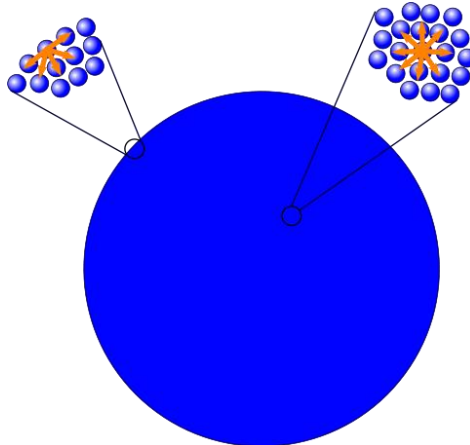


# Pomiar kąta zwilżania oraz napięcia powierzchniowego

Joanna Janik-Kokoszka

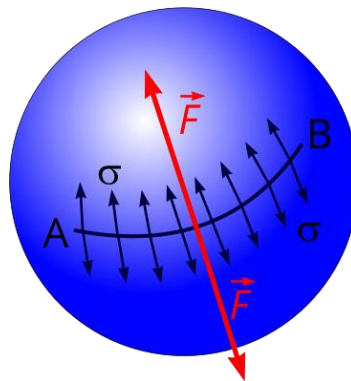
Znajomość właściwości substancji na granicy faz ma bardzo duże znaczenie w wielu dziedzinach. Jeżeli chcemy wydrukować tekst lub obraz na jakimś podłożu, wyprać coś, zastosować pestycydy, wydobyć ropę naftową, skleić dwie powierzchnie, sprawdzić czystość półprzewodników przy produkcji układów scalonych czy otrzymać powierzchnię samoczyszczącą musimy wiedzieć, jak zachowuje się ciecz, którą chcemy używać na konkretnym podłożu. Pomiar kąta zwilżania pozwala uzyskać interesującą nas informację.

Założmy, że rozważamy kroplę cieczy znajdującą się w próżni i że nie działa na nią siła grawitacji. Molekuły cieczy mogą przemieszczać się względem siebie. Molekuły cieczy nie są swobodne, lecz oddziałują ze sobą siłami międzycząsteczkowymi (czyli molekularnymi) o zasięgu rzędu kilkudziesięciu średnic cząsteczkowych. Efekt działania tych sił jest jednak różny dla cząsteczek znajdujących się w głębi cieczy oraz dla cząsteczek znajdujących się w warstwie powierzchniowej (rysunek 1). Dla cząsteczki znajdującej się wewnątrz cieczy siły oddziaływań molekularnych równoważą się wzajemnie. W przypadku cząsteczki znajdującej się w warstwie powierzchniowej (o grubości rzędu zasięgu oddziaływań molekularnych) siły te nie równoważą się i siła wypadkowa, działająca na nie jest prostopadła do powierzchni cieczy.



Rysunek 1: Kropla cieczy oraz siły działające na molekułę znajdującą się na powierzchni oraz wewnątrz cieczy.

Oprócz sił normalnych (prostopadłych) do powierzchni, rozważa się również siły napięcia powierzchniowego, które są styczne do powierzchni (rysunek 2).

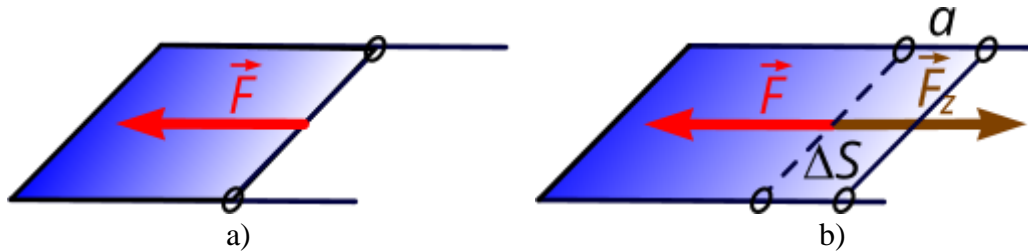


Rysunek 2. Siły napięcia powierzchniowego po obu stronach dowolnej linii AB równoważą się. Na każdą ze stron tej linii działa siła,  $\vec{F}$ , styczna do powierzchni.

Pod wpływem tych sił błona (warstwa) powierzchniowa stara się skurczyć. Siły te powodują przyjęcie przez kroplę kształtu o możliwie najmniejszej powierzchni, czyli w próżni jest to kształt kuli. Załóżmy, że na powierzchni kropli poprowadzimy dowolną linię AB (rysunek 2). Po obu stronach tej linii działają równoważące się styczne do powierzchni siły napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe cieczy definiuje się jako stosunek całkowitej siły napięcia powierzchniowego działającej po jednej stronie tej linii do jej długości:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (15.1)$$

Jednostką napięcia powierzchniowego jest [N/m].



Rysunek 3. a) Warstewka cieczy rozpięta na prostokątnej ramce. Siła napięcia powierzchniowego powoduje kurczenie się powierzchni. b) Zadziałanie na przesuwany bok siłą,  $\vec{F}_z$ , powoduje przemieszczenie ruchomego boku o  $a$  i zwiększenie powierzchni cieczy o  $\Delta S$ .

Jeżeli warstewkę cieczy rozpinamy na ramce prostokątnej, której jeden bok może się przesuwać (rysunek 3a), to siły napięcia powierzchniowego będą powodowały kurczenie się jej powierzchni. Jeżeli na ruchomy bok o długości  $l$ , zadziałamy siłą o wartości  $F_z$  (rysunek 3b), możemy doprowadzić do rozciągnięcia się błony i zwiększenia jej powierzchni o  $\Delta S = 2la$ . Czynnikiem 2 jest związany z tym, że warstwa powierzchniowa występuje zarówno od góry, jak i od dołu warstewki cieczy. Przy tej operacji siła  $\vec{F}_z$  wykonuje pracę:

$$W = \vec{F}_z \circ \vec{a} = 2l\sigma a \quad (15.2)$$

Zauważając, że  $\Delta S = 2la$ , otrzymujemy:

$$W = \sigma \Delta S \quad (15.3)$$

Praca ta powoduje zmianę energii powierzchniowej błony. Napięcie powierzchniowe można więc zdefiniować również jako pracę potrzebną do zwiększenia powierzchni o jednostkową wartość. Jednostką jest w tym przypadku [J/m<sup>2</sup>]. W tym drugim przypadku mówi się częściej o swobodnej energii powierzchniowej i oznacza często symbolem  $\gamma$ . Ścisłe zależności między napięciem powierzchniowym a energią powierzchniową jest dana równaniem:

$$\sigma = \gamma + S \frac{d\gamma}{dS} \quad (15.4)$$

W sytuacji równowagowej, którą rozważamy w naszym eksperymencie, obie te wielkości mają taką samą wartość.

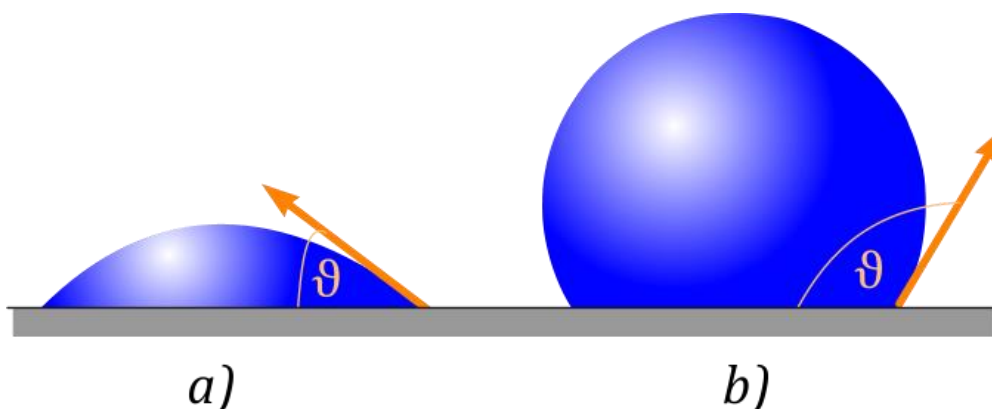
Jeżeli ciecz znajduje się nie w próżni w przestrzeni kosmicznej, lecz w rzeczywistej sytuacji laboratoryjnej, trzeba wziąć pod uwagę również oddziaływania z sąsiednimi fazami. Rozważmy kroplę cieczy umieszczoną na stałym podłożu. Cząsteczki znajdujące się wewnątrz

takiej kropli oddziałują z sąsiednimi cząsteczkami znajdującymi się w tej samej fazie (stanie skupienia). Siły te to tzw. siły spójności (kohezji). Inaczej jest w przypadku cząsteczek znajdujących się na granicy faz lub w jej pobliżu. Oddziaływanie takich cząsteczek zależy nie tylko od przyciągania danej cząsteczki znajdującej się na powierzchni kropli poprzez inne cząsteczki cieczy (tej samej fazy), ale również od oddziaływania z cząsteczkami fazy gazowej lub stałej, które sąsiadują z rozpatrywaną cząsteczką. Siły adhezji (przylegania) to siły działające między cząsteczkami cieczy, a ciała stałego.



*Rysunek 4.* Kropla cieczy umieszczona na powierzchni. Na rysunku zaznaczone swobodne energie powierzchniowe na granicy faz: ciekłej i gazowej,  $\gamma_{LV}$ , ciekłej i stałej,  $\gamma_{LS}$ , oraz gazowej i stałej,  $\gamma_{SV}$ . Kąt  $\vartheta$  to **kąt zwilżania**.

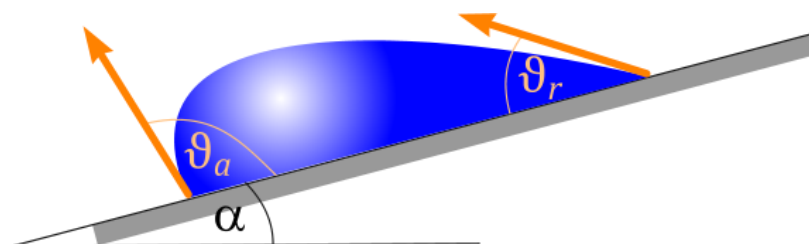
Jeżeli umieści się kroplę na podłożu, w zależności od konkretnych wartości swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz (rysunek 4): ciekłej i gazowej,  $\gamma_{LV}$ , ciekłej i stałej,  $\gamma_{LS}$ , oraz gazowej i stałej,  $\gamma_{SV}$ , ciecz może zwilżać daną powierzchnię lub nie. Na rysunku 5a przedstawiona jest przykładowa sytuacja dla substancji zwilżającej podłoże (kąt  $\vartheta < 90^\circ$ ) oraz niezwilżającej (kąt  $\vartheta > 90^\circ$ ) (rysunek 5b). Kąt zwilżania,  $\vartheta$ , jest kątem jaki tworzy styczna do powierzchni kropli umieszczonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku fazy ciekłej, stałej i gazowej, z powierzchnią podłoża (rys. 4). Kąt ten jest mierzony wewnątrz cieczy. Pojęcie zwilżania powierzchni odnosi się do sposobu w jaki ciecz rozlewa się po powierzchni. Dla małych kątów zwilżania (rysunek 5a) zwilżanie jest dobre, adhezyjność duża i wartość energii swobodnej duża. Powierzchnię nazywa się wtedy hydrofilową. Dla tzw. powierzchni hydrofobowych<sup>1</sup>, kąt zwilżania jest większy niż  $90^\circ$  (rysunek 5b), ciecz tworzy krople na danej powierzchni. Powierzchniowa energia swobodna jest mała i adhezyjność słaba. Jeżeli powierzchnia jest zanieczyszczona substancjami organicznymi, wówczas wrasta kąt zwilżania. Pomiar kąta zwilżania jest więc wykorzystywany do sprawdzania czystości powierzchni.



*Rysunek 5.* Kropla na powierzchni hydrofilowej a) oraz hydrofobowej b).

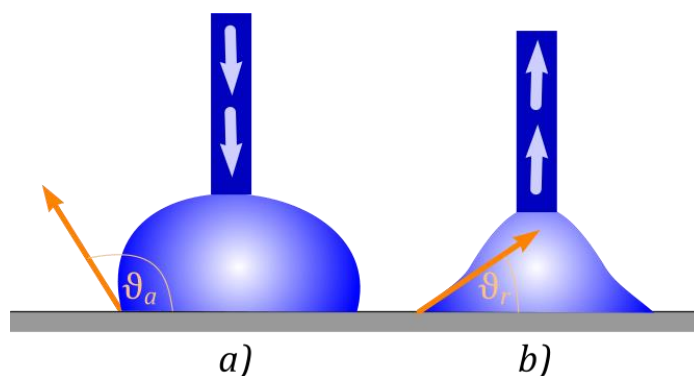
<sup>1</sup> Ścisłe pojęcia hydrofilowy i hydrofobowy odnoszą się do zachowania wody. W ogólnym przypadku dowolnej cieczy powinno się używać raczej pojęć: liofilowy i liofobowy, ale praktycznie używa się określeń takich, jak dla wody.

Jeżeli kąt zwilżania jest mierzony tuż po osadzeniu kropli na podłożu oraz osiągnięciu równowagi termodynamicznej, nazywa się go statycznym kątem zwilżania. W przypadku kropli poruszającej się np. na skutek pochylenia powierzchni, na której osiadła kropla, kąty zwilżania z przodu i tyłu kropli są różne (rysunek 6). Mówi się wtedy o dynamicznych kątach zwilżania, mierzony z przodu kropli to kąt napływu (advancing angle), a z tyłu kropli to kąt cofania (receding angle). Kąty te można badać albo poprzez pochylenie stolika (opcja niedostępna w używanej wersji goniometru), albo poprzez pomiar kąta przy zwiększaniu lub zmniejszaniu objętości kropli (rysunek 7a, b).



Rysunek 6. Kropla na pochylonej powierzchni. Kąt  $\vartheta_a$  to kąt napływu, natomiast  $\vartheta_r$  to kąt cofania.

Kąt napływu mierzy się dla kropli o największej możliwej objętości, gdy nie zmienia się powierzchnia jej styku z podłożem (rysunek 7a). Najmniejsza możliwa kropla przy tym samym warunku pozwala określić kąt cofania (rysunek 7b). Metoda pochylonej powierzchni jest lepsza od metody dodawania lub usuwania cieczy, ponieważ igła nie zaburza wtedy pomiaru, a dodatkowo oba kąty mogą być zmierzone równocześnie. Różnica między kątem napływu i cofania to histereza kąta zwilżania.



Rysunek 7. Pomiar kąta napływu a) oraz kąta cofania b) przy pomocy metody odpowiednio dodawania lub usuwania cieczy.

Kąt zwilżania zależy od porowatości badanej powierzchni, wartości współczynnika lepkości, temperatury i ciśnienia. W czasie pomiaru trzeba również zwracać uwagę na parowanie oraz rozpywanie się grawitacyjne kropli cieczy. Oczywiście wszelkie oddziaływanie chemiczne np. rozpuszczalnika z badaną powierzchnią wpływa na otrzymywany wynik pomiaru.

Podstawowym równaniem opisującym zachowanie cieczy na granicy faz (rysunek 4) jest równanie Young'a:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \vartheta \quad (15.5)$$

gdzie  $\vartheta$  jest równowagowym kątem zwilżania. Niestety równanie to zawiera dwie niewiadome:  $\gamma_{SV}$  oraz  $\gamma_{SL}$ , więc pomiar kąta zwilżania nie jest wystarczający do wyznaczenia energii

powierzchniowej ciała stałego. Można natomiast skorzystać ze zmodyfikowanego równania Young'a, gdzie wykorzystuje się znajomość energii powierzchniowej materiału podłoża,  $\gamma_S$  i cieczy w próżni,  $\gamma_L$ :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \vartheta \quad (15.6)$$

Bardzo istotnym zjawiskiem, w przypadku klejenia powierzchni, lutowania czy wykonywania plomb dentystycznych, jest zjawisko adhezji. Praca adhezji jest dana równaniem Dupré:

$$W_{adh} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (15.7)$$

Korzystając z równań (15.6) oraz (15.7) otrzymuje się równanie Younga-Dupre, które pozwala na wyznaczenie pracy adhezji:

$$W_{adh} = \gamma_L(1 + \cos \vartheta) \quad (15.8)$$