

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. ПЕТРЯНОВ и Н. РОЗЕНБЛЮМ

О КРАЕВЫХ УГЛАХ МАЛЫХ КАПЕЛЬ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 VI 1948)

Согласно теории неполного смачивания, развитой акад. А. Н. Фрумкиным, при нанесении жидкости на твердую поверхность получаются, после разрыва слоя жидкости, становящегося неустойчивым в определенном интервале толщин, капли с некоторым конечным краевым углом и тонкая устойчивая пленка жидкости, которая может превышать мономолекулярные размеры (¹⁻⁴). При этом предполагалось, что величина краевого угла для данной твердой поверхности и жидкости не зависит от размера капли.

В работах А. Н. Фрумкина и сотрудников (^{4,5}) при изучении краевых углов на границе раздела трех фаз раствор — металл — газ показано, что краевые углы у пузырьков газа различных размеров медленно приближаются к равновесному значению краевого угла, но равновесный краевой угол не зависит от диаметра пузырька. В работе Б. В. Дерягина (⁶), посвященной теории метода измерения краевого угла какой-либо жидкости на отдельных волокнах или тонких нитях, также принимается, что величина краевого угла для нити из данного вещества и данной жидкости постоянна.

Наличие пленок жидкости значительной толщины на твердой поверхности доказано и методика их измерения подробно развита в работах Дерягина и др. Из изучения расклинивающего действия тонких слоев жидкостей (^{7,8}) для различных твердых поверхностей толщина устойчивых слоев жидкости между газовым пузырьком и твердой поверхностью получалась от 0,04 до 2 μ . Применением более совершенной методики было показано (⁹), что толщина слоя, образованного смачивающей жидкостью между пузырьком газа и твердой поверхностью, колеблется для различных случаев от 0,5 до $2 \cdot 10^{-5}$ см*. Отсюда был сделан вывод, что радиус действия молекулярно-поверхностных сил составляет по меньшей мере $2 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ см. При исследовании полимолекулярной адсорбции и конденсации паров на стекле оптическим методом толщины слоев различных жидкостей при упругостях пара, близких к насыщению, получились порядка 3 — $5 \cdot 10^{-6}$ см (¹¹). По данным Касселя (¹²), при приближении к давлениям, соответствующим упругости насыщенного пара, на твердой поверхности происходит образование полимолекулярного слоя, который не переходит непрерывно в жидкую фазу, а дорастает до определенной толщины. Гаркинс и Юра (¹³) нашли, что вода образует на графите большие краевые углы ($\sim 85^\circ$) и все же

* Следует отметить, что нижний предел толщины слоев, который может быть измерен этим методом, по данным М. Кусакова и А. Титиевской, $0,4 \cdot 10^{-5}$ см (¹⁰).

дает устойчивую полимолекулярную пленку. Для пленок различных жидкостей на TiO_2 они получили толщины от 0,15 до $0,72 \cdot 10^{-6}$ см.

Согласно представлениям Лэнгмюра о строении адсорбированных слоев, обычно предполагалось, что при распаде неустойчивых слоев промежуточной толщины образующийся более тонкий устойчивый слой мономолекулярен, совпадая по порядку величины с радиусом молекулярного действия. Однако последующие исследования показали, что это предположение не всегда оправдывается. Так, в своих более поздних исследованиях Лэнгмюр⁽¹⁴⁾ приходит к выводу о существовании более толстой устойчивой пленки жидкости для водных растворов электролитов на твердых поверхностях.

Вопрос о зависимости величины краевого угла от размеров жидкой капли и твердого тела — носителя, повидимому, до сих пор не исследовался. Однако можно ожидать, что когда размеры капли и твердого тела соизмеримы со сферой действия межмолекулярных сил, краевой угол между каплей и поверхностью твердого тела будет зависеть от их размеров. Строго говоря, понятие краевого угла в его обычном смысле неприменимо к размерам исследованных нами капель и волокон. Теория формы предельно малых капель должна учитывать силы межмолекулярного взаимодействия между волокном и жидкостью. В настоящей работе исследуются краевые углы капель, размеры которых приближаются к возможной величине расстояния, на котором действуют межмолекулярные силы.

Это исследование проводилось следующим образом. Препарат волокон асбеста фотографировался в электронном микроскопе. Затем на этот препарат, перенесенный в специальную кювету, наносилась малыми порциями жидкость при одновременном наблюдении препарата в обычный микроскоп (увеличение 1120 раз). При появлении на волокнах капель нанесение жидкости прекращалось, и препарат переносился в электронный микроскоп для исследования. В электронном микроскопе фотографировалось то же место препарата, которое было снято до нанесения на препарат жидкости, чтобы можно было судить об изменении толщины волокон за счет слоя жидкости, а также все капли, находящиеся на исследуемом волокне асбеста. Исследовались две жидкости: гидроксид титана, получаемый гидролизом четыреххлористого титана, и масло (применялось масло высоковакуумного насоса Cenco Nuvac Oil № 93050 C).

Специальные опыты показали, что величина капель не меняется при фотографировании препарата в электронном микроскопе. Отсюда можно сделать вывод, что краевые углы капель также не меняются. Снимки в электронном микроскопе делались с увеличением в ~ 17000 раз, а потом увеличивались фотографически в $\sim 1,7$ раза. По этим увеличенным снимкам графически измерялись краевые углы капель. При измерении краевых углов не принимался во внимание переходной участок между каплей и волокном (рис. 1).

Полученные нами данные по зависимости между краевыми углами и размерами капель для двух исследованных нами жидкостей на волокнах асбеста приведены на рис. 1 (а и б), откуда видно, что с увеличением диаметра капли возрастает краевой угол для нитей данного размера. Если же сравнивать капли одного размера, нанесенные на волокна разной толщины, то видно, что чем толще волокно, тем меньше краевой угол (рис. 1, в)*. Из приведенных данных видно,

* В работе И. Твердовского и А. Фрумкина⁽³⁾ было показано, что для пузырьков диаметром 0,15 — 0,25 мм время достижения равновесного краевого угла около 15 мин., и указано, что это время растет с диаметром пузырька. В нашей работе исследовались капли диаметром не более 10^{-4} см, т. е. по крайней мере в 100 раз меньшие, чем в цитированной работе, поэтому вряд ли можно было считать, что мы исследовали неравновесные краевые углы.

что для исследованных нитей краевой угол меняется от нуля до 90° .

Подобная же картина зависимости краевого угла от диаметра капли наблюдается и на волокнах совершенно другой природы, чем асбест. Так например, при нанесении гидрооксихлорида титана на нити золя пятиокси ванадия, любезно предоставленного нам З. Я. Берестневой, получилась подобная же зависимость; она же ясно видна для снимков нитей этого золя с каплями расплавленной каучуковой пленки, полученных Т. А. Корейкой (рис. 1, 2).

Таким образом, можно считать, что описываемая зависимость краевого угла от размера капель является общей для любых жидкостей и твердых поверхностей, но величина краевого угла зависит от природы жидкости и твердой поверхности. Приведем как пример некоторые из полученных нами снимков, которые иллюстрируют указанные зависимости (рис. 2).

При нанесении жидкости на волокно, вероятно, первоначально образуется жидкая пленка. Дальнейшее утолщение этой пленки делает ее неустойчивой и она распадается на отдельные капли. Характер распада напоминает распад жидкой струи по Рэлею. Такие снимки, где на волокнах, как четки, сидят отдельные маленькие капли, примерно на одинаковом расстоянии друг от друга, нам удалось получить (см. для сравнения (1), а также у Райделя (15)).

Эти маленькие капельки из-за их различной величины обладают различным внутренним давлением ($p = 2\sigma/r$) и поэтому, вследствие миграции жидкости по волокнам, сливаются в более крупные капли, приводимые на снимках*. На волокне остается устойчивый жидкий слой (h) порядка $0,5 - 1,6 \cdot 10^{-6}$ см для гидрооксихлорида титана и $2,0 - 4,0 \cdot 10^{-6}$ см для масла, который можно было непосредственно измерить на соответствующих снимках (здесь не приведены). Из диаметра капель, находящихся на данном волокне, диаметра и длины волокна можно рассчитать толщину первоначального слоя жидкости до его распада на капли. Например, для гидрооксихлорида титана для нитей диаметром $\sim 0,1 \mu$ он получается равным $1,0 - 2,0 \cdot 10^{-6}$ см. Толщина этого слоя зависит от природы жидкости и твердой поверхности и от толщины волокна.

Различие в величине зависимости краевого угла от диаметра капли для волокон различного диаметра показывает, что чем толще нить, тем сильнее ее взаимодействие с жидкой каплей. Для более тонких

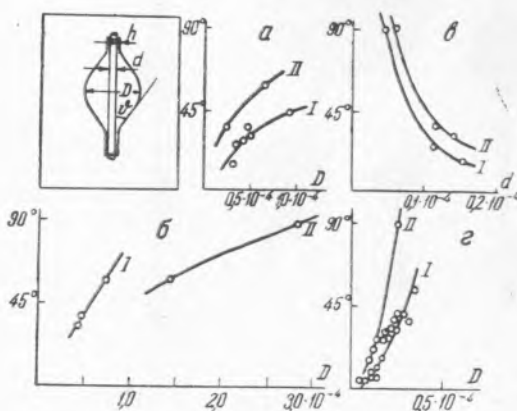


Рис. 1. D — диаметр капли в см, d — диаметр нити в см, θ — краевой угол в градусах, h — толщина устойчивого жидкого слоя. Зависимость краевого угла от диаметра капли: а — гидрооксихлорид титана на асбесте ($I - d = 0,13 \mu$, $II - d = 0,05 \mu$); б — масло на асбесте ($I - d = 0,15 \mu$, $II - d = 0,25 \mu$); в — нити золя пятиокси ванадия (I — капли каучука на нити $d = 0,028 \mu$, II — капли гидрооксихлорида титана на нити $d = 0,013 \mu$). Зависимость краевого угла от диаметра нити: г — гидрооксихлорид титана на асбесте ($I - D = 0,5 \mu$, $II - D = 0,35 \mu$)

* Интересно сопоставить, что слияние малых линзочек в более крупные капли отмечается также в (4).

нитей размер капель, для которых краевой угол равен 90° , меньше, чем для более толстых нитей (рис. 1, в). Можно предположить, что тот диаметр волокна, при котором краевой угол не будет зависеть от диаметра капли, будет отображать в известном смысле предел действия межмолекулярных сил между жидкостью и волокном.

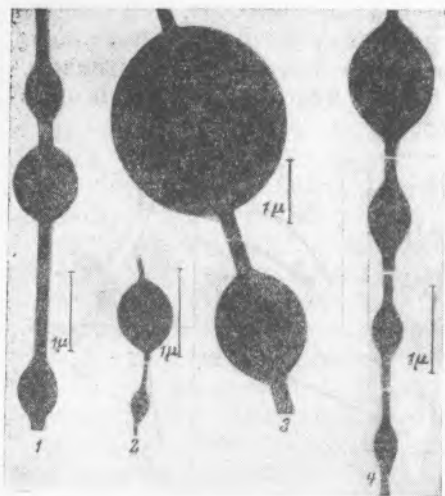


Рис. 2. 1 — нить асбеста $d = 0,15 \mu$ с каплями масла; 2 — нить асбеста $d = 0,05 \mu$ с каплями гидрооксихлорида титана; 3 — нить асбеста $d = 0,25 \mu$ с каплями масла; 4 — нить асбеста $d = 0,13 \mu$ с каплями гидрооксихлорида титана

Несомненно, что подробное изучение краевых углов малых капель на весьма тонких нитях или поверхностях может дать ценные сведения о пределе действия межмолекулярных сил. Из имеющихся данных можно определить эту величину для волокон асбеста и исследованных жидкостей — она порядка $2 - 3 \cdot 10^{-5}$ см. Для волокон такого диаметра краевые углы уже почти не зависят от диаметров капель.

Маленькие количества жидкости всегда растекаются по поверхности волокон, всегда их смачивают, независимо от природы поверхности и жидкости.

В заключение выражаем глубокую благодарность Т. А. Корецкой за помощь и ценные советы в работе.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
2 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин, ЖФХ, 12, 337 (1938). ² А. Городецкая, А. Фрумкин и А. Титиевская, ЖФХ, 21, 675 (1947). ³ А. Н. Фрумкин и А. Городецкая, ЖФХ, 1, 2, 511 (1938); И. Твердовский и А. Фрумкин, ЖФХ, 21, 819 (1947). ⁴ А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и И. Некрасов, ЖФХ, 3, 351 (1936). ⁵ Б. Кабанов и Н. Иванищенко, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 755 (1936). ⁶ Б. Дерягин, ДАН, 51, 517 (1946). ⁷ Б. Дерягин, ЖФХ, 3, 29 (1932). ⁸ Б. Дерягин и Е. Обухов, Колл. журн., 1, 335 (1935). ⁹ Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 741 (1936); № 5, 1119 (1937); Б. Дерягин, М. Кусаков и Лебедева, ДАН, 23, 670 (1939). ¹⁰ М. Кусаков и А. Титиевская, ДАН, 28, 339 (1940). ¹¹ Б. Дерягин, Б. Гольданский и Б. Карасев, ДАН, 57, 697 (1947). ¹² Н. Cassel, J. Chem. Phys., 13, 249 (1943). ¹³ W. D. Harkins and G. Jura в J. Colloid Sci., 1, 137 (1946) ¹⁴ I. Langmuir, Science, 88, 430 (1938). ¹⁵ C. G. P. Feachem and E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 29, 409 (1933).