

УДК 544.774+544.722.3

РОЛЬ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ НАНОФЛЮИДОВ[#]

© 2023 г. А. М. Емельяненко¹, *, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: ame@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 15.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Нанодисперсии могут быть использованы для решения различных практических задач, таких как повышение эффективности систем теплоснабжения, охлаждение электрооборудования, повышение нефтеотдачи и т.д., поскольку диспергирование наночастиц в жидких средах обеспечивает недорогой и удобный способ значительно улучшить различные функциональные свойства базовой жидкости. Хотя исследования влияния дисперсных частиц на поверхностные явления в системах с участием нанофлюидов проводятся более 30 лет, вследствие ряда факторов задача последовательного и согласованного описания поведения нанофлюидов, по-видимому, останется в центре внимания ученых в ближайшие десятилетия. В данной работе представлен краткий обзор недавно опубликованных результатов, имеющих общее значение для понимания поведения поверхностного натяжения нанофлюидов, а также процессов, происходящих при смачивании и растекании наножидкостей по различным поверхностям.

Ключевые слова: смачивание, растекание, поверхностное натяжение, нанофлюид

DOI: 10.31857/S0023291223601018, **EDN:** IEEXCU

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества критериев, по которым классифицируются дисперсные системы, наверное, критерий размера частиц дисперсной фазы вызывает наибольшие дискуссии и стремление к пересмотру. В современной литературе, к сожалению, преобладает чисто нумерологический подход, и к нанофлюидам чаще всего относят дисперсии с размером частиц от 1 до 100 нм [1–3] (иногда от 10 до 100 нм [4]). Петр Александрович Ребиндер в своих работах также уделял много внимания объяснению своей позиции по вопросу о роли размера частиц дисперсной фазы для отнесения дисперсных систем к объектам коллоидной химии. Интервал размеров частиц, соответствующих такому отнесению, Петр Александрович определял от 10^{-7} до $\sim 10^{-4}$ см [5] (от 1 нм до ~ 1 мкм). В подходе Ребиндера минимальный размер определялся так, чтобы в частицах уже начинали проявляться свойства объемной фазы, а максимальный — тем, чтобы

частицы еще участвовали в броуновском движении. Очевидно, что при таком физически обоснованном подходе и для определения нанофлюидов верхний предел размеров должен зависеть от плотности вещества частиц и характера межмолекулярных/межатомных взаимодействий. Так, верхний предел размеров наночастиц тяжелых металлов должен быть значительно ниже, чем, например, для биологических объектов или эмульсий.

Термин “нанофлюид” стал активно использоваться для обозначения дисперсии наночастиц в жидких средах после публикации 1995 года исследователей из Аргоннской национальной лаборатории [6]. Изложенная в этой публикации идея состояла в том, чтобы повысить теплопроводность жидкого теплоносителя, диспергировав в нем мелкие частицы металла, таких размеров и концентрации, чтобы еще не ухудшить реологические свойства. Представленная на рис. 1 диаграмма показывает, что теплопроводность металлов более чем на 2 порядка превышает теплопроводность традиционных теплоносителей, поэтому даже относительно небольшое (в массовой концентрации) добавление металлических наночастиц может значительно повысить эффективность теплообменных систем.

[#]Статья подготовлена на основе пленарного доклада на Всероссийской конференции “Поверхностные явления в дисперсных системах”, посвященной 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР Петра Александровича Ребиндера, Москва, 2–6 октября 2023 г.

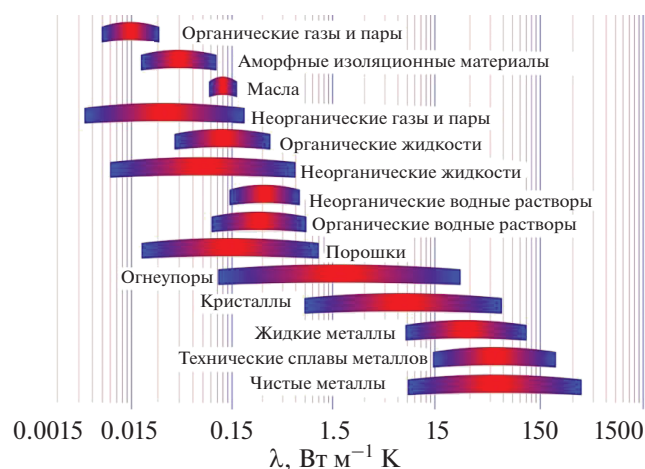


Рис. 1. Порядок величин коэффициента теплопроводности λ для различных веществ [7].

После этой публикации очень скоро стало понятно, что предложенный подход полезен не только в теплоэнергетике. Кроме приложений в области теплообмена, диспергирование мелких частиц обеспечивает недорогой и удобный способ значительно улучшить различные функциональные свойства базовой жидкости. Нанодисперсии могут быть использованы для решения различных производственных и технических задач, таких как повышение эффективности систем теплоснабжения [8–10], охлаждение энергетического и электрооборудования [11–13], опреснение воды [14, 15], управление тепловыми режимами химических процессов и электронных устройств [16, 17], повышение нефтеотдачи [18–21] и т.д.

Несмотря на разнообразие областей практических применений нанодисперсий и решаемых в таких приложениях задач, для всех применений важную роль играет влияние добавляемых наночастиц на поверхностное натяжение базового флюида. Еще более существенным фактором является то, что добавляемые в базовый флюид наночастицы влияют и на межфазное натяжение с другими контактирующими фазами, существенно меняя характер смачивания и растекания в нанофлюидных системах. И после начального периода “снятия сливок” от самого факта улучшения тех или иных функциональных свойств за счет добавок наночастиц, пришло осознание необходимости более глубокого фундаментального понимания влияния нанодобавок на поверхностное натяжение и характер смачивания и растекания нанодисперсий. В данной работе представлен краткий обзор недавно опубликованных результатов, имеющих общее значение для понимания процессов, происходящих при добавлении наночастиц в базовые жидкости. Рассмотрено влияние добавляемых наночастиц на поверхностное натяжение получаемых

нанофлюидов, их смачивание и растекание по различным поверхностям, а также механизмы, определяющие эти процессы. Остановимся вначале на поверхностном натяжении нанофлюидов.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДИСПЕРСИИ

В части поверхностной активности наночастицы в дисперсиях во многих отношениях ведут себя подобно молекулам ПАВ, хотя существует и ряд важных различий. Среди основных различий важно отметить следующие. Большинство молекул ПАВ содержат одновременно и гидрофильные и липофильные (гидрофобные) сегменты, и ориентируются на межфазной поверхности в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера [22] таким образом, чтобы скомпенсировать различие полярностей контактирующих фаз. В противоположность этому, поверхность промышленно применяемых наночастиц (за исключением частиц Януса), как правило, однородна по смачиваемости, и поэтому их ориентация относительно поверхности в случае частиц сферической формы не играет роли. Второе важное различие состоит в величине энергии адсорбции на поверхности. Для сферических наночастиц эта энергия E может быть рассчитана по соотношению [23]

$$E = \pi R^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta_1), \quad (1)$$

где R — радиус частицы, γ_{12} межфазное натяжение на поверхности раздела контактирующих фаз, θ_1 — угол смачивания поверхности наночастицы, измеренный внутри флюида 1 (рис. 2а), верхний знак в скобках соответствует энергии перехода частиц в объем флюида 2, а нижний — в объем флюида 1. В то время как молекулы ПАВ могут довольно быстро обмениваться местами между объемной фазой и поверхностью, энергия адсорбции наночастиц резко меняется с углом смачивания (рис. 2д) и может достигать тысяч kT , где k постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Так, например, для нанотрубок имоголита радиусом 10 нм, имеющих угол смачивания внешней поверхности 90° и представляющих собой частицы Януса из-за различного смачивания внутри и снаружи нанотрубки, была получена энергия адсорбции из водной фазы на границу вода–масло более $1000 kT$ [24].

Здесь нужно отметить также, что величина угла смачивания на поверхности наноразмерной частицы отличается от угла смачивания плоской поверхности материала, из которого получена наночастица, за счет влияния кривизны смачиваемой поверхности. Более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже при анализе влияния наночастиц на смачивание. Вкратце, когда радиус кривизны

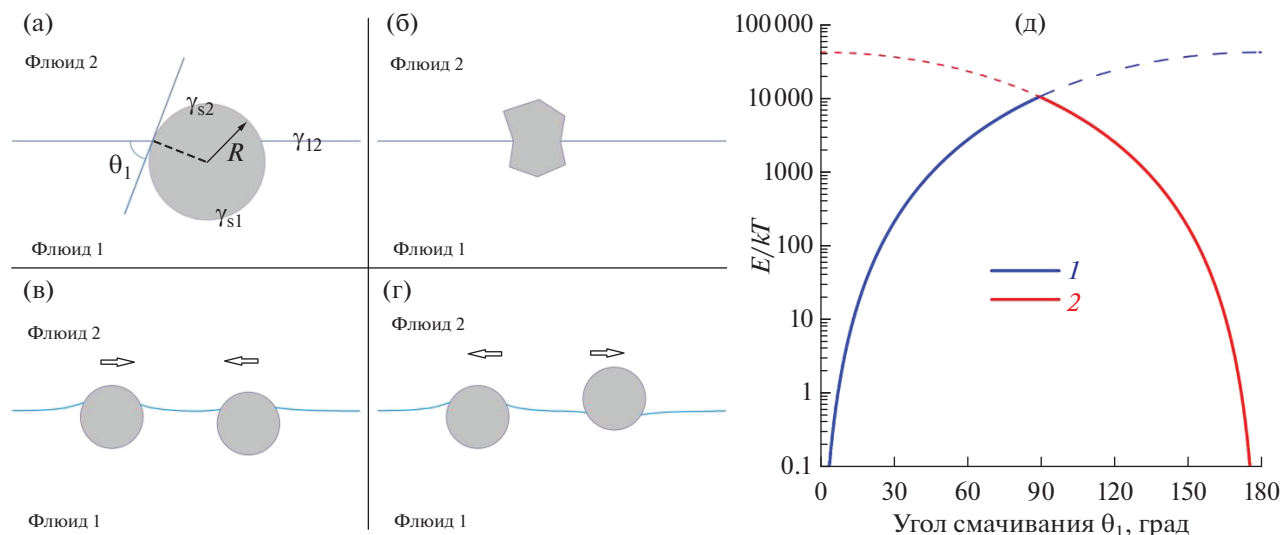


Рис. 2. Иллюстрация некоторых факторов, определяющих влияние диспергированных частиц на поверхностное натяжение дисперсии: (а) адсорбция частиц на поверхности; (б) неоднородность поверхности частиц; (в) и (г) деформация межфазной поверхности и латеральные взаимодействия частиц в поверхностном слое. График (д) показывает зависимость энергии переноса (приведенной к тепловой энергии kT при температуре 298 К) для сферической наночастицы радиусом 10 нм с плоской границы раздела с межфазным натяжением 72 мН/м в объем контактирующих жидкостей 1 (синяя линия) или 2 (красная линия) от угла смачивания.

смачиваемой поверхности становится сравнимым или меньше характерной дальности действия поверхностных сил, угол смачивания уменьшается на вогнутых поверхностях и возрастает на выпуклых [25]. Поэтому, даже если используемые в нанофлюиде частицы получены из полностью смачиваемого данным флюидом материала, благодаря вышеотмеченному эффекту вполне может оказаться, что для наноразмерных частиц угол смачивания окажется достаточно высоким, чтобы обеспечить их поверхностную активность с прочной адгезией к межфазной поверхности.

Однако помимо отмеченной поверхностной активности за счет высокой энергии адсорбции, на поверхностное натяжение дисперсий влияет ряд других факторов, таких как неоднородность (химическая и геометрическая) поверхности частиц (рис. 2б), деформация межфазной поверхности и латеральные взаимодействия частиц в поверхностном слое (рис. 2в, 2г). Отметим, что латеральные взаимодействия могут быть связаны как с дальнедействующими поверхностными силами [26, 27], так и с капиллярными силами, вызванными деформацией межфазной поверхности [28]. Все это делает сложной априорную оценку ожидаемого эффекта от добавления наночастиц на поверхностное натяжение.

Экспериментальные исследования влияния концентрации, размеров и других параметров наночастиц на поверхностное/межфазное натяжение нанофлюидов до недавнего времени не были систематическими; как правило, результаты изме-

рений поверхностного натяжения носили вспомогательный характер для применения нанофлюидов при решении других задач. Например, поскольку межфазное натяжение на границе CO_2 – солевой раствор является ключевым параметром, определяющим емкость хранилищ и безопасность локализации CO_2 , измерения межфазного натяжения в системах CO_2 – нанофлюид при различных давлениях, соленостях, температурах, концентрациях и смачиваемости наночастиц в нанофлюидах уделяется большое внимание [29, 30].

Лишь относительно недавно стартовал европейский проект, в рамках которого стали проводиться детальные исследования факторов, влияющих на поверхностное натяжение нанофлюидов [31–38]. Правда, пока основной базовой жидкостью служил этиленгликоль, широко применяемый в тепловых системах. Как и ожидалось, в зависимости от свойств используемых наночастиц, наблюдается как их поверхностная активность, так и инактивность [37, 38] (рис. 3).

В то же время для ряда нанодисперсных систем, в которых диспергированные частицы не проявляли поверхностной активности на границе с воздухом, поверхностное натяжение нанофлюида оставалось равным поверхностному натяжению базовой жидкости. Так, для водных дисперсий, как положительно, так и отрицательно заряженных деионизированных наноалмазов, с концентрацией частиц 0.7 мас. %, поверхностное натяжение совпадало с соответствующим значением для деионизованной воды [39].

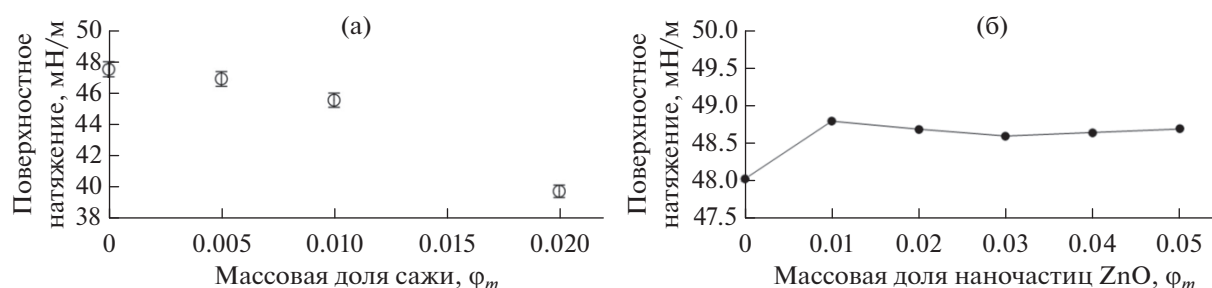


Рис. 3. Экспериментальные значения поверхностного натяжения наножидкостей на основе этиленгликоля при температуре $T = 298.15$ К для различных массовых долей, ϕ_m , наночастиц (а) графитовой сажи со средним размером 30 нм и удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (воспроизведено с разрешения издателя из [37]) и (б) оксида цинка размером 14 нм и удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$ (график построен по табличным данным [38]).

В случае биологических дисперсий, например бактериофагов, которые более гидрофобны, чем металлические или оксидные наночастицы, наблюдается ожидаемое снижение поверхностного натяжения по сравнению с базовым водным раствором. Так, для свежеприготовленной водной дисперсии вирулентного поливалентного бактериофага *Escherichia coli* BPhEc1 поверхностное натяжение за 4 ч падало с 62.5 до 53 мН/м за счет перехода частиц бактериофага из объема дисперсии на поверхность [40]. Отметим, что продолжительное время для установления стационарного значения поверхностного натяжения после формирования свежей капли дисперсии, по-видимому, связано с медленной диффузией частиц в дисперсии.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАНОФЛЮИДАМИ

Перейдем теперь к влиянию диспергированных в жидкости наночастиц на смачивание. Угол смачивания, являясь одним из наиболее чувствительных макроскопических параметров, характеризующих свойства и состояние поверхности материалов, часто недооценивается исследователями из-за кажущейся простоты получения и возможной неоднозначности интерпретации. Фундаментальное соотношение, лежащее в основе анализа смачиваемости — это известная формула Юнга, так же может вызвать ощущение простоты анализа.

Действительно, если считать, что единственное изменение, возникающее за счет добавления наночастиц в базовую жидкость 1, связано с изменением поверхностного натяжения нанофлюида γ_{12} (обсуждаемого в предыдущем разделе), то из формулы Юнга

$$\cos \theta_1 = (\gamma_{s2} - \gamma_{s1}) / \gamma_{12}, \quad (2)$$

(где индекс s при межфазной энергии γ обозначает подложку), следует довольно простая обратная

пропорциональность между косинусом угла смачивания и γ_{12} . Однако реальная ситуация гораздо сложнее. Прежде всего, наночастицы, добавленные в базовую жидкость, также будут адсорбироваться на твердой подложке и изменять межфазную энергию γ_{s1} . Здесь в качестве примера следует упомянуть заметное изменение угла смачивания супергидрофобной подложки дисперсиями при переходе от деионизованной воды к гидрозолям детонационного наноалмаза с различным зарядом наночастиц, при сохранении значения поверхностного натяжения [39]. Во-вторых, молекулы базовой жидкости переносятся (посредством испарения/конденсации или поверхностной диффузии) с образованием адсорбционной или тонкой смачивающей пленки на границе раздела твердое тело-воздух, тем самым изменяя значение γ_{s2} , и эта модификация должна быть разной для чистой базовой жидкости и наножидкости. Кроме того, не смотря на обширные усилия, предпринятые для определения свободной энергии поверхности твердого тела (например, широко распространенный подход Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кельбле и его вариации, см. также недавний обзор [41]), не существует общепринятого метода экспериментального измерения межфазной энергии для твердых поверхностей [42]. Учитывая все это, можно сделать вывод, что уравнение Юнга (2) является мощным инструментом для качественного понимания того, почему имеет место то или иное изменение смачиваемости, но его трудно применить для количественного прогнозирования.

Альтернативный термодинамический подход к анализу смачивания был развит двумя современниками и коллегами Петра Александровича Ребиндера, как по Институту физической химии, так и по Академии наук СССР — А.Н. Фрумкиным и Б.В. Дерягиным [26]. В рамках этого подхода равновесное значение угла смачивания связано с изотермой расклинивающего давления

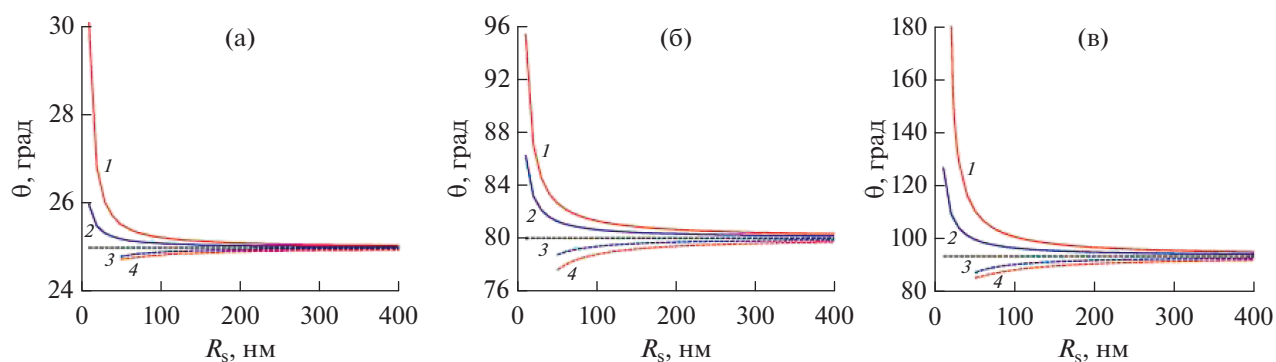


Рис. 4. Зависимости угла смачивания водой θ от знака и величины радиуса кривизны R_s подложки, рассчитанные по соотношению (4) при разных значениях угла смачивания плоской поверхности: 25° (а), 80° (б) и 93° (в). На всех панелях кривые сверху вниз соответствуют выпуклой сферической (1, сплошная красная линия), выпуклой цилиндрической (2, сплошная синяя линия), вогнутой цилиндрической (3, пунктирная синяя линия) и вогнутой сферической (4, пунктирная красная линия) поверхностям соответственно. Значение угла смачивания на плоской подложке показано пунктирной горизонтальной линией. Воспроизведено с разрешения издателя из [44].

$\Pi(h_1)$ смачивающих пленок жидкости (1), ограниченных подложкой и окружающим флюидом:

$$\cos \theta_1 = 1 + \frac{1}{\gamma_{12}} \left\{ \Pi(h_1^e) h_1^e + \int_{h_1^e}^{\infty} \Pi(h_1) dh_1 \right\}, \quad (3)$$

где h_1^e — равновесная толщина смачивающей пленки нанофлюида на подложке, а $\Pi(h_1^e)$ — расклинивающее давление равновесной пленки.

Таким образом, требование знания межфазных энергий γ_{s1} и γ_{s2} , необходимых для применения уравнения Юнга (2), меняется на необходимость знать изотерму расклинивающего давления. На первый взгляд может показаться, что переход от уравнения Юнга (2) к уравнению Фрумкина—Дерягина (3) приводит лишь к переходу от одного набора трудно определяемых данных к другому. Однако стоит отметить, что дальнотействующие поверхностные силы, вносящие вклад в изотермы расклинивающего давления, не только определяют параметры смачиваемости в данной системе, но и важны для многих явлений в коллоидных системах, таких как стабильность тонких пленок и дисперсий, взаимодействие частиц с поверхностями, фильтрация аэрозолей и многие другие [26]. Поэтому теория различных составляющих расклинивающего давления интенсивно развивается, что позволяет лучше описывать, среди других явлений, смачиваемость в сложных системах [43].

Развивалась и сама теория смачивания Фрумкина—Дерягина. Здесь важный результат был получен как раз при анализе особенностей смачивания наноразмерных элементов текстуры. Термодинамический анализ на основе изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$ позволил показать зависимость угла смачивания от величины R и знака кривизны смачиваемой поверхности [44]:

$$\cos \theta_1 = 1 + \frac{1}{\gamma_{12}} \int_{h_1^e}^{\infty} \Pi(h_1) \left(1 \pm \frac{h_1}{R_s} \right)^m dh_1. \quad (4)$$

Здесь h_1^e — толщина смачивающей пленки жидкости, сосуществующей с каплей на подложке, показатель степени $m = 0$ соответствует плоским подложкам, $m = 1$ и $m = 2$ характеризуют цилиндрические и сферические поверхности, соответственно. Знак “+” в скобках используется для выпуклых, а “−” для вогнутых поверхностей. Как следует из соотношения (4), угол смачивания на выпуклых поверхностях, например, наночастицах и нановискерах, оказывается больше, чем на плоской поверхности того же состава, а вогнутые поверхности (поры и полости), напротив, смачиваются лучше, чем плоская поверхность (рис. 4). Это объясняет повышенную энергию адсорбции на поверхности для наночастиц даже хорошо смачиваемого материала, а также дает важный ключ к пониманию того, какие текстуры лучше создавать для более эффективного управления смачиваемостью текстурированных поверхностей.

Убедительным примером того, что влияние наночастиц на смачивание не ограничивается изменением межфазного натяжения на границе двух флюидных фаз, был получен в недавней экспериментальной работе сибирских ученых [45]. Из представленных на рис. 5 графиков видно, что добавление в воду наночастиц с размерами, не превышающими 18 нм, практически не изменяло межфазного натяжения на границе с легкой нефтью, но переводило поверхность доломита из нефтесмачиваемой в гидрофильную, причем сильно олеофобную, что означает возможность значительного повышения эффективности нефтевытеснения из доломитовых пород.

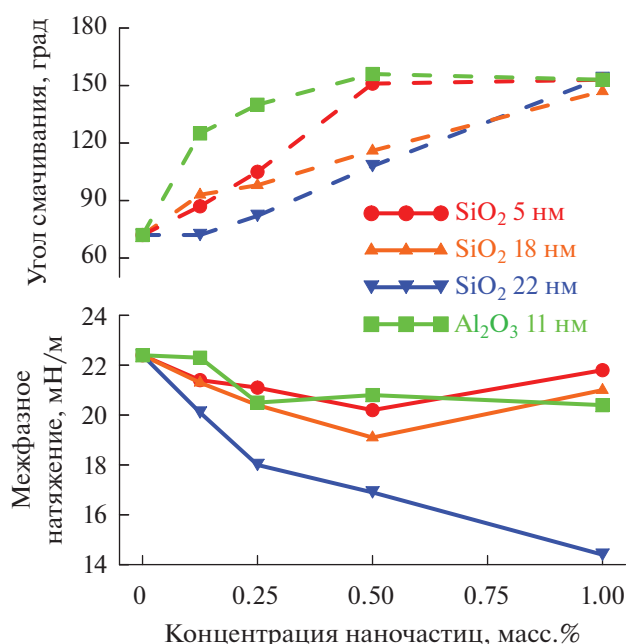


Рис. 5. Зависимости межфазного натяжения нефть-вода и угла смачивания нефтью под водой поверхности доломита от массовой концентрации наночастиц SiO₂ разных размеров или наночастиц Al₂O₃ размером 11 нм, диспергированных в воде. Адаптировано с разрешения издателя из [45].

ОСОБЕННОСТИ РАСТЕКАНИЯ НАНОФЛЮИДОВ

Теперь кратко рассмотрим растекание нанофлюидов по твердым поверхностям. Растекание жидкости связано с процессом движения линии трехфазного контакта. Это происходит либо в процессе достижения равновесной формы капли (капиллярной поверхности), как результат минимизации свободной энергии трехфазной системы [46, 47], либо в сильно динамических условиях при столкновении капель с подложкой [48, 49]. Закономерности растекания важны во многих природных и технологических процессах. Поэтому процессы растекания простых жидкостей на гладких однородных подложках давно изучаются и к настоящему времени существует множество моделей, описывающих различные режимы растекания в таких, относительно простых, системах [50–53]. Было показано, что распространение объемной части капли определяется взаимодействием инерционных, гравитационных и капиллярных эффектов, которые действуют как движущие силы, уравновешиваемые эффектами вязкости и эффектами трения на границе твердое тело/жидкость.

Однако, растекание дисперсий по сложным поверхностям, особенно по интенсивно развивающимся в последнее время поверхностям с экстремальным смачиванием, пока еще находится лишь в начале изучения. Задача растекания биологиче-

ских дисперсий по текстурированным поверхностям с экстремальным смачиванием актуальна в связи с выявленной бактерицидной эффективностью таких поверхностей и нацелена на оптимизацию бактерицидных свойств разрабатываемых покрытий. Здесь следует упомянуть недавно полученные результаты исследований растекания водных микро- и нанофлюидов с диспергированными биологическими объектами по лазерно-текстурированным поверхностям. Электронно-микроскопические изображения таких поверхностей представлены на рис. 6а. Для лучшего понимания дальнейшего обсуждения некоторых особенностей растекания по таким поверхностям, была проведена визуализация “каналов” и “гребней” с использованием процедуры пороговой бинаризации по уровням серого цвета. Эта процедура позволила выделить более глубокие участки текстуры, отмеченные на рис. 6б синим цветом. Исследования, проведенные в [54], впервые позволили установить наличие трех фронтов растекания капель, связанных с течением жидкости внутри нанопор (рис. 7, линии 1, 2), распространением по микроканалам (линии 3, 4) и изменением во времени радиуса основания объемной части капли (линии 5, 6). Интересной особенностью растекания было также то, что микрофронт и нанофронт имели анизотропную форму с разной скоростью течения вдоль “быстрой” и “медленной” осей, где быстрая ось соответствовала направлению наибольшей скорости распространения жидкости, а медленная — наименьшей. В то же время объемная часть капли имела форму сферического сегмента, т.е. макроскопически смачивание было изотропным. Для исследования особенностей растекания использовался водный нанофлюид на основе бактериофага *Escherichia coli* BPhEc1 с размером в десятки нм. Для объемной части такого нанофлюида был характерен таннеровский закон растекания.

Скорости течения по микроканалам хорошо описывались уравнением Уолборна, с линейным изменением квадрата радиуса растекающегося фронта от времени, при этом растекание по микроканалам для широкого временного интервала описывалось двумя линейными участками в координатах R^2 от времени. Наличие двух линейных участков можно объяснить двумя факторами. Первый из них определяется отклонением от ньютоновского поведения и небольшой вариацией вязкости бионанофлюида со скоростью сдвига. Второй фактор связан с поверхностной активностью бактериофагов, которая приводила к временной вариации поверхностного натяжения жидкости. Малая глубина микроканалов в описанном эксперименте приводила к быстрому транспорту вирусов к границе раздела жидкость/пар и быстрому снижению поверхностного натяжения со временем. Кроме того, меньшие размеры поперечных каналов (см. рис. 6б) приводили к перераспределению

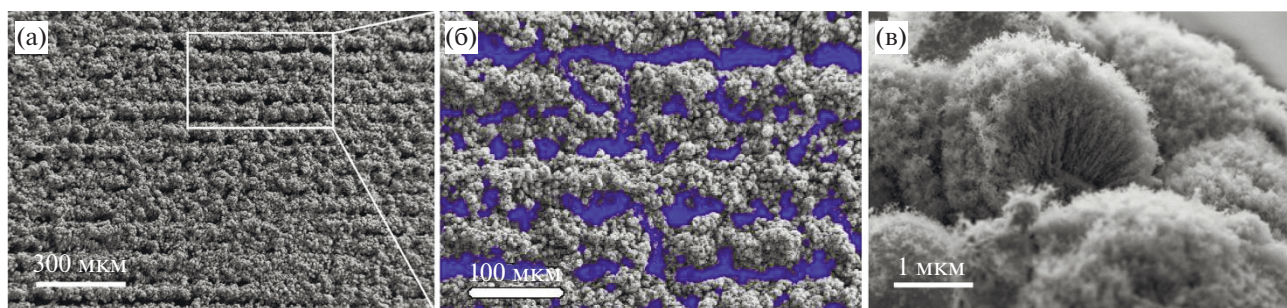


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения текстурированной лазером поверхности алюминиевых подложек. (а, б) вид сверху; (в) вид в разрезе. Для визуализации каналов к изображению (а) была применена процедура пороговой бинаризации по уровням серого, и более глубокие участки текстуры поверхности отмечены синим цветом на виде (б). Адаптировано с разрешения издателя из [54].

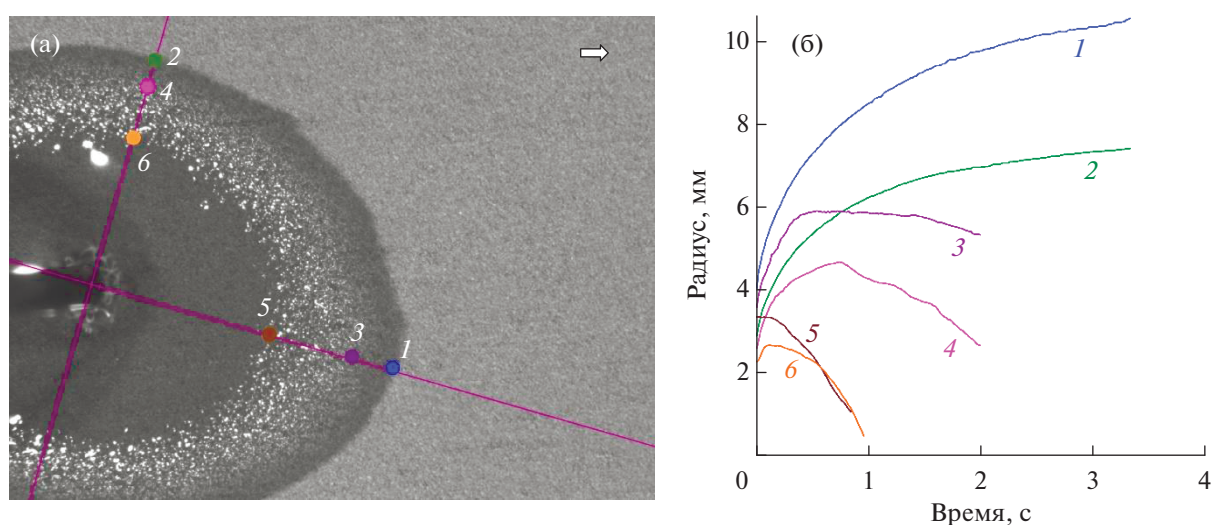


Рис. 7. Растекание капли по текстурированной поверхности. (а) Вид сверху на растекающуюся каплю. (б) Временная эволюция положений различных фронтов течения. Точками (а) и линиями (б) показаны положения фронтов, связанных с течением жидкости внутри нанопор (1, 2), распространением по микроканалам (3, 4) и положением основания объемной части капли (5, 6) вдоль “быстрой” (1, 3, 5) и “медленной” (2, 4, 6) осей. Стрелка в (а) указывает направление лазерного сканирования. Воспроизведено с разрешения издателя из [54].

биологических объектов между потоками в микроканалах вдоль “быстрой” и “медленной” осей. Таким образом, показанная на рис. 6б система микроканалов действовала, как своего рода мембрана, приводящая к индуцированному потоком перераспределению компонентов бионанофлюида. Очень узкие поры между наночастицами, образующими поверхностные наноструктуры, инициируют дальнейшее разделение компонентов биологической дисперсии при продвижении нанофронта. Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что в процессе распространения по нанотекстуре поры заполняются водой, очищенной от биологических частиц, что подтверждается одинаковым показателем степени в законе распространения нанофронтов для чистой воды, нанофлюида с бактериофагом и микрофлюида с бактериальными клетками. Отметим, что распространение

нанофронтов для всех трех жидкостей описывается степенным законом с показателем степени $n = 0.225 \pm 0.004$ [54].

Одновременное растекание и впитывание капель дисперсии везикул на фильтровальной бумаге из пористого целлюлозного волокна изучали Кумар с соавт. [55]. Авторы исследовали влияние пористой структуры субстрата и фазового состояния везикул на процесс растекания. Для экспериментов использовали две дисперсии, содержащие субмикронные везикулы с липидными бислоями в твердо-гелевом или жидкокристаллическом состоянии. Было установлено, что на растекание дисперсий везикул на пористых подложках влияют толщина пористого слоя подложки, вязкость дисперсии везикул и их фазовое состояние. Кинетика растекания капель дисперсии с везикулами в твердо-гелевом состоянии бислоев была

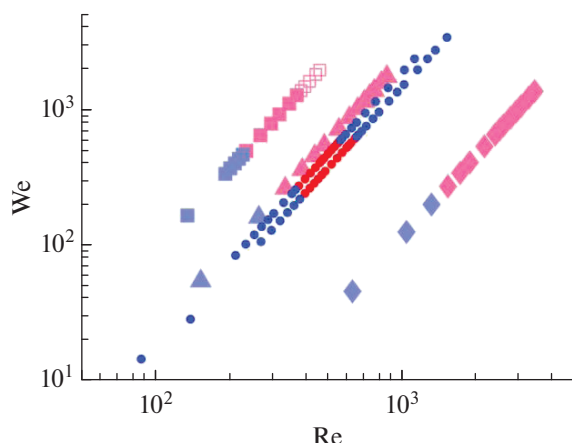


Рис. 8. Сравнение результатов удара капель различных жидкостей о стеклянную подложку в пространстве параметров число Вебера (We) — число Рейнольдса (Re). Красные символы показывают случаи разбрызгивания, синие — растекание без разбрызгивания. Кружками символами показаны зависимости для капель концентрированной (52 мас. %) дисперсии наночастиц серебра (размер до 10 нм) в тетрадекане двух начальных диаметров 1.82 и 2.32 мм, причем больший размер капли соответствует нижней линии. Для этих капель наблюдался возврат к растеканию при большой скорости удара. Ромбами показана зависимость для капель чистого тетрадекана диаметром 2.37 мм, треугольниками — для капель силиконового масла (вязкость 9.35 мПа·с, поверхностное натяжение 20.1 мН/м) диаметром 2.03 мм, а квадратами для другого силиконового масла (вязкость 19 мПа·с, поверхностное натяжение 20.6 мН/м) диаметром 2.06 мм. Для последних незаполненные символы обозначены случаи, когда на краю растекающейся капли возникали неустойчивости, но мелкие капельки не полностью отделились от основной капли и были притянуты назад соединяющей струной жидкости. Воспроизведено с разрешения издателя из [58].

медленнее, чем для дисперсий с жидкокристаллическим состоянием бислоев, что авторы связали с различием вязкости дисперсий. Последнее является доминирующим фактором в кинетике пропитки пористого слоя. Поскольку реологические свойства сложной жидкости в значительной степени определяются ее вязкостью, авторы пришли к выводу, что более быстрая кинетика растекания дисперсии с жидкокристаллическим состоянием бислоев обусловлена ее меньшей вязкостью, что приводит к более высокой скорости проникновения жидкости в пористую подложку за счет пропитки. Отметим, что исследования с биологическими жидкостями, такими как кровь, аналогичным образом продемонстрировали более медленную кинетику растекания и впитывания для капель крови с более высокой вязкостью [56].

Остановимся еще на одном интересном примере растекания нанодисперсий, обнаруженном недавно. Для многих применений, включая струйную печать, распылительное охлаждение, сжигание топ-

лива, решение проблем обледенения при динамическом воздействии переохлажденных капель, большое значение имеет характер изменения формы капли при ударе о поверхность [57]. Ударившаяся капля расплющивается в тонкую ламеллу, при этом разделяются два предельных случая характерного исхода — простое расплющивание (*spreading*), когда капля расширяется на поверхности без какого-либо разрушения, и разбрызгивание (*splashing*) когда вокруг линии контакта растекающейся капли образуются мелкие капли с возможным последующим отрывом этих капель от пластинки. До сих пор, на основе анализа удара капель однофазных жидкостей, считалось, что существует некоторая критическая скорость удара, выше которой начинается разбрызгивание. Однако в недавней работе группы европейских ученых [58] было обнаружено, что при высокой концентрации нанодисперсии (в данном случае — серебра в тетрадекане) наблюдается и второй, обратный переход, от разбрызгивания к гладкому растеканию (рис. 8). При этом было показано, что явление не связано с основными реологическими параметрами жидкости, поскольку для капель силиконового масла с аналогичной вязкостью и поверхностным натяжением обратного перехода не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема гибкого управления физико-химическими свойствами жидких флюидов для многочисленных практических применений в настоящее время является одной из ключевых. Уже проведенные к настоящему моменту исследования показывают высокий потенциал использования наночастиц, диспергированных в нанофлюидах, для решения этой проблемы. Дальнейшее стимулирование работ в этой области связано со следующими факторами. Во-первых, сложность рассматриваемых систем не позволяет пока однозначно предсказывать влияние свойств, концентрации и размера наночастиц на поверхностные и объемные свойства нанофлюидов. Не до конца ясная роль межчастичных взаимодействий в реологическом поведении нанодисперсий потребует продолжения работ по анализу распределения и агрегации частиц, возникающих при растекании нанодисперсий. Еще предстоит разработать и адаптировать численные и аналитические модели, как для прогнозирования ньютоновского или неньютоновского поведения наножидкостей на подложках с иерархически шероховатыми или реакционноспособными подложками, так и для лучшего воспроизведения поведения нанофлюидов в реальных условиях. Наконец, предстоит еще решать многие вопросы практического использования нанофлюидов, связанные с долговечностью сохранения их функциональных свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buongiorno J.* Convective transport in nanofluids // *ASME Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. V. 128. № 3. P. 240–250. <https://doi.org/10.1115/1.2150834>
2. *Ali I., Pakharukov Y.V., Shabiev F.K., Galunin E.V., Sa-fargaliev R.F., Vasiljev S.A., Ezdin B.S., Burakov A.E., Alothman Z.A., Sillanpää M.* Preparation of graphene based nanofluids: Rheology determination and theoretical analysis of the molecular interactions of graphene nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 390. P. 122954. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122954>
3. *Широких С.А., Клевцова Е.О., Савченко А.Г., Королева М.Ю.* Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с магнитными наночастицами и структура высокопористых полимеров, образующихся из таких эмульсий // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 6. С. 727–737. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060124>
4. *Hernaiz M., Alonso V., Estellé P., Wu Z., Sundén B., Doretti L., Mancin S., Çobanoglu N., Karadeniz Z.H., Gardemia N., Lasheras-Zubiate M., Hernández López L., Mondragón R., Martínez-Cuenca R., Barison S., Kujawska A., Turgut A., Amigo A., Huminić G., Huminić A., Kalus M.-R., Schroth K.-G., Buschmann M.H.* The contact angle of nanofluids as thermophysical property // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. V. 547. P. 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.007>
5. *Ребиндер П.А., Фукс Г.И.* Проблемы современной коллоидной химии. В кн.: *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978. С. 49–54.
6. *Choi S.U., Eastman J.A.* Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles (No. ANL/MSD/CP-84938; CONF-951135-29). Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 1995. <https://www.osti.gov/servlets/purl/196525> (Дата обращения: 30.04.2023).
7. Интернет-сайт ООО “Термоконтур” [Владимир, 2003–2023]. URL: https://termo-systema.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=63-lamda&catid=35-artikle-&Itemid=89.htm (Дата обращения: 05.10.2023).
8. *Prasad T.R., Krishna K.R., Sharma K.V., Mantravadi N.* Viscosity and thermal conductivity of cobalt and silica nanofluid in an optimum mixture of glycerol and water // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. P. 208–221. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22020090>
9. *Sinha S., Filippov A.N.* Time dependent magnetohydrodynamic flow of CuO/Al₂O₃/TiO₂ water based nanofluid along a vertical permeable stretching surface // *Colloid Journal*. 2021. V. 83. P. 500–512. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21040116>
10. *Vallejo J.P., Prado J.I., Lugo L.* Hybrid or mono nanofluids for convective heat transfer applications. A critical review of experimental research // *Applied Thermal Engineering*. 2021. V. 203. P. 117926. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117926>
11. *Milanese M., Micali F., Colangelo G., de Risi A.* Experimental evaluation of a full-scale HVAC system working with nanofluid // *Energies*. 2022. V. 15. P. 2902. <https://doi.org/10.3390/en15082902>
12. *Can A., Selimefendoglu F., Öztürk H.F.* A review on soft computing and nanofluid applications for battery thermal management // *Journal of Energy Storage*. 2022. V. 53. P. 105214. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105214>
13. *Hussain M., Mir F.A., Ansari M.A.* Nanofluid transformer oil for cooling and insulating applications: A brief review // *Applied Surface Science Advances*. 2022. V. 8. P. 100223. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100223>
14. *Das N.K., Santra S., Naik P.K., Vasa M.S., Raj R., Bose S., Banerjee T.* Evaluation of thermophysical properties and thermal performance of amine-functionalized graphene oxide/deep eutectic solvent nanofluids as heat-transfer media for desalination systems // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 14. P. 5376–5389. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06325>
15. *Rafiei A., Loni R., Mahadzir S.B., Najafi G., Sadeghzadeh M., Mazlan M., Ahmadi M.H.* Hybrid solar desalination system for generation electricity and freshwater with nanofluid application: Energy, exergy, and environmental aspects // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022. V. 50. P. 101716. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101716>
16. *Varma V.B., Cheekati S.K., Pattanaik M.S., Ramanujan R.V.* A magnetic nanofluid device for excellent passive cooling of light emitting diodes // *Energy Reports*. 2022. V. 8. P. 7401–7419. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.05.237>
17. *Tembhare S.P., Barai D.P., Bhanvase B.A.* Performance evaluation of nanofluids in solar thermal and solar photovoltaic systems: A comprehensive review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. V. 153. P. 111738. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111738>
18. *Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Zhigarev V.A., Rudyak V.Y., Filimonov S.A.* Numerical study of the mechanisms of enhanced oil recovery using nanosuspensions // *Theoretical and Computational Fluid Dynamics*. 2021. V. 35. P. 477–493. <https://doi.org/10.1007/s00162-021-00569-9>
19. *Kang W.L., Zhou B.B., Issakhov M., Gabdullin M.* Advances in enhanced oil recovery technologies for low permeability reservoirs // *Petroleum Science*. 2022. V. 19. № 4. P. 1622–1640.
20. *Yakasai F., Jaafar M.Z., Bandyopadhyay S., Agi A.* Current developments and future outlook in nanofluid flooding: A comprehensive review of various parameters influencing oil recovery mechanisms // *Journal of Industrial*

- and Engineering Chemistry. 2021. V. 93. P. 138–162.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.017>
21. Gbadamosi A., Patil S., Kamal M.S., Adewunmi A.A., Yusuff A.S., Agi A., Oseh J. Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: A review // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/polym14071433>
 22. Shchukin E.D., Zelenov A.S. *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
 23. Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface // *Colloids and Surfaces*. 1989. V. 38. P. 325–343.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80271-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80271-9)
 24. Puel E., Coumes C.C.D., Poulesquen A., Testard F., Thill A. Pickering emulsions stabilized by inside/out Janus nanotubes: Oil triggers an evolving solid interfacial layer // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023. V. 647. P. 478–487.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.102>
 25. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 383. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>
 26. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
 27. Boinovich L.B. DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010. V. 15. P. 297–302.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.003>
 28. Kralchevsky P.A., Nagayama K. Capillary forces between colloidal particles // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 23–36.
<https://doi.org/10.1021/la00013a004>
 29. Sarmadivaleh M., Al-Yaseri A.Z., Iglauer S. Influence of temperature and pressure on quartz–water–CO₂ contact angle and CO₂–water interfacial tension // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 441. P. 59–64.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.010>
 30. Arif M., Al-Yaseri A.Z., Barifcani A., Lebedev M., Iglauer S. Impact of pressure and temperature on CO₂–brine–mica contact angles and CO₂–brine interfacial tension: Implications for carbon geo-sequestration // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. 462. P. 208–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.115>
 31. Estellé P., Cabaleiro D., Żyła G., Lugo L., Murshed S.M.S. Current trends in surface tension and wetting behavior of nanofluids // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 94. P. 931–944.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.006>
 32. Traciak J., Żyła G. Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 363. P. 119937.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119937>
 33. Traciak J., Fal J., Żyła G. 3D printed measuring device for the determination the surface tension of nanofluids // *Applied Surface Science*. 2021. V. 561. P. 149878.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149878>
 34. Traciak J., Sobczak J., Żyła G. The experimental study of the surface tension of titanium dioxide – ethylene glycol nanofluids // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023. V. 145. P. 115494.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494>
 35. Traciak J., Sobczak J., Kuzioła R., Wasąg J., Żyła G. Surface and optical properties of ethylene glycol-based nanofluids containing silicon dioxide nanoparticles: An experimental study // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. V. 147. P. 7665–7673.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-11067-9>
 36. Traciak J., Sobczak J., Vallejo J.P., Lugo L., Fal J., Żyła G. Experimental study on the density, surface tension and electrical properties of ZrO₂–EG nanofluids // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2023. V. 61. P. 14–24.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2027942>
 37. Sobczak J., Vallejo J.P., Traciak J., Hamze S., Fal J., Estellé P., Lugo L., Żyła G. Thermophysical profile of ethylene glycol based nanofluids containing two types of carbon black nanoparticles with different specific surface areas // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 326. P. 115255.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115255>
 38. Traciak J., Żyła G. Surface tension of ethylene glycol-based nanofluids containing three types of oxides: zinc oxide (ZnO), magnesium oxide (MgO) and indium oxide (In₂O₃) // *International Journal of Thermophysics*. 2023. V. 44. P. 34.
<https://doi.org/10.1007/s10765-022-03144-4>
 39. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Vul' A.Ya., Shvidchenko A.V., Boinovich L.B. The role of nanoparticle charge in crystallization kinetics and ice adhesion strength for dispersions of detonation nanodiamonds // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. V. 25. P. 3950–3958.
<https://doi.org/10.1039/D2CP05144C>
 40. Boinovich L.B., Modin E.B., Aleshkin A.V., Emelyanenko K.A., Zulkarneev E.R., Kiseleva I.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Antibacterial effect of textured surfaces induced by extreme wettability and bacteriophage seeding // *ACS Applied Nanomaterials*. 2018. V. 1. P. 1348–1359.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00090>
 41. Rudawska A. Assessment of surface preparation for the bonding/adhesive technology / In: *Rudawska A. Surface Treatment in Bonding Technology*. Academic Press, 2019. P. 227–275.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817010-6.00009-6>
 42. Captay G. A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 283. P. 102212.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212>
 43. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting and surface forces // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. V. 165. P. 60–69.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.002>
 44. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 383. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>

45. *Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Suleymana Y.N., Meshkova V.D., Guzei D.V.* Experimental study of nanoparticle size and material effect on the oil wettability characteristics of various rock types // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 327. P. 114906. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114906>
46. *De Gennes P.G.* Wetting: Statics and dynamics // *Reviews of Modern Physics*. 1985. V. 57. № 3. P. 827. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>
47. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E.* Wetting and spreading // *Reviews of Modern Physics*. 2009. V. 81. № 2. P. 739. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739>
48. *Yarin A.L.* Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing... // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2006. V. 38. P. 159–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144>
49. *Josserand C., Thoroddsen S.T.* Drop impact on a solid surface // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2016. V. 48. P. 365–391. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122414-034401>
50. *Johansson P., Hess B.* Molecular origin of contact line friction in dynamic wetting // *Physical Review Fluids*. 2018. V. 3. P. 074201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.074201>
51. *Blake T.D.* The physics of moving wetting line // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 299. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.051>
52. *Chen L., Bonaccorso E.* Effects of surface wettability and liquid viscosity on the dynamic wetting of individual drops // *Physical Review E*. 2014. V. 90. P. 022401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.022401>
53. *Ramiasa M., Ralston J., Fetzer R., Sedev R.* The influence of topography on dynamic wetting // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 206. P. 275–293. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.04.005>
54. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A.* Spreading of biologically relevant liquids over the laser textured surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. V. 567. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.006>
55. *Kumar A., Kleinen J., Venzmer J., Trybala A., Starov V., Gambaryan-Roisman T.* Spreading and imbibition of vesicle dispersion droplets on porous substrates // *Colloids and Interfaces*. 2019. V. 3. P. 53. <https://doi.org/10.3390/colloids3030053>
56. *Chao T.C., Trybala A., Starov V., Das D.B.* Influence of haematocrit level on the kinetics of blood spreading on thin porous medium during dried blood spot sampling // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. V. 451. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.033>
57. *Antonov D.V., Islamova A.G., Strizhak P.A.* Hydrophilic and hydrophobic surfaces: Features of interaction with liquid drops // *Materials*. 2023. V. 16. P. 5932. <https://doi.org/10.3390/ma16175932>
58. *Thoraval M.-J., Schubert J., Karpitschka S., Chanana M., Boyer F., Sandoval-Naval E., Dijkstra J.F., Snoeijer J.H., Lohse D.* Nanoscopic interactions of colloidal particles can suppress millimetre drop splashing // *Soft Matter*. 2021. V. 17. P. 5116–5121. <https://doi.org/10.1039/D0SM01367F>