

УДК 532.64:54-145.2:541.135:666.192

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТОВ КРАЕВЫХ УГЛОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КВАРЦЕ

© 2000 г. Н. В. Чураев, В. Д. Соболев

Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский просп., 31

Поступила в редакцию 02.11.98 г.

Предложена модифицированная методика компьютерных расчетов краевых углов водных растворов электролитов на твердых заряженных поверхностях различной степени гидрофильности. Методика использует, наряду с применявшимися ранее уравнениями для молекулярных и структурных сил, более общее выражение для электростатических сил, не ограниченное условием низкой концентрации раствора. Полученное выражение позволяет вести расчеты краевых углов в широкой области концентрации и величин рН водных растворов. Определена область применимости полученного ранее упрощенного выражения для электростатических сил в пленках. Разработана методика компьютерного поиска параметров структурных сил гидрофильного отталкивания и гидрофобного притяжения в смачивающих пленках на основании экспериментальных значений.

В соответствии с уравнением Юнга, значения равновесного краевого угла θ на линии трехфазного контакта определяются величинами межфазных свободных энергий твердая подложка–жидкость γ_{sl} , подложка–пар γ_{sv} и поверхностным натяжением жидкости γ_{lv}

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}. \quad (1)$$

Для определения величины краевого угла необходимо знать γ_{sv} и γ_{sl} , либо их разность, а также измерить поверхностное натяжение жидкости.

Теоретические оценки краевых углов проводятся различными методами. Наиболее распространенным является метод ван Осса–Гуда–Чаундери [1–3]. Метод основан на предположении, что межфазная свободная энергия γ_{12} в системе твердое тело–жидкость, по аналогии с параметрами межмолекулярного взаимодействия, подчиняется правилу геометрического среднего: $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$. Тогда, записывая соответствующие выражения для γ_{sv} и γ_{sl} и находя их разность, вместо (1) получают, учитывая, что для газа $\gamma_v = 0$, следующее выражение:

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s / \gamma_{lv})^{1/2}. \quad (2)$$

Казалось бы, теперь для нахождения краевого угла нужно знать только один неизвестный параметр, а именно γ_s . Однако определить его не менее сложно, чем разность межфазных энергий в уравнении (1). Дело в том, что γ_s характеризует свободную энергию твердого тела в вакууме в равновесии с собственным паром. Однако, при формировании краевого угла, когда твердая поверхность контактирует с жидкостью, ее молекулы в состоянии равновесия могут либо адсорби-

роваться (в случае летучих жидкостей), либо диффузионно распространяться по поверхности твердого тела, изменяя его свободную энергию.

Предлагалось учитывать происходящее уменьшение γ_s вычитанием из него величины поверхностного давления π_s образующейся пленки. Однако сама по себе величина γ_s по-прежнему остается неизвестной.

В работах [1–3] было предложено межфазную свободную энергию представлять в первом приближении в виде суммы вкладов дисперсионного γ^d и полярного γ^{AB} компонентов, причем последний определяется донорно-акцепторными свойствами взаимодействующих фаз А и В и выражается в виде $\gamma^{AB} = (\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$, где γ^+ и γ^- – параметры электроноакцепторного и электронодонорного взаимодействий соответственно. Используя затем то же правило геометрического среднего, получают следующее выражение для краевого угла:

$$\cos \theta = -1 + (2/\gamma_{lv}) \times \{(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_{lv}^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_{lv}^+)\}. \quad (3)$$

Видно, что оно включает уже пять неизвестных величин – γ_s^d , γ_s^+ и γ_s^- , γ_{lv}^+ и γ_{lv}^- . Уравнение (3) позволяет получить количественные оценки краевого угла, если эти величины поддаются независимому определению или уже были ранее получены для данной жидкости и данного твердого тела. Однако, при этом сохраняются прежние трудности в определении дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии твердой подложки γ_s , которая может быть замет-

но изменена образованием на ней адсорбционных или более толстых смачивающих пленок.

По этим причинам подход [1–3], сводящийся к применению уравнения (3), используется обычно для решения обратной задачи: нахождения дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии твердого тела по результатам измерений краевых углов для нескольких полярных и неполярных жидкостей.

Следует заметить, что в случае водных растворов значительный вклад в образующиеся краевые углы вносят электростатические силы, связанные с зарядом поверхности раздела подложка–раствор и раствор–воздух, что не учитывается уравнением (3). Поэтому более перспективным в этом случае является применение для количественных оценок краевых углов подхода, предложенного в работах Фрумкина [4] и Дерягина [5]. Отличие этого подхода состоит в том, что они предложили отсчитывать изменения свободной поверхностной энергии твердой подложки в контакте с паром жидкости γ_{sv} не от ее “сухого” состояния с трудно определяемой величиной γ_s , а от состояния макроскопически толстого слоя жидкости на этой же подложке, свободная энергия которого равна сумме поверхностного натяжения жидкости γ_{lv} и межфазной свободной энергии подложка–жидкость γ_{sl} . Этот подход позволяет определить величину γ_{sv} по ее изменению от $\gamma_{sv} = \gamma_{lv} + \gamma_{sl}$, соответствующего толстому слою, до состояния тонкой равновесной пленки толщиной h_0 на твердой подложке. Происходящее при этом изменение межфазной свободной энергии $G(h)$ равно работе утончения плоского слоя жидкости в изобарно-изотермическом процессе от $h = \infty$ до $h = h_0$:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} + \gamma_{sl} + G(h_0), \text{ где } G(h_0) = \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (4)$$

Здесь $\Pi(h)$ – расклинивающее давление смачивающей пленки на данной подложке, включающее действующие в ней поверхностные силы: дисперсионные, электростатические и структурные [6].

Подставляя полученное выражение для разности $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ из уравнения (4) в уравнение Юнга, получим

$$\cos \theta = 1 + (1/\gamma_{lv}) \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh = 1 + [G(h_0)/\gamma_{lv}]. \quad (5)$$

Это уравнение позволяет рассчитывать величины краевых углов по известным из теории поверхностных сил или из экспериментальных данных изотермам расклинивающего давления $\Pi(h)$ и величине поверхностного натяжения жидкости

γ_{lv} . Применение уравнения (5) ограничено каплями жидкости и менисками, давление пара над которыми не сильно отличается от давления насыщенного пара. Это ограничение снимается при включении в уравнение (5) дополнительного члена Πh_0 .

Уравнение (5) было применено Хью и Уайтом [7] для расчетов краевых углов алканов на поверхности тефлона. В этом случае можно было ограничиться учетом только одной, дисперсионной составляющей поверхностных сил, что приводит к следующему выражению:

$$\cos \theta = 1 + (A_{slv}/12\pi h_0^2 \gamma_{lv}), \quad (6)$$

где A_{slv} – константа Гамакера, характеризующая дисперсионные силы, действующие между подложкой (s) и газом (v) через прослойку жидкости (l), толщина которой равна толщине h_0 равновесной пленки на твердой подложке. Конечные краевые углы, как видно из (6), образуются при отрицательном значении константы A_{slv} .

Результаты расчетов θ по этому уравнению (7) оказались близкими к экспериментальным данным Фокса и Цисмана [8] при использовании для h_0 значения, близкого к диаметру молекул алканов. Значения констант Гамакера были рассчитаны по уравнениям теории Лифшица с использованием спектральных характеристик тефлона и алканов.

Для расчета краевых углов ряда органических жидкостей на поверхности полимеров [9] также была применена теория Лифшица, но здесь использовались вакуумные константы Гамакера, характеризующие взаимодействия подложка–жидкость, A_{svl} , и жидкость–жидкость, A_{lvl} , при прямом контакте. Расстояния h_{svl} и h_{lvl} между поверхностями рассчитывались из известных межфазных энергий твердое тело–жидкость и поверхностного натяжения жидкостей. При этом использовались различные способы расчета h_{svl} . Лучшее согласие с экспериментальными величинами краевых углов было получено при применении средне-геометрического $h_{svl} = (h_{svs} h_{lvl})^{1/2}$ и средне-арифметического $h_{svl} = (h_{svs} + h_{lvl})/2$ приближений.

В случае водных растворов электролитов возникает необходимость в учете еще двух составляющих расклинивающего давления: электростатической и структурной. Первые попытки таких расчетов были предприняты в работах [10–12]. Однако ранее [12] для расчетов электростатических сил использовалось приближенное решение, применение которого было ограничено растворами электролитов низкой концентрации. Кроме того, недоставало информации относительно электрического потенциала межфазной поверхности пленка раствора–газ, необходимой при

применении более общего решения теории электростатических сил.

В настоящей работе для расчетов электростатических сил использовано аналитическое решение [13], применимое в случае не очень высоких и постоянных потенциалах межфазных поверхностей. Оно не ограничено, как ранее, областью низкой концентрации растворов электролитов, что позволяет вести расчеты краевых углов при различных ионной силе и составе растворов.

Полная изотерма расклинивающего давления пленок водных растворов электролитов и поверхностно-активных веществ, включающая наряду с электростатическими также молекулярные и структурные силы, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Pi(h) = & (A_{slv}/6\pi h^3) + \\ & + \epsilon \kappa^2 [2\psi_1 \psi_2 \operatorname{ch}(h\kappa) - (\psi_1^2 + \psi_2^2)] / [8\pi \operatorname{sh}^2(h\kappa)] + \\ & + K \exp(-h/\lambda), \end{aligned} \quad (7)$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная раствора, κ – обратный дебаевский радиус, ψ_1 и ψ_2 – потенциалы межфазных поверхностей раствор–подложка и пленка–газ соответственно.

Первые два члена уравнения (7) характеризуют вклад в расклинивающее давление дисперсионных $\Pi_m(h)$ и электростатических $\Pi_e(h)$ сил. Третий член представляет вклад структурных сил $\Pi_s(h)$, где параметр K характеризует величину, а параметр λ – дальное действие этих сил.

Включив уравнение (7) в выражение (5) для краевого угла, после интегрирования получим

$$\begin{aligned} \cos \theta = & 1 + (A_{slv}/12\pi h_0^2 \gamma) + \\ & + (\epsilon \kappa / 8\pi \gamma) \{ [2\psi_1 \psi_2 / \operatorname{sh}(\kappa h_0)] - \\ & - (\psi_1^2 + \psi_2^2) [\operatorname{cth}(\kappa h_0) - 1] \} + (K\lambda/\gamma) \exp(-h_0/\lambda), \end{aligned} \quad (8)$$

где h_0 – равновесная толщина смачивающей пленки раствора электролита, γ – его поверхностное натяжение.

Так как для пленок водных растворов на кварце значения константы Гамакера $A_{slv} > 0$, то знак первого члена в уравнении (8) в этом случае положителен. Знак и величина второго и третьего членов зависят от заряда и степени гидрофильности подложки. Так, если потенциалы ψ_1 и ψ_2 имеют одинаковый знак, но различны по величине, то при большой толщине смачивающих пленок $\Pi_e(h) > 0$, но при утончении пленок происходит смена знака электростатических сил, что может делать величину второго члена отрицательной. При равенстве потенциалов в пленке действуют только силы отталкивания и знак второго члена только положителен. Наконец, когда потенциалы имеют разные знаки, поверхности пленки все-

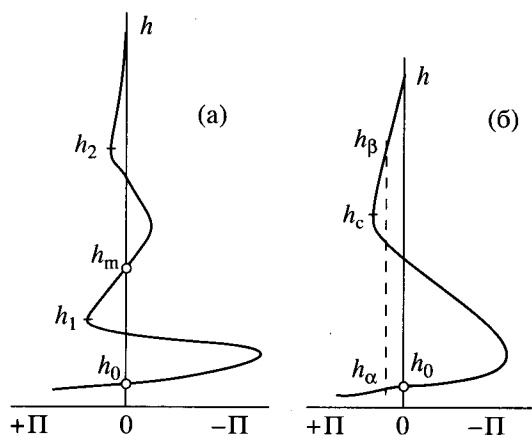
гда притягиваются, что делает второй член только отрицательным.

Знак третьего члена в уравнении (8) положителен для гидрофильных поверхностей ($K > 0$), что отвечает силам отталкивания между поверхностями пленки, и отрицателен для гидрофобных подложек, когда возникают силы притяжения ($K < 0$). Структурные силы растут по абсолютной величине при повышении степени гидрофильности или гидрофобности поверхности. Дальное действие структурных сил определяется параметром λ , величина которого близка к длине корреляции в объемной воде. Для водных растворов обычно принимается $\lambda \approx 1$ нм, что находит экспериментальное подтверждение [13].

Отметим, что структурные силы $\Pi_s(h) = K \exp(-h/\lambda)$ уже предлагается включать также и в теорию ван Осса–Гуда–Чаундри для определения полярной компоненты, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием, γ^{AB} , при расчете краевых углов [14].

Применение для электростатических сил нового, более общего выражения показало, что в этом случае изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ могут иметь более сложный вид, показанный схематически в левой части рисунка. Как следует из рисунка, изотерма четыре раза пересекает ось толщин, демонстрируя возможность существования двух областей метастабильного состояния пленок с толщинами $h > h_2$ и $h_m > h > h_1$ наряду с термодинамически устойчивой пленкой меньшей толщины $h < h_0$. Два других пересечения изотермы с осью толщин отвечают неустойчивым, нереализуемым состояниям пленок ($d\Pi/dh > 0$).

Уравнение (8) позволяет для данного случая рассчитать два значения краевого угла: θ_m – равновесного с метастабильной пленкой толщиной



Схематический вид изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$ смачивающих пленок, отвечающий появлению двух областей метастабильности пленок $h > h_2$ и $h_m > h > h_1$ (а) или одной области метастабильности при $h > h_c$ (б).

h_m и θ_0 – отвечающего состоянию термодинамического равновесия системы жидкость–подложка. Эти углы можно рассчитать, приравняв уравнение (7) нулю и найдя все корни уравнения $\Pi(h) = 0$, отвечающие условию устойчивости $d\Pi/dh < 0$.

В качестве примера приведем результаты расчетов по уравнению (8) для случая, когда $\psi_1 = 100$ мВ, $\psi_2 = 15$ мВ, $\kappa = 10^6$ см⁻¹, $K = 2.8 \times 10^7$ дин/см², $\lambda = 1$ нм и $A_{slv} = 7 \times 10^{-14}$ эрг. Первое пересечение изотермы с осью ординат дает толщину равновесной пленки $h_0 = 0.15$ нм и соответствующий краевой угол $\theta_0 = 10^\circ$. Метастабильному состоянию пленки толщиной $h_m = 4.3$ нм отвечает меньший краевой угол $\theta_m = 4^\circ$, образуемый жидкостью с этой пленкой. Для еще более толстых метастабильных пленок, с $h > h_2$, реализуются условия полного смачивания.

В большинстве случаев изотермы имели более простой вид, показанный на рисунке справа. Здесь, как и в [12], определялось только одно, наименьшее значение корня уравнения $\Pi(h) = 0$. Метастабильные состояния, реализующиеся в данном случае в области толщин $h > h_c$, отвечают условиям полного смачивания. Изотермы такого вида, когда при данном расклинивающем давлении могут образовываться пленки двух разных толщин, h_α и h_β , и происходит прорыв метастабильной β -пленки, неоднократно исследовались экспериментально [6, 15–19].

Сравнение результатов расчетов краевых углов при упрощенному выражению для электростатических сил, использованному ранее [12], с расчетами, проведенными по уравнению (8), показало, что при низкой концентрации электролита (10^{-4} М КСl) результаты практически совпадают. Однако уже при концентрации 10^{-2} М и, особенно, при 10^{-1} М расхождение становится значительным. Приведем, в качестве примера, результаты расчетов, выполненных при $K = 0$, т.е. в отсутствие структурных сил. При $\Delta\psi = \psi_1 - \psi_2 = 75$ мВ рассчитанные значения краевого угла для 10^{-4} М раствора КСl практически совпадали и составили $\theta = 22^\circ$. Повышение концентрации КСl до 10^{-1} М снижает рассчитанное по более строгому уравнению (8) значение краевого угла до 13° , в то время как упрощенный расчет дает те же 22° . С уменьшением разности потенциалов $\Delta\psi$ расхождение возрастает. Так, если при $\Delta\psi = 55$ мВ оба решения дают при концентрации КСl 10^{-4} М одинаковые краевые углы $\theta = 12^\circ$, то при более низкой концентрации соли, равной 10^{-1} М, из нового решения следует, что при этой концентрации должно иметь место полное смачивание. Таким образом, как показали расчеты, применение упрощенного выражения для электростатических сил ограничено областью концентраций 1 : 1-электролита менее 10^{-4} М. При более высокой концентрации

электролита использование упрощенного выражения приводит к заниженным значениям краевого угла.

В следующей публикации будут приведены результаты расчетов краевых углов с использованием уравнения (8) для растворов КСl с концентрацией от 10^{-4} М до молярных при постоянной величине рН 6.5 и для тех же растворов с рН от 2 до 10 при постоянной ионной силе 10^{-2} М. Полученные значения краевого угла предполагается сравнить с известными экспериментальными данными.

Другую, и, может быть, не менее важную информацию, применение уравнения (8) может дать о величинах параметров структурных сил, действующих в смачивающих пленках водных растворов. Для этой цели разработана программа компьютерного поиска параметров K и λ , исходя из экспериментальных значений краевого угла. Для этого будут использованы известные величины констант Гамакера и найденные независимыми методами потенциалы межфазных поверхностей пленки ψ_1 и ψ_2 .

Если для тонких водных прослоек между одинаковыми твердыми поверхностями параметры структурных сил определялись во многих работах [20–25], то для смачивающих пленок эти исследования еще только начаты [26–28]. Важность получения параметров структурных сил для пленок определяется возможностью их применения для более объективного определения такой физико-химической характеристики поверхностей как гидрофильность или гидрофобность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 98-03-32770а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Good R.J., Girifalco L.A. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 904.
2. van Oss C.J., Good R.J., Chaundry M.K. // Langmuir. 1988. V. 4. № 4. P. 884.
3. van Oss C.J., Chaundry M.K., Good R.J. // Chem. Rev. 1988. V. 4. № 6. P. 927.
4. Фрумкин А.Н. // Журн. физич. химии. 1938. Т. 12. № 4. С. 337.
5. Дерягин Б.В. // Журн. физич. химии. 1940. Т. 14. № 2. С. 137.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
7. Hough D.V., White L.R. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. P. 3.
8. Fox H.W., Zisman W.A. // J. Colloid Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 514.
9. Drummond C.J., Chan D.Y.C. // Langmuir. 1997. V. 13. № 14. P. 3890.
10. Derjaguin B.V., Churaev N.V. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 607.

11. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 5. С. 707; Adv. Colloid Interface Sci. 1995. V. 58. № 2. P. 87.
12. Чураев Н.В., Соболев В.Д. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 6. С. 888; Adv. Colloid Interface Sci. 1995. V. 61. P. 1.
13. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
14. Sharma A. // Langmuir. 1993. V. 9. № 3. P. 861.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 3. С. 572.
16. Зорин З.М., Корнильев И.Н., Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 437.
17. Савельева М.Я., Усъяров О.Г. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 608.
18. Zorin Z.M., Churaev N.V., Esipova N.E. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 152. № 1. P. 170.
19. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990.
20. Pashley R.M., Tsraelachvili J.N. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 101. № 2. P. 511.
21. Horn R.G., Smith D.T., Haller W. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 162. № 45. P. 409.
22. Christenson H.K., Claesson P.M., Berg J., Herdner P.C. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 4. P. 1472.
23. Horn R.G., Smith D.T. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 120. № 1-3. P. 72.
24. Israelachvili J.N. // Surf. Sci. Repts. 1992. V. 14. № 2. P. 109.
25. Rabinovich Ya.I., Yoon R.H. // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1903.
26. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 252.
27. Зорин З.М., Семашко О.В., Усъяров О.Г. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 317.
28. Усъяров О.Г., Ставински Я. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 240.