

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

© 2019 г. С. П. Молчанов^{1, *}, В. И. Ролдугин², И. А. Чернова-Хараева³, И. Н. Сенчихин²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Россия 119071 Москва, Ленинский просп., 29

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Россия 119071 Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

³Центр фотохимии РАН
Россия 119421 Москва, ул. Новаторов, д. 7а, корп. 1

*e-mail: sptomolchanov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2018 г.

После доработки 27.08.2018 г.

Принята к публикации 19.09.2018 г.

Проведены эксперименты, нацеленные на выяснение роли электрокинетического потенциала (заряда) частиц в процессах испарения капель их водных дисперсий и формирования кольцевых осадков (эффект кофейного пятна – coffee ring effect). Исследовано влияние заряда частиц на начальный краевой угол капли дисперсии, угол депиннинга, морфологию твердого осадка и динамику испарения капли. Показано, что увеличение электрокинетического потенциала частиц приводит к снижению угла депиннинга, изменению формы твердого осадка и смене сценариев испарения капли. Высказано предположение, что ключевым фактором в явлении депиннинга является сольватационное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. На основании полученных результатов уточнен механизм реализации разных сценариев испарения капель дисперсий.

DOI: 10.1134/S0023291219020095

1. ВВЕДЕНИЕ

Самосборка наночастиц важна в разнообразных процессах современных нанотехнологий [1–3]. Она лежит и в основе так называемого эффекта кофейного пятна (coffee ring effect, CRE). Работы [4, 5] стимулировали интерес к изучению процесса испарения сидячих капель дисперсий и растворов. В них было показано, что осаждение диспергированного (растворенного) вещества идет по достаточно сложному механизму, который до конца не понятен. Вместе с тем, уже сейчас CRE нашел применение в различных областях, в том числе в цифровой печати [6–8], археологии [9] и биомедицине [10–12].

Настоящая статья является продолжением серии начатых нами ранее [13–18] детальных экспериментальных исследований процесса испарения капель коллоидных дисперсий и закономерностей формирования кольцевых осадков. На первом этапе было изучено [13] влияние на начальный краевой угол (θ_0) капли различных факторов, таких как способ обработки поверхности подложки, режим нанесения капель, их объем, природа частиц дисперсии и их концентрация. Было отмечено, что в случае микрокапель и однородных по-

верхностей структура осадка зависит от величины θ_0 сильнее, чем при испарении макрокапель. Далее в экспериментах по испарению капель чистой воды на гидрофобной и гидрофильной подложках [14] было отмечено различное чередование режимов испарения “без изменения радиуса” и “без изменения формы” капли. При изучении испарения капель дисперсий полистирола, кремнезема и левасила были выделены [14] три типичных сценария испарения. В отличие от ранее представленных в литературе [19] двух сценариев испарения капли – “от центра к периферии” и от “периферии к центру” – мы назвали их “от центра к периферии с образованием кольца” (сценарий I), “от периферии к центру с образованием кольца” (II) и “от периферии к центру с образованием диска” (III). Было показано, что каждый сценарий характеризуется собственной последовательностью процессов, влияющих на движение линии трехфазного контакта (ЛТК) и формирование осадка. При близких значениях θ_0 каждому из сценариев отвечает не только специфическая форма осадка, но и определенная продолжительность состояния покоя (неподвижности) ЛТК, характер ее перемещения и величина краевого угла оттекания. Затем в работе [15] мы исследовали

Таблица 1. Диаметр D и ζ -потенциал полимерных частиц

Номер образца	D , нм	ζ , мВ (в воде)*
1	200	-10.9
2	470	+14.7
3	470	+39.6
4	455	-52.6
5	290	-27.8

* Данные производителя.

влияние значения θ_0 на структуру твердого осадка, образующегося в процессе испарения капли. Установлено, что с ростом значений θ_0 в диапазоне от 5° до 94° финальная форма осадка изменяется от диска к кольцу, от кольца к диску и от диска к полусфере. При малых θ_0 было обнаружено изменение сценария испарения капли, связанное с плоской формой капли, обеспечивающей высокую скорость ее испарения. В последующих работах [16, 17] были проведены эксперименты, нацеленные на выяснение причин и механизмов пиннинга (закрепления ЛТК при испарении капли дисперсии) и депиннинга (начала движения ЛТК испаряющейся капли дисперсии). Сначала [16] были обсуждены причины пиннинга в случае капель чистой дисперсионной среды, испаряющихся на гидрофобной и гидрофильной подложках. Затем, уже для капель дисперсий, были показаны три основных механизма пиннинга. Первый из них обусловлен гистерезисом краевого угла, второй – адсорбцией частиц на подложке вблизи ЛТК, а третий – формированием плотного слоя частиц на подложке. Кроме того, была выявлена связь между реализующимся механизмом пиннинга и степенью гидрофильности подложки. Было обнаружено [17], что до наступления депиннинга частицы могут образовывать вблизи ЛТК плотный гель, который переходит в твердое состояние только вне периметра смачивания. Прослежена связь между механизмами депиннинга и сценариями испарения капли. Далее были рассмотрены динамика формирования и структура твердых осадков в зависимости от различных физико-химических параметров системы [18]. Эксперименты проводились с каплями, испаряющимися по разным сценариям. Варьировались размер и концентрация частиц дисперсии, состав дисперсионной среды, объем капли, смачиваемость подложки. Определены параметры, позволяющие целенаправленно управлять структурой осадка, и показана возможность получения осадков как в виде тонких колец, так и в виде сплошных дисков.

В предыдущих работах мы только вскользь касались вопроса влияния величины электрокине-

тического потенциала (ζ) частиц на их капиллярную самосборку [13] и отмечали незначительное его влияние на θ_0 . Тем не менее, некоторые авторы (см., например, обзор [20] и цитируемую в нем литературу) отмечали выраженную взаимосвязь между величиной ζ -потенциала частиц дисперсий, природой подложки и морфологией формирующихся осадков. Однако, как правило, исследовались достаточно сложные дисперсные системы (многокомпонентные, содержащие ПАВ или анизотропные частицы наряду со сферическими), что затрудняет понимание роли поверхностного заряда частиц в формировании осадка.

В настоящем сообщении на примере модельных дисперсий (состоящих только из сферических частиц и чистой дисперсионной среды – воды) мы проанализируем влияние изменения ζ -потенциала частиц на значения θ_0 капли, а также краевого угла в момент депиннинга (“угла депиннинга”, θ_{dep}), время между моментами пиннинга и депиннинга (“время депиннинга”, t_{dep}), морфологию твердого осадка и динамику испарения капли.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с каплями водных дисперсий частиц полистирольных латексов [21], поверхность которых содержала те или иные функциональные группы, способные к ионизации; за счет этого варьировалась величина их ζ -потенциала (табл. 1). Концентрация частиц в дисперсиях составляла 1, 2.5 и 5 мас.

Размер частиц контролировали методом динамического рассеяния света на спектрометре Photocor Complex (ООО “Фотокор”, Россия).

Частицы были диспергированы в деионизованной воде, полученной с помощью сорбционной и ионообменной фильтрации и механической микрофильтрации на деионизаторе Д-301 (Аквилон, Россия).

Подложками служили предметные стекла Thermo Scientific SuperFrost (Menzel-Glaser, Германия) с размерами 76 мм × 26 мм × 1 мм, предварительно очищенные от загрязнений. Для этого их последовательно обрабатывали раствором моющего средства Fairy, ацетоном и хромовой смесью в ультразвуковой ванне в течение 10–20 мин, а затем промывали деионизованной водой и высушивали.

Перед проведением экспериментов по испарению капель дисперсии подвергали обработке в ультразвуковой ванне УЗВ-2 (ПФК “Сапфир”, Россия) в течение 15 мин.

Микрокапли наносили на подложку одноразовой пипеткой-дозатором Lenpipet Digital.

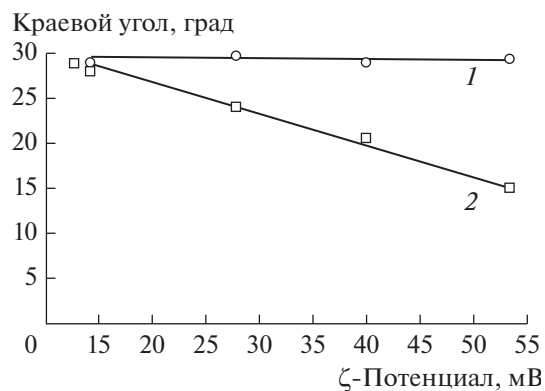


Рис. 1. Зависимости начального краевого угла (1) и угла депиннинга (2) капли от ζ -потенциала частиц дисперсии с концентрацией 5 мас. %.

Наблюдение за каплями дисперсий и измерения краевых углов осуществляли на оптическом видеостенде (ЦФ РАН, Россия) [3]. Он состоит из измерительного столика и вертикального и горизонтального длиннофокусных микроскопов с видеокамерами, следящими за каплей под разными углами. Подложку помещали на столик и, запустив регистрацию изображений с интервалом 2 с, наносили на нее каплю объемом 20 мкл. Изображения капли регистрировали до полного ее испарения. По полученным изображениям определяли все необходимые параметры: начальный (θ_0) и текущий краевые углы, $\theta_{\text{деп}}$ и $t_{\text{деп}}$. Использовалось программное обеспечение, разработанное в Центре фотохимии РАН, которое позволяет определять краевой угол капли по параметрам ее “бокового” изображения.

Все эксперименты проводили в стандартных лабораторных условиях: температура – 20°C, относительная влажность – 25%.

Определение $\theta_{\text{деп}}$ для капель оказалась проблематичным из-за больших погрешностей, обусловленных неоднозначностью визуальной регистрации. Поэтому точное определение $\theta_{\text{деп}}$ проводили, измеряя критический угол оттекания на вертикальной пластинке после нанесения на нее адсорбционного слоя частиц и выдерживания в той же дисперсии в течение времени, соответствующего времени депиннинга для капли. Корректность этой методики показана в работе [17]. Далее мы будем использовать значения $\theta_{\text{деп}}$, определенные именно этим способом.

3. ζ -ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ И НАЧАЛЬНЫЙ КРАЕВОЙ УГОЛ

Сразу после нанесения капли на подложку регистрировали начальный краевой угол θ_0 . На рис. 1 (кривая 1) представлен график зависимости θ_0 от

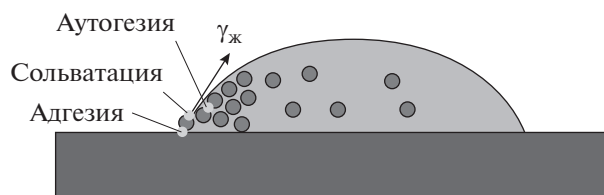


Рис. 2. Схематическое изображение капли дисперсии в момент депиннинга. Пояснения в тексте.

потенциала частиц дисперсий с концентрацией 5 мас. %. Видно, что увеличение значения ζ -потенциала приводит к очень небольшому уменьшению θ_0 , всего на 1.5°. Однако если принять во внимание естественный разброс значений θ_0 (1.7°) и возможные погрешности, связанные с нанесением капель (4.4°) и измерением θ_0 [13], начальный краевой угол можно считать неизменным. Иными словами, в данном случае ожидаемое изменение θ_0 при варьировании ζ -потенциала (вследствие электрокапиллярного эффекта) незначительно и фактически не регистрируется.

Следует отметить, что концентрация частиц на межфазной поверхности жидкость/газ и вблизи ЛТК сразу после нанесения капли на подложку (компенсационные потоки, поставляющие к ним частицы, еще не возникли) относительно невысока по сравнению с последующими стадиями испарения. Именно поэтому изменение ζ -потенциала частиц слабо влияет на величину θ_0 . Напомним, что при варьировании материала частиц и их концентрации в растворе [14, 17] наблюдаемые изменения θ_0 также были незначительными.

Отметим, что после нанесения капель на подложку сразу же происходил пиннинг.

4. ζ -ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ И УГОЛ ДЕПИНИНГА

Напомним, что, говоря о депиннинге, мы имеем в виду начало движения ЛТК по образующемуся осадку. Подробно механизмы его возникновения рассмотрены в работе [17]. Причиной возникновения этого движения является поверхностное натяжение дисперсии $\gamma_{\text{ж}}$ (рис. 2). В процессе испарения капли с закрепленной ЛТК уменьшается краевой угол, т.е. возрастает проекция $\gamma_{\text{ж}}$ на плоскость подложки. Это вызывает нарушение баланса сил в уравнении Юнга и возникновение постоянно нарастающей суммарной силы, действующей на ЛТК в направлении центра основания капли. В состоянии покоя (неподвижности) ЛТК эта сила уравновешивается силой противодействия, которую обеспечивает некая “связь”, удерживающая ЛТК на подложке. Движение ЛТК начинается при разрушении этой “связи”, и под

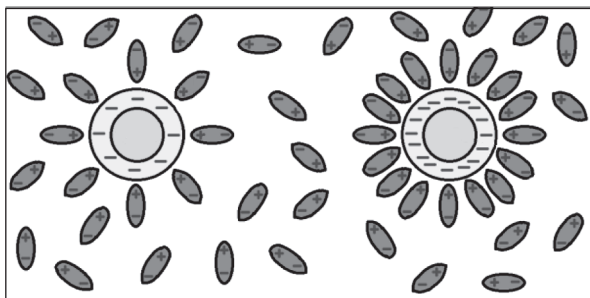


Рис. 3. Схематическое изображение частиц с разным ζ -потенциалом в водной дисперсии.

действием $\gamma_{ж}$ капля стремится принять равновесное положение (форму).

В работе [17] также было показано, что внутренняя граница твердого осадка и ЛТК неразделимы: в коллоидном растворе в случае высоких концентраций частиц содержится плотный гель, а твердый осадок отсутствует (кроме адсорбированного на подложке слоя частиц, если он есть). ЛТК всегда находится на границе геля и твердого осадка, поэтому ее движение связано с формированием последнего. В этой же работе [17] утверждалось, что для депиннинга необходимо выполнение сразу двух условий: наличия в области мениска геля плотноупакованных частиц и достижения краевым углом “критического” значения. Более того, было показано, что концентрация частиц влияет на величину этого “критического” значения через поверхностное натяжение $\gamma_{ж}$. На основании перечисленных выше экспериментальных фактов, принимая во внимание, что депиннинг наступает под действием постоянно возрастающей в плоскости подложки силы и имеет пороговый характер, можно сделать следующий вывод: в момент пиннинга между подложкой и ЛТК возникает некоторая “связь”, препятствующая ее перемещению и разрушающаяся в момент депиннинга. Подтвердим это утверждение.

На рис. 1 (кривая 2) изображена зависимость величины $\theta_{деп}$ от значения ζ -потенциала частиц при их концентрации в дисперсии 5 мас. %. Видно, что имеет место уменьшение $\theta_{деп}$ с ростом значения ζ -потенциала частиц. Для объяснения этого эффекта рассмотрим детально, за счет чего образуется и разрушается “связь” между подложкой и ЛТК.

Согласно подробному описанию процесса пиннинга [16], все три механизма его возникновения приводят к тому, что по всему периметру основания капли оказываются адсорбированные частицы, которые и удерживают на месте ЛТК. Таким образом (рис. 2), образование “связи” между подложкой и ЛТК обусловлено двумя причинами: адгезионным взаимодействием частиц с

подложкой и их сольватационным взаимодействием с молекулами дисперсионной среды. Для полноты изложения следует указать и на аутогезионное взаимодействие частиц в дисперсионной среде.

В качестве модельного будем использовать потенциал ДЛФО. Будем считать, что состояние твердого осадка соответствует аутогезионному взаимодействию частиц в первичном минимуме потенциальной кривой, а состояние геля — в ее вторичном. При этом адгезия частиц к подложке, вызывающая пиннинг, отвечает взаимодействию в первичном минимуме.

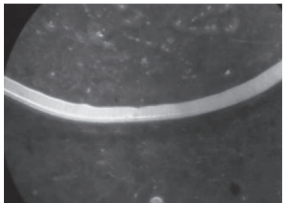
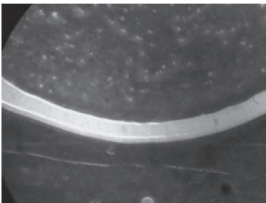
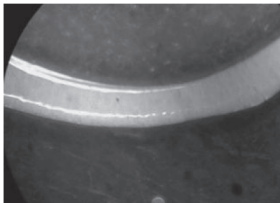
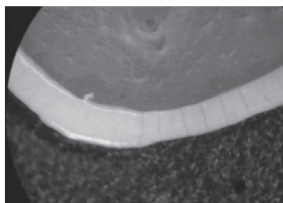
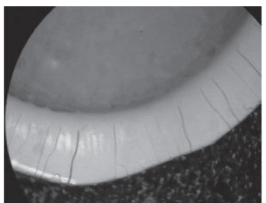
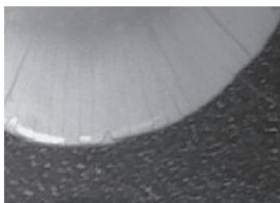
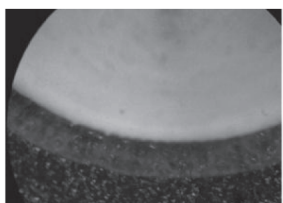
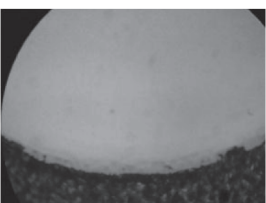

Рост значения ζ -потенциала повышает потенциальный барьер между частицами, что ослабляет их аутогезию во вторичном минимуме и поэтому не может привести к уменьшению $\theta_{деп}$. С другой стороны, повышение потенциального барьера приводит, по-видимому, к упрочнению адгезионных контактов частица–подложка, разрушения которых не происходит, т.к. ЛТК движется именно по частицам, а не по подложке. Возрастание величины ζ -потенциала в электролитах приводит также к увеличению числа противоионов в двойном электрическом слое частиц, а в случае чистой воды — к увеличению числа ориентированных диполей воды (образующих водородные связи) в расчете на единицу площади поверхности частицы (см. рис. 3). Это усиливает взаимодействие между частицами и растворителем (их сольватацию), что, очевидно, и является причиной уменьшения $\theta_{деп}$. Таким образом, депиннинг возникает вследствие разрушения сольватных оболочек именно адсорбированных частиц на ЛТК и определяется взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

5. ζ -ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ И МОРФОЛОГИЯ ТВЕРДОГО ОСТАТКА

Выше экспериментально продемонстрировано уменьшение угла депиннинга с ростом значения ζ -потенциала частиц. В работах [14, 17] было показано, что значения $\theta_{деп}$ связаны со сценариями испарения капли: в случае сценария I $\theta_{деп}$ имеет большие, сценария II — средние, а сценария III — малые значения. Таким образом, в экспериментах с изменением значения потенциала частиц следует ожидать смены сценария испарения капли дисперсии и формы твердого осадка. Сначала проследим, что происходит с формой твердого осадка.

В табл. 2 представлены фотографии твердых осадков, образовавшихся при испарении капель дисперсий различной концентрации, содержащих частицы с ζ -потенциалом -10.9 , $+14.7$ и $+39.6$ мВ. Хорошо видно, что изменение величины ζ -потенциала приводит к изменению формы

Таблица 2. Изображения твердых осадков, формирующихся при испарении капель дисперсий с разным поверхностным зарядом частиц и их разной концентрацией

ζ , мВ	Концентрация частиц, мас. %		
	1	2.5	5
-10.9			
+14.7			
+39.6			

твердого осадка: с ростом ζ (по модулю) она изменяется от кольцевой до дискообразной. При этом варьирование исходной концентрации частиц влияет лишь на высоту и ширину кольца.

Кольцевая и дискообразная формы осадков соответствуют разным сценариям испарения капли. Таким образом, полученные данные указывают на возможность изменения сценария испарения при варьировании величины ζ -потенциала частиц дисперсии. Продемонстрируем это ниже.

6. ζ -ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ И ДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ КАПЛИ

В работе [14] подробно описаны три основных сценария, характерных для испарения капель дисперсий с образованием однокольцевых осадков. Было обнаружено, что разные сценарии реализуются именно для дисперсий, содержащих частицы разной природы. При этом изменить сценарий испарения капли вариацией каких-либо других параметров (размера и концентрации частиц, состава дисперсионной среды, объема капли, природы материала подложки) не удавалось [13–18]. Смена сценария испарения наблюдалась только в случае предельно малых значений θ_0 [15] и не являлась характерной для всего диапазона

изменения θ_0 . Таким образом, до настоящего момента мы не обнаружили факторов (кроме природы частиц), определяющих сценарий испарения капли. Результаты экспериментов по влиянию электрокинетического потенциала частиц на их капиллярную самосборку позволили уточнить механизм реализации разных сценариев.

Рассмотрим динамику испарения капель дисперсий с разными значениями ζ -потенциала частиц. Ввиду большого объема полученных данных представим только выборочные (наиболее характерные) результаты экспериментов. Отметим, что в работе [22] было показано влияние относительной полярности (знака заряда) частиц и подложки на форму твердого осадка, формирующегося при испарении капель дисперсий с низкой концентрацией частиц, равной 0.05–1 об. % (при одноименных их зарядах образовывалось кольцо, а при противоположных – диск). В наших же экспериментах использовались более концентрированные дисперсии, и поэтому относительная полярность частиц и подложки в таком виде не проявлялась, так как подложка оказывалась “укрытой” частицами.

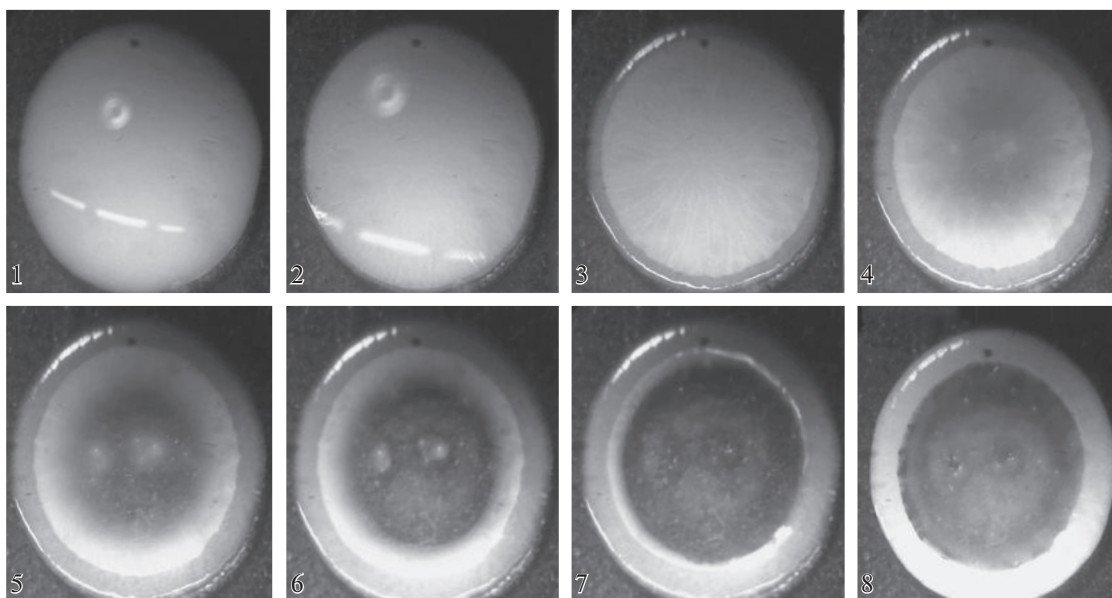


Рис. 4. Последовательность фотографий (1 → 8) испаряющейся капли дисперсии с ζ -потенциалом частиц -10.9 мВ.

Динамика испарения капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом -10.9 мВ

На рис. 4 представлена последовательность фотографий испаряющейся капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом, равным -10.9 мВ. Процесс протекает по сценарию I [14], при котором движение ЛТК после депиннинга замедляется, а образовавшаяся после прогиба поверхности капли до подложки вторая (“внутренняя”) ЛТК движется от центра основания капли к его периферии.

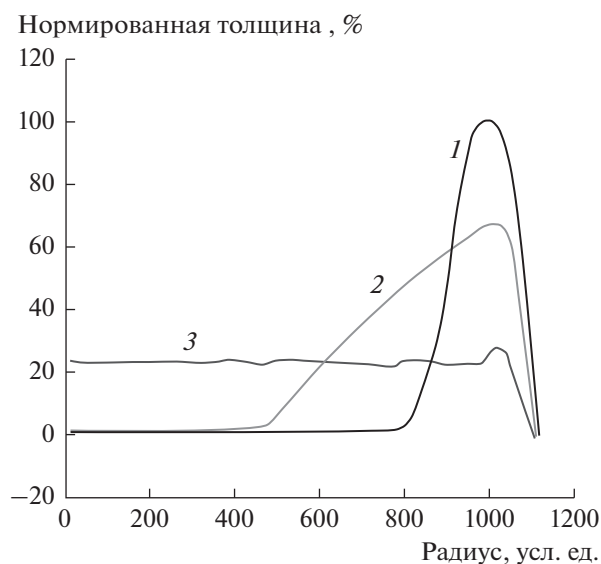


Рис. 5. Зависимости толщины твердых осадков от радиуса капель дисперсий с ζ -потенциалом частиц -10.9 (1), $+14.7$ (2) и $+39.6$ мВ (3).

В результате образуется твердый кольцевой осадок. Обратим особое внимание на то, что “внешняя” ЛТК после депиннинга не покоится на месте, как это принято считать, а все время движется к центру основания капли.

На рис. 5 (кривая 1) показана зависимость толщины твердого осадка от радиуса капли, ограниченной “внешней” ЛТК. Распределение частиц в осадке соответствует рельефу кольцевого типа. Зависимость радиуса капли от времени испарения представлена на рис. 6 (кривая 1); хорошо видно, что движение внешней ЛТК начинается сразу после нанесения капли на подложку и происходит очень медленно и почти равномерно. Ближе к концу процесса испарения (спустя 20 мин) образуется “внутренняя” ЛТК, которая быстро движется навстречу внешней от центра основания капли к его периферии.

Динамика испарения капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом $+14.7$ мВ

На рис. 7 представлена последовательность фотографий испаряющейся капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом 14.7 мВ. Процесс идет по сценарию II [14], при котором ЛТК после депиннинга движется от периферии к центру основания капли и образуется твердый осадок в форме кольца. Распределение частиц в осадке (кривая 2 на рис. 5) действительно соответствует рельефу кольцевого типа. Отметим, что в данном случае сразу после нанесения капли имеет место небольшое ее растекание, вызванное взаимодействием частиц с подложкой и не имеющее прямого отношения к обсуждаемым нами результатам. Кроме

того, зависимость радиуса от времени испарения (кривая 2 на рис. 6) свидетельствует о том, что движение ЛТК начинается не сразу (время депиннинга составляет 7 мин) и происходит с нарастающей скоростью вплоть до полного испарения капли.

Динамика испарения капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом +39.6 мВ

На рис. 8 представлена последовательность фотографий испаряющейся капли дисперсии частиц с ζ -потенциалом 39.6 мВ. Реализуется сценарий III, при котором ЛТК движется от периферии к центру и образуется осадок в виде плоского диска [14]. В данном случае движение ЛТК начинается спустя значительное время (время депиннинга составляет 21 мин) и происходит с относительно высокой скоростью до полного испарения капли (кривые 3 на рис. 5 и 6).

Представленные на рис. 4–8 последовательно фотографии и зависимости практически совпадают с полученными ранее [14] для дисперсий частиц полистирола, кремнезема и левасила, которые характерны для трех разных сценариев испарения. Для наглядности в табл. 3 помимо значений краевых углов и времени депиннинга для исследованных дисперсий в скобках приведены и значения этих параметров для дисперсий из работы [14].

Полученные экспериментальные данные показывают, что увеличение абсолютного значения ζ -потенциала частиц вызывает смену сценария испарения капли дисперсии. При этом сценарий I наблюдается при самых низких значениях ζ -потенциала и характеризуется большими значениями $\theta_{\text{деп}}$. При увеличении ζ -потенциала частиц этот сценарий сменяется сценарием II и значения $\theta_{\text{деп}}$ уменьшаются. Дальнейшее увеличение ζ приводит к сценарию III и еще меньшим значениям $\theta_{\text{деп}}$.

Таким образом, мы показали, что абсолютное значение ζ -потенциала частиц дисперсии является параметром, существенно влияющим на сценарий испарения ее капли.

Теперь, принимая во внимание выводы, сделанные из представленных результатов, можно детально описать важнейшие явления, наблюдающиеся при испарении капли, — пиннинг и депиннинг.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект *пиннинга* возникает по различным причинам и имеет три механизма [16], приводящих к возникновению адгезионного взаимодействия между подложкой и адсорбированными на ней частицами по периметру основания сидящей

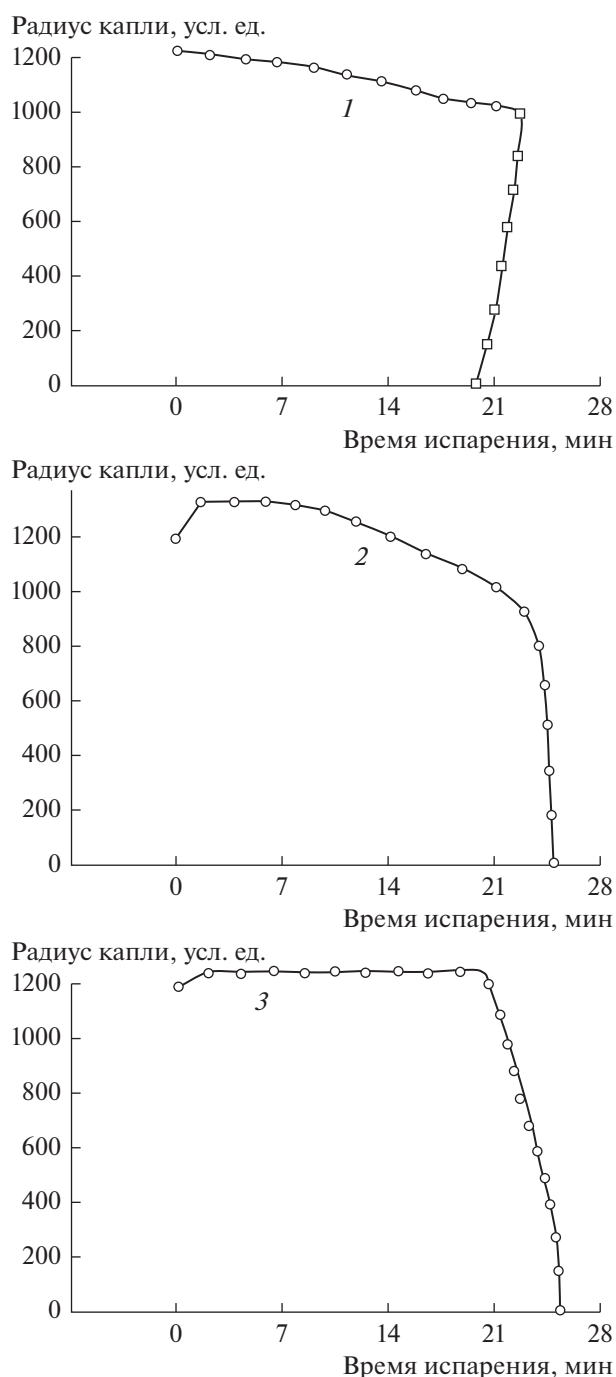


Рис. 6. Зависимости радиуса капель от времени их испарения для дисперсий с ζ -потенциалом частиц -10.9 (1), $+14.7$ (2) и $+39.6$ мВ (3).

капли. ЛТК удерживается этими частицами за счет их сольватационного взаимодействия с водой, и для приведения ее в движение, т.е. для наступления депиннинга, необходимо появление силы, способной преодолеть хотя бы одно из названных взаимодействий. В роли такой силы, действующей на ЛТК, выступает постоянно воз-

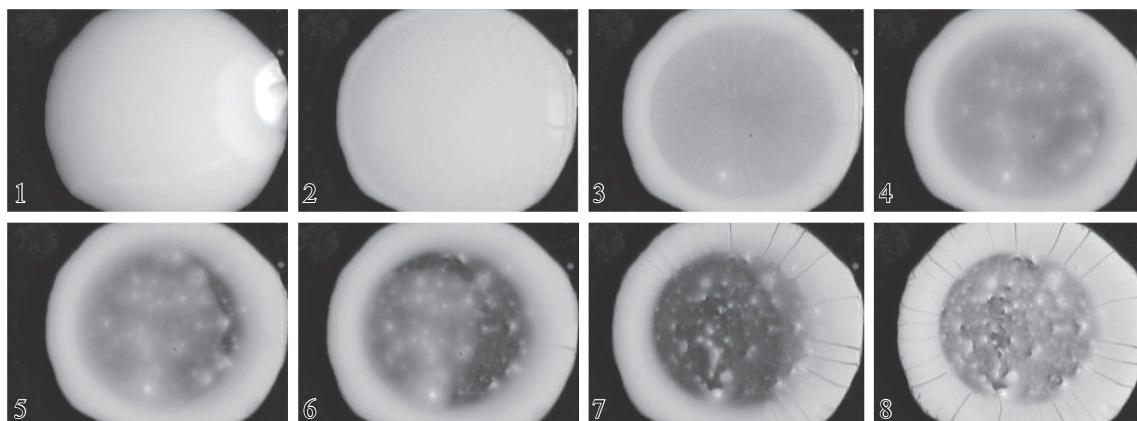


Рис. 7. Последовательность фотографий испаряющейся капли дисперсии с ζ -потенциалом частиц +14.7 мВ.

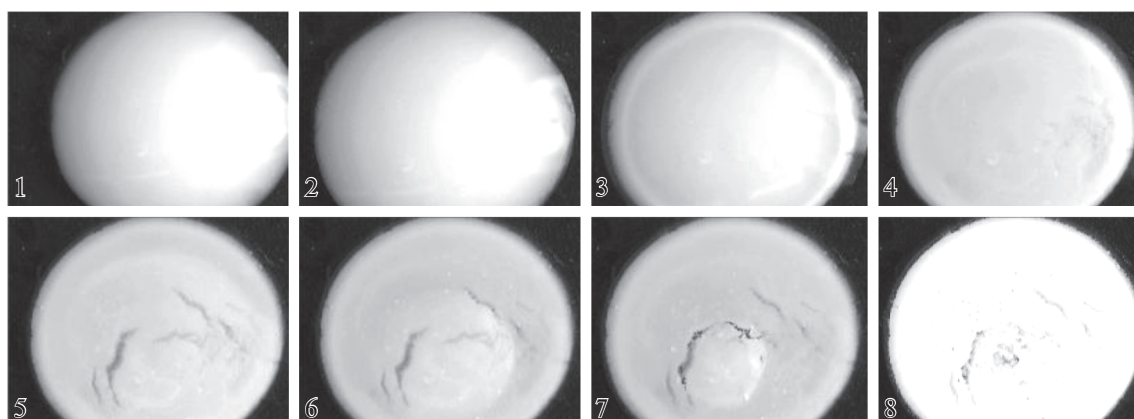


Рис. 8. Последовательность фотографий (1 → 8) испаряющейся капли дисперсии с ζ -потенциалом частиц +39.6 мВ.

растающая в процессе испарения капли тангенциальная составляющая поверхностного натяжения дисперсии.

Если адгезионное взаимодействие частиц с подложкой преодолено, ЛТК начинает двигаться по подложке. При этом твердый осадок не образуется – этот процесс реализуется еще до пиннинга при испарении капли в режиме “постоян-

ной формы” (если он вообще имеет место для данной дисперсии). Выше мы показали, что в случае *депиннинга* преодолевается именно сольватационное взаимодействие (за счет Н-связей) между частицами и молекулами воды, и ЛТК начинает двигаться по частицам. Для этого необходимо выполнение двух условий: появление определенной по величине силы, направленной от пе-

Таблица 3. Краевые углы и время депиннинга капель дисперсий с содержанием частиц 5 мас. %

Сценарий	I	II	III
ζ -Потенциал частиц, мВ	-10.9	+14.7	+39.6
θ_0 , град	28.6 (31 – полистирол)*	28.2 (30 – кремнезем)	27.3 (34 – левасил)
$\theta_{\text{деп}}$, град	28.6 (31 – полистирол)	26.6 (26 – кремнезем)	21.4 (18 – левасил)
$t_{\text{деп}}$, мин	0 (0 – полистирол)	7 (8 – кремнезем)	21 (90 – левасил)

* Здесь и далее в скобках приведены данные для дисперсий полистирола, кремнезема и левасила [15].

риферии основания капли к его центру (что выражается в изменении $\theta_{\text{деп}}$), и наличие “помоста” для дальнейшего перемещения ЛТК (образование плотноупакованного геля из частиц внутри капли). При этом частицы остаются неподвижными, а ЛТК двигается по ним.

Результаты изучения динамики испарения капель дисперсий с разными значениями ζ -потенциала частиц показали, что варьирование ζ -потенциала влияет и на сценарий испарения. Поскольку при изменении ζ -потенциала изменяется $\theta_{\text{деп}}$, то логично предположить, что явление депиннинга может быть напрямую связано со сценариями испарения капли.

В работе [17] показано, что твердый осадок формируется из предварительно образовавшегося плотного геля одновременно с перемещением ЛТК. Он образуется путем замещения объема капли, поэтому угол на краю формирующегося осадка совпадает с $\theta_{\text{деп}}$. Таким образом, значение $\theta_{\text{деп}}$ задает краевой угол твердого осадка (как это схематически показано на рис. 9).

Если $\theta_{\text{деп}}$ большой, это означает, что формирование твердого осадка происходит на ранней стадии испарения капли, когда коллоидный раствор у периферии капли еще слабо насыщен прибывающими частицами (рис. 9а). Такая геометрическая форма вынуждает твердый осадок быстрее формироваться “вверх”, по межфазной поверхности жидкость/газ, а не в направлении центра основания капли вдоль подложки, поэтому он поглощает большое число частиц. Как уже было показано ранее [17], даже после достижения $\theta_{\text{деп}}$ (первое условие депиннинга) движения ЛТК не происходит, пока вблизи нее не образуется плотноупакованный гель из частиц (второе условие депиннинга). То же самое имеет место и после депиннинга в процессе движения ЛТК. Иными словами, движения ЛТК и роста твердого осадка в отсутствие “строительного материала” не происходит. Поэтому весь процесс формирования твердого осадка в этой геометрии протекает очень медленно. При таких обстоятельствах развивается сценарий I: пока происходит формирование “крутого” внешнего края кольцевого осадка, поверхность капли дисперсии успевает уменьшиться и прогнуться до подложки, после чего образуется вторая (внутренняя) ЛТК, которая и движется от центра основания капли навстречу первой ЛТК.

В случае “средних” значений $\theta_{\text{деп}}$ (рис. 9б) образование твердого осадка начинается в существовании других условий: во-первых, он имеет более пологую форму и на его формирование требуется значительно меньшее количество “строительного материала” — частиц, во-вторых, число частиц, принесенных потоками к периферии за большее $t_{\text{деп}}$, значительно больше. Поэтому после

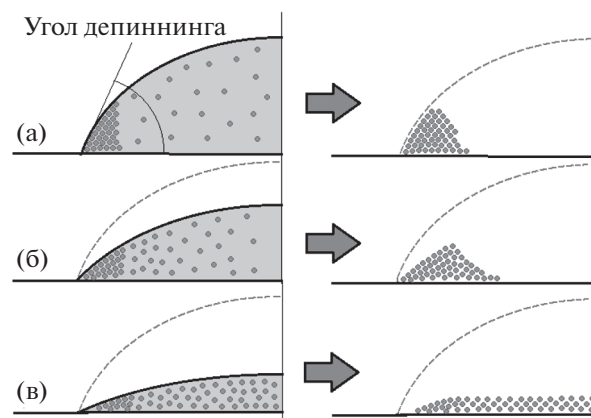


Рис. 9. Схема, поясняющая сценарии испарения капель дисперсий при больших (а), средних (б) и малых (в) значениях угла депиннинга. Слева показана ситуация в момент депиннинга, справа — формирование твердого осадка.

депиннинга внутренняя ЛТК гораздо быстрее движется от центра к периферии, а величины $t_{\text{деп}}$, концентрации частиц и производительности компенсационных потоков соотносятся таким образом, что в результате испарения капли все же образуется кольцо и реализуется сценарий II.

В случае испарения по сценарию III (рис. 9в), прежде чем образуется малый краевой угол и наступит депиннинг, капля долго испаряется. Сначала компенсационные потоки переносят частицы от центра к периферии, затем опускающаяся межфазная поверхность жидкость/газ перераспределяет их обратно к центру. В итоге депиннинг происходит, когда капля почти плоская, а концентрация в ней частиц высока. В работах [14] и [16] мы показали, что при малых значениях краевого угла капля дисперсии испаряется с образованием плоского диска.

Напомним, что в работе [19] была предложена модель, объясняющая соответствие между углами оттекания ($\theta_{\text{деп}}$) капли и сценариями ее испарения. При малом значении угла оттекания ЛТК долго покоится на месте, и за это время поверхность капли успевает прогнуться, а сама она — испариться от центра к периферии, т.е. имеет место сценарий I. При большом значении угла оттекания движение ЛТК начинается достаточно рано, и движется она от периферии к центру, т.е. реализуется сценарий II. Сценарий III в [19] не упоминается. Заметим, что наши экспериментальные данные [17] противоречат сделанному авторами [19] предположению о соответствии угла оттекания сценарию испарения капли, а предлагаемый нами механизм существенно отличается от рассмотренного в [19]. Однако и предложенный нами механизм является лишь одним из возможных: как показали эксперименты, чаще реализу-

ется другой механизм, описанию которого будут посвящены следующие сообщения.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что изменение электрокинетического потенциала частиц дисперсии приводит к изменениям угла депиннинга капли, сценария ее испарения и формы образующегося твердого осадка. В связи с этим сделано предположение, что ключевым фактором в явлении депиннинга является взаимодействие между частицами дисперсии и молекулами дисперсионной среды (воды), а не между самими частицами. Исходя из полученного соответствия величин $\theta_{\text{деп}}$ сценариям испарения капель дисперсий, предложен механизм протекания этих сценариев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00554а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 34.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 123.
2. Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 477.
3. Лебедев-Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов С.П., Иванов А.А., Митрохин В.П., Власов К.О., Рубин Н.И., Юрасик Г.А., Назаров В.Г., Алфимов М.В. // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 3.
4. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Nature. 1997. V. 389. P. 827.
5. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 756.
6. Layani M., Gruchko M., Milo O., Balberg I., Azulay D., Magdassi S. // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 3537.
7. Layani M., Darmawan P., Foo W.L., Liu L., Kamyshny A., Mandler D., Magdassi S., Lee P.S. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 4572.
8. Shimoni A., Azoubel S., Magdassi S. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 11084.
9. Wilson A.S., Brown E.L., Villa C., Lynnerup N., Healey A., Ceruti M.C., Reinhard J., Previgiano C.H., Araoz F.A., Diez J.G., Taylor T. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2013. V. 110. P. 13322.
10. Maheshwari S., Zhang L., Zhu Y., Chang H.-C. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. 044503.
11. Brutin D., Sobac B., Loquet B., Sampol J. // J. Fluid Mech. 2011. V. 667. P. 85.
12. Chen R., Zhang L., Zang D., Shen W. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 231. P. 1.
13. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 755.
14. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 764.
15. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 588.
16. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 182.
17. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А., Сенчихин И.Н. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 468.
18. Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А., Сенчихин И.Н. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 63.
19. Bhardwaj R., Fang X., Attinger D. // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 075020.
20. Anyfantakis M., Baigl D. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 2726.
21. Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н., Евсеева Т.Г., Шабельс Б.М., Билибин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. С. 161.
22. Yan Q., Gao L., Sharma V., Chiang Y.-M., Wong C.C. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 11518.