

A peremszög-mérések alternatív értelmezéséről

PÁSZLI István^a és MOHAMMEDNÉ ZIEGLER Ildikó^{b,*}

^a Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 2., 1117 Budapest

^bMTA- Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67., 1251 Budapest

1. Bevezetés

A nedvesedés-elméleti vizsgálatok - elvi és gyakorlati szempontból egyaránt - legfontosabb célkitűzése a szilárd-, ill. a fluid fázisok illeszkedését „megszabó” releváns fizikai változók (pl. a θ_L felületi feszültségek, $\{\theta_{ij}\}$ peremszög i és j indexe lehet V , L , és S , ami rendre a gáz, folyadék és szilárd halmazállapotra utal} ill. a $\cos\theta_L$, az ún. Rehbinderszám) és a köztük fennálló összefüggések megadása¹⁻⁴ (a továbbiakban a θ_L peremszög a szilárd-felületi feszültségek direkt módon nem mérhető meg (becslés is csak speciális anyagi együttes - pl. csillám-felszín⁵ - esetén adható). A mennyiség indirekt meghatározását az illeszkedést leíró Young-egyenlet⁶ kizárólagos felhasználása nem biztosítja (a számíthatóság csak azonos számú független változóból, ill. egyenletből álló algebrailag határozott rendszer esetén lehetséges). A határozatlanság az ún. konstruktív (pl. a Good-Girifalco-, Fowkes-, stb. egyenlet⁷⁻⁹) alkalmazásával sem szüntethető meg: az ezirányú kísérletek mindegyike - az elmúlt ötven évben végzett intenzív és számos részmegállapítást eredményező kutatás¹⁰⁻²² ellenére - alapeljárásban véve sikertelen maradt.

A szilárd felszíni feszültségek viszonylag egyszerű meghatározására kínál lehetőséget a kapillaritás ún. paraméteres reprezentációja. Az apparátus az általános dimenzió-egyenletre (un. Wallot-formula²³⁻³⁰) támaszkodik: igazolható^{31,32}, hogy a $\{\varphi; \psi\}$ szomszédos fázisok saját - „individuális” - járulékait az $S_{\varphi\psi}$ fázishatárreteg kollektív jellegű $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültségében kizárólag a tömb-fázis mennyiségektől függő χ_φ , ill. χ_ψ tenzió-paraméterek határozzák meg, a felületi feszültség az utóbbiak

$$\gamma_{\varphi\psi} = \chi_\varphi \chi_\psi \quad (1)$$

szorzata. A fázishatárreteg kollektív változói tehát - a termodinamikai egyensúly következményeként - individuális jellegű tömb-fázismennyiségekre szeparálhatók, ill. a klasszikus felületi összefüggések paraméterekkel is kifejezhetők. A fázisokat új típusú anyagi állandókat egyénileg jellemző $\chi_{\varphi,\psi,\dots}$ szubsztanciális paraméterek a kapillaritás individuális reprezentációjának (más néven tenzió-parameters módszer) kardinális fizikai mennyiségei; a rendszer kapillaris állapota egyértelműen adott, ha a paraméterek mind ismertek.

Az (1) összefüggés bevezetésével a felületi feszültségek maradéktalan hozzáférhetőségét biztosító bővített deskriptív modell alakítható ki. Az apparátus alkalmazását a szilárdfelszíni (felületi-) feszültségek „mérésében” néhány - peremszögekre vonatkozó - adat kiértékelése kapcsán mutatjuk be.

2. A paraméterek meghatározása

A szimultán egyensúlyokban egy-egy fázis paramétere a többi fázissal fennálló kölcsönhatások mindegyikében szükségképp ugyanakkora: a mennyiség tehát a szóbanforgó fázist tartalmazó bármely rendszer vizsgálatával is megállapítható. A folyadékok tenzió-paraméterei három - egymással egyensúlyt tartó - folyadék- fázispár felületi feszültség adataiból a (1) egyenlet alapján a

$$\chi_1 = \sqrt{\chi_1^2} = \sqrt{\frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_2 \chi_3}} \chi_1 \chi_3 = \sqrt{\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{23}}} \gamma_{13} \quad (2)$$

(ill. az indexek ciklikus permutációjával kapható) formula felhasználásával határozhatók meg. Gőzfázisokra szabadfelszíni feszültség és a folyadék tenzió-paramétere ismeretében a

$$\chi_V = (\chi_V \chi_L / \chi_L) = (\gamma_{LV} / \chi_L) \quad (3)$$

kifejezés alapján számítható a tenzió-paraméter. Az 1. táblázat néhány - mért mennyiségekből³³ meghatározott - fluid tenzió-paramétert tartalmaz. A szilárd fázis szubsztanciális paramétere a Young-egyenlet alapján állapítható meg. A tradicionális összefüggés kollektív réteg-mennyiségeket tartalmaz,

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta_L) \quad (4)$$

míg a fázisokat egyénileg jellemző változókkal történő leírással (tömören fogalmazva individuális reprezentációban vagy) a fázisok paraméterei viszonyát

$$\frac{|(1/\chi_L) - (1/\chi_V)|}{(1/\chi_S)} = |\cos \theta_L| \quad (5)$$

fejezi ki. A szilárd paraméter a

$$\chi_S = \left| \frac{\gamma_{LV}}{\chi_V - \chi_L} \cos \theta_L \right| \quad (6)$$

kifejezés szerint a nedvesítő fluid fázispár paraméterei és a kísérletileg meghatározott Rehbinderszám felhasználásával számítható.

A 2. táblázat Kwok^{34,35} sík polimerfelszínre, ill. bevonatokra vonatkozó nagy pontosságú peremszög-adatai felhasználásával - a σ - szórás figyelembe vételével - számított paramétereket tartalmaz.

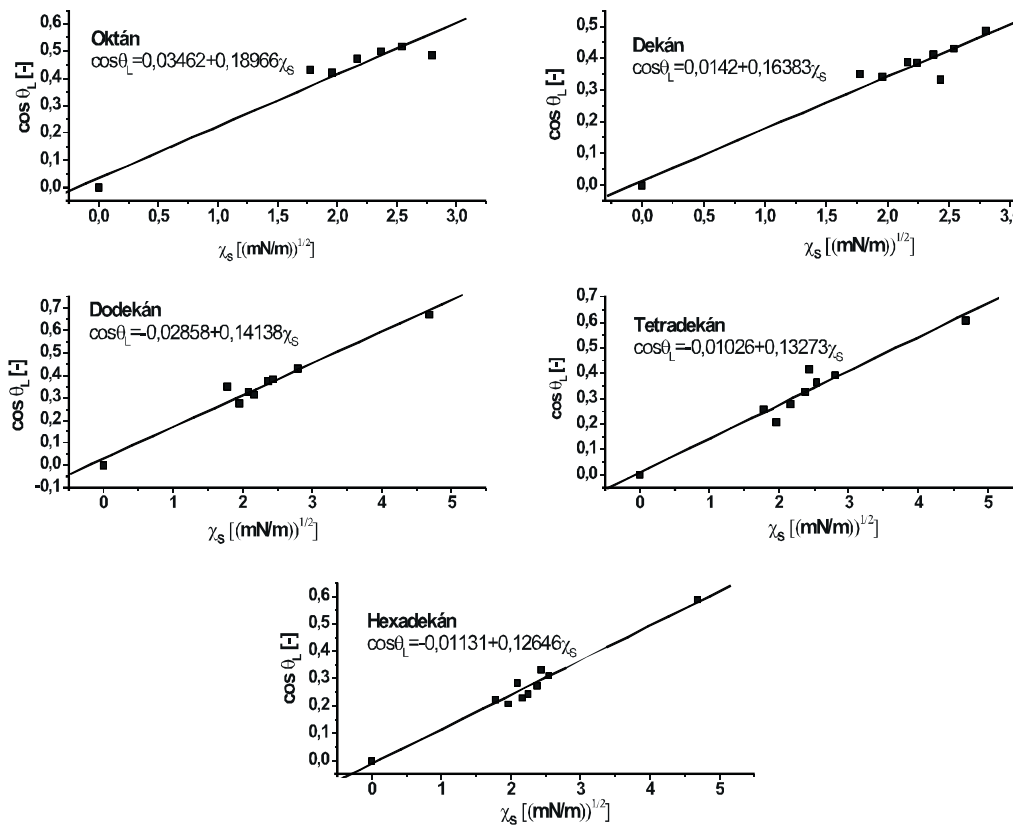
A paraméterek meghatározhatóságát az (1) egyenlet tehát maradéktalanul biztosítja.

*Mohammedné Ziegler I., jelenlegi cím: Richter Gedeon Rt., Minőségirányítási Főosztály, Esztergomi út 27., 2510 Dorog, Tel.: +(33)-530-000/309; fax: +(33)-530-013; e-mail:mohazihu@yahoo.com vagy mohammedne@richter.hu.

1. Táblázat. Felületi feszültség adatokból³³ számított tenzióparaméterek szobahőmérsékleten^a

Folyadék	γ_{LV}	$\gamma_{L,víz}$	$\gamma_{L,Hg}$	χ_L	χ_V
Hexán	19,50	51,20	380,0	7,16	2,72
Heptán	20,30	50,70	377,0	7,11	2,86
Oktán	21,70	50,90	375,0	7,07	3,07
Víz	72,40	-	380,0	7,16	10,11
Higany	480,00	380,00	-	53,06	9,05

^aA felületi feszültséget $[\gamma] = (mN/m)$, a szubsztanciális paramétereket $[\chi] = (mN/m)^{1/2}$ egységekben adtuk meg.

1. Ábra. Azonos fluid fázispárral különböző szilárd felületeken nyert peremszög adatokból^{34,35} adódó egyenesek

3. Az individuális reprezentáció és a Young-egyenlet

Az (5) „paraméteres” Young-egyenletből az $|(1/\chi_V) - (1/\chi_L)| = \Delta_{LV}$ jelöléssel adódó

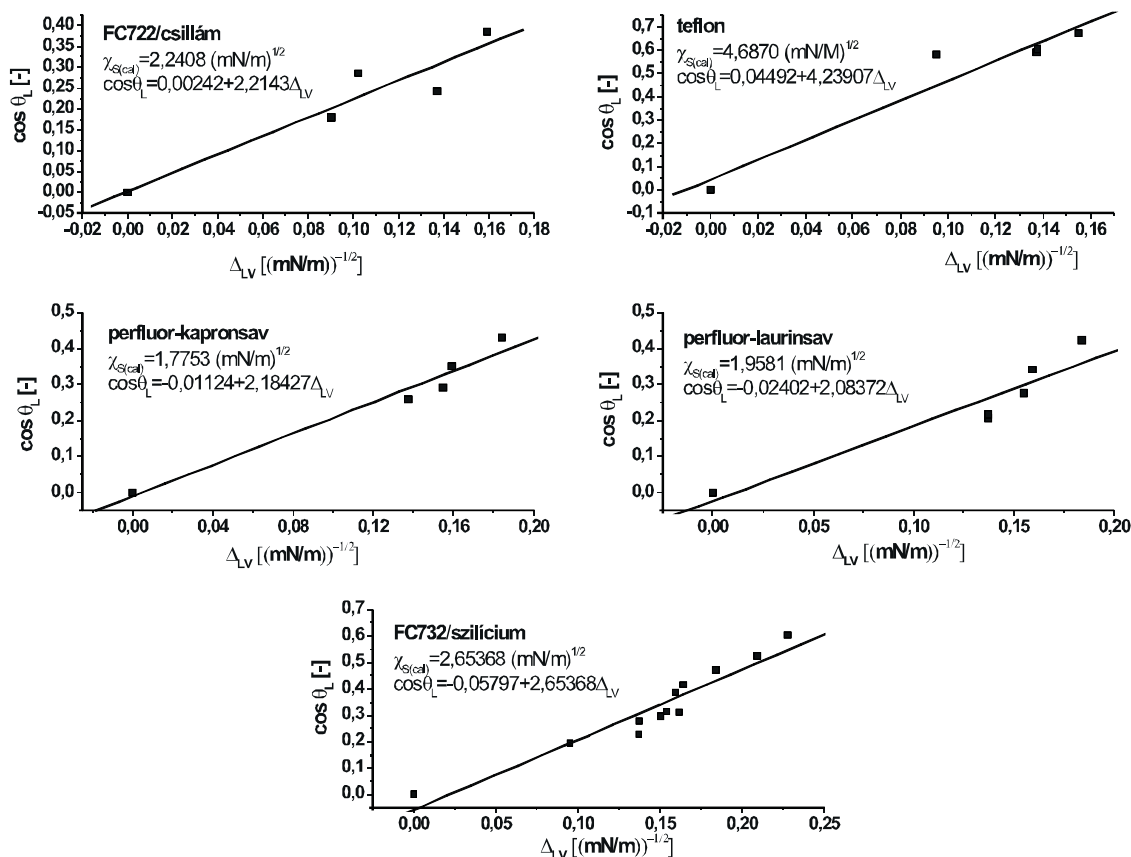
$$\cos \theta_L = \chi_S \cdot \Delta_{LV} \quad (7)$$

identitás alapján kizárólag tenzió-paraméteres módszerrel felismerhető szabályok értelmezhetők: a Rehbinderszám és a χ_S , ill. a Δ_{LV} mennyiség között (*ad oculos* is megállapítható) linearitás áll fenn.

Ugyanazt a fluid fázispárt és különböző szilárd fázisokat tartalmazó rendszerek sorozatára vonatkozó néhány egyenest tartalmaz a 1. ábra. A 2. ábra ugyanarra a szilárd fázisra vonatkozó különböző fluid fázisok Δ_{LV} , ill. $(\cos \theta_L)$ értékekből számított egyeneseket tartalmaz. A

Rehbinderszámra, ill. a tenzió-paraméterekre vonatkozó összefüggések egzisztenciája tehát kísérletileg egyértelműen alátámasztható.

A szilárdfelszíni feszültség meghatározásának a négyváltozós Young-egyenlet határozatlanságából adódó problémája paraméteres reprezentációban egyáltalán nem jelentkezik: az egyenlet ismert értékű fluid paraméterek esetén csupán egyetlen „ismeretlen” tartalmaz, χ_S értéke tehát hozzáférhető, vagyis az (1) transzformációs egyenlet alkalmazásával a szilárd fázisok felületi feszültségei is közvetlenül meghatározhatók. Teflon/víz/vízgőz rendszerre az átlagos (haladó-) peremszög $\theta_L = 110,3^\circ$ értékű⁴, így a teflon tenzió-paramétere $8,5497 (mN/m)^{1/2}$, vagyis a szilárd/fluid felületi feszültség - az (1) egyenlet alapján - vízre $61,22 (mN/m)$, vízgőzre pedig $86,43 (mN/m)$ nagyságú.



2. Ábra. Különböző szilárd felszíneken nyert peremszög értékekből^{34,35} a (7) egyenlet alapján származtatott egyenesek

4. Az eredmények értelmezése

A szilárdfelszíni feszültség meghatározásának problémája valójában az állapotváltozás fizikai mennyiségei megválasztásával – lényegében tehát reprezentációs problémával – kapcsolatos.

A kapillaritás paraméteres-, ill. tradicionális reprezentációja ugyanazt a rendszer-állapotot lényegileg különböző változók felhasználásával írja le: az előbbi apparátusának individuális változói multiplikatív jellegűek, a felületi feszültség tradicionálisan értelmezett különféle „eredetű” (k-féle pl. diszperziós-, ill. nem-diszperziós) kollektív jellegű komponensei viszont additívak. A tömb-fázis potenciál is épp az utóbbiak szuperpozíciója

$$u(Q) = \sum_k u_k(Q) \quad (8)$$

a réteg „eredő” $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültsége így valóban az erőhatás-típusok számával megegyező független $k \gamma_{\varphi\psi}$ „komponensre” bontható, ill. a

$$\gamma_{\varphi\psi} = \sum_k k \gamma_{\varphi\psi} \quad (9)$$

összegként adható meg. A komponensek meghatározását nehezíti, hogy az erők, ill. potenciálok nem csak egy-egy adott fázis más fázisokkal képzett határreégeiben, hanem még ugyanazon tömb-fázis páros (pl. folyadék, vagy gőz fázisba ágyazott kristályok) különböző rétegeiben is eltérnek egymástól. Elvileg még fontosabb, hogy az erők lehetséges típusai – így a részpotenciálok – sem mind ismertek: a

felületi feszültség ún. teljes felbontása a komponensek hozzáférhetetlensége miatt tehát elvileg nem végezhető el, így logikailag teljes elmélet sem értelmezhető.

Az „individuális” módszer más diszciplínák már ismert kapcsolatainak alapszik, kísérletileg alátámasztható, alkalmazásához – mérés technikai szempontból – nincs szükség új metodikák „beállítására”, az adatok „hagyományos” kísérleti eljárások (pl. fluid-felületi feszültségek és a peremszög) felhasználásával, a rész kölcsönhatások konkrét ismerete nélkül is maradéktalanul meghatározhatók. Az *individuális reprezentáció* a kapillaritás apparátusát *lényegileg* egészíti ki!

5. Összefoglalás

A *dimenzió-analízis*, ill. a *hasonlóság-elmélet* heurisztikusan átfogó formalizmusa alapján bevezetett individuális változók felhasználásával a szilárdfelszíni feszültségek meghatározásának általános - a peremszög mérésén alapuló - módszere értelmezhető. A deskriptív modell a tradicionális elméletek koncepciójától főként szemléletmódjában különbözik. Fizikai mennyiségei a tömb-fázisok állapotmennyiségei függvényeként adottak: így az egyáltalán levonható következtetések alapját is – az egyszerűbben áttekinthető és jellemezhető – tömb-fázis viszonyok képezik. Ez a körülmény is indokolja az tenzió-paraméteres módszer alkalmazását.

2. Táblázat. Néhány példa a szubsztanciális paraméterek számítására Kwok^{34,35} adataiból

Szilárd fázis	Fluid fázis	θ_L	χ_s	$\bar{\chi}_s$	SD	Szilárd fázis	Fluid fázis	θ_L	χ_s	$\bar{\chi}_s$	SD
FC-722-vel bevont csillám	Víz	118,69	-			Perfluór-kapronsav	Hexán	52,9	2,6498		
	Glicerín	111,73	1,9839				Heptán	58,4	2,5090		
	cis-Dekalin	79,56	1,7692				Oktán	61,9	2,5570		
	Hexadekán	75,94	2,7938				Nonán	65,4	2,5366		
	trans-Dekalin	73,38	2,4166				Dekán	67,2	2,4330		
	Dekán	67,36	-	2,2408	0,456		Dodekán	71,7	2,0260		
	Formamid	108,49	-				Tetradekán	73,9	1,8289		
	Dijód-metán	101,17	-				Hexadekán	76,7	1,6753	2,1674	0,343
Teflon	Etilén-glikol	97,87	-			Etanol	70,0	1,8470			
	1-Bróm-naftalin	93,81	-			Propanol	71,8	1,9351			
	Dodekán	47,8	4,3340	4,6870		Butanol	72,7	1,9760			
	Tetradekán	52,6	4,0062	(oktanol	0,964	Oktanol	78,8	2,0405			
	1-Oktanol	54,4	6,1162	kiha- gyásával:	(0,178)						
	Hexadekán	53,9	4,2916	4,2106)							

^aA szubsztanciális paramétereket $[\chi] = (mN/m)^{1/2}$ egységekben adtuk meg, az SD az empirikus szórás.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Hórvölgyi Zoltán docensnek (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi E.) és Vörös Miklósnak (Országos Meteorológiai Intézet) a munkában nyújtott segítségért.

Hivatkozások

- Dörfler, H.-D. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verl.: Berlin, 2002.
- Neumann, A. W., Spelt, J. S. (eds.) *Applied Surface Thermodynamics* (Surfactant Science Series, Vol. 63.), Marcel Dekker Inc.: New York, 1996.
- Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley: New York, 1990.
- Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. III. (Liquid-Fluid Interfaces), Academic Press: San Diego, 2000.
- Bailey, A. I.; Daniels, H. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 1972, 250, 148.
- Young, T. *Phyl. Trans. R. Soc. London* 1805, 95, 65.
- Good, R. J.; Girifalco, L. A. *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 561.
- Good, R. J. *Aspects of Adhesion* (ed.: Alner, D. J. and Allen, K. W.), Vol. 7., Transcripta Press: London, 1973.
- Fowkes, F. M. *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Vol. 1., (ed.: Patrick, R. L.), Marcel Dekker, New York, 1967.
- Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Coll. Sci.* 1950, 5, 514.
- Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Coll. Interf. Sci.* 1952, 7, 109.
- Zisman, W. A. *J. Coll. Interf. Sci.* 1952, 7, 456.
- Ellison, A. H. *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 503.
- Good, R. J.; Girifalco, L. A. *J. Phys. Chem.* 1960, 61, 561.
- Fowkes, F. M. *Ind. Eng. Chem.* 1964, 56, 40.
- Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 510.
- Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polymer Sci.* 1969, 13, 1741.
- Johnson, R. E. Jr.; Dettre, R. *Wettability and Contact Angles* (in Matijevic, E. (ed.): *Surface and Colloid Science*, Vol. 2.), Wiley-Interscience: New York, 1969.
- Wu, S. J. *Polym. Sci. C* 1971, 34, 19.
- Wu, S. J. *Colloid Interface Sci.* 1979, 71, 605.
- Ko, Y. C.; Ratner, B. D.; Hoffman, A. S. *J. Col. Interf. Sci.* 1981, 82, 25.
- van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. *J. Adv. Coll. Interf. Sci.* 1987, 28, 35.
- Wallot, J. *Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen*, J. A. Barth Verl.: Leipzig, 1953.
- Buckingham, E. *Phys. Rev.* 1914, 4, 345.
- Ehrenfest-Afanassjewa, T. *Math. Ann.* 1916, 77, 259.
- Bridgman, P. W. *Dimensional Analysis*, AMS Press: New York, 1978.
- Szücs, E. *Similitude and Modelling* (Fundamental Studies in Engineering 2), Elsevier: Amsterdam, 1980.
- Fleischmann, R. *Z. Physik* 1954, 138, 301.
- Fleischmann, R. *Z. Physik* 1951, 129, 377.
- Fues, E. *Z. Physik* 1937, 107, 662.
- Pászli, I.; László, K. *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282, 243.
- Pászli, I.; László, K. *Magy. Kém. Foly.* 2004, 109-110, 76.
- Wolf, K. L. *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Bd. I.-II., Springer-Verl.: Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959.
- Kwok, D. Y.; Li, D.; Neumann, A. W. *Coll. Surface A* 1994, 89, 181.
- Kwok, D. Y.; Liu, R.; Mui, M.; Neumann, A. W. *Coll. Surface A*, 1996, 116.

On the alternative evaluation of contact angle determinations

In wetting theory, the most important quantities are the $\gamma_{\phi\psi}$ surface free energy, the θ_L contact angle and $\cos\theta_L$, the so-called Reh binder number. The connection among these quantities is given by the Young equation in which the surface free energy of solid surfaces cannot be derived by direct measurement. However, in this paper it is shown that the application of the so-called individual representation allows for the measurement of the surface free energy of each phase on the basis of contact

angle measurement without constructing additional relations such as assumptions that are difficult to rationalize theoretically. Based on dimensional analysis and the theory of similarity, the traditional relations of capillarity can also be expressed as a function of the so-called substantial parameters, the fundamental quantities of the individual representation. This approach is founded on the fact that, in a heterogeneous system, the state of the interfacial layers depends upon, by definition, the properties of the bulk phases.