

УДК 538.9+53.09+544.72

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА СИДЯЧЕГО ПУЗЫРЬКА НА ГРАНИЦЕ ВОДА–КРЕМНИЙ

© 2020 г. Н. Е. Есипова^{1, *}, А. И. Русанов^{1, 2}, В. Д. Соболев¹¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия²Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: nesipova@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 06.04.2020 г.

Принята к публикации 10.04.2020 г.

Цель данной работы – экспериментальная проверка сформулированной недавно термодинамической теории зависимости краевого угла сидячего пузырька от температуры [Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 354]. В частности, проверялись возможности роста малых краевых углов и уменьшения больших (более 90°). Опыты проводились с пузырьком на границе вода–кремний при использовании полированных кремниевых пластин двух типов: чистых с краевым углом воды 12° и с гидрофобизированной поверхностью и краевым углом воды 104° в температурном интервале 20–80°C. В обоих случаях эксперимент подтверждает теорию. Кроме того, в ходе исследования обнаружен эффект температурного пиннинга (закрепления линии трехфазного контакта) сидячего пузырька.

DOI: 10.31857/S0023291220050067

ВВЕДЕНИЕ

В общепринятом подходе краевой угол (смачивания) определяется как угол θ между поверхностями жидкость–газ и жидкость–твердое тело на линии трехфазного контакта. Для сидячей капли это действительно краевой угол, т.е. угол между поверхностями капли на ее краю. В случае же сидячего пузырька угол между его границами на линии трехфазного контакта является дополнительным к краевому углу и составляет $\pi - \theta$. Если α – газ внутри пузырька, β – окружающая жидкость и γ – твердое тело, к поверхности которого прилип пузырек, то краевой угол пузырька определяется как угол между поверхностями $\alpha\beta$ и $\beta\gamma$, т.е. именно как краевой угол смачивания (рис. 1). При увеличении размера капли краевой угол наступает, а при раздувании пузырька, наоборот, отступает, что связано с движением линии трехфазного контакта. При смене же одного вида движения на другой в обоих случаях наблюдается такое явление как пиннинг, когда при изменении краевого угла линия трехфазного контакта остается неподвижной как пришипленная [1].

Из-за наличия линейного натяжения на линии трехфазного контакта даже в равновесных условиях одной и той же системы краевой угол имеет разные значения для капли и пузырька. Однако

если объекты макроскопические и линейными явлениями можно пренебречь, эти значения должны быть практически одинаковыми. Вопрос только в том, где легче достигается равновесие, и

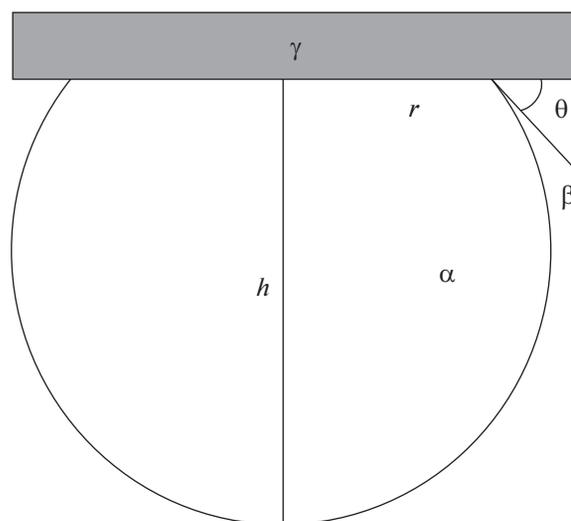


Рис. 1. Сидячий пузырек на твердой поверхности: h – высота пузырька, r – радиус его основания, θ – краевой угол. Обозначение фаз: α – газ, β – жидкость, γ – твердое тело.

здесь пузырек имеет определенные преимущества. При оценке краевого угла с помощью пузырьков отсутствует испарение жидкости. В опытах же с открытыми каплями полное равновесие между паром и смачивающей пленкой, так же как и между каплей и пленкой, проблематично [2]. Для пузырька же оно гарантируется. При этом в основании сидячего пузырька на поверхности твердого тела формируется равновесная тонкая пленка, обладающая расклинивающим давлением Π , численно совпадающим с капиллярным давлением Лапласа (p – давление, γ и R – поверхностное натяжение и радиус кривизны границы $\alpha\beta$)

$$\Pi \equiv p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}. \quad (1)$$

Связь этого важного свойства с краевым углом была предметом многих исследований (см., например, [3–6]), да и в наши дни остается злободневной темой [7, 8].

После проведенных исследований зависимости краевого угла пузырька от давления [9–11] мы обращаемся к температурной зависимости краевого угла. Здесь уже имеется определенная база экспериментальных данных. Отталкиваясь от обзора [12], можем привести в качестве примера работы [13–19], но все они адресуются к каплям, а не пузырькам. По результатам этих исследований можно сказать, что, хотя в ряде случаев наблюдался и рост краевого угла с температурой (например, в [14]), основная тенденция – уменьшение наступающего краевого угла с повышением температуры. Такая зависимость подкреплялась теоретическими изысканиями для систем с дисперсионными взаимодействиями [20–26]. С нашей стороны в недавней работе [27] была представлена общая термодинамическая теория краевого угла малого, но макроскопического пузырька, когда его радиус достаточно велик и, согласно формуле (1), расклинивающее давление достаточно мало. В свою очередь, это означает, что толщина пленки на границе $\alpha\gamma$ пузырька с твердым телом достаточно велика. Это сближает энтропии границ $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ и создает упрощения в приложении теории к зависимости краевого угла от температуры. В частности, были найдены условия, когда в случае смачивания подложки ($\theta < \pi/2$) краевой угол растет, а в случае несмачивания ($\theta > \pi/2$) уменьшается с повышением температуры. Было бы интересно установить, реализуются ли эти случаи на практике. С этой целью мы предприняли экспериментальное исследование температурной зависимости краевого угла сидячего пузырька на полированном кремнии с гидрофильной и гидрофобизированной в результате специальной обработки поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы

Пластинки кремния поступали к нам в полированном виде, но известно, что сама полировка с использованием различных паст может быть источником органических загрязнений [16]. Поэтому пластинки подвергали дополнительной ультразвуковой обработке с использованием последовательно этанола, смеси перекиси водорода с нашатырным спиртом и ацетона (с промежуточным ополаскиванием на каждом этапе). При этом поверхность пластинки не повреждалась, и наблюдались довольно малые краевые углы. Это был первый тип поверхности кремния в наших опытах. Для создания поверхности другого типа производилась гидрофобизация пластинок после их ультразвуковой очистки. Сухие пластинки помещали в герметично закрытый сосуд с парами гексаметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, в котором выдерживали до двух суток (в зависимости от времени выдержки достигается та или иная степень гидрофобизации поверхности). Вода использовалась в виде тридистиллята.

Установка и методика

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки для измерения краевого угла. В термостатируемую камеру 1 помещена герметично закрытая и заполненная водой фотометрическая кювета 2 объемом 2 мл из кварцевого стекла с закрепленной рабочей кремниевой пластинкой 3, на которую с помощью микрошприца сажали пузырек воздуха 4. Температура внутри кюветы измерялась с помощью термодатчика. Смотровые окна камеры 5 при наличии источника света 6 и видеокамеры 7 позволяли передавать изображение пузырька на дисплей компьютера. Здесь определялись (с точностью до пикселя) параметры пузырька: высота h и диаметр (удвоенный радиус) основания $2r$.

Размер пузырька варьировался до 1 мм и, следовательно, был значительно меньше капиллярной постоянной воды в использованном диапазоне температуры от 20 до 75°C. Это позволяло считать геометрическую форму пузырька сферическим сегментом и рассчитывать краевой угол по формуле

$$\theta = 2 \arctg \frac{r}{h}. \quad (2)$$

Соответственно объем пузырька V определялся из соотношения

$$V = \frac{\pi}{2} \left(r^2 + \frac{h^2}{3} \right) h. \quad (3)$$

При выборе методики эксперимента стояла дилемма: либо наносить на поверхность кремния

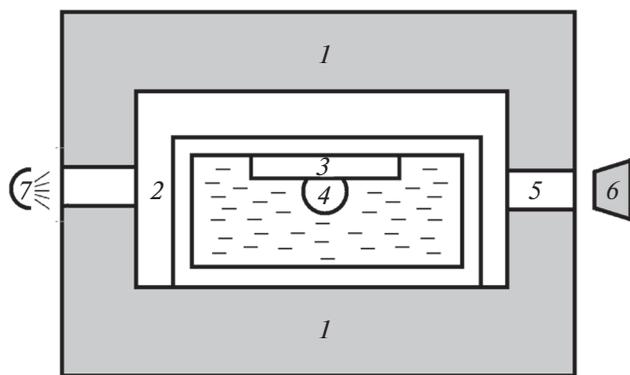


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения краевого угла: 1 – термостатируемая камера, 2 – фотометрическая кювета, заполненная водой, 3 – кремниевая пластинка, 4 – пузырек воздуха, 5 – смотровые окна, 6 – объектив видеокамеры, 7 – источник света.

каждый раз новый пузырек после установления определенной температуры, либо работать с одним пузырьком при различных значениях температуры. Мы предпочли второй вариант, оказавшийся более удобным. Таким образом, если в работе [1] пузырек раздували искусственно (кончик микрошприца постоянно находился внутри него), то наш пузырек при повышении температуры раздувался самопроизвольно. Это явление иллюстрируют рис. 3а и 3б, где гидрофильная подложка характеризовалась начальным краевым углом 12° , а гидрофобная – углом 104° .

Изменение объема сидячего пузырька с температурой происходит по ряду причин. Во-первых, по причине испарения воды. В герметичных условиях это означает, что часть воды переходит из жидкой фазы в газообразную, способствуя увеличению пузырька. Второй причиной является уменьшение растворимости газов (в данном случае компонентов воздуха) в воде с ростом температуры. Газы должны частично покинуть жидкую фазу, но в условиях герметичности им просто некуда деваться иначе как перейти в пузырек. Наконец, мы должны вспомнить о тривиальном тепловом расширении вещества. Согласно уравнению идеального газа объем пузырька возрастает с увеличением не только массы его компонентов (о чем говорилось выше), но и температуры. Однако с увеличением температуры расширяется и вода, причем, в отличие от других жидкостей, ее коэффициент теплового расширения сильно возрастает с температурой. Поэтому при повышенной температуре в условиях герметичности вода может сжать пузырек и уменьшить его объем.

Вся эта непростая картина усложняется неконтролируемым наличием других пузырьков на стенках кюветы при заполнении ее водой, так что вода действует на все пузырьки сразу. Очевидно, чем меньше радиус кривизны поверхности пузырька, тем больше он сопротивляется сжатию благодаря давлению Лапласа. При одном и том же объеме пузырька радиус его кривизны больше на гидрофобной поверхности, чем на гидрофильной, и не удивительно, что в наших опытах с повышением температуры наблюдалось прохождение объема пузырька через максимум при работе

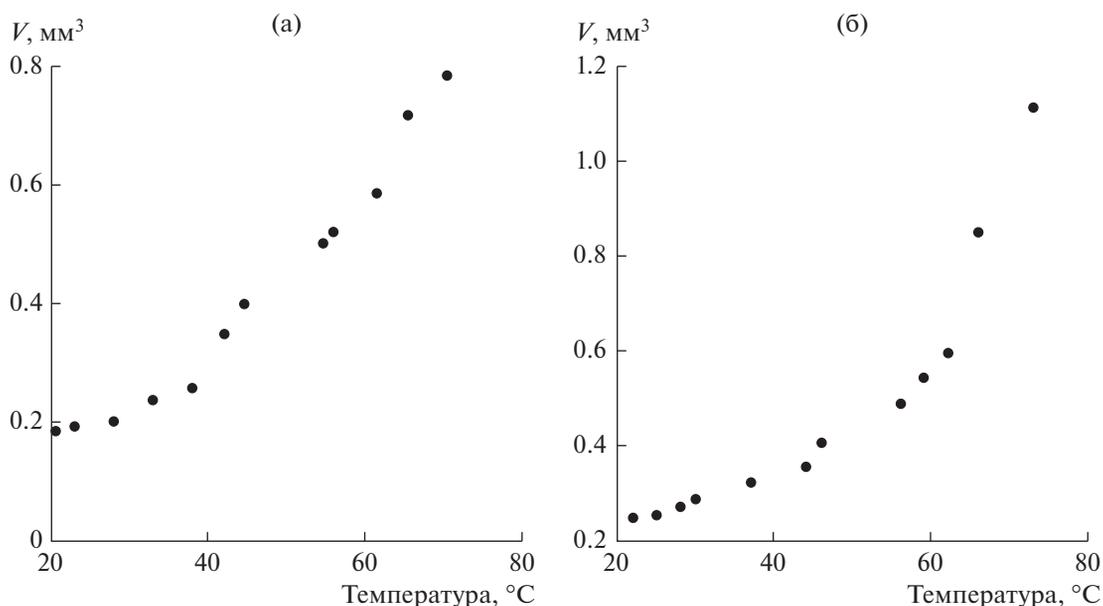


Рис. 3. Температурная зависимость объема сидячего пузырька на гидрофильной (слева) и гидрофобной (справа) поверхности кремния.

с одной из гидрофобизированных пластинок кремния. Отсюда следует, что при исследовании температурной зависимости краевого угла предпочтительно работать с макроскопическими пузырьками как можно меньшего размера, что мы и старались делать.

Для представления в настоящем сообщении мы выбрали случаи гидрофильной и гидрофобной поверхности с краевыми углами 12° и 104° соответственно. При каждой установленной температуре пузырек выдерживался до постоянства его параметров для установления равновесного краевого угла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория

Термодинамический анализ температурной зависимости краевого угла сидячего пузырька в работе [27] привел к соотношению

$$\gamma \left(\frac{d \cos \theta}{dT} \right)_{p^\beta} \approx \bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} + \bar{s}^{-\alpha\beta} \cos \theta, \quad (4)$$

где γ — поверхностное натяжение жидкости (в данном случае воды, величина всегда положительная), p^β — гидростатическое давление в жидкости и \bar{s} — избыток энтропии на единицу поверхности. Напомним, что, в соответствии с обозначениями объемных фаз (рис. 1), двойной индекс $\alpha\beta$ относится к границе между газом и жидкостью, а индекс $\beta\gamma$ — к границе между жидкостью и твердым телом. Величина $\bar{s}^{-\alpha\beta}$ есть полный избыток энтропии, взятый со стороны как жидкости, так и газа, и отнесенный к эквимолекулярной разделяющей поверхности с нулевой адсорбцией воды. В величине же $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)}$ избыток энтропии берется только со стороны жидкости и дается выражением

$$\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} \equiv \int_{-\infty}^{z_0} (s_v - s_v^\beta) dz, \quad (5)$$

где s_v — локальная плотность энтропии, z — декартова координата по нормали к поверхности твердого тела (ось z направлена внутрь фазы γ) и z_0 — координата разделяющей поверхности (поверхности твердого тела).

Заметим, что хотя односторонний поверхностный избыток является частью полного (двустороннего) избытка, это не значит, что первый меньше второго. Скорее наоборот. Типично избытки с двух сторон поверхности имеют разные знаки и частично компенсируют друг друга. Так происходит с энтропией в величине $\bar{s}^{-\alpha\beta}$. К тому же она относится к эквимолекулярной поверхности, а это значит, что вклад в энтропию от избыт-

ка вещества (воды) строго отсутствует. Таким образом, второе слагаемое в правой части (4) может быть малым. Но может ли быть значимым первое слагаемое, связанное с конденсированными и, значит, мало сжимаемыми фазами? Конечно, может. Ведь изменение плотности энтропии связано не только с плотностью вещества. При сильном притяжении со стороны твердой подложки в поверхностном слое жидкости резко тормозится как поступательное, так и вращательное движение молекул, а ведь это все — изменение энтропии. Таким образом, вполне возможно пренебрежение последним членом в выражении (4), что упрощает и приводит его к виду

$$\gamma \left(\frac{d \cos \theta}{dT} \right)_{p^\beta} \approx \bar{s}^{\beta\gamma(\beta)}. \quad (6)$$

Силовое поле твердой подложки влияет не только на избыточную энтропию жидкости, но и на величину краевого угла. Последний является своеобразным индикатором действия поля. Если притяжение со стороны твердой подложки сильнее, чем межмолекулярное взаимодействие в жидкости, то $\cos \theta > 0$ и $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} < 0$ (энтропия жидкости понижается у поверхности твердого тела). При преобладании же молекулярного притяжения внутри жидкости имеем $\cos \theta < 0$ и $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} < 0$. Тогда из (6) следует, что в случае смачивания краевого угол растет, а в случае несмачивания уменьшается с температурой. Посмотрим теперь, что дает эксперимент.

Случай гидрофильной поверхности

Поскольку в опыте непосредственно определялись радиус (как половина диаметра) основания и высота сидячего пузырька, представим сначала результаты для этих величин (рис. 4 и 5). Отметим, что важность отдельного измерения радиуса линии трехфазного контакта связана с необходимостью контроля за пиннингом, и из рис. 4 следует, что пиннинг как раз имеет место. С повышением температуры сидячий пузырек раздувается и должен расползаться по поверхности, но это происходит не сразу. Три экспериментальные точки в интервале от 20 до почти 30°C соответствуют одному и тому же начальному положению линии трехфазного контакта, и только выше 30°C она срывается с места и уже не задерживается в других положениях. Наблюдаемую в начале задержку линии трехфазного контакта можно назвать температурным пиннингом. Что касается высоты сидячего пузырька, она монотонно возрастает с температурой (рис. 5).

Рисунок 6 показывает, как краевой угол, рассчитанный по формуле (2), изменяется с температурой. Его начальное значение 12° свидетельствует о сильном взаимодействии кремниевой подлож-

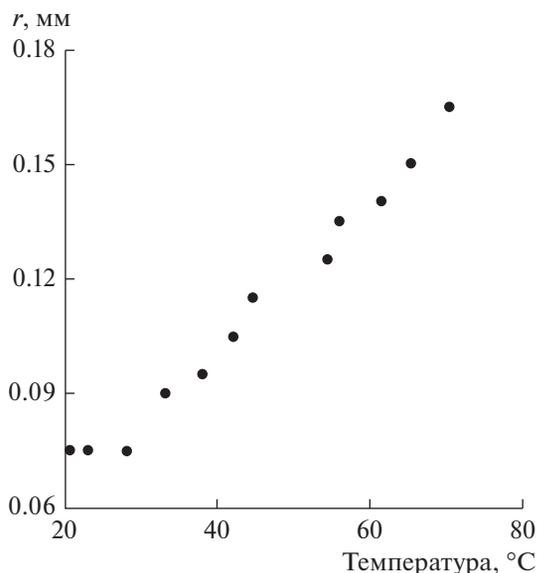


Рис. 4. Температурная зависимость радиуса r основания сидячего пузырька на гидрофильной поверхности. Первые точки кривой демонстрируют температурный пиннинг.

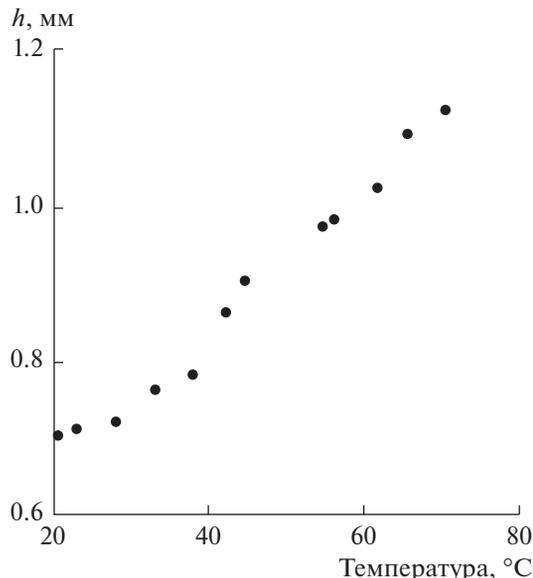


Рис. 5. Температурная зависимость высоты h сидячего пузырька на гидрофильной поверхности.

ки с водой и, в соответствии с вышеприведенной теорией, предсказывает рост краевого угла с температурой. Однако первые три точки указывают на уменьшение θ с ростом температуры, и совершенно очевидно, что эта аномалия связана с пиннингом. Природа пиннинга окончательно еще не установлена, и простейшее его объяснение связано с рельефом поверхности подложки. Вышеупомянутое теоретическое рассмотрение относилось к гладкой поверхности и, естественно, не подразумевало пиннинга. Если бы его действительно не было, то, экстраполируя к началу зависимость, представленную расположением точек на рис. 6, мы получили бы монотонно возрастающую кривую. Можно сказать, таким образом, что экспериментальные данные о краевом угле воды на кремнии в случае сидячего пузырька подтверждают существование случая, описанного теорией.

Случай гидрофобной поверхности

Соответствующие данные приведены на рис. 7–9. Прежде всего, бросается в глаза выраженный пиннинг на рис. 7 (постоянство r в интервале температуры от 20 до 40°C). На рис. 9 начальное значение краевого угла составляет 104°, и, следовательно, теория предсказывает уменьшение краевого угла. Но пиннинг дает эффект такого же знака, и в данном случае не препятствует, а способствует реализации теоретической зависимости. Проверить теорию здесь трудно, ведь весь результат можно приписать пиннингу. Однако он распространяется лишь на 5 экспериментальных

точек, тогда как падение краевого угла на рис. 9 наблюдается до восьмой точки. Пиннинг здесь уже ни при чем, и если бы его не было совсем, то, экстраполируя кривую зависимости θ от температуры по шестой, седьмой и восьмой точкам к ее началу, мы пришли бы к согласию с теорией.

Рисунок 9 демонстрирует также наличие минимума в зависимости краевого угла от температуры, что вполне объяснимо в рамках упомянутой теории. Действительно, если теория прогнозиру-

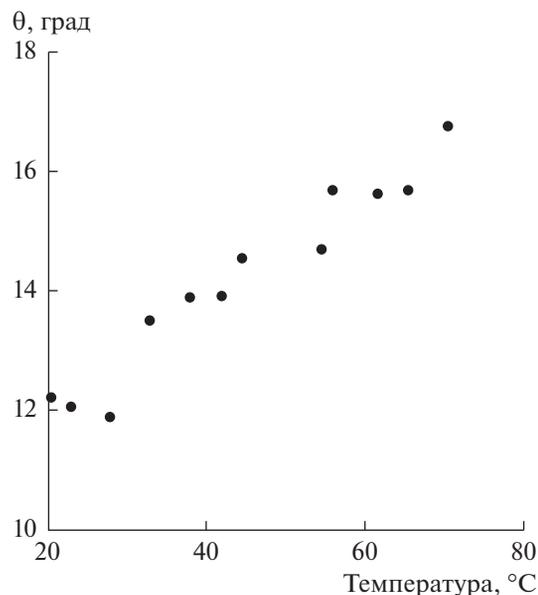


Рис. 6. Температурная зависимость краевого угла сидячего пузырька на гидрофильной поверхности.

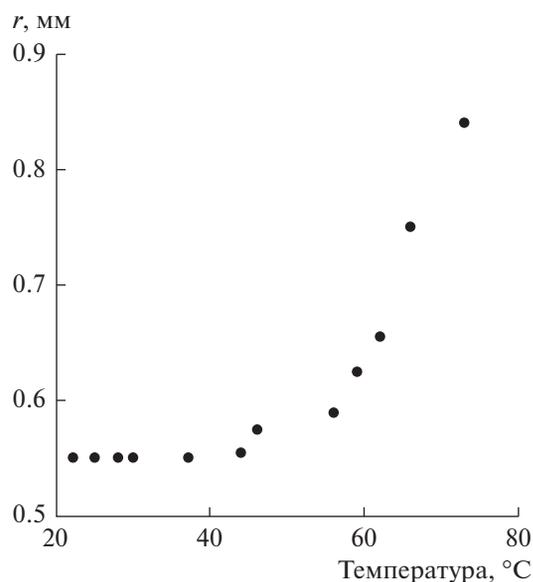


Рис. 7. Температурная зависимость радиуса r основания сидячего пузырька на гидрофобной поверхности. Первые точки кривой демонстрируют температурный пиннинг.

ет падение краевого угла, когда он тупой, и рост, когда он острый, а измерение начинается с тупого угла, то, уменьшаясь, угол неизбежно становится острым и происходит обращение зависимости. Таким образом, можно сказать, что проведенные в данной работе опыты с различными поверхностями подтверждают правильность предсказания теории в рамках сделанных в ней допущений [27].

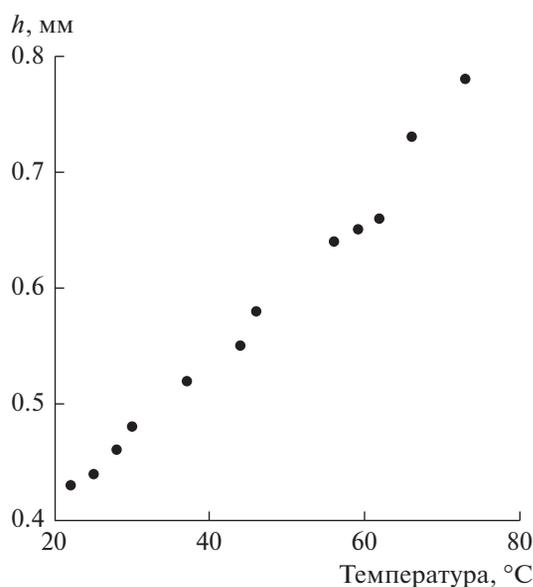


Рис. 8. Температурная зависимость высоты h сидячего пузырька на гидрофобной поверхности.

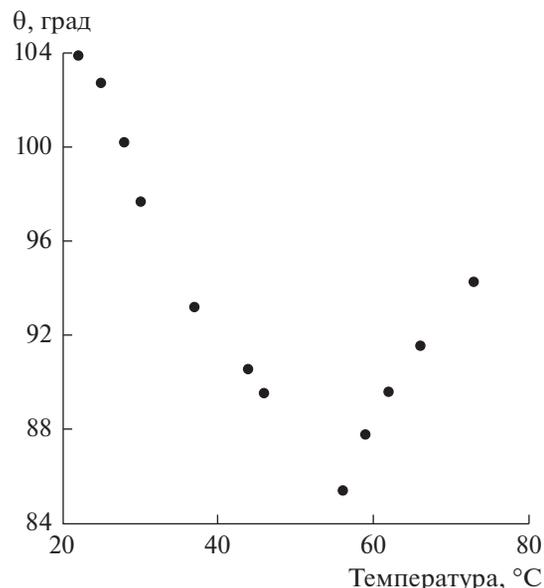


Рис. 9. Температурная зависимость краевого угла сидячего пузырька на гидрофобной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задача данного исследования — проверка развитой в работе [27] теории зависимости краевого угла пузырька от температуры — достигнута. Однако речь идет лишь о качественных критериях. Теория, естественно, идеализирована, а исследованная нами система необычайно сложна. Достаточно сказать, что рост пузырька с температурой сопровождается целым рядом процессов с изменением и давления и состава газообразной фазы. По существу, для проверки теории требовались только начальные производные краевого угла по температуре, но мы провели исследование в не столь уж малом температурном диапазоне. Дополнительным результатом явилось наблюдение интересного явления — температурного пиннинга.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong S.-J., Chang F.-M., Chou T.-H., Chan S.H., Sheng Y.-J., Tsao H.-K. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 6890.
2. Butt H.-J., Golovko D.S., Bonaccorso E. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 5277.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. *Поверхностные силы*. М.: Наука, 1985.
4. Starov V.M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 39. P. 147.
5. Churaev N.V., Sobolev V.D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 61. P. 1.

6. Чураев Н.В., Соболев В.Д. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 888.
7. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
8. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 75.
9. Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д. // Докл. АН. 2019. Т. 202. С. 304.
10. Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 507.
11. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 470.
12. Neumann A.W. // Adv. Colloid Interface Sci. 1974. V. 4. P. 105.
13. Yuk S.H., Jhon M.S. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 116. P. 25.
14. Budziak C.J., Varcha-Butler E.I., Neumann A.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 1959.
15. Gribanova E.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 1992. V. 39. P. 235.
16. Bernardin J.D., Mudawar I., Walsh C.B., Franses E.I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. P. 1017.
17. Feng X., Mo Y., Zhao Y., Jiang S. // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 150. P. 222.
18. Blake T.D., Batts G.N. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 553. P. 108.
19. Song J.-W., Zeng D.-L., Fan L.-W. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 561. P. 870.
20. Adamson A.W. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 44. P. 273.
21. Berim G.O., Ruckenstein E. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1063.
22. Berim G.O., Ruckenstein E. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 044709.
23. Berim G.O., Ruckenstein E. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 144712.
24. Berim G.O., Ruckenstein E. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2011. V. 197. P. 163.
25. Berim G.O., Ruckenstein E. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2011. V. 197. P. 183.
26. Henderson J.R. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2011. V. 197. P. 179.
27. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 354.