

СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН ЖИДКОСТЬЮ

В работе рассмотрено использование различных критериев – термодинамических величин, краевого угла смачивания, показателя капиллярности для оценки смачиваемости поверхности волокнистых материалов. Рассмотрена термодинамика смачивания с применением подхода Гуггенгейма к описанию поверхностных явлений. Показано, что величина краевого угла смачивания позволяет определить величину изменения свободной энергии поверхности волокнистого материала при смачивании.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, межфазный слой, поверхность волокна

Application different criterions such as thermodynamic rates, contact angle, capillarity index for assess of wettability of surface of fibrous materials was review in this article. Thermodynamics of wettability approach of Guggenheim in operation to description of surface effects was consider. Contact angle permit to determine change of free energy of surface of fibrous materials provided wetting.

Keywords: contact angle, the interphase layer, the surface of the fiber.

Введение

Для текстильных волокнистых материалов на базе синтетических волокон, например, полиэфирных или полиакрилонитрильных важно увеличение гидрофильности и улучшение гигиенических свойств. Капиллярные явления в волокнистых материалах различной природы и назначения оказывают влияние, как на технологические процессы, так и на качество волокнистого материала при его использовании. В частности, в процессе отделки волокнистых материалов смачиваемость волокнистого материала может быть характеристикой очистки поверхности волокон при подготовке полотен к крашению, влиять на процесс крашения и обуславливать, например, гигиенические свойства отделанного волокнистого материала.

Изложение основного материала

Гидрофильность поверхности волокна возможно оценивать с помощью термодинамических критериев [1], с использованием величины краевого угла смачивания [1,2], а также капиллярности полотен [3-5]. Цель работы: сопоставить различные критерии оценки смачиваемости поверхности волокна.

Общим для процессов смачивания и адгезии является существенное влияние межфазных слоев [1,2]. Описание свойств межфазных слоев Гиббсом [6] основано на модели, в которой реальный межфазный слой заменяется разделяющей поверхностью. Уравнение Гиббса для разделяющей поверхности содержит как избыточные величины (разница между моделью и реальным объектом), так и определяемую в эксперименте величину поверхностного натяжения σ [6, с.301]:

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где U_s , S_s , n_{si} и μ_{si} – избыточные внутренняя энергия, энтропия, избыточное число молей и химический потенциал i – того компонента разделяющей поверхности Гиббса, соответственно, T – температура.

Уравнение (1) может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием избыточных парциальных мольных величин внутренней энергии ($u_{si} = \partial U_s / \partial n_{si}$) и энтропии ($s_{si} = \partial S_s / \partial n_{si}$):

$$n_s u_s = T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s \quad (2)$$

$$\sigma = n_s (-\mu_s - T s_s + u_s) / A \quad (3)$$

Для эквимолекулярной разделяющей поверхности в однокомпонентной двухфазной системе ($n_s = 0$) все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю. В однокомпонентной системе для эквимолекулярной разделяющей поверхности в модели Гиббса: $\sigma = 0$. Как следствие, экспериментальные величины поверхностного натяжения не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при смачивании или адгезии. Тем не менее, принимается (например, [1-4,7]), что изменение свободной энергии при образовании межфазного слоя равно σA , где A – площадь разделяющей поверхности. Подобный подход к объёмным фазам позволял бы оценивать изменение свободной энергии в общем случае величиной $p \Delta V$, что означало бы нулевые изменения внутренней энергии и энтропии (p – давление, ΔV – изменение объёма).

Гуггенгейм заменил межфазный слой с переменными по толщине свойствами слоем конечной толщины, термодинамические свойства которого постоянны в пределах слоя и эквивалентны свойствам компонентов межфазного слоя. Свободная энергия Гиббса «фазы» Гуггенгейма в интегральной форме [8,9]:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \sigma^\sigma A \quad (4)$$

где G – свободная энергия Гиббса, надстрочный индекс σ обозначает термодинамические параметры «фазы» Гуггенгейма; σ^σ – поверхностное натяжение. В общем случае в модели Гуггенгейма величина

поверхностного натяжения не совпадает с величиной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\sigma \neq \sigma^\sigma \Delta A$. Различие в знаках для членов, выражающих механическую работу в уравнении (4), связано с тем, что работа, совершаемая над системой, приводит в объемных фазах к уменьшению объема V ($dV < 0$), а в межфазном слое – к увеличению площади A ($dA > 0$).

При появлении новой межфазной области происходит изменение свободной энергии и кроме межфазного поверхностного натяжения появляются соответствующие величины внутренней энергии U^σ , энтропии S^σ , объема V^σ . Для поверхности капли, лежащей на плоской подложке, свободная энергия после смачивания равна $G_2 = \delta S G_{SL}^\sigma$, до смачивания $G_1 = \delta S (G_{LG}^\sigma + G_{SG}^\sigma)$, где S – площадь контакта капли с веществом подложки, δ – толщина межфазного слоя, G_{SL}^σ – свободная энергия единицы объема «фазы» Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между веществом подложки и жидкостью; G_{LG}^σ и G_{SG}^σ аналогично для межфазных слоев жидкость – газ и вещество подложки – газ (если капля на подложке находится в воздухе). Толщина межфазного слоя в модели Гуггенгейма [10] $-\infty \leq \delta \leq \infty$, поэтому в работе величина δ принята одинаковой для рассматриваемых межфазных областей. Изменение свободной энергии при смачивании $\Delta G^\sigma = G_2 - G_1 = \delta S (G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma - G_{LG}^\sigma)$, на единицу объема «фазы» Гуггенгейма:

$$\Delta G_V^\sigma = (G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma - G_{LG}^\sigma) \quad (5)$$

Смачивание жидкостью возможно при $\Delta G_V^\sigma < 0$. Работа адгезии W_a [11] – противоположна смачиванию. Как следствие, в рамках подхода Гуггенгейма работа адгезии на единицу объема межфазного слоя: $W_a = (-G_{SL}^\sigma + G_{SG}^\sigma + G_{LG}^\sigma)$.

При равновесии энергия не должна изменяться при произвольных смещениях (dx) положения линии контакта трех фаз капли, лежащей на твердой поверхности [11,12]. При таком сдвиге: а) энергия «фазы» Гуггенгейма остается прежней – она перемещается как целое; б) объемы поверхностей (на единицу длины линии контакта) уменьшаются на δdx для межфазного слоя твердое – газ, увеличиваются на δdx для слоя твердое – жидкость, возрастают на $\delta dx \cos \theta$ для слоя жидкость – газ (θ – краевой угол смачивания). Изменение свободной энергии при равновесии в рамках подхода Гуггенгейма составит:

$$\delta dx G_{SL}^\sigma - \delta dx G_{SG}^\sigma + \delta dx G_{LG}^\sigma \cos \theta = 0 \quad (6)$$

и

$$\cos \theta = \frac{G_{SG}^\sigma - G_{SL}^\sigma}{G_{LG}^\sigma} \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) приводят к уравнению (подобному по форме уравнению Дюпре [11]) для изменения свободной энергии при смачивании:

$$\Delta G_V^\sigma = -G_{LG}^\sigma (1 + \cos \theta) \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет оценивать величину ΔG_V^σ при смачивании в виде $\Delta G_V^\sigma / G_{LG}^\sigma = -(1 + \cos \theta)$ при изменении природы поверхности волокон в ходе серии экспериментов с варьированием технологических параметров процесса (при смачивании водой волокнистого материала G_{LG}^σ – свободная энергия на единицу объема «фазы» Гуггенгейма для межфазной области вода-воздух). Величина $\Delta G_{rel} = \Delta G_V^\sigma / G_{LG}^\sigma$ далее будет рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии поверхности при смачивании. Для величины ΔG_{rel} имеются пределы $-2 \leq \Delta G_{rel} \leq 0$.

Из уравнения (4) для свободной энергии Гиббса следует, что при таком изменении площади поверхности уже существующей «фазы» Гуггенгейма, когда отсутствуют изменения внутренней энергии, энтропии и объема (содержание компонентов в «фазе» Гуггенгейма не изменяется качественно и количественно): $\Delta G_V^\sigma = -\sigma^\sigma \Delta A$ (при $\Delta A > 0$ и $\Delta U^\sigma - T \Delta S^\sigma + P \Delta V^\sigma = 0$). Уравнение (7) в этом идеализированном случае можно представить в виде:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG}^\sigma - \sigma_{SL}^\sigma}{\sigma_{LG}^\sigma} \quad (9)$$

Существует проблема связи величин, относящихся к модельным системам, с величинами, которые измеряются в реальном эксперименте. Если принять равенство величин межфазных поверхностных натяжений экспериментальных и «фазы» Гуггенгейма, то уравнение (9) превратится в привычное выражение для $\cos \theta$, которое выводится из условия механического равновесия [например, 3,4,11]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (10)$$

где σ_{LG} , σ_{SG} и σ_{SL} – поверхностные натяжения на границах раздела жидкость – воздух, подложка – воздух и подложка – смачивающая жидкость, соответственно.

В качестве характеристики способности к смачиванию водой используется величина капиллярности ткани или иного волокнистого материала [5]. Обоснованием связи величины капиллярности с характером поверхности волокон в материале является уравнение Жюрена [3,4], определяющее высоту поднятия жидкости в капилляре:

$$h = \frac{2\sigma_{LG} \cos \theta}{Rg\rho_l} \quad (11)$$

где θ – краевой угол смачивания (угол касательной к поверхности жидкости в точке контакта трех фаз: вещества капилляра, жидкости и воздуха), R – радиус капилляра, g – ускорение свободного падения, ρ_l – плотность жидкости. В этом уравнении только величина $\cos \theta$ связана с природой поверхности капилляра.

Комбинирование уравнений (10) и (11) дает (при $k = 2 / Rg\rho_l$):

$$h = \frac{2(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})}{Rg\rho_l} = k(\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) \approx k\sigma_{SG} \quad (12)$$

При $\sigma_{SG} \gg \sigma_{SL}$ уравнение (12) упрощается до $h \approx k\sigma_{SG}$. Так как величины $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ и σ_{SG} связаны с природой смачиваемой поверхности, то для идеального капилляра Жюрена изменение высоты поднятия жидкости свидетельствует об изменениях в природе поверхности: при увеличении гидрофильности поверхности величина h должна возрасти. Однако, высота поднятия жидкости полоской текстильного материала (величина капиллярности по [5]) зависит от многих факторов [например, 1-4, 12, 13].

Уравнения (8) и (10) выводятся при рассмотрении механического равновесия в точке контакта трех фаз: жидкости, твердого вещества и окружающей газовой фазы. Твердая поверхность может быть покрыта адсорбционным слоем паров жидкости. Свободная энергия такой покрытой адсорбционным слоем твердой поверхности меньше, чем свободная энергия свободного от адсорбата твердого вещества. Старов с соавторами [13] считает, что в таком случае нет реальной трехфазной линии контакта при равновесии, а уравнения (8) и (11), рассматривающие свободную от адсорбата поверхность подложки, неприменимы в реальных условиях. При толщине адсорбционного слоя в несколько молекул воды [14-17], свойства только первого слоя молекул воды, прилегающего к твердой поверхности существенно отличаются от свойств жидкой воды (это обстоятельство учитывается при выводе уравнения БЭТ [16], которое во многом согласуется с экспериментальными данными [18]). Как следствие, иная свободная энергия поверхности с адсорбированной жидкостью заставляет рассматривать трехфазный контакт (адсорбированная на поверхности жидкость в данном случае входит в состав «фазы» Гуггенгейма): поверхность твердого вещества с адсорбционным слоем – жидкость – газ. Взаимодействие трех этих фаз на линии контакта будет определять величину θ и соответствующие величины ΔG_{rel} и $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$.

На величину экспериментально определяемого краевого угла смачивания влияет шероховатость поверхности, динамика процесса определения, наличие гистерезиса смачивания [1-4, 12, 13, 19]. Получаемые при варьировании условий опыта в серии экспериментов с одним типом волокна (например, шероховатость поверхности волокна и динамика процесса его смачивания – неизменны) величины θ , $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ и ΔG_{rel} свидетельствуют о характере изменений поверхности волокна и изменений в смачиваемости.

Уравнение Жюрена предполагает наличие идеального по форме капилляра со сферическим профилем мениска жидкости. Естественно, что реальный волокнистый материал содержит капилляры различной формы (продольного и поперечного сечения) и размеров при отсутствии сферического профиля мениска [3,4]. Таким образом, величина радиуса в уравнении Жюрена, применяемом для волокнистого материала, например, трикотажного полотна [3-5] – некая эффективная величина (R_e), отражающая влияние совокупности факторов на величину капиллярности по [5], которые не связаны с химической природой поверхности волокна. Высота поднятия жидкости волокнистым материалом зависит как от характера поверхности волокна (от межмолекулярного взаимодействия на поверхности волокна), так и от величины эффективного радиуса ($h = f(\cos \theta / R_e)$). Капиллярность по [5] не зависит только от природы поверхности волокна.

Величина $\cos \theta$ определяется характером межмолекулярного взаимодействия смачивающей жидкости с поверхностью, как следствие, величины $\cos \theta$ для элементарных волокон и пряжи из них, несмотря на различие структур, близки по величине (рис. 1). Это обстоятельство позволяет использовать величины $\cos \theta$ пряжи для оценки величины $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ и ΔG_{rel} .

Капиллярность полотна значительно превышает капиллярность пряжи (рис. 2). Поскольку характер поверхности волокна практически не изменяется при переходе от элементарного волокна к пряже (рис. 1), то можно предположить, что: 1) наличие линейной корреляции (рис. 2) обусловлено аналогичной химической природой поверхности элементарных волокон, волокон в пряже и в полотне; 2) резкое увеличение величины капиллярности полотна по сравнению с пряжей обусловлено кооперативным эффектом взаимодействия пряжи в структуре трикотажного полотна. Вклад кооперативного взаимодействия элементов структуры полотна может изменяться в результате усадки полотна в процессе отделочных операций. Таким образом, структура полотна вносит существенный вклад в величину капиллярности h , информативностью о характере изменения природы поверхности и капиллярных свойств волокна обладают только величины $\cos \theta$, $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ и ΔG_{rel} .

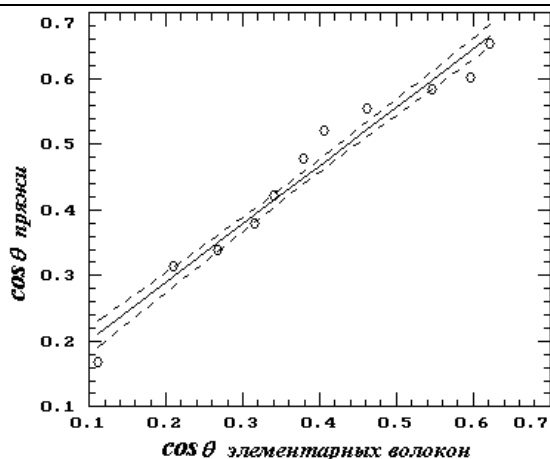


Рис. 1. Корреляция величин $\cos \theta$ пряжи и элементарных волокон. Точки соответствуют различным условиям проведения функционализации поверхности ПАН-волокна. Коэффициент корреляции 0.98

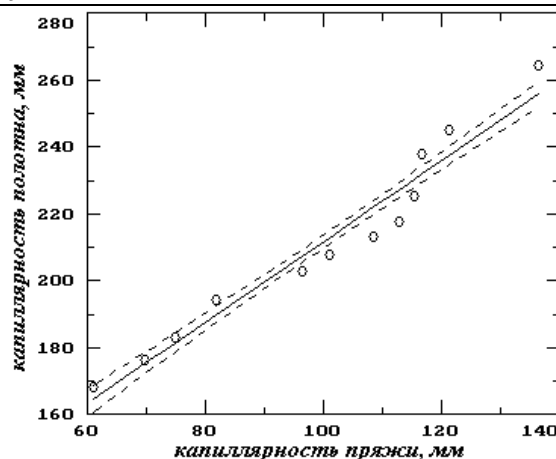


Рис. 2. Корреляция капиллярности полотна и пряжи. Точки соответствуют различным условиям проведения функционализации поверхности ПАН-волокна. Коэффициент корреляции 0.97.

Выводы

1. Рассмотрена термодинамика смачивания волокнистых материалов в рамках подхода Гуггенгейма к описанию поверхностных явлений.
2. Предложено уравнение $\Delta G_{rel} = \Delta G_V^\sigma / G_{LG}^\sigma = -(1 + \cos \theta)$ для оценки изменения свободной энергии поверхности волокна при смачивании, определена область изменения величины ΔG_{rel} .
3. Структура волокнистого материала вносит существенный вклад в величину капиллярности h , информативностью о характере изменения смачиваемости и природы поверхности волокон обладают величины $\cos \theta$, $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ и ΔG_{rel} .

Литература

1. Роулинсон Д. Молекулярная теория капиллярности / Д. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
2. Поциус А.В. Клеи, адгезия, технология склеивания / А.В. Поциус. – СПб.: Профессия, 2007. – 376 с.
3. Лыков А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
4. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах / В.А. Браславский. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 112с.
5. ГОСТ 3816– 81. Ткани текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств.
6. Гиббс Дж. В. Теория капиллярности. В кн.: Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. – М. – Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. – С. 288-421.
7. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: ИЛ, 1963. – 291 с.
8. Guggenheim E. A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components // Trans. Faraday Soc. – 1940. – Vol. 36. – P. 397– 412.
9. Адам Н. К. Физика и химия поверхности / Н. К. Адам. – М. – Л.: ОГИЗ, 1947. – 552 с.
10. Русанов А И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. 388 с.
11. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
12. де Жен П. Ж. Смачивание: статика и динамика // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – Вып. 4. – С. 619-681.
13. Starov V. M., Velarde M., Radke C. Wetting and spreading dynamics. – Taylor & Francis Group. – N.Y.: Taylor & Francis Group, 2007. – 506 p.
14. Думанский А.В. Учение о коллоидах / А.В. Думанский. – М. – Л.: ГХИ, 1948. – 416 с.
15. Morton W. E., Hearle J. W. S. Physical properties of textile fibres. – Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008. – 746 p.
16. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция / С. Брунауэр. – М.: Издательский центр «Издательство «ИЛ», 1948. – 781 с.
17. Романкевич О.В. Уравнение абсорбции паров низкомолекулярных веществ их растворами / О.В. Романкевич // Доп. НАН України. – 2007. – № 1. – С.152-156.
18. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
19. de Gennes P. – G., Brochard-Wyart F., Quere D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. – New York: Springer-Verlag New York, Inc., 2004. – 287 p.

Надійшла 20.1.2013 р.
Рецензент: д.т.н. Супрун Н.П.