного давления и влиянии концевых эффектов трубок на высоту капиллярного поднятия.

2.Впервые получено распределение силы адгезии по высоте области ее действия в капилляре. Показано, что 80 – 90% суммарной силы адгезии формируется в непосредственной близости от линии смачивания.

3.Для более детального изучения распределения сил адгезии вблизи линии смачивания целесообразно использовать, например, методы атомно-силовой микроскопии.

### Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 568с.
- 2.Верхоломов В.К. Новая концепция оценки системы твердое тело/жидкость/пар при смачивании. // Science and world. – 2017. №10, V.1, с.11 - 15.
3. Верхоломов В.К. Оценка размеров области действия сил адгезии при растекании капли жидкости по твердой поверхности. //Science and world. – 2017. №11, V.1, с.11-14.

4.Верхолотов В.К. Новая теория поднятия жидкости в капиллярной трубке (капиллярного поднятия). //Science and world. – 2017. №12, V.1, с.22 - 24.

5. Verkhologov V.K. About the New Equation of Contact Angle. // Materials of the XI international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. - October 19-20, 2016. - Westwood, Canada. P. 138-143.

6. Verkhologov, V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkhologov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”. – December 21-22, 2016. – Westwood, Canada. P. 97-110.

7. Young T. Essay on the Cohesion of Fluids. //M. D. For. Sec. R. S. – 1804. – P. 65-87.

## VII. КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СМАЧИВАНИЯ

### Введение

Значительный практический интерес в теории смачивания вызывает величина, называемая критическим поверхностным натяжением смачивания [1 - 6]. Понятие о критическом поверхностном натяжении в теорию смачивания введено Зисманом [8]. Оно основано на экспериментальных данных, которые были получены при смачивании низкоэнергетических твердых тел различными однокомпонентными низкоэнергетическими жидкостями. При этом рассматривался случай физического смачивания (отсутствие химических реакций, растворения и др.). Было получено, что при смачивании неполярных твердых тел (например, полиэтилена, тефлона) неполярными жидкостями (гомологический ряд n-алканов) косинус краевого угла возрастает при уменьшении поверхностного натяжения жидкостей. При этом получалась зависимость  $\text{Cos}\theta = f(\sigma_{LV})$ , близкая к линейной. Критическое поверхностное натяжение смачивания  $\sigma_c$  определялось, как абсцисса точки пересечения указанной зависимости с прямой  $\text{Cos}\theta = 1$ . Таким образом, критическое поверхностное натяжение по существу является граничной точкой, характеризующей переход от ограниченного смачивания ( $\sigma_{LV} > \sigma_c$ ) к полному ( $\sigma_{LV} \leq \sigma_c$ ). Было установлено также, что величина  $\sigma_c$  мало зависит от свойств смачивающих жидкостей, а зависит от поверхностных характеристик соответствующих твердых тел.

В настоящее время экспериментально найдены значения критического поверхностного натяжения  $\sigma_c$  многих твердых тел, в особенности полимеров. Химические аспекты вопроса о связи  $\sigma_c$  с поверхностными характеристиками твердых тел были исследованы во многих работах [3,8]. Показано, например, что замещение водорода на хлор в молекуле полиэтилена приводит к возрастанию  $\sigma_c$  и, соответственно, к улучшению смачиваемости хлорзамещенных полимеров.

Поэтому в настоящей работе остановимся только на физической стороне вопроса, попытаемся рассмотреть и выявить его связи с поверхностными характеристиками на границах раздела фаз при смачивании. При этом под поверхностными характеристиками на границах фаз будем понимать, как энергетические, так и силовые характеристики.

### 1. Связи критического поверхностного натяжения с поверхностными характеристиками на границах фаз при смачивании



Из уравнения Юнга краевого угла смачивания получается следующее соотношение, связывающее критическое поверхностное натяжение с поверхностными энергетическими на границах фаз [6]:

$$\sigma_C = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{SL}$  - поверхностные энергии на границах фаз твердое тело/пар и твердое тело/жидкость соответственно.

Некоторые исследователи были склонны отождествлять  $\sigma_C$  с  $\sigma_{SV}$ , но сам Зисман был более осторожным и указывал, что  $\sigma_C$  пропорционально  $\sigma_{SV}$ , так как не был уверен, что  $\sigma_{SL} = 0$ .

Как нам представляется, наибольшая ясность в вопросе связи критического поверхностного натяжения с поверхностными характеристиками на границах фаз получается, если вместо термодинамического подхода к процессу смачивания и уравнения Юнга использовать механический подход и новое уравнение Юнга – Верховилова краевого угла смачивания. При этом будут рассмотрены следующие четыре случая:

I. Смачивание полярного твердого тела полярными жидкостями.

II. Смачивание полярного твердого тела неполярными жидкостями.

III. Смачивание неполярного твердого тела полярными жидкостями.

IV. Смачивание неполярного твердого тела неполярными жидкостями (случай Зисмана).

При этом первый случай является общим, а остальные - частными. Рассмотрим последовательно эти случаи.

### 1.2. Смачивание полярного твердого тела полярными жидкостями

Из нового уравнения Юнга – Верховилова краевого угла смачивания [7]

$$\cos\theta_0 = (2\sigma_A - \sigma_{LV}) / \sigma_{LV} \quad (2)$$

получается следующее уравнение для определения величины критического поверхностного натяжения в общем виде:

$$\sigma_C = \sigma_{LV}^d + \sigma_{LV}^p = \sqrt{\sigma_{SV}^d \sigma_{LV}^d} + \sqrt{\sigma_{SV}^p \sigma_{LV}^p} = \sigma_A, \quad (3)$$

где  $\sigma_{SV}^d$ ,  $\sigma_{LV}^d$  – дисперсионные составляющие поверхностных энергий на границах твердое тело/пар и жидкость/пар соответственно;

$\sigma_{SV}^p$ ,  $\sigma_{LV}^p$  – полярные составляющие поверхностных энергий на границах твердое тело/пар и жидкость/пар соответственно.

Таким образом, из уравнения (3) следует важный вывод о том, что как в общем, так и в частных случаях величина критического натяжения *всегда* равна соответствующей силе адгезии (курсив автора). Можно отметить, что, в отличие от величины свободной поверхностной энергии, сохраняющей постоянное значение для конкретного твердого тела ( $\sigma_{SV} = \text{Const}$ ), возникающая при смачивании сила адгезии зависит от энергетических характеристик и твердого тела, и жидкости. Поэтому при смачивании конкретного твердого тела разными жидкостями сила адгезии будет переменной величиной ( $\sigma_A = \text{var}$ ).

Рассмотрим связь критического поверхностного натяжения  $\sigma_C$  с поверхностной энергией  $\sigma_{SV}$  на примере конкретного твердого тела. В качестве такого фиксированного полярного тела примем пластик поливинилфторид ( $\sigma_{SV}=36,7$ ;  $\sigma_{SV}^d=31,3$ ;  $\sigma_{SV}^p= 5,4$  мДж/м<sup>2</sup>), а неполярного тела – парафин ( $\sigma_{SV}=25,4$  мДж/м<sup>2</sup>) [6]. В качестве полярных

жидкостей были приняты: вода ( $\sigma_{LV}=72,6$ ;  $\sigma_{LV}^d=21,8$ ;  $\sigma_{LV}^p=50,8$  мДж/м<sup>2</sup>), этиленгликоль ( $\sigma_{LV}=48$ ;  $\sigma_{LV}^d=29$ ;  $\sigma_{LV}^p=19$  мДж/м<sup>2</sup>), диметилсилоксан ( $\sigma_{LV}=19$ ;  $\sigma_{LV}^d=16,9$ ;  $\sigma_{LV}^p=2,1$  мДж/м<sup>2</sup>). Неполярные жидкости: декалин ( $\sigma_{LV}=29,9$  мДж/м<sup>2</sup>) и н-эйкозан ( $\sigma_{LV}=29$  мДж/м<sup>2</sup>) [2].

Для определения величины  $\sigma_C$  в каждом случае был использован расчетный метод, который можно назвать «методом гипотетических жидкостей». Он заключается в следующем. Для каждой из вышеперечисленных жидкостей получают ряд гипотетических жидкостей. Например, гипотетические жидкости на основе воды получают следующим образом. Зафиксируем одну из составляющих поверхностного натяжения и будем изменять другую составляющую таким образом, чтобы получить равенство по уравнению (3). Но при этом каждая гипотетическая жидкость должна оставаться полярной. Результаты расчета для ряда на основе воды (была зафиксирована дисперсионная составляющая) приведены в табл.1.

Жидкости на основе воды ( $\sigma_{LV}^d=21,8$  мДж/м<sup>2</sup>=Const)

Таблица 1

$\sigma_{LV}^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	30	20	15	13	12,6
$\sigma_A$ , мН/м	38,8	36,6	35,2	34,6	34,4
$\sigma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	51,8	41,8	36,8	34,8	34,4
$\text{Cos}\theta$	0,5	0,751	0,913	0,987	1

Как следует из табл., для ряда полярных жидкостей на основе воды критическое поверхностное натяжение составило  $\sigma_C=34,4$  мН/м. Аналогичные результаты были получены для рядов других полярных жидкостей. На рис.1 приведены графики зависимостей  $\text{Cos}\theta=f(\sigma_{LV})$  для рассмотренных рядов жидкостей.

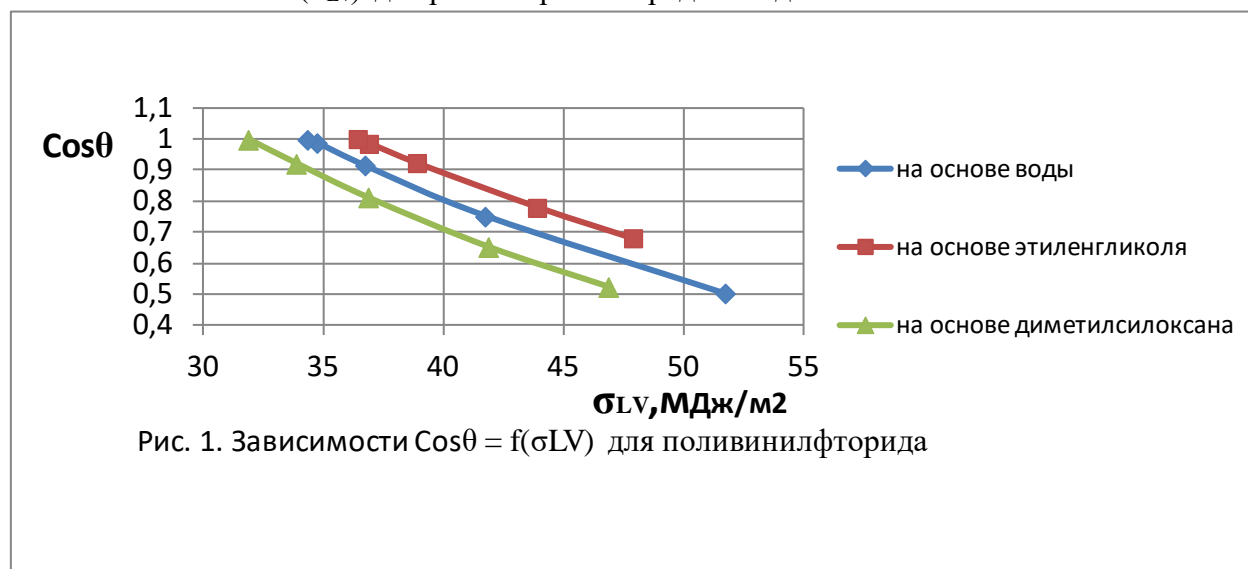


Рис. 1. Зависимости  $\text{Cos}\theta = f(\sigma_{LV})$  для поливинилфторида

В табл.2 представлены значения критических поверхностных натяжений.

Критические поверхностные натяжения для поливинилфторида Таблица 2

Полярные жидкости	На основе воды	На основе этиленгликоля	На основе диметилсилоксана
$\sigma_C$ , мН/м	34,4	36,5	31,9

Таким образом, полученные результаты показывают, что в общем случае смачивания полярного твердого тела полярными жидкостями отсутствует однозначная зависимость между  $\sigma_C$  и  $\sigma_{SV}$ : для каждого полярного тела можно получить множество значений  $\sigma_C$ .

### 1.2. Смачивание полярного твердого тела неполярными жидкостями

В этом случае поверхностные энергии неполярных жидкостей будут:  $\sigma_{LV} = \sigma_{LV}^d$ ;  $\sigma_{LV}^p = 0$ . При подстановке этих значений в уравнение (3) получим

$$\sigma_C = \sigma_{LV} = \sqrt{\sigma_{SV}^d \sigma_{LV}} \quad (4)$$

Отсюда  $\sigma_C = \sigma_{SV}^d$ . (4')

Таким образом, в этом случае критическое поверхностное натяжение равно дисперсионной составляющей твердого тела

### 1.3. Смачивание неполярного твердого тела полярными жидкостями

В этом случае имеем:  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d$ ;  $\sigma_{SV}^p = 0$ . При подстановке этих значений в общее уравнение критического поверхностного натяжения (3) получим следующее выражение:

$$\sigma_C = \sigma_{LV}^d + \sigma_{LV}^p = \sqrt{\sigma_{SV} \sigma_{LV}^d} = \sigma_A. \quad (5)$$

Отсюда можно получить соотношение для  $\sigma_{SV}$

$$\sigma_{SV} = \sigma_C^2 / \sigma_{LV}^d = (\sigma_{LV}^d + \sigma_{LV}^p)^2 / \sigma_{LV}^d. \quad (5')$$

Полученные выражения не показывают явную однозначную зависимость между  $\sigma_C$  и  $\sigma_{SV}$ . Попытаемся установить связь между этими величинами с помощью метода гипотетических жидкостей. Как уже было сказано, в качестве неполярного твердого тела выбран парафин ( $\sigma_{SV} = 25,4$  мДж/м<sup>2</sup>). Будем рассматривать три ряда гипотетических жидкостей на основе воды, этиленгликоля и диметилсилоксана, которые уже применялись в первом случае. Естественно, что сами жидкости в рядах будут другими. В табл.3 представлены результаты расчетов для ряда жидкостей на основе воды.

Жидкости на основе воды ( $\sigma_{LV}^d = 21,8$  мДж/м<sup>2</sup> = Const) Таблица 3

$\sigma_{LV}^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	8	6	4	2	1,7
$\sigma_A$ , мН/м	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5
$\sigma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	29,8	27,8	25,8	23,8	23,5
cos $\theta$	0,577	0,691	0,822	0,975	1

Таким образом, для ряда жидкостей на основе воды критическое поверхностное натяжение составило  $\sigma_C = 23,5$  мН/м. Аналогичные расчеты проведены для жидкостей на основе этиленгликоля ( $\sigma_C = 30,1$  мН/м) и диметилсилоксана ( $\sigma_C = 23$  мН/м). Для этого случая, как и для первого случая, отсутствует однозначная зависимость между  $\sigma_C$  и  $\sigma_{SV}$ .

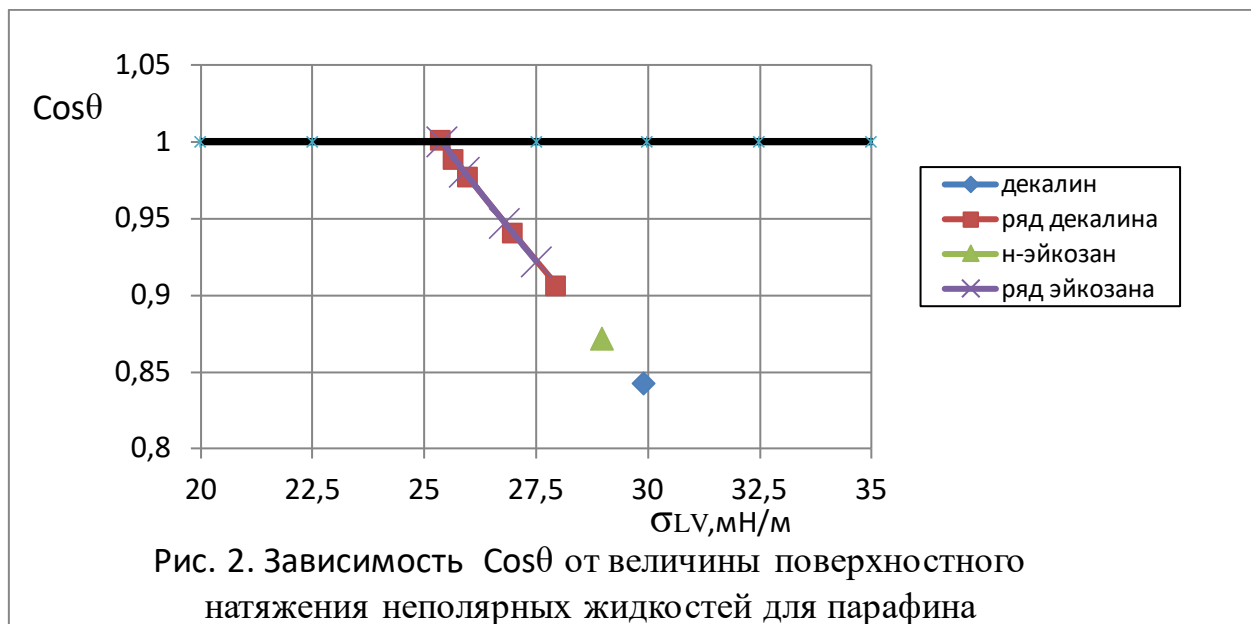
### 1.4. Смачивание неполярного твердого тела неполярными жидкостями (случай Зисмана)

В этом случае имеем:  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d$ ;  $\sigma_{SV}^p = 0$ ;  $\sigma_{LV} = \sigma_{LV}^d$ ;  $\sigma_{LV}^p = 0$ .

При подстановке этих значений в уравнение (3) получим следующее уравнение:

$$\sigma_C = \sigma_{LV} = \sqrt{\sigma_{SV} \sigma_{LV}} \quad (6)$$

откуда  $\sigma_C = \sigma_{SV}$ . (6')



Таким образом, в случае Зисмана критическое поверхностное натяжение равно величине поверхностной энергии твердого тела. На рис.2 для парафина на основе метода гипотетических жидкостей нанесены расчетные точки для ряда декалина и эйкозана. Из рис.2 следует, что в случае неполярного парафина критическое поверхностное натяжение составило  $\sigma_c = 25,4$  мН/м, т.е. совпало с величиной поверхностной энергии твердого тела.

## 2.Обсуждение результатов

В работах по смачиванию значительный интерес вызывает величина критического поверхностного натяжения. Практически для всех низкоэнергетических гладких однородных твердых тел, в основном для большого класса пластиков, были определены значения критического поверхностного натяжения  $\sigma_c$  [2–6]. Каждому пластику поставлено определенная величина  $\sigma_c$ . При этом не делалось никаких оговорок по поводу полярности или неполярности самих твердых тел и смачивающих жидкостей. Как уже выше упоминалось, величина  $\sigma_c$  для каждого твердого тела определялось, как правило, экспериментально с помощью графика в координатах  $\text{Cos}\theta - \sigma_{LV}$ . Предпринимались попытки связать величину  $\sigma_c$  с поверхностной энергией смачиваемого тела, а также объяснить физический смысл критического поверхностного натяжения. Так, в работе [5] была попытка объяснить величину  $\sigma_c$  с помощью поляризации поверхностей взаимодействующих фаз, но она также не имела успеха. По нашему представлению, главная причина безуспешности этих попыток кроется в использовании термодинамического подхода к этому вопросу и, полученного на этой основе, уравнения Юнга краевого угла смачивания.

Принципиальным отличием настоящей работы является то, что величина критического поверхностного натяжения была рассмотрена с позиции механического подхода Юнга с использованием нового уравнения Юнга – Верхолмова краевого угла смачивания. Были рассмотрены четыре основных случая смачивания твердых тел (полярных и неполярных) жидкостями (полярными и неполярными).

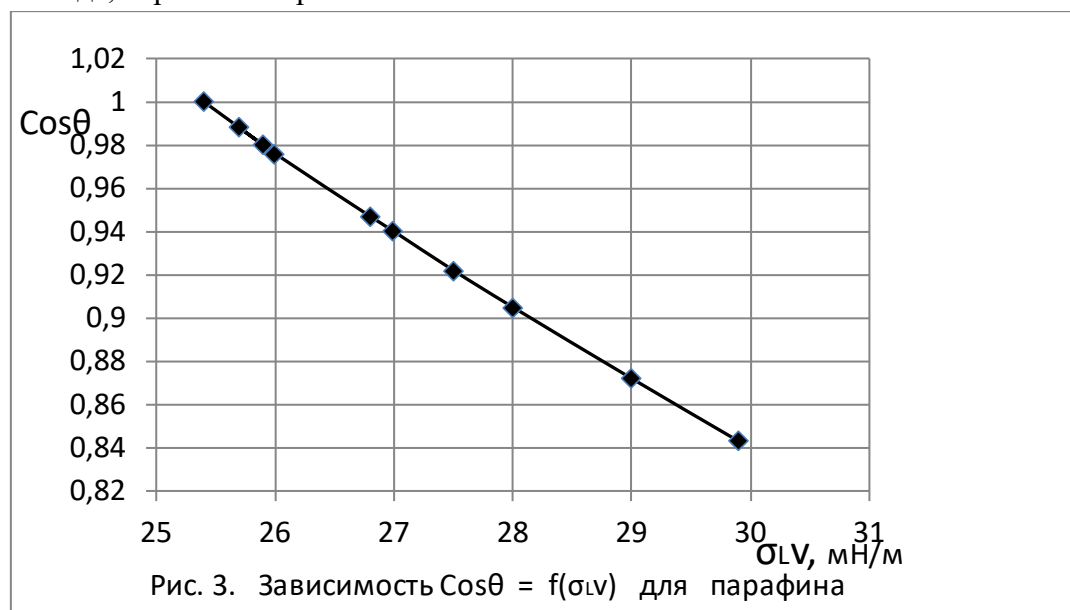
Важный вывод из всех рассмотренных случаев смачивания заключается в том, что величина критического поверхностного натяжения всегда равна соответствующей силе адгезии:  $\sigma_c = \sigma_A$ .

Другим важным выводом является то, что критическое поверхностное натяжение, в отличие от имеющихся работ [2–6], не является постоянной величиной для любого твердого тела. Как было показано, в общем случае смачивания полярного тела полярными жидкостями понятия критического поверхностного натяжения, как вполне определенной величины для конкретного тела, не существует. Получается, что при смачивании каждого полярного тела различными полярными жидкостями существует множество значений  $\sigma_c$ . Аналогичная картина получена при смачивании неполярного твердого тела различными полярными жидкостями.

Говорить о критическом поверхностном натяжении, как определенной величине для того или иного твердого тела, можно лишь в частных случаях смачивания неполярными жидкостями. При этом, если твердая поверхность является полярной,  $\sigma_c$  равно дисперсионной составляющей поверхностной энергии твердого тела:  $\sigma_c = \sigma_{SV}^d$ . В случае Зисмана (смачивание неполярного твердого тела неполярными жидкостями) критическое поверхностное натяжение равно величине поверхностной энергии твердого тела:  $\sigma_c = \sigma_{SV}$ .

Таким образом, решающим фактором при определении критического поверхностного натяжения смачивания, как вполне определенной величины, выступает полярность жидкости: если смачивающая жидкость – неполярна,  $\sigma_c$  – существует, если жидкость – полярна,  $\sigma_c$  – не существует.

При проведении расчетных исследований зависимости критического поверхностного натяжения от поверхностных характеристик на границах фаз был использован новый метод – метод гипотетических жидкостей. Его сущность подробно разобрана выше. Для того, чтобы составить суждение о правомерности предложенного метода, обратимся к рис.3.



На рис.3 нанесены точки, соответствующие двум рядам гипотетических неполярных жидкостей на основе декалина и эйкозана. Здесь же нанесены две точки, соответствующие самим этим жидкостям (на рис.3 это две нижние точки). Как видно из

рисунка, все точки расположились на одной линии, которая соответствует пропорциональной зависимости. Это свидетельствует о правомерности предложенного метода.

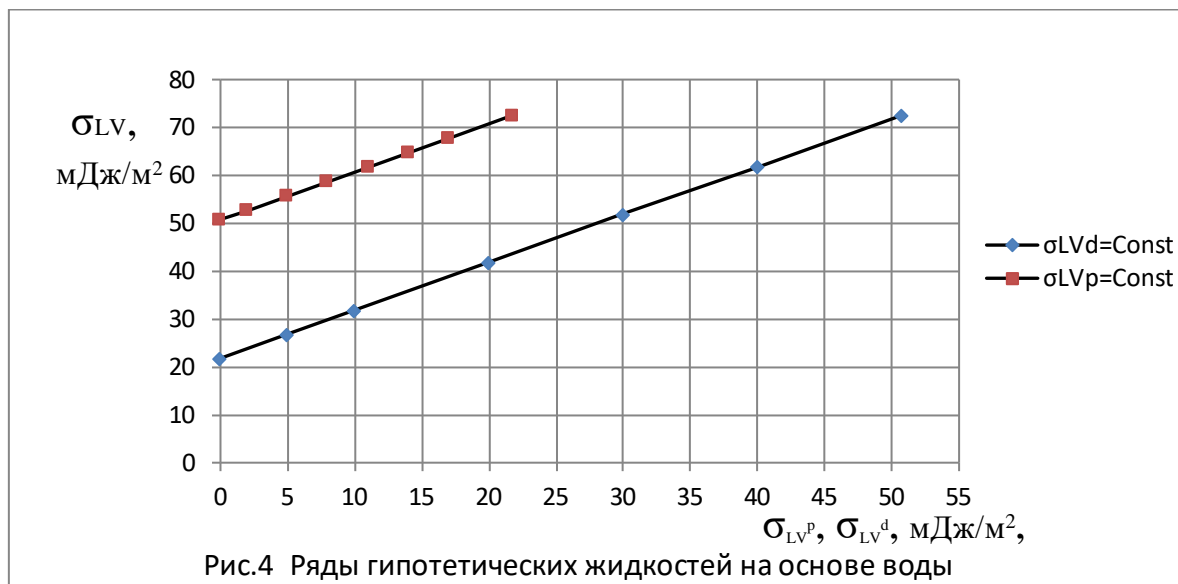


Рис.4 Ряды гипотетических жидкостей на основе воды

На рис.4 приведены графики поверхностных натяжений для двух рядов гипотетических жидкостей на основе воды. В одном случае изменялась величина полярной составляющей (при  $\sigma_{LV^d} = \text{Const}$ ), в другом – дисперсионной (при  $\sigma_{LV^p} = \text{Const}$ ). Здесь следует сделать следующую оговорку. На графике для ряда с  $\sigma_{LV^p} = \text{Const}$  точка, соответствующая  $\sigma_{LV^d} = 0$ , нанесена условно, так как «чисто полярных» жидкостей не существует. Как и следовало ожидать, получены линейные зависимости.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют по-новому подойти к оценке величины критического поверхностного натяжения.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

#### Выводы

1. На основе нового уравнения Юнга – Верхолмова краевого угла смачивания для общего случая смачивания полярных твердых тел полярными жидкостями получено уравнение критического поверхностного натяжения.

2. Получено, что во всех случаях смачивания величина критического поверхностного натяжения всегда равна соответствующей силе адгезии:  $\sigma_c = \sigma_A$ .

3. Установлено, что в общем случае смачивания полярных твердых тел полярными жидкостями между величинами критического поверхностного натяжения и поверхностной энергии отсутствует однозначная зависимость: для конкретного твердого тела существует множество значений  $\sigma_c$ .

4. Показано, что для случая Зисмана (смачивание неполярных твердых тел неполярными жидкостями) критическое поверхностное натяжение равно соответствующей величине поверхностной энергии твердого тела.

### Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Григорьев Г.А., Киселев В.А., Копытин В.С. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и поверхностной энергии твердых тел. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. 70с.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
4. Fowkes F.M. Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion. // *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington. - 1964. - № 43. - P. 99-111.
5. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика. // *Успехи физических наук*. – 1987. – Т.151. №4. – С. 619-679.
6. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1969. - V.13. - P. 1741-1747.
7. Verkholomov V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkholomov) of Contact Angle. // *Materials of the XII international research and practice conference “Science, Technology and Higher Education”*. – December 21-22, 2016. – Westwood, Canada. – P. 97-110.
8. Zisman W.A. Relation on the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. // *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington. 1964. №43. – P. 1-51.

## Заключение

Поскольку в конце каждого раздела уже были даны выводы, здесь остановимся лишь на некоторых моментах, связанных с применением нового уравнения краевого угла смачивания и с вопросами практического значения новой теории смачивания.

Как уже было показано (раздел III), известное в теории смачивания так называемое уравнение Юнга – Дюпре является частным случаем нового уравнения Юнга – Верхолотова. Но, на первый взгляд, может сложиться впечатление, что новое уравнение подменяет собой уравнение Юнга – Дюпре. В таком случае возникает законный вопрос, зачем вводить новое уравнение краевого угла, когда есть уже известное уравнение Юнга – Дюпре. На самом деле, говорить о какой – либо тождественности этих уравнений не приходится, по крайней мере, по двум причинам. Во – первых, уравнению Юнга – Дюпре в теории смачивания отводится лишь вспомогательная роль: оно применяется, в основном, для определения величин поверхностных энергий новых твердых тел и жидкостей (метод Фоукса – Оуэнса – Вендта), которые затем используются в уравнении Юнга. Вначале с помощью этого метода определяются составляющие (дисперсионная и полярная), а затем и сами поверхностные энергии. Во – вторых, уравнение Дюпре для работы адгезии получено на основе термодинамического подхода и поэтому не может считаться правильным.

Сторонники термодинамического подхода утверждают, что уравнение Юнга – Дюпре получено из уравнения Юнга, т.е. эти уравнения считаются тождественными друг другу. Поскольку при использовании одной и той же жидкости из уравнения Юнга следует

$\text{Cos}\theta_0 = f(\sigma_{sv})$ , а из уравнения Юнга – Дюпре —  $\text{Cos}\theta_0 = f(W_A)$ , то между величинами  $W_A$  и  $\sigma_{sv}$  должно быть строгое однозначное соответствие. На рис. 1 приведен график величин работы адгезии на пластиках с различными значениями поверхностной энергии  $\sigma_{sv}$  в случае воды на основании экспериментальных данных [1]. Работа адгезии определялась по формуле Фоукса – Оуэнса – Вендта, которая находится в хорошем соответствии с результатами экспериментов

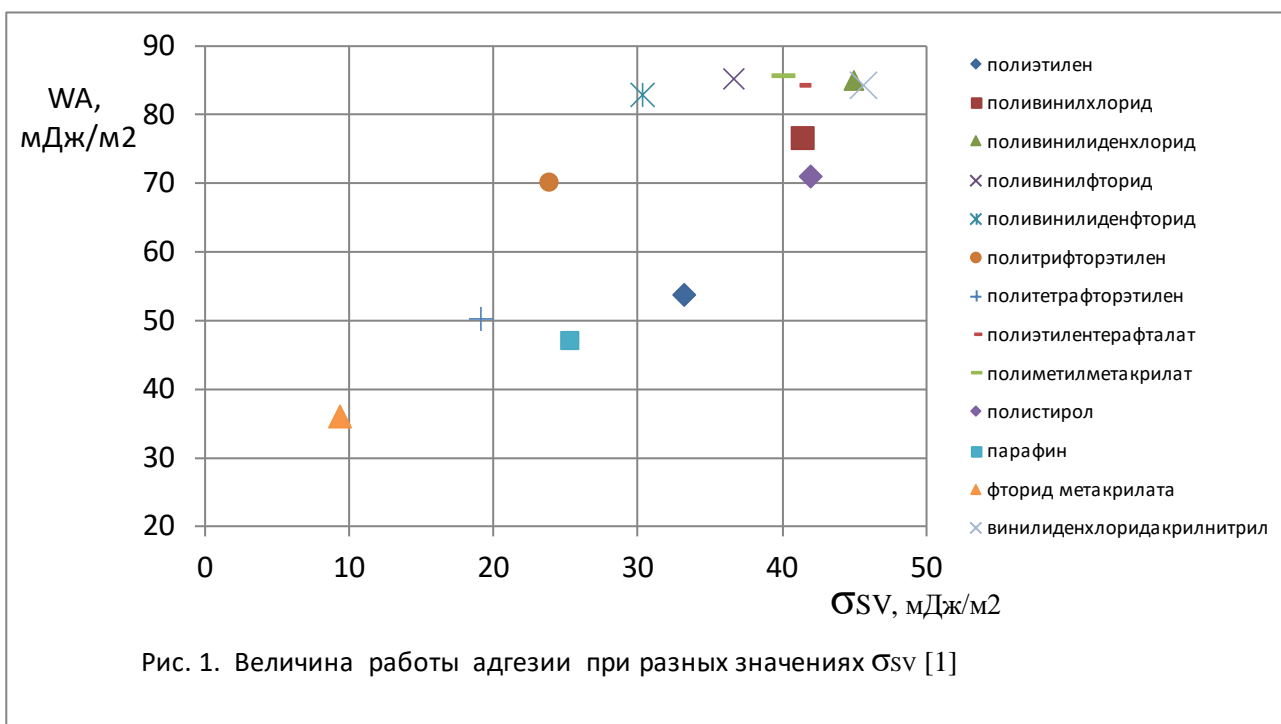
$$W_A = 2(\sqrt{\sigma_{sv}^d} \sigma_{LV}^d + \sqrt{\sigma_{sv}^p} \sigma_{LV}^p )$$

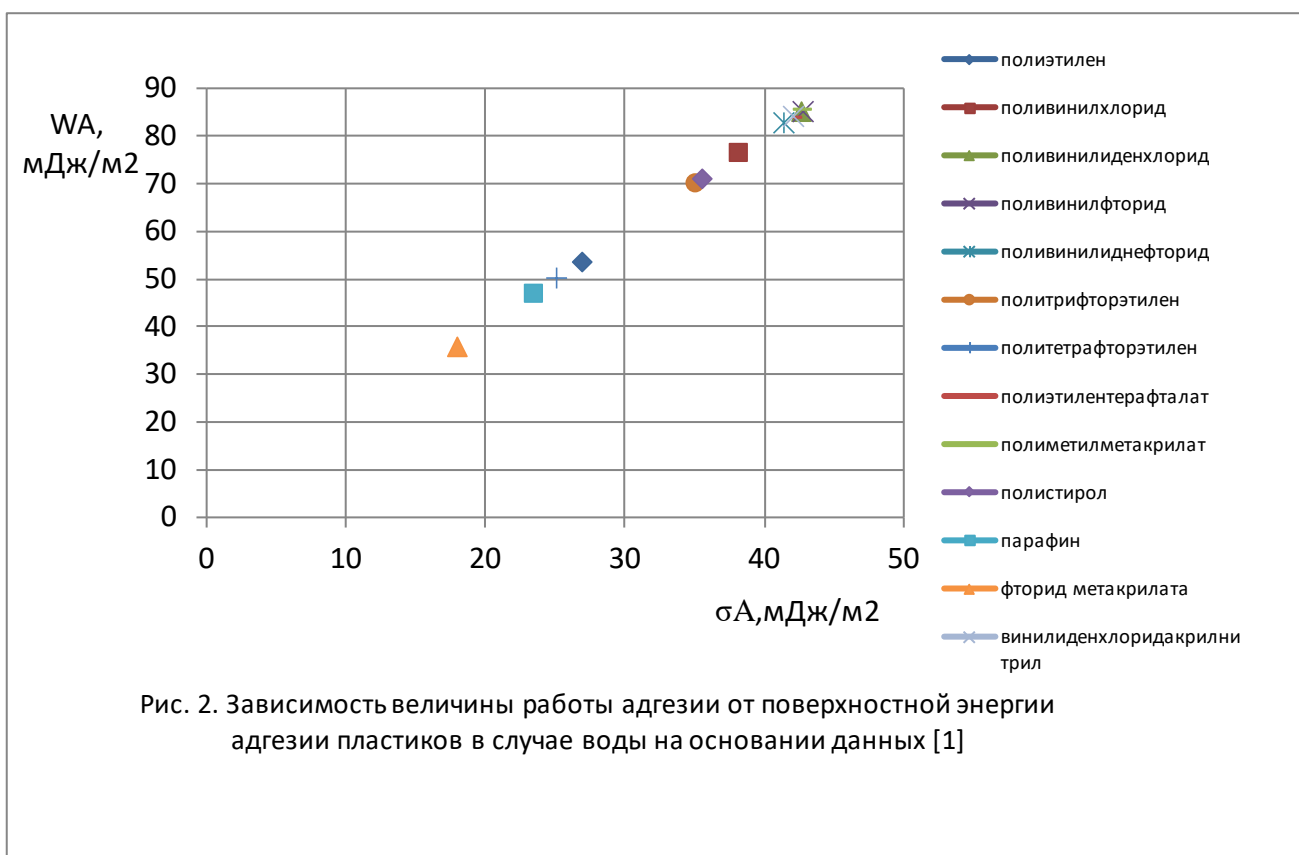
Экспериментальные точки на графике легли с значительным разбросом (погрешность разброса до 30%). Таким образом, получается, что между величинами работы адгезии и поверхностной энергии твердого тела нет однозначного соответствия и между уравнениями Юнга и Юнга – Дюпре отсутствует тождественность. Фактически это разные уравнения.



Полученные результаты еще раз показали несостоятельность уравнения Юнга, полученного на основе термодинамического подхода. Ранее в разделе III было показано, что уравнение Юнга-Дюпре по форме является частным случаем уравнения Юнга-Вероломова.

С другой стороны, для тех же экспериментальных данных между величинами работы адгезии и поверхностной энергии адгезии существует четкая однозначная зависимость (рис. 2).





Переход в новом уравнении краевого угла смачивания от свободной поверхностной энергии на границе твердое тело/пар  $\sigma_{SV}$  к силе адгезии  $\sigma_A$  имеет не только научное, но также большое практическое значение. Дело в том, что до последнего времени в теории смачивания используется уравнение Юнга. В соответствии с ним, например, для увеличения краевого угла смачивания (повышения гидрофобности) гладкой однородной поверхности твердого тела (покрытия) необходимо уменьшать величину  $\sigma_{SV}$ . Как следует из соответствующих аналитических обзоров (например, [2]) для реально достижимых величин  $\sigma_{SV} = 6 - 8 \text{ мДж/м}^2$  потолок максимальных значений краевого угла для воды составляет  $115 - 120^\circ$ . Так в работе [3], по заявлению авторов, на перфторэйкозане ( $C_{20}F_{42}$ ) получено самое низкое значение свободной поверхностной энергии  $\sigma_{SV} = 6,7 \text{ мДж/м}^2$  ( $\sigma_{SV}^d = 5,5 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\sigma_{SV}^p = 1,2 \text{ мДж/м}^2$ ). При этом значение краевого угла составило  $119^\circ$ .

Совсем иная картина получается с введением нового уравнения краевого угла, в котором в качестве движущей силы при растекании капли по поверхности твердого тела выступает сила адгезии  $\sigma_A$ . Следовательно, для повышения величины краевого угла гладких покрытий необходимо снижать величину силы адгезии. Чтобы не быть голословным, в таблице приведены результаты расчетов значений краевого угла в зависимости от величины силы адгезии в случае воды.

$\sigma_A$ , мН/м	25	20	15	10	5
$\theta_0$ , град	108	117	126	136	149

Как видно из табл., снижение величины силы адгезии на 5 мН/м приводит к возрастанию краевого угла примерно на  $10^0$ . Поскольку величина силы адгезии зависит от дисперсионных и полярных составляющих твёрдой поверхности и смачивающей жидкости, для снижения силы адгезии наиболее эффективно максимально уменьшать значение полярной составляющей поверхностной энергии твердого тела (в пределе до нуля).

$\sigma_{sv}^p$ , мН/м	1,2	0,9	0,6	0,3	0
$\theta_0$ , град	119	121	123	126	134

В табл. 2 представлены результаты расчетов гипотетических покрытий на основе перфторэпиксидов, у которых при сохранении неизменной величины дисперсионной составляющей ( $\sigma_{sv}^d = 5,5$  мДж/м<sup>2</sup>) поверхностной энергии, уменьшались значения полярной составляющей от 1,2 (исходное состояние) до нуля.

Таким образом, возникает перспектива разработки новых гидрофобных покрытий с краевыми углами смачивания  $\theta_0 \geq 130^0$ , что приближает их к супергидрофобным покрытиям.

Следует подчеркнуть, что речь идет именно о *гладких* гидрофобных покрытиях, а не текстурированных (с искусственной шероховатостью), предлагаемых в настоящее время сторонниками термодинамического метода. К слову, текстурированные покрытия (как показали натурные испытания при их нанесении на крыши зданий при защите от сосулек в зимне – осенний период) обладают невысокой механической прочностью, а потому их широкое применение крайне проблематично. Применение же указанных выше гладких покрытий позволит успешно решать многие проблемы, в том числе такие, как:

- борьба с коррозией металлических конструкций;
- борьба с биообрастаниями днищ судов (кораблей) и поверхности каналов (труб) для транспортировки различных жидкообразных компонентов;
- защита различных поверхностей от отложений пыли и грязи;
- снижение потерь на трение при прокачке жидкостей в трубах. Например, применение таких покрытий в насосно-компрессорных и нефтепроводных трубах

позволит резко увеличить производительность прокачки нефти, что должно вызывать интерес у нефтяных компаний;

- борьба с образованием сосулек на крышах зданий в ЖКХ, с обледенением конструкций ГЭС, с обледенением электрических сетей в зимний период и др.

Аналогичные рассуждения можно было бы привести по поводу разработки гидрофильных покрытий. Таким образом, можно утверждать, что новое уравнение Юнга – Верхолмова краевого угла смачивания не только показывает основной тренд повышения гидрофобности/гидрофильности новых покрытий, но и содержит сам механизм достижения максимальной эффективности при этом.

С полным основанием можно считать, что новая теория смачивания открывает перспективные направления в развитии химической науки и промышленности.

### Литература

- [1].Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers.//J. Appl. Polym. Sci. 1969. V.13. P. 1741-1747.
- [2]. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии, 2008, т.77, №7, с.619-638.
- [3].Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. The Lowest Surface Free Energy Based on  $-CF_3$  Alignment.//Langmuir.1999. V.15. №13. P.4321 - 4323.

### Содержание

Предисловие.....	1
I.Новая концепция оценки системы твердое тело/жидкость/пар при смачивании.....	3
II. Новое уравнение краевого угла смачивания .....	9
III. Работа адгезии при смачивании твердой поверхности .....	17

IV. Оценка размеров области действия сил адгезии при смачивании .....	22
V. Новая теория капиллярного поднятия жидкости .....	27
VI. Экспериментальная оценка влияния на силы адгезии при смачивании концевых эффектов капиллярной трубки ....	32
VII. Критическое поверхностное натяжение смачивания .....	40
Заключение .....	48