
УДК: 532.614

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ
КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСТЕКАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЕЙ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

© 2024 г. М. П. Дохов*

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова,
Нальчик, Россия*

**e-mail: innagubachikova@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2024

После доработки 17.04.2024

Принята к публикации 28.04.2024

В статье по ранее полученным автором уравнениям проведены расчеты межфазных энергий твердого полимера — политетрафторэтилена — в контакте с органическими жидкостями и их парами. По результатам последних величин вычислены коэффициенты растекания в исследованных системах. Со времени вывода Юнгом уравнения для косинуса краевого угла многими исследователями предпринимались попытки определения поверхностной энергии твердых тел, что позволило бы, в свою очередь, определить межфазную энергию на границе раздела твердое тело — расплав (жидкость). Однако на пути решения этой проблемы оказались препятствия, связанные с многообразными процессами, которые сопровождают явления, происходящие на поверхности твердого тела в присутствии на его поверхности жидкости (расплава) другого тела. Здесь не место для перечисления всех видов процессов. Они хорошо известны специалистам в области поверхностных явлений. Отметим лишь некоторые из них: химические реакции, взаимное растворение компонентов твердых и жидких фаз, деформации твердых фаз и др., влияющие на поверхностные свойства тел. В случае контакта полимера с органическими жидкостями таких препятствий не существует. На всех работах, посвященных определению поверхностной энергии твердых тел, невозможно остановиться, поэтому рассмотрим конкретные работы по определению межфазной энергии при углах смачивания, близких или равных нулю. Вопрос о поведении межфазной энергии при угле смачивания, равном нулю, имеет принципиальное значение, так как в литературе на этот счет существуют противоречивые суждения, поэтому дать правильный ответ на этот вопрос является актуальной задачей. На примерах расчетов межфазных энергий гомологических рядов органических жидкостей на твердой поверхности полимерного компаунда политетрафторэтилена нами показано, что только при нулевом краевом угле межфазная энергия равна нулю. В настоящей статье с использованием величин межфазных энергий впервые проведены расчеты коэффициентов растекания органических

жидкостей по поверхности твердого полимера, что, по нашему мнению, также является актуальной задачей.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межфазная энергия, политетрафторэтилен, краевой угол, коэффициент растекания, *n*-алканы, di(*n*-алкил) эфиры, *n*-алкилбензол, линейные полиэтиленсилоксаны.

DOI: 10.31857/S0235010624040021

ВВЕДЕНИЕ

Сведения об угле смачивания θ твердого тела жидкостью необходимы при решении многих задач, связанных с различными областями науки и техники. Важную роль процессы смачивания, в частности, играют в современной космической технике, где транспортировка и хранение жидкости в условиях невесомости осуществляются в капиллярно-пористых структурах. Основанные на этом принципе капиллярные испарители и конденсаторы, капиллярные тепловые насосы и тепловые трубки нашли широкое применение в устройствах терморегулирования и теплообмена [1].

Некоторые исследователи считают, что краевой угол не зависит от поверхностной энергии твердого тела σ_{SV} . Но мы считаем, что данное утверждение неверно, потому что эта величина является одной из главных, участвующих в формировании краевого угла.

В данной статье проведены расчеты межфазных энергий и коэффициентов растекания органических и некоторых других жидкостей по твердой поверхности политетрафторэтилена в полном соответствии с уравнениями Юнга и Дюпре. Отметим, что научный интерес представляет исследование поведения краевого угла в окрестности 180° и точно при 180° . Поэтому в настоящей работе этот вопрос обсужден и решен следующим утверждением: если краевой угол в данной системе точно достигнет 180° , то поверхностная энергия твердого тела в такой системе станет равной нулю.

Целью настоящей работы является анализ существующих в литературе данных, в которых так или иначе затронуты вопросы поведения межфазной энергии вблизи нулевого значения величины краевого угла и при его точном равенстве нулю, а также проведение расчетов межфазных энергий и коэффициентов растекания органических жидкостей при смачивании ими полимерной поверхности политетрафторэтилена.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В работе [2] были измерены краевые углы θ четырех групп гомологических рядов органических и некоторых других жидкостей на поверхности политетрафторэтилена при температуре 20°C . Используя частично измеренные самими авторами, а также другими исследователями значения σ_{LV} поверхностного натяжения, работу адгезии исследованных систем по формуле Юнга рассчитали в [2]:

$$W_A = \sigma_{LV}(1 + \cos\theta). \quad (1)$$

Зная работу адгезии, они рассчитали также коэффициенты растекания жидкостей к твердому полимеру. При этом они использовали формулу В.Д. Харкинса:

$$\Delta W = S = W_A - W_C, \quad (2)$$

где W_C — работа когезии жидкости, равная

$$W_C = 2\sigma_{LV}. \quad (3)$$

Кроме уравнения Юнга в литературе есть уравнение, называемое уравнением Дюпре для расчета работы адгезии жидкости к твердому телу:

$$W_A = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (4)$$

где σ_{LV} — удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела жидкости (расплава) с насыщенным паром; σ_{SV} — удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело — насыщенный пар; σ_{SL} — межфазная энергия на границе твердое тело — жидкость (расплав); θ — краевой угол, образуемый жидкостью (расплава) на поверхности твердого тела.

В связи с тем что входящие в уравнение Дюпре величины поверхностной энергии твердого тела σ_{SV} и межфазной энергии на границе твердое тело — жидкость σ_{SL} в то время не были известны ни экспериментально, ни теоретически, авторы [2] не могли использовать это уравнение для расчета работы адгезии.

Как отмечалось в работе [3], даже современные методики эксперимента не позволяют прямыми измерениями определить σ_{SV} и σ_{SL} .

Применение уравнения Дюпре стало возможным после того, как были выведены два уравнения, позволяющие определять σ_{SV} и σ_{SL} [4].

На основе этих уравнений была составлена таблица (Табл. 1) отношений относительных значений σ_{SV} и $\sigma_{SL} / \sigma_{LV}$ во всем диапазоне изменения краевого угла θ от 1° до 180° [5].

Нулевое значение угла смачивания является сингулярной точкой, при которой межфазная энергия равна нулю, так как образец твердого тела при равновесии полностью покрывается макроскопическим адсорбционным слоем, то есть граница раздела между твердым телом и жидкостью исчезает, остается только граница жидкость — пар.

В качестве примера проведем расчет межфазных характеристик для системы политетрафторэтилен — гексадекан. Для этой цели воспользуемся таблицей, построенной в результате решения двух уравнений, выведенных в [4], подставляя в них краевые углы θ и поверхностные натяжения жидкостей σ_{LV} .

Поверхностное натяжение гексадекана σ_{LV} и угол смачивания θ , равные $\sigma_{SV} = 27.6$ мДж/м² и $\theta = 46^\circ$ соответственно возьмем из [2]. Подставляя эти данные в таблицу относительных значений $\sigma_{SL} / \sigma_{LV}$ и $\sigma_{SV} / \sigma_{LV}$, имеем [5]:

$$\sigma_{SL} = 0.3975 \times 27.6 = 10.97 \approx 11.0 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\sigma_{SV} = 1.0922 \times 27.6 = 30.1 \text{ мДж/м}^2,$$

$$W_A = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} = 27.6 + 30.1 - 11.0 = 46.7 \text{ мДж/м}^2.$$

Затем нами рассчитаны коэффициенты растекания S по формуле:

$$S = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (5)$$

Вычисленные нами S по формуле (5) сравнены с результатами авторов [2], полученными по формуле Харкинса. Результаты расчетов представлены в табл. 1. К сожалению, значения величин S авторов [2] в таблице не приведены.

Таблица 1. Межфазная энергия четырех гомологических рядов жидкостей в контакте с политетрафторэтиленом при 20 °С

№ п/п	Жидкости	θ°	σ_{LV} мДж/ м ²	σ_{SL} мДж/м ²	σ_{SV} мДж/ м ²	W_A мДж/ м ²	W_C мДж/м ²	S мДж/м ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Гексадекан	46	27.6	11.0	30.1	46.7	55.2	−8.5
2	Тетрадекан	44	26.7	10.1	29.3	45.9	53.4	−7.5
3	Додекан	42	25.4	9.0	27.9	44.9	50.8	−6.5
4	Ундекан	39	24.7	8.0	27.2	43.9	49.4	−5.5
5	Декан	35	23.9	6.8	26.4	43.5	47.0	−4.3
6	Нонан	32	22.9	5.8	25.2	42.3	45.8	−3.5
7	Октан	26	21.8	4.2	23.8	41.4	43.6	−2.2
8	Гептан	21	20.3	3.0	22.0	39.3	40.6	−1.3
9	Гексан	12	18.4	1.3	19.3	36.4	36.8	−0.4
10	Пентан	0	16.0	0.0	16.0	32.0	32.0	0.0
Di (п-алкил) эфиры								
1	Октил	49	27.7	11.9	30.0	45.9	55.4	−9.6
2	Гептил	47	27.0	11.0	29.4	45.4	54.0	−8.6
3	Амил	40	24.9	8.4	27.4	44.0	49.8	−5.8
4	Бутил	31	22.8	5.6	25.1	42.3	45.6	−3.3
5	Пропил	19	20.5	2.5	22.0	39.9	41.0	−1.0
6	Изопропил	0	17.8	0.0	17.8	35.6	35.6	0.0
п-алкил-бензол								
1	Гексил	52	30.0	13.8	32.2	48.5	60.0	−11.6
2	Бутил	49	29.0	12.5	31.7	48.4	58.4	−10.0
3	Пропил	49	29.0	12.4	31.4	48.0	58.0	−10.0
4	Этил	48	29.0	12.1	31.5	48.4	58.0	−9.6
5	Метил	43	28.5	10.4	31.2	49.3	57.0	−7.7

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Жидкости	θ°	σ_{LV} mj/m^2	σ_{SL} mj/m^2	σ_{SV} mj/m^2	W_A mj/m^2	W_C mj/m^2	S mj/m^2
6	Бензол	46	28.9	11.5	31.6	49.0	57.8	-8.8
Линейные полиметилсилоксаны								
1	Гептадекама	30	19.9	4.7	21.9	37.1	39.8	-2.7
2	Додекама	29	19.6	4.4	21.5	36.7	39.2	-2.5
3	Нонама	26	19.2	3.8	21.0	36.4	38.4	-2.0
4	Гептама	24	18.6	3.3	20.3	35.6	37.4	-1.6
5	Гепсама	19	18.5	2.4	19.9	36.0	37.0	-1.0
6	Пентама	15	18.1	1.7	19.2	35.6	36.2	-0.6
7	Тетрама	8	17.6	0.7	18.2	35.1	35.2	-0.1
8	Трима	0	17.0	0.0	17.0	34.0	34.0	0.0
Разные жидкости								
1	Ртуть	150	485.0	483.0	62.9	64.9	970	-905.1
2	Вода	108	72.8	65.4	42.9	50.3	145.6	-95.3
3	Глицерин	100	63.4	54.3	43.3	52.4	126.8	-74.4
4	Формамид	92	58.2	47.0	45.0	56.2	116.4	-60.2
5	Этиленгликоль	90	47.7	37.9	37.9	47.7	95.4	-47.7
6	3-бутилнафталин	65	33.7	19.8	34.0	47.9	67.4	-19.5
7	Дисульфид углерода	62	31.4	17.5	32.3	46.2	62.8	-16.6
8	n-гептильная кислота	49	28.3	12.1	30.7	46.9	56.6	-9.7
9	Полиметил-фенил-силоксан(102CS)	55	26.1	12.8	27.7	41.0	52.2	-11.2
10	Полиметил-фенил-силоксан димер	50	29.0	12.7	31.4	47.7	58.0	-10.3
11	Полиэтил-силоксан	43	23.3	8.5	25.6	40.4	46.6	-6.2
12	Линейные полиметил-силоксаны (35CS)	38	19.9	6.3	22.0	35.6	39.8	-4.2

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из таблицы следует, что результаты, полученные нами при расчетах W_A с использованием численных величин, входящих в уравнение (5), в основном

совпадают с расчетами авторами [2]. Отклонения от средних носят технический характер и не превышают десятых долей после запятой.

Все же отметим, что в нескольких местах таблицы авторов [2] допущены неточности:

Так, например, для гептана работа адгезии, вычисленная по уравнению Юнга (1), записана 37.4 мДж/м^2 вместо величины 39.3 мДж/м^2 , которая в действительности должна получиться при правильном расчете, а S у авторов получается (-3.2) вместо (-1.3) .

Для амила вместо разности работы адгезии и когезии, которая равна (-5.8 мДж/м^2) , авторы написали (-5.4 мДж/м^2) .

Для гексила в таблице у авторов величины работы адгезии и когезии правильно записаны, а вместо их разности, равной (-11.5 мДж/м^2) , они написали цифру (-10.5 мДж/м^2) .

В дополнительной таблице под номером 8 у n -гептильной кислоты для S авторы [2] ошибочно написали (-9.5) вместо (-9.7) .

После исправления перечисленных мелких недостатков рассчитанные нами коэффициенты растекания S с использованием межфазных энергий с большой точностью совпали со всеми значениями величин S , вычисленных авторами [2] по методу Харкинса.

Такое разительное совпадение результатов, полученных двумя различными методами, свидетельствует о правильности наших уравнений [4], по которым вычислялись все межфазные энергии.

Отметим также, что рассчитанные по формулам (2) и (5) значения величин S и их знаки совпадают. Это обстоятельство позволяет утверждать, что $\sigma_{SV} < \sigma_{LV} + \sigma_{SL}$ всегда выполняется и что все три следствия из треугольника Неймана верны, а все остальные неравенства типа $\sigma_{SV} > \sigma_{LV} + \sigma_{SL}$ — ошибочны [6].

Что касается нулевого значения краевого угла, то в литературе существуют различные толкования поведения межфазных энергий. Некоторые утверждают, что в этом случае уравнение Юнга для косинуса угла смачивания неприменимо. Другие считают, что такой случай невозможен в реальных условиях. Третьи исследователи говорят, что при этом $\sigma_{SL} \rightarrow 0$ [7]. В действительности при угле смачивания $\theta = 0$ и $\sigma_{SL} = 0$, а из уравнения Юнга математически следует равенство $\sigma_{LV} = \sigma_{SV}$. На вопрос о том, почему так происходит, я частично выше ответил.

Пентан, изопропил и траймер полностью смачивают политетрафторэтилен, то есть $\theta = 0^\circ$. Авторы [2] при расчетах работы адгезии и коэффициента растекания S в таблице для этих трех жидкостей при смачивании ими данного полимера приводят, будто $W_A > 2\sigma_{LV}$ и $S > 0$. Оба неравенства для этих трех и других систем, в которых краевой угол равен нулю, в таком виде нельзя писать. Во-первых, работа адгезии в равновесных системах никогда не может быть больше, чем работы когезии; во-вторых, коэффициент растекания не может быть положительной величиной, вопреки некоторым сообщениям [6].

В работе [8] автор нарисовал график зависимости краевого угла θ от σ_{SL} , из которого следует, что межфазная энергия σ_{SL} становится равной нулю не при $\theta = 0^\circ$, а при $\theta > 0^\circ$. В этой связи отметим, что строго термодинамически доказана теорема о равенстве нулю межфазной энергии при равенстве нулю краевого угла [4, 9].

Покажем, что в условиях справедливости уравнения Юнга поверхностная энергия твердого тела должна равняться нулю при краевом угле, равном 180° . При этом, по нашим расчетам, $\sigma_{SL} = \sigma_{LV}$, а $\sigma_{SV} = 0$.

Подставляя последнее равенство в уравнение Юнга, получим:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \frac{0 - \sigma_{LV}}{\sigma_{LV}} = -1. \quad (6)$$

Например, для системы жидкое олово — оксид алюминия в [10], со ссылкой на американских авторов Б.С. Аллена и У.О. Кинджери, приводится θ при температуре 1100°C .

С учетом того, что поверхностное натяжение олова при температуре плавления $= 232^\circ\text{C}$ равно $\sigma_{LV} = 544 \text{ мДж/м}^2$ и $d\sigma_{LV}/dt$ равен $0.08 \text{ мДж/(м}^2\text{ }^\circ\text{C)}$, приводя $\sigma_{LV}(\text{Sn})$ к температуре измерения краевого угла, получим:

$$\sigma_{LV} = \sigma_{LV(\text{пл})} - (1100 - 232) \times 0.08 = 475 \text{ мДж/м}^2. \quad (7)$$

Подставляя этот результат в таблицу относительных значений, о которых речь шла выше, получим:

$$\sigma_{SL}(\text{при } \theta = 177^\circ) = 0.999992 \times 475 = 475, \quad \sigma_{SV} = 0.00547 = 2.6 \text{ мДж/м}^2.$$

Последние результаты свидетельствуют о том, что σ_{SL} достигает своего максимального значения при приближении краевого угла к 180° раньше, чем поверхностная энергия твердого тела станет равной нулю, то есть $\sigma_{SV} = 0$ точно при 180° .

Необходимо отметить, что первое уравнение Юнга, называемое уравнением для расчета работы адгезии, позволяет определять работу адгезии жидкости к твердому телу, так как оно содержит только две измеримые в эксперименте величины σ_{LV} и θ .

Второе уравнение, также выведенное Юнгом, называют уравнением косинуса угла смачивания. Оно содержит четыре величины, из которых только две величины могут быть измерены в эксперименте с подобающей точностью σ_{LV} и θ . Из двух оставшихся величин σ_L вообще не измеряется, а σ_{SV} измеряется, но точность невелика. Если учесть, что это уравнение требует, чтобы все четыре величины одновременно присутствовали в контакте при термодинамическом равновесии, то проблемакратно усугубляется. Это уравнение, как правило, записывают в виде:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}. \quad (8)$$

Уравнения (1) и (8) справедливы только в условиях отсутствия в системе твердое тело — жидкость (расплав — пар) взаимной растворимости, химической реакции между контактирующими фазами для абсолютно твердой и гладкой поверхности.

Со времени вывода Юнгом вышеупомянутых уравнений и до недавнего времени вопрос о поведении межфазной энергии σ_{SL} оставался практически неизбылемой проблемой. Ошибка некоторых предшественников заключалась в том, что они вычисляли работу образования зародышей жидкости σ_{LV} из

пара в свободном и замкнутом пространстве, считая этот процесс гомогенным. Затем вычисляли работу образования зародышей жидкости на поверхности твердого тела, считая на этот раз процесс гетерогенным. Поскольку эти теории разрабатывались многими, начиная от Гиббса, по-видимому, нет надобности их подробно здесь излагать.

Работу образования критического зародыша жидкости можно представить в виде:

$$A = \frac{16\pi\sigma_{LV}^3}{3\Delta\mu_1^2 n^2}. \quad (9)$$

Аналогичная работа образования зародышей на плоской поверхности твердого тела записывается так:

$$A = \frac{4\pi\sigma_{LV}^3}{3\Delta\mu_2^2 n^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \quad (10)$$

Сравнение этих выражений дает:

$$\sigma_{LV} \geq \sigma_{LV} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

В связи с тем что твердое тело материально не участвует в процессе образования новой фазы, при записи уравнения (11) принято, что $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$, а число частиц в единице объема должно быть одинаковым по определению.

Уравнение (11) перепишем в виде:

$$1 \geq \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (12)$$

Из (12) при $\theta = 0^\circ$ имеем $1 > 0$, а при $\theta = 180^\circ$, $1 = 1$ или $\sigma_{LV} = \sigma_{LV}$, т.е. гомогенный и гетерогенный процессы становятся тождественными. В сущности, сравнение выше приведенных уравнений ничего нового не дает в решении проблемы с определением межфазных энергий σ_{SL} и σ_{SV} . Сравнение лишь показывает априори, что работа гомогенного образования зародышей жидкости больше, чем гетерогенного, и это неравенство сохраняется в интервале краевых углов от $\theta = 0^\circ$ до 179° . По достижении 180° это неравенство переходит в равенство, как отмечено выше.

Расчеты показывают, что начиная от $\theta = 0^\circ$ до 177° σ_{SL} растет и достигает максимального значения, равного поверхностной энергии жидкости (расплава). Соответственно, начиная от $\theta = 91^\circ$ поверхностная энергия твердого тела уменьшается и достигает минимального значения величины, равной нулю при достижении краевого угла σ_C . Это утверждение находится в соответствии со всеми построениями Юнга для вывода своих уравнений, а именно с тем, что все свои расчеты он проводил в круге единичного радиуса, т.е. в пределах от $\theta = 0^\circ$ до 180° .

В ходе рассмотрения гипотезы Зисмана о величине критического поверхностного натяжения σ_C Ю.С. Липатов, обращаясь к тем исследователям, которые отождествляли θ с поверхностной энергией твердого тела σ_{SV} , высказал следующее мнение: «Такое предположение возможно лишь при равенстве нулю межфазной энергии $\sigma_{SL} = 0$ при косинусе угла смачивания, стремящегося к единице. Для таких утверждений у нас нет оснований. Конечно, при уменьшении поверхностного натяжения жидкости θ величина σ_{SL} падает. Однако экспериментально проверить это утверждение невозможно. Поэтому величину σ_C необходимо рассматривать как чисто эмпирическую, хотя и обладающую определенной ценностью» [11].

Таким образом, Ю.С. Липатов, видимо, этой цитатой хотел выразить мысль об отсутствии в то время экспериментальных или теоретических доказательств справедливости равенства нулю $\sigma_{SL} = 0$ при $\theta = 0$.

На одном и том же полимере при смачивании его водными растворами поверхностно-активных веществ обнаружены различные критические σ_C , что подчеркивает ограниченную общую применимость гипотезы Зисмана, говорится в работе [12].

Особый интерес, по нашему мнению, представляет проведенное в работе И.В. Пуховой вместе с соавторами исследование влияния имплантации ионов серебра и аргона на поверхностные свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ) [13].

В частности, они обнаружили увеличение краевого угла при облучении ионами аргона и серебра поверхности ПТФЭ. Однако вразумительного ответа о механизме воздействия ионов (особенно аргона) на краевой угол авторы не высказали, ограничившись тем, что краевой угол рассчитывали по методу растекающейся капли.

В связи с изложенным можно сформулировать теорему: в пределах справедливости уравнения Юнга для косинуса угла смачивания, если в данной трехфазной равновесной системе краевой угол достигнет 180° , поверхностная энергия такого твердого тела будет равняться нулю. Доказательство этой теоремы дано в работах [4, 9].

По мнению Зисмана, любое вещество, адсорбирующееся на твердой поверхности, не должно понижать θ до значения меньшего, чем поверхностное натяжение жидкости [14].

Заслуживают внимания работы российских исследователей, обобщивших данные σ_{SV} , измеренные различными методами предшественников, и составивших сводную таблицу значений величин поверхностного натяжения полимеров [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрены актуальные вопросы современной термодинамики межфазных явлений. В частности, впервые нам удалось вычислить коэффициенты растекания органических и некоторых других жидкостей по твердой полимерной поверхности с использованием величин межфазных энергий. Это открывает дополнительную возможность рассчитывать с большой точностью межфазные энергии и коэффициенты растекания и в других трехфазных равновесных системах.

Отметим, что при остром угле смачивания поверхностная энергия твердого политетрафторэтилена больше, чем поверхностная энергия жидкости. При тупом угле смачивания, наоборот, поверхностная энергия твердого полимера меньше, чем поверхностная энергия жидкости.

Показано, что в изученных системах все величины S отрицательны, что соответствует основным положениям термодинамики межфазных явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воляк Л.Д., Степанов В.Г., Тарлаков Ю.В., Яргин В.С. О температурной зависимости краевого угла смачивания / Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка. 1976. С. 124–127.
2. Fox H.W., Zisman W.A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. polytetrafluoroethylene // *Journal of Colloid Science*. 1950. № 5. P. 514–531.
3. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наукова думка. 1983.
4. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл – расплав // *Журнал физической химии*. 1981. 55. № 5. С. 1324–1327.
5. Дохов М.П. Изменение межфазных энергий твердое тело – расплав и твердое тело – пар в зависимости от краевого угла // *Изв. вузов: Физика*. 1985. № 7917–В.85. С. 12.
6. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М: 1986. С. 247–257.
7. Good R.J., Girifalco L.A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data // *The Journal of Physical Chemistry*. 1960. 64 (5). P. 561–565.
8. Rhee S.K. A method for determining surface energies of solids // *Materials Science and Engineering*. 1973. 11. № 6. P. 311–318.
9. Дохов М.П. К вопросу о величине межфазной энергии на границе твердое тело – расплав в сингулярных точках // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 362–372.
10. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка. 1972.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка. 1980.
12. Шритапунья Т., Китиянан Б., Скамехорн Дж., Грейди Б., Чавадей С. Смачивание полимерных поверхностей водными растворами поверхностно-активных веществ. Коллоиды и поверхности. А. 2012. 409. С. 30–41.
13. Пухова И.В., Курзина И.А., Савкин К.П., Оскомов К.В., Окс Е.М. Модификация поверхности политетрафторэтилена методом ионной имплантации / Труды Международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. 2015. 5. С. 185–188.
14. Zisman W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // *Advances in chemistry series*. 1964. 43. P. 1–51.
15. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия. 1982.

**THE USE OF INTERPHACIAL ENERGIES TO ESTIMATE
THE SPREADING COEFFICIENTS OF ORGANIC LIQUIDS
BY THE SOLID POLYMER SURFACE OF
POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

M. P. Dokhov*

*Kabardino-Balcarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik,
Russia*

**e-mail: innagubachikova@mail.ru*

In the article, using equations previously obtained by the author, calculations were made of the interfacial energies of a solid polymer – polytetrafluoroethylene in contact with organic liquids and their vapors. Based on the calculation results, the spreading coefficients in the studied systems were calculated. Since Young's derivation of the equation for the cosine of the contact angle, many researchers have attempted to determine the surface energy of solids, which would, in turn, make it possible to determine the interfacial energy at the solid-melt (liquid) interface. However, on the way to solving this problem there were obstacles associated with various processes that accompany phenomena occurring on the surface of a solid body in the presence of a liquid (melt) of another body on its surface. This is not the place to list all types of processes. They are well known to specialists in the field of surface phenomena. Here are just a few of them that affect the surface properties of bodies: chemical reactions, mutual dissolution of components of solid and liquid phases, deformation of solid phases, etc. In the case of contact of the polymer with organic liquids, such obstacles do not exist. Also, since it is impossible to dwell on all publications devoted to the determination of the surface energy of solids, the article discusses specific works on determining the interfacial energy at contact angles close to or equal to zero. Since the question of the behavior of interfacial energy at a contact angle equal to zero is of fundamental importance, and there are conflicting opinions in the literature on this matter, giving the correct answer to this question is an urgent task. Using examples of calculations of interfacial energies of homologous series of organic liquids on a solid surface of polytetrafluoroethylene, we have shown that only at zero contact angle the interfacial energy is zero. In this article, using interfacial energy values, we are the first to calculate the spreading coefficients of organic liquids over the surface of a solid polymer, which, in our opinion, is also an urgent task.

Key words: surface energy, interfacial energy, polytetrafluoroethylene, contact angle, spreading coefficient, n-alkanes, di-(n-alkyl)ethers, n-alkylbenzenes, linear polymethylsiloxanes.

REFERENCES

1. Volyak L.D., Stepanov V.G., Tarlakov Yu.V., Yargin V.S. O temperaturnoy zavisimosti krayevogo ugla smachivaniya [On the temperature dependence of the contact angle] /

- Phizicheskaya himiya granic razdela kontaktiruyushih phase (Physical chemistry of interfaces between contacting phases). Kiev: Naukova dumka. 1976. P. 124–127. [In Russian].
2. Fox H.W., Zisman W.A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*. 1950. № 5. P. 514–531.
 3. Naidich Yu.V., Perevertailo V.M., Grigorenko N.F., Kapilarnye yavleniya v procesah rosta i plavleniya kristallov [Capillary phenomena in the processes of crystal growth and melting]. Kiev: Naukova dumka. 1983. [In Russian].
 4. Dohov M.P. Raschyot mezhfaznoi energiy nekotoryh organicheskikh soedineniy na granice razdela monokristall – rasplav [Calculation of the interfacial energy of some organic compounds at the single crystal–melt interface] // *Zhurnal fizicheskoi himii*. 1981. 55. № 5. P. 1324–1327. [In Russian].
 5. Dohov M.P. Izmenenie mezhfaznih energiy tverdoe telo – rasplav i tverdoe telo – par v zavisimosti ot kraevogo ugla [Change in interfacial energies solid – melt and solid – vapor depending on the contact angle] // *Izv. Vuzov: Fizika*. 1985. № 7917–B.85. P. 12. [In Russian].
 6. Rowlinson J., Widom B. Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti [Molecular theory of capillarity]. M.: 1986. P. 247–257. [In Russian].
 7. Good R.J., Girifalco L.A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data // *The Journal of Physical Chemistry*. 1960. 64 (5). P. 561–565.
 8. Rhee S.K. A method for determining surface energies of solids // *Materials Science and Engineering*. 1973. 11. № 6. P. 311–318.
 9. Dohov M.P. K voprosu o velichine mezhfaznoi energii na granice razdela tverdoe telo – rasplav v singularnyn tochkah [On the question of the magnitude of interfacial energy at the solid–melt boundary at singular points] // *Rasplavy (Melts)*. 2022. 4. P. 362–372. [In Russian].
 10. Naidich Yu.V. Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavah [Contact phenomena in metal melts]. Kiev: Naukova dumka. 1972. [In Russian].
 11. Lipatov Yu.S. Mezhfaznye yavleniya v polimerah [Interfacial phenomena in polymers]. Kiev: Naukova dumka. 1980. [In Russian].
 12. Sritapunya T., Kitiyanan B., Scamehorn J., Grady B., Chavadej S. Wetting of polymer surfaces by aqueous surfactant solutions // *Colloids and surfaces A*. 2012. 409. P. 30–41.
 13. Puhova I.V., Kurzina I.A., Savkin K.P., Oskomov K.V., Oks E.M. Modifikatsiya poverkhnosti politetraftoretilena metodom ionnoy implantatsii [Modification of the surface of polytetrafluoroethylene by ion implantation] / *Trudy mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo simpoziuma. Fizika poverkhnostnykh yavleniy, mezhfaznykh granits i fazovyye perekhody* (Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions.). 2015. 5. P. 185–188. [In Russian].
 14. Zisman W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // *Advances in chemistry series*. 1964. 43. P. 1–51.
 15. Pugachevich P.P., Beglyarov E.M., Lavigin I.A. Poverkhnostnye yavleniya v polimerah [Surface phenomena in polymers]. M: Himiya. 1982. [In Russian].