

НЕКОТОРЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

© 2022 г. В. Г. Куличихин*, А. Я. Малкин, А. А. Маклакова, **А. В. Семаков**

Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр. 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: klch@ips.ac.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2022 г. После доработки 10 марта 2022 г. Принято к печати 15 марта 2022 г.

С помощью оригинальной техники рассмотрены два динамических эффекта на межфазной границе: вязкоупругость и растекание растворов полимеров и эмульсий. Изучение первого эффекта реализовано с помощью нового поверхностного реометра путем измерения частотных зависимостей поверхностного комплексного модуля упругости растворов полимеров. Второй эффект изучен по особенностям растекания многокомпонентной капли (раствора или эмульсии) по поверхности. Полученные результаты обсуждены с привлечением анализа научной литературы.

Ключевые слова: межфазный слой, двумерная вязкоупругость, эффект Марангони, фазовый распад, взрывное растекание, неустойчивость

DOI: 10.31857/S0044460X22040096, **EDN:** IGTKGN

Особые свойства поверхности раздела фаз – очевидный и общепризнанный физический феномен. Общая причина этого явления состоит в различии сил межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз, что приводит к существованию в пограничном слое свободной поверхностной энергии. Строгое термодинамическое рассмотрение особых свойств поверхности дано в известной монографии А.И. Русанова [1]. При этом хотя поверхность понимается как двумерный объект, в действительности за ее свойства отвечает тонкий слой неопределенной толщины, в котором происходит непрерывный переход от одной фазы к другой, как показано на рис. 1 по изменению некоторого свойства A при переходе от фазы I к фазе II вдоль координаты x . *Сплошная линия* – это условная поверхность, а *пунктирными линиями* показано изменение свойства A в межфазном слое. Определение толщины межфазного слоя не имеет абсолютного значения и, более того, зависит от

того, какое именно свойство A рассматривается при том или ином измерении.

Существует достаточно большой набор отраслей наук и технологий, в которых растекание является важнейшим процессом: струйная печать, покрытия, медицина, фильтрация и др. Кроме того, в техногенных катастрофах, таких как разлив нефтепродуктов по водным поверхностям, растекание является движущей силой процесса.

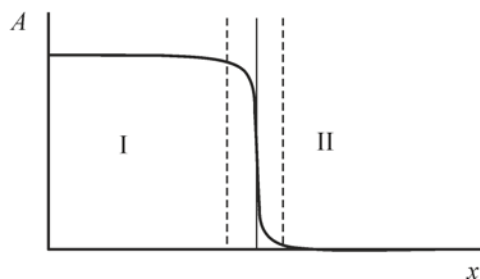


Рис. 1. Схематическое изображение межфазного слоя.

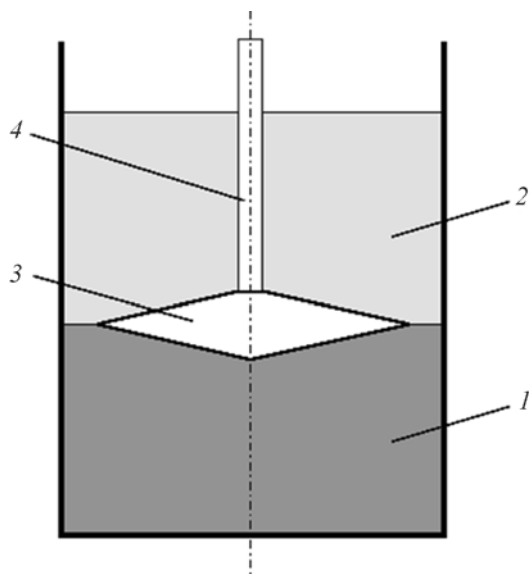


Рис. 2. Схема ротационного реометра для измерения реологических характеристик межфазного слоя с ротором биконической формы. 1 и 2 – различные фазы (как правило, водный раствор ПАВ–воздух), 3 – биконус, 4 – торсион, связанный с электромеханическим приводом, регистрирующим крутящий момент.

Отсюда следует важность знания реологического поведения тонких слоев жидкости на твердых и жидких поверхностях, которое, с одной стороны, предопределяет смачивание и растекание, а, с другой, обеспечивает механические свойства сформировавшегося слоя и их тестирование.

В области коллоидной химии основное внимание уделяется растеканию растворов ПАВ по жидким поверхностям. В нашем случае мы рассмотрим растекание двух видов реологически сложных жидкостей: растворов полимеров по поверхности растворителя, а также ряда эмульсий по поверхности дисперсионной среды. Не исключено, что полученные знания, кроме фундаментального научного значения, могут помочь разобраться и в технологических процессах, и в техногенных авариях.

В настоящей публикации мы ставим целью показать примеры некоторых явлений, обусловленных особыми свойствами поверхности раздела жидкая фаза – воздух, включая процессы смачивания и растекания, при этом особо отметив роль поверхности как вязкоупругой среды.

Вязкоупругие свойства поверхности

Поверхность раздела жидкость–воздух в силу особенностей ее строения обладает вязкоупругими свойствами. Как известно, при рассмотрении растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) происходит концентрирование молекул ПАВ на межфазной поверхности, что создает слой, вязкоупругие свойства которого зависят как от их природы, так и от концентрации [2, 3]. Поэтому измерение вязкоупругих свойств поверхности имеет особо важное значение как метод исследования поверхностной активности компонентов, вводимых в низкомолекулярную жидкость (водные растворы или масла). Прямые измерения характеристик вязкоупругости адсорбционных слоев ПАВ содержатся, например, в работах [4–6].

Общая теория вязкоупругости межфазного (двумерного) слоя строится по подобию объемной теории вязкоупругости, но вязкоупругие функции представляют собой соотношение напряжений и деформаций, отнесенных не к единице длины, а к единице поверхности [7, 8]. Существует развитая система методов измерений реологических свойств межфазных слоев, причем в некоторых вариантах приборов возможно измерение не только статических (в условиях установившегося течения), но и динамических (в условиях периодических осцилляций) характеристик [9].

Обычно используются два основных метода определения реологических свойств поверхности: при сдвиге и при растяжении-сжатии. Последний метод назван дилатационным и обычно осуществляется в ванне Ленгмюра путем перемещения подвижного барьера. Что же касается сдвиговой реологии, то традиционным реологическим методом измерения вязкоупругих свойств поверхностного слоя коллоидных систем является сдвиг с использованием в качестве движущего элемента измерительной ячейки так называемого биконуса (рис. 2).

При движении биконуса в зазоре между его острой кромкой и стенкой возникают деформации межфазного слоя, которые могут осуществляться либо при постоянном вращении, либо при колебаниях с заданной амплитудой. Однако при этом возникают и деформации в объеме контактирующих фаз. Тогда расчетную формулу для вязкости межфазного слоя η_s следует записать так:

$$\eta_s = \frac{T}{4\pi R^2 \Omega} - \frac{2R(\eta_1 + \eta_2)}{3\pi}, \quad (1)$$

где T – крутящий момент, Ω – угловая скорость вращения биконуса, R – радиус биконуса, η_1 и η_2 – вязкости контактирующих фаз.

Величина

$$T_V = \frac{8}{3} R^3 (\eta_1 + \eta_2) \Omega \quad (2)$$

представляет собой вклад объемного течения в обеих фазах в суммарный измеряемый крутящий момент и она должна вычитаться из измеряемого общего крутящего момента, как это записано в уравнении (1) при расчете крутящего момента, создаваемый сдвигом по поверхности, так что при трактовке результатов измерений, полученных на приборе с ротором типа биконус, необходимо корректно выделить составляющую крутящего момента, ответственную за преодоление поверхностных напряжений. В зависимости от конкретных условий эксперимента и свойств соприкасающихся фаз напряжение в межфазном слое может быть существенно меньшим, чем вязкие потери при объемном течении в жидких фазах.

Качественно, вклад обеих компонент в сопротивление движению диска выражается с помощью критерия Буссинеска, Bo , который представляет собой отношение сил объемного и поверхностного сопротивления деформированию следующим образом:

$$Bo = \frac{x_s}{lx_v}, \quad (3)$$

где x_s и x_v , соответствующие характеристики вязкости поверхности и объема, а l – характерный линейный размер, например, радиус диска. В случае фазовой границы жидкость-воздух под x_s можно понимать поверхностную вязкость η_s , а под x_v – объемную вязкость жидкой фазы η . Тогда критерий Буссинеска записывается как

$$Bo = \frac{\eta_s}{l\eta}. \quad (4)$$

Для схемы, показанной на рис. 2, когда следует учесть вязкое сопротивление в объеме обеих жид-

ких фаз, критерий Буссинеска принимает следующий вид

$$Bo = \frac{\eta_s}{l(\eta_1 + \eta_2)}. \quad (5)$$

Если измеряются модули упругости при периодических колебаниях, то вместо величин вязкости в эти уравнения вставляется комплексный модуль упругости межфазного слоя и объемных фаз. Так получают характеристики вязкоупругих свойств межфазного слоя.

Для корректного измерения реологических свойств межфазного слоя необходимо выполнение условия:

$$Bo \gg 1, \quad (6)$$

т. е. когда сопротивление поверхности доминирует над объемным и вязким течением в контактирующих фазах можно пренебречь. Тогда измеряемое сопротивление с достаточной точностью характеризует свойства межфазного слоя. В противоположном случае при $Bo \ll 1$, объемное сопротивление доминирует и получить надежные характеристики межфазного слоя практически невозможно.

Критерий Буссинеска зависит от площади поверхности – формально от линейного размера l шкалы в записанных выше формулах. Поэтому использование биконуса в качестве подвижного элемента прибора неблагоприятно, поскольку в этом случае обычно критерий Буссинеска невелик, объемные течения доминируют и точность измерений поверхностного вклада в сопротивление деформированию невелика.

Более строгий анализ динамической ситуации при наложении поверхностных эффектов основан на рассмотрении полного тензорного уравнения равновесия [10]:

$$\tau = [\sigma + (\eta_d - \eta_s) \operatorname{div} \bar{V}] \bar{P} + 2\eta_s \bar{D}, \quad (7)$$

где τ – тензор касательных напряжений, σ – поверхностное натяжение, η_d – дилатационная вязкость, η_s – поверхностная сдвиговая вязкость, \bar{V} – вектор скорости, div – оператор дивергенции, \bar{D} – тензор, который проецирует каждый вектор на компоненты, тангенциальные к поверхности и

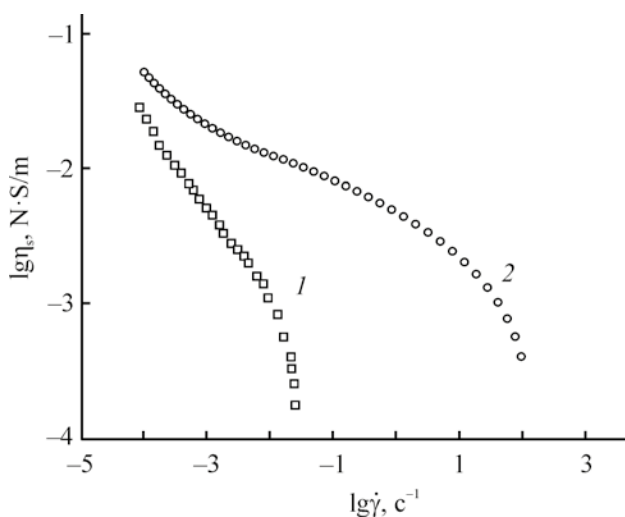


Рис. 3. Поверхностная сдвиговая вязкость межфазного слоя, образованного эмульсией двух растворов полимеров (1) и той же эмульсией, в которую добавлен 1% Na-монтмориллонита (2). Во всех случаях ПАВ отсутствует.

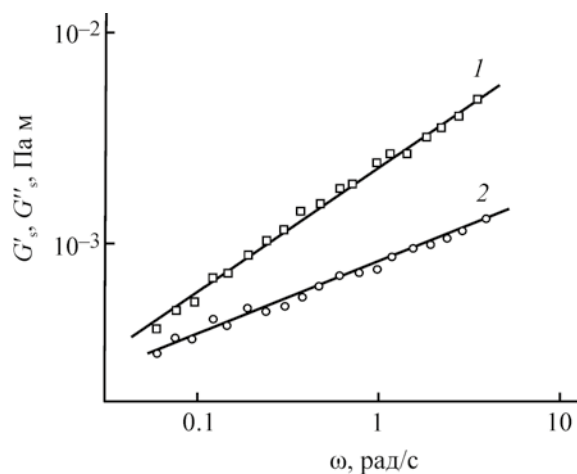


Рис. 4. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для межфазного слоя двух растворов полимеров с содержанием монтмориллонита в водной фазе 1%.

\bar{D} – тензор скоростей деформации. При этом все величины, входящие в уравнение (7), относятся к поверхностным, а не к объемным деформациям.

Согласно результатам, полученным численными методами, зависимость $\tilde{T}(B_0)$ имеет горизонтальную асимптоту при $Bo < 1$, и ее значения зависят от соотношения вязкостей контактирующих сред $\tilde{Y} = \eta_1/\eta_2$. Лишь в области достаточно больших значений Bo зависимость $\tilde{Y}(B_0)$ становится линейной и тогда можно определять поверхностную вязкость. Эти расчетные результаты остаются справедливыми и для измерения вязкоупругих свойств поверхности.

Как теоретические расчеты, так и экспериментальная практика измерения вязкоупругих характеристик межфазного слоя, показывают, что достоверность и точность получаемых результатов зависит от инерционного фактора, связанного с динамикой колеблющегося биконуса. Очень часто момент инерции, особенно при переходе в область относительно высоких частот, оказывается доминирующим по сравнению с ролью вязкоупругости межфазного слоя. Поэтому достоверно измерить последнюю оказывается невозможным.

Тем не менее, по крайней мере, в довольно широких пределах изменения скорости сдвига уда-

ется измерить зависимость сдвиговой двумерной вязкости $\eta_s(\dot{\gamma})$ (рис. 3) и частотные зависимости действительной и мнимой компонент поверхностного динамического модуля, $G'_s(\omega)$ и $G''_s(\omega)$ соответственно (рис. 4). На рис. 3 представлены кривые течения межфазного слоя, образованного 5%-ным водным раствором гидроксипропилцеллюлозы (Klucel JF, $M_w 1.4 \times 10^5$) и 5%-ным раствором *цис*-1,4-полиизопрена (Isolene 400, $M_w 9.0 \times 10^4$) в *n*-пентадекане, и этой же парой, в водную фазу которой введен 1% слоистого силиката – Na-монтмориллонита.

Введение твердых частиц повышает абсолютные значения вязкости и резко расширяет область неньютоновского течения (в двумерном варианте), что свидетельствует о том, что они концентрируются в межфазном слое.

Что касается вязкоупругих свойств (рис. 4), то упругость межфазного слоя, образованного двумя растворами (в отсутствие ПАВ) не наблюдается, однако введение небольших количеств твердых частиц монтмориллонита приводит к возникновению упругости, так что межфазный слой приобретает вязкоупругие свойства. Твердые частицы глины явно обладают поверхностно-активными свойствами. Более того, как видно, поверхность

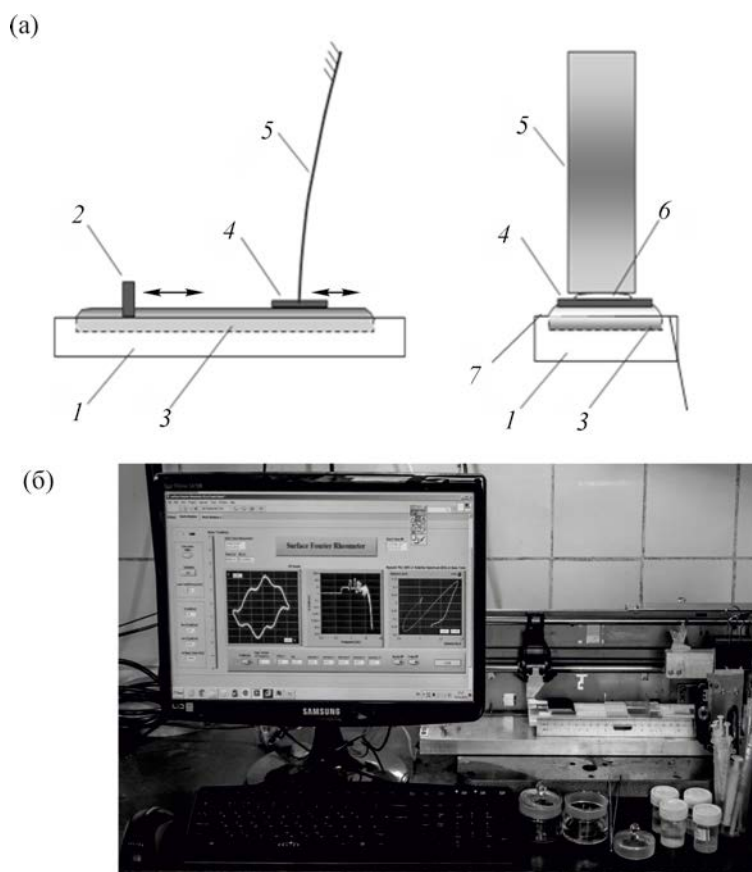


Рис. 5. Принципиальная схема дилатационного реометра (а) и фотография дилатационного реометра с монитором (б). 1 – ванна, 2 – подвижный барьер, 3 – жидкость (вода), 4 – плотик, связанный с упругой консолью 5 адгезивом 6, 7 – зазоры (плоские капилляры).

оказывается твердообразной, поскольку модуль упругости во всем диапазоне частот превышает модуль потерь ($G_s' > G_s''$), причем с увеличением частоты разница между ними усиливается. Таким образом, межфазный слой может быть рассмотрен как упругая пленка, стабилизирующая полимерную эмульсию. Отсюда следует, что твердые частицы являются стабилизирующим фактором при контакте двух полимерных жидкостей, т. е. двумерным аналогом эмульсий Пикеринга.

Как следует из обсуждения наиболее популярной техники измерений вязкоупругих свойств межфазных слоев при сдвиге с использованием биконического рабочего тела реометра, многие методические вопросы измерений остаются дискуссионными. С целью решения некоторых из них был разработан новый прибор для измерения реологи-

ческих свойств поверхности – дилатационный реометр, показанный на рис. 5 [11].

Основой прибора является ванна Ленгмюра, на которой расположены основные элементы прибора. Измерения проводятся при периодическом деформировании жидкости подвижным барьером 2, которая для предотвращения волнообразования перемещается в узких плоских каналах, передавая плотике заданную деформацию. При этом деформирование осуществляется как двумерное при числе Буссинеска больше 10. Для измерения возникающих усилий применена малоинерционная система измерений, связанная с упругими деформациями консоли (ее деформации лежат в линейной области). Электромеханическая система создания смещений барьера позволяет осуществлять периодические колебания в довольно широком

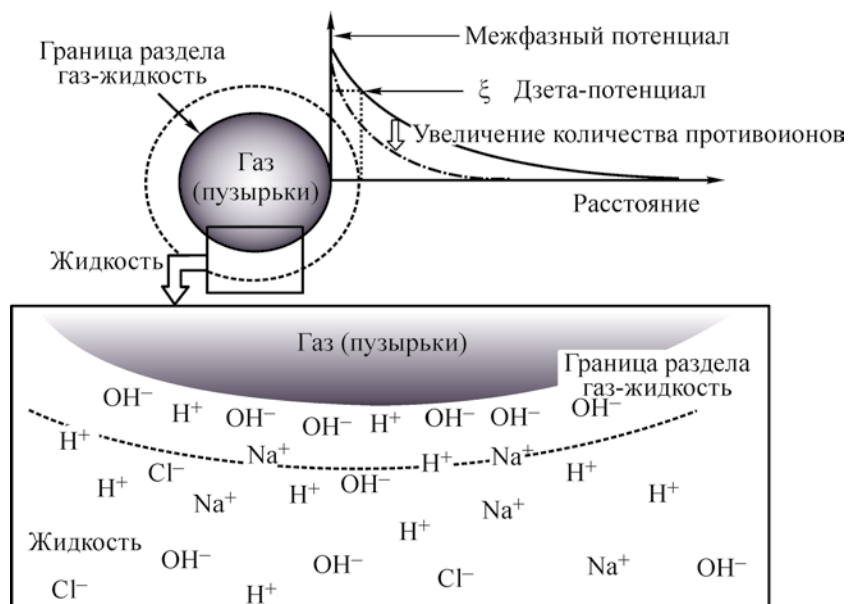


Рис. 6. Схема формирования двойного электрического слоя при образовании нанопузырьков.

диапазоне частот. Создаваемые на поверхности колебания не являются строго гармоническими, поэтому в программное обеспечение прибора введена возможность разложения сигналов деформации и напряжения в ряд Фурье с выделением основной гармоники и расчетом компонент сдвигового комплексного модуля при высших гармониках. Прибор позволяет проводить измерения компонент комплексного модуля в диапазоне напряжений от 0.01 до 100 мН/м.

Вязкоупругие характеристики межфазного слоя в сильной степени зависят от его природы. Если не озаботиться тщательной очисткой поверхности, то прямые измерения показывают, что водная поверхность обладает упругостью. Было высказано предположение, что это связано с наличием на поверхности нанопузырьков воздуха, тем более что этой проблеме в последнее время уделяется постоянное внимание в литературе. Действительно, было показано, что поверхностное натяжение воды на границе с воздухом уменьшается при увеличении насыщения воды воздухом [12], т. е. нанопузырьки действительно играют усиливают межфазный слой, придавая ему упругость.

Здесь целесообразно сделать небольшое отступление от основной тематики статьи, остановившись на, одном из наиболее интересных и активно

обсуждаемых в последнее время явлений, связанных с модификацией свойств поверхности нанопузырьками газа с характерным размером 10–100 нм. Наиболее неожиданный эффект, связанный с этим явлением, состоит в большом времени их жизни, порядка несколько часов [13–16], что, подтверждено многочисленными исследованиями (см., например, [17–20]). Это явление, казалось бы, противоречит базовым представлениям об устойчивости газовых пузырьков.

Таким образом, должен существовать механизм, обеспечивающий долговременное существование газовых наноразмерных пузырьков. Прежде всего, заметим, что формирование нанопузырьков происходит либо при ультразвуковой обработке воды, либо в результате коллапса микропузырьков, причем выделяемая при этом энергия достаточна для ионизации физиологического раствора и формирования вокруг пузырьков двойного электрического слоя (рис. 6 [21]).

Из-за высокого поверхностного давления плотность газа в нано-пузырьках должна быть весьма высокой, до 300 кг/м^3 [22], и именно этот фактор следует учитывать при анализе причин стабильности наноразмерных пузырьков [23]. Важным предположением, которое обычно принимается при анализе причин стабильности газовых нано-пу-

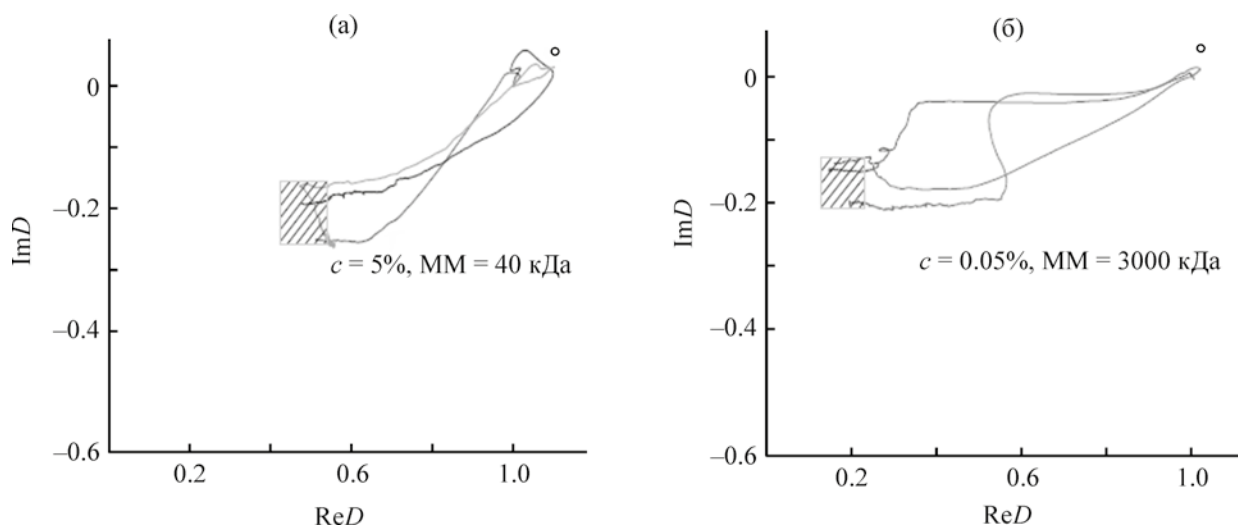


Рис. 7. Относительные изменения компонент комплексного поверхностного модуля D – действительной ReD (модуля упругости) и мнимой ImD (модуля потерь) в процессе растекания и формирования адсорбционных слоев водными растворами ПЭО с молекулярной массой 40 кг/моль (c 5%) (а) и 3000 кг/моль (c 0.05%) (б). Кружок соответствует состоянию границы раздела воздух–вода до начала растекания. Заштрихованный прямоугольник – область конечных равновесных значений компонент комплексного модуля упругости.

зырьков, является представление об образовании при их появлении самоорганизованной структуры [24, 25], включая формирование двойного электрического слоя, так что именно эффект самоорганизации оказывается основным стабилизирующим фактором.

Современное состояние исследование в области образования и стабильности нано-пузырьков в межфазном слое, а также технологические приложения того явления, содержится в обзоре [26]. Особые свойства поверхности (или точнее тонкого межфазного слоя) в дисперсиях приводят к различным динамическим явлениям, обнаруживаемых при изучении вязкоупругих свойств поверхности и взаимодействия жидкой поверхности с посторонними частицами. Общий подход к явлениям такого рода содержится в классическом обзоре [27]. Возвращаясь к основной тематике статьи, отметим, что упругость поверхности чистой воды с точки зрения реологии является артефактом, но потребовала тщательной дегазации водной фазы для устранения явления [28].

В процессе тестирования реометра, наиболее интересными представляются результаты измерений переходных характеристик измеряемых свойств (рис. 7). В данном случае поверхностный

адсорбционный слой создавался путем растекания по водной поверхности водных растворов поверхностно-активного полиэтиленоксида (ПЭО) различной молекулярной массы.

Эксперименты показали, что для всех исследованных растворов полимеров различной молекулярной массы достигается точка устойчивого равновесия, т. е. формы аттрактора. В данном случае аттрактор – это предельное значение компонент поверхностного комплексного модуля упругости и его наличие подтверждает надежность и достаточную точность получаемых результатов измерений.

Существенно, что достижение предельного состояния занимает довольно много времени. Прежде всего, это связано с процессом растекания, который должен быть рассмотрен подробнее, ибо реологические измерения слоя водного раствора по поверхности воды требуют знания стабильности этого слоя для проведения качественных реологических измерений. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже.

Динамика растекания капли по жидкой поверхности

Растекание капли по поверхности – классическая задача коллоидной химии, связанная с со-

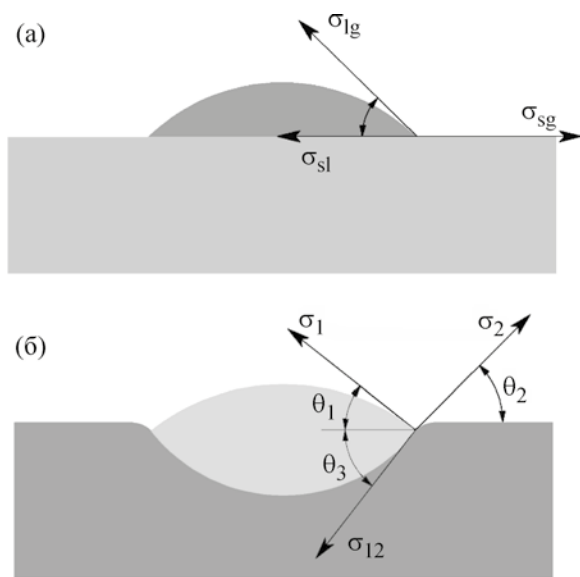


Рис. 8. Жидкая капля на поверхности твердого тела (а) и жидкости (б).

существованием трех поверхностей раздела фаз. Для жидкой капли на твердой поверхности существуют межфазные границы: жидкость–газ, жидкость–твердое тело и газ–твердое тело (рис. 8а); для жидкой капли на поверхности жидкости это поверхности жидкость капли–жидкость субфазы, жидкость капли–газ и жидкость поверхности субфазы–газ (рис. 8б).

Условием равновесия капли на твердой поверхности является выполнение равенства

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}} \cos \theta, \quad (8)$$

записываемое также в форме уравнения Юнга:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жг}}, \quad (8a)$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностные натяжения на границах твердое тело–газ, твердое тело, жидкость и жидкость–газ соответственно, а θ_0 – равновесное значение краевого угла смачивания.

Капля жидкости на поверхности другой жидкости, в которой она не растворяется, в равновесии принимает форму линзы (рис. 8б). Для этого случая уравнение баланса сил (межфазных натяжений) записывается следующим образом:

$$\sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_3 = \sigma_2 \cos \theta_2, \quad (9)$$

где σ_1 , σ_2 , σ_{12} – поверхностные натяжения на границе первой и второй жидкостей, на границе капли с газовой фазой и межфазное натяжение на границе двух жидкостей, соответственно. Значения краевых углов θ_1 , θ_2 и θ_3 видны из рис. 8б.

Термодинамика и кинетика растекания капли рассматривались в ряде фундаментальных обзоров: ранние результаты – в работах [1, 29], а современное состояние проблемы – в работах [27, 30, 31]. В данной работе рассматриваются кинетические закономерности растекания жидкой капли, представляющей собой раствор полимера, по жидкой субфазе.

Скорость растекания жидкой капли может выражаться различными способами. Так, для оценки скорости растекания можно использовать изменение контактного угла на границе поверхность–жидкость $d\theta/dt$, скорость перемещения периметра капли dr/dt или же скорость смачивания единицы поверхности

$$w = d(\pi r^2) / dt.$$

В качестве движущей силы процесса растекания рассматривается, прежде всего, поверхностное натяжение, а также гравитационные силы. При кинетическом режиме смачивания сопротивление перемещению сосредоточено по линии контакта. Этот процесс начинается в момент контакта капли с твердой поверхностью и продолжается очень короткое время (порядка 10^{-3} – 10^{-2} с). Затем в игру вступает гидродинамический режим смачивания, определяемый скоростью транспорта жидкости.

Из этого режима можно вычленим кратковременный инерционный режим, в котором $w = \text{const}$ и линейная скорость v убывает со временем как $v = w/2\pi r$. Сопротивление течению в этом режиме определяется только инерцией жидкости. Продолжительность этой стадии невелика, и она сменяется вязким режимом течения, в котором основную роль играет вязкое сопротивление транспорту жидкости. Растекание капли в этом режиме происходит путем образования тонкой субпленки на твердой поверхности. Это относительно медленный процесс.

Временная зависимость скорости на этом этапе описывается классическими уравнениями гидродинамики Навье–Стокса. Если рассмотреть

случай, когда толщина слоя δ много меньше расстояния от центра капли до ее края l ($\delta \ll l$), то уравнение движения в одномерном приближении можно записать в достаточно простой форме:

$$\left(\frac{2\pi\Delta\sigma}{m}\right) + \frac{\eta}{\rho}\left(\frac{d^2u}{dy^2}\right) = 0, \quad (10)$$

где u – скорость движения вдоль поверхности, координата y направлена по нормали к поверхности, η – вязкость, ρ – плотность.

Решение этого уравнения при очевидных граничных условиях (при $y = \delta$, $\partial u/\partial y = 0$ и при $y = 0$, $u = 0$) имеет вид:

$$u = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{\Delta\sigma\pi\rho}{m\eta}\right)\delta^2. \quad (11)$$

Отсюда кинетика линейного (одномерного) растекания выражается следующим образом:

$$l(t) = \frac{3}{4}\left(\frac{\Delta\sigma m}{\pi\eta\rho}\right)^{1/3} t^{1/3}. \quad (12)$$

Аналогичные вычисления для двумерного (кругового) растекания приводят к следующему конечному уравнению:

$$r(t) = \left(\frac{4\Delta\sigma m}{\pi\eta\rho}\right)^{1/4} t^{1/4}. \quad (13)$$

Здесь коэффициент k отражает дополнительный вклад вязких потерь вследствие наличия угловых (в окружном направлении) компонент скорости. Экспериментальные результаты относительно форму зависимости радиуса растекшейся капли от массы и времени близки к теоретическим оценкам.

В записанных выше уравнениях в качестве единственной движущей силы процесса растекания рассматривалось уменьшение свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma$. Если же начальная высота капли достаточно велика, то необходимым оказывается учесть уменьшение потенциальной энергии вследствие снижения центра тяжести. Тогда в вязком режиме растекания зависимость $r(t)$ описывается уравнением:

$$r(t) = \left(\frac{4m^3 g}{\pi^3 \rho^2 \eta}\right)^{1/8} t^{1/8}. \quad (14)$$

Совместный анализ роли капиллярных сил и вязкого трения показал, что в начальной стадии растекания капли толщина жидкой пленки уменьшается пропорционально $r^{-1/6}$, что контролируется действием, прежде всего, вязких сил [32]. На заключительной стадии процесса растекания существенно также действие капиллярных сил. Относительное влияние капиллярных и вязких сил определяется произведением безразмерных параметров – чисел Вебера, We , и Рейнольдса, $Re^{-1/2}$, причем число Вебера играет определяющую роль при $We/Re^{1/2} \leq 1$, а число Рейнольдса при $We/Re^{1/2} \gg 1$. Было также показано, что вблизи тройной линии образуется толстое окаймление капли, что согласуется с результатами ранних численных расчетов [33]. Авторы цитируемой публикации подчеркивают, что растекание капли в начальной стадии происходит аналогично тому, что происходит при ударе о поверхность жидкости тупым телом.

Растекание жидкой капли по жидкой поверхности имеет свои существенные особенности, в частности из-за того, что, две жидкости, как правило, взаимодействуют друг с другом, в частности, способны взаимно растворяться друг в друге.

Издавна существует поверие, что масло, вылитое на поверхность воды, успокаивает волны. Качественное объяснение этого явления, восходящее к ранним исследованиям Рейнольдса и приводимое в классической монографии Лямба [34], основано на том, что масло на поверхности воды постепенно растягивается в тонкую пленку, оценка толщины которой дает нанометровый диапазон значений. Натяжение пленки возрастает, когда при ее растяжении толщина уменьшается. При волновом движении воды именно это и происходит, вследствие чего в пленке возникают касательные напряжения и скорость рассеяния энергии увеличивается, т. е. волны «гасятся». Таким образом, тонкая поверхностная пленка обладает вязкоупругими свойствами, а при неограниченной поверхности подложки капля может растечься до образования мономолекулярного монослоя.

Наконец, особенностью контакта жидкости с жидкой поверхностью является образование в начальный момент впадины – линзы, т. е. искривление поверхности, которое может приводить к затухающим колебаниям поверхности.

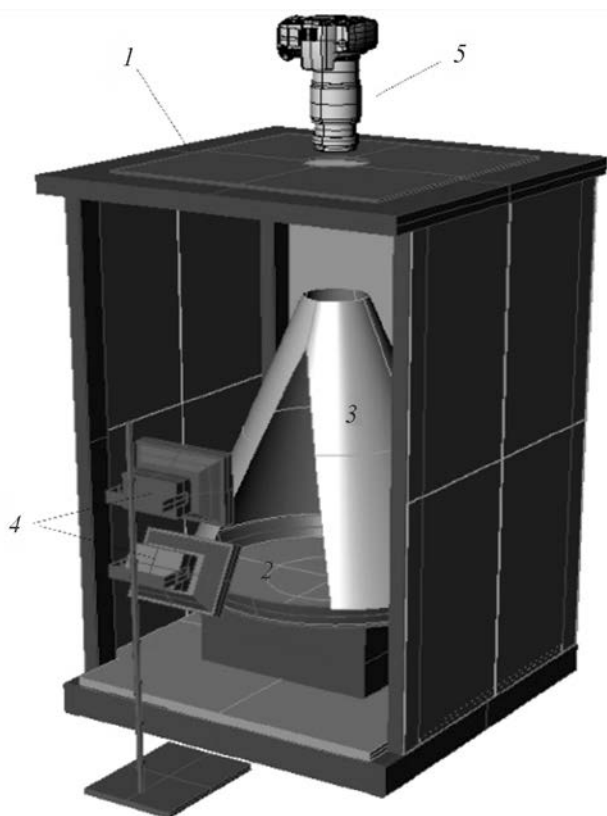


Рис. 9. Установка для визуализации процесса растекания пленки по поверхности жидкой субфазы. 1 – корпус, 2 – чаша, 3 – светорассеивающий конус, 4 – осветители, 5 – высокоскоростная фотокамера.

После краткого теоретического обзора проблемы смачивания – растекания, следует отметить, что обычно эти процессы исследовали на индивидуальных жидкостях, в то время как спецификой данной работы является растекание полимерных растворов и эмульсий по жидкой поверхности, родственной по природе либо растворителю, либо дисперсионной среде. В этом состоит специфика данных исследований. Процесс растекания капли, образованной многокомпонентной жидкостью (раствором полимера или эмульсией), по жидкой фазе протекает очень быстро, поэтому понадобилось создание специальной установки (рис. 9) для визуализации кинетики растекания.

В качестве стандартных образцов были использованы водорастворимые полиэтиленоксиды (ПЭО) и полиакриламид (ПАА). Для определения их поверхностной активности были получены изотермы поверхностного натяжения, представленные

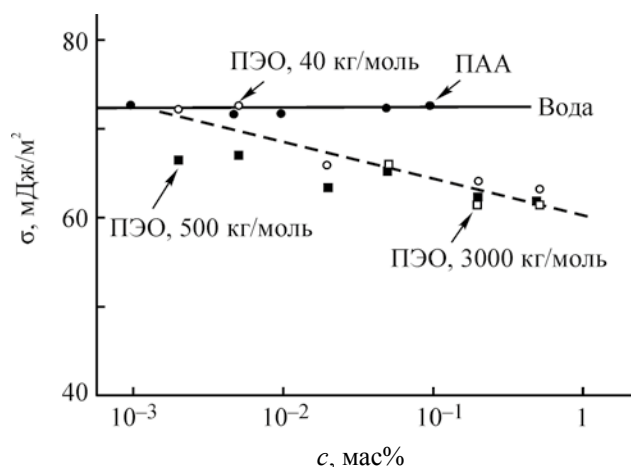


Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПЭО с различной молекулярной массой и ПАА.

ные на рис. 10. Как видно из этих данных, ПЭО является поверхностно-активным по отношению к воде, в то время как ПАА поверхностно неактивен.

Водные растворы обоих полимеров растекаются по поверхности воды, несмотря на их различную поверхностную активность. В качестве примера, рассмотрим стадии растекания растворов ПЭО (рис. 11). Для визуализации процесса в качестве трассеров на поверхность была нанесена алюминиевая пудра. При касании капли раствора поверхности воды образуется круг, диаметр которого быстро увеличивается. Процесс растекания пленки во времени хорошо виден по увеличению черного пятна на поверхности субфазы.

При достижении определенного размера темп роста круга резко замедляется и образуется стабильное пятно. Время образования относительно стабильного пятна лежит в интервале 5–20 с. Со временем, на масштабах порядка минут и более, диаметр пятен релаксирует, слабо увеличиваясь или (иногда) уменьшаясь в размерах [35].

Таким образом, капли всех растворов ПЭО не смешиваются с водной субфазой, а растекаются по ее поверхности. Растекание по поверхности субфазы происходит во всем диапазоне концентраций, включая область умеренно концентрированных растворов с $c < 10c^*$ (c^* – концентрация кроссовера). Этот эффект наблюдается не только для водных растворов ПЭО, но и для разбавлен-

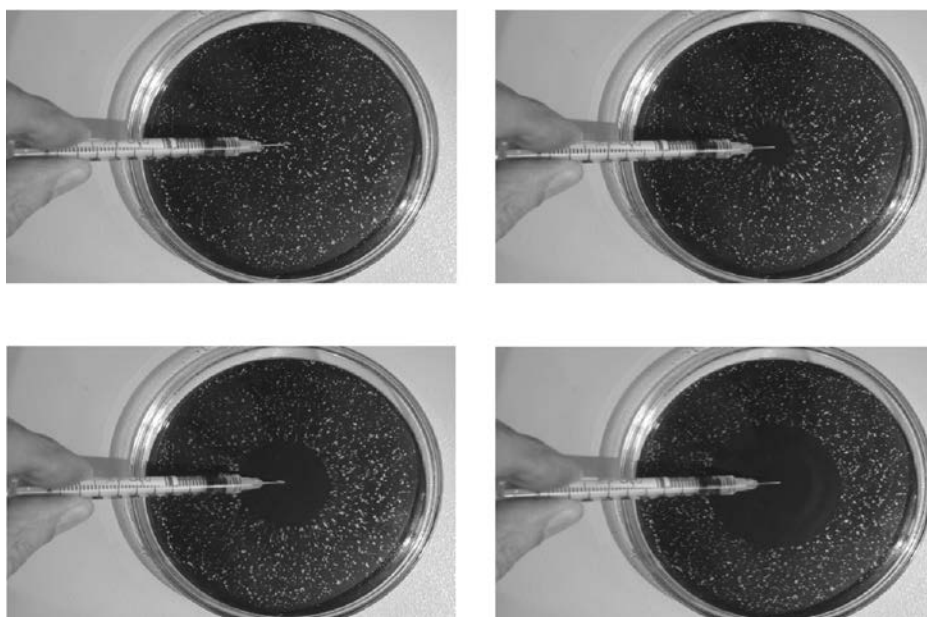


Рис. 11. Последовательные стадии (слева направо и вниз) растекания ПЭО по поверхности воды.

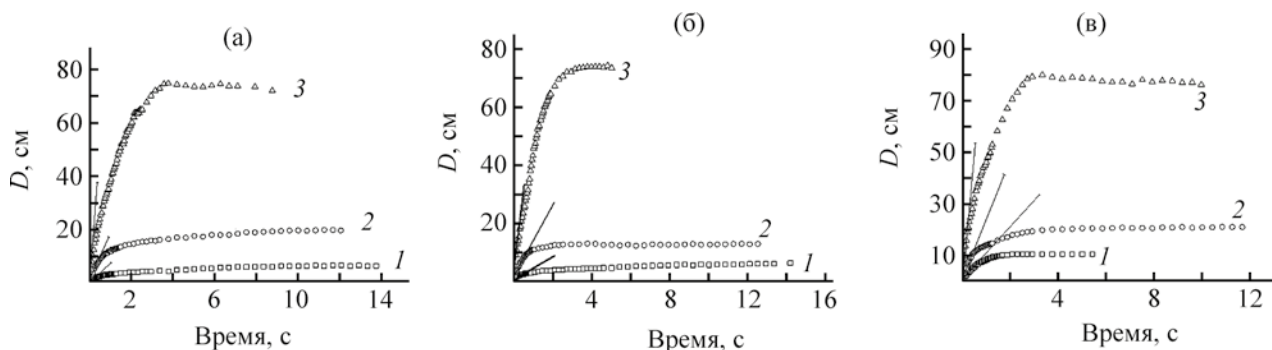


Рис. 12. Кинетика растекания растворов ПЭО разной молекулярной массы. Концентрации растворов: 0.005 (1), 0.05 (2), 0.5% (3). $M_{\text{ПЭО}}$ 40 (а), 500 (б), 5000 кг/моль (в).

ных водных растворов ПАА, гидроксипропилцеллюлозы, желатины, а также для растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде (ДМСО) при использовании ДМСО в качестве субфазы. Когда же капля раствора выдавливалась из иглы микрошприца, размещенной под водой на глубине 1–3 мм, то никаких «разбегающихся» пятен на поверхности не наблюдается. При поднятии иглы на поверхность, в момент касания границы раздела возникает пятно, т. е. происходит растекание, обусловленная двумерной самоорганизацией макромолекул вдоль интерфейса.

Кинетика растекания для растворов ПЭО разной молекулярной массы с варьируемой концентрацией показана на рис. 12. Начальные скорости растекания растворов ПЭО, определяемые по положению касательной к графику в начале координат, при сопоставимых концентрациях раствора практически не зависят от молекулярной массы, но зависят от концентрации растворов: чем выше концентрация, тем больше начальная скорость растекания. Начальный участок кинетики подчиняется степенной зависимости, о чем свидетельствует линейность зависимости в логарифмических координатах (рис. 13).

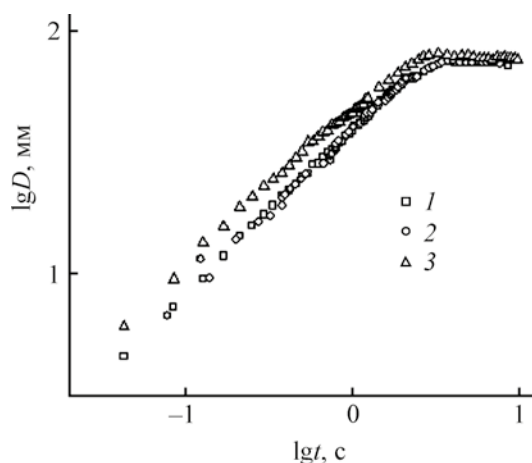


Рис. 13. Зависимость увеличения диаметра пятна от времени при растекании 0.5%-ного раствора ПЭО с разной молекулярной массой: 1 – 40, 2 – 500, 3 – 3000 кг/моль.

До выхода на плато увеличение диаметра описывается скейлинговым законом с показателем близким к $2/3$, что соответствует данным известных наблюдений растекания несмешивающихся жидкостей [36], причем в разбавленных растворах этот показатель может быть равным $3/4$ [37]. Ввиду различия значений поверхностного натяжения чистой воды и растворов ПЭО, движущей силой процесса растекания является эффект Марангони, а релаксация образовавшегося пятна обусловлена вязкоупругими свойствами пленки раствора ПЭО. Определенный вклад также вносит фазовое разделение при двухосном растяжении пленки на поверхности. Эти явления характерны именно для растворов полимеров. Фазовое разделение при растяжении полимерных растворов служит физической основой нового технологического процесса механотропного формирования волокон из растворов [38].

Сопоставляя кинетику растекания, регистрируемую по скорости распространения пятна, и кинетику формирования слоя, исходя из оценок компонент комплексного модуля упругости, можно заключить, что они имеют существенно разный масштаб времени. Если процесс растекания занимает время от единиц до нескольких десятков секунд, то образование равновесного по модулю упругости и вязкости слоя требует гораздо большего времени – порядка тысячи секунд. Видимо, растекание и фиксация основной геометрии слоя ограничено, главным образом, достижением плотной упаковки макромолекул в монослой при $c \sim c^*$, а достижение равновесного модуля упругости и вязкости не ограничивается этим фактором. Возможно, что в условиях деформирования реализуется мультимолекулярные слои в варианте двумерного концентрированного раствора.

Судя по сопоставлению размеров толщины пленки и макромолекулярного клубка, конечным результатом растекания является образование близкого к мономолекулярному слою раствора полимера с концентрацией кроссовера, а образовавшаяся пленка оказывается необычно «живучей» несмотря на то, что ПЭО должен бы быстро раствориться в объеме воды. Время жизни пленки лежит в диапазоне десятков минут, что свидетельствует об особенностях ее структуры. Вполне вероятно, что макромолекулы, лежащие в плоскости пленки, высокоориентированы, что затрудняет их растворение. Со временем, граница круглого пятна начинает деформироваться по контуру. Возмущение, случайно возникшее в одном месте, начинает распространяться вдоль контура. Амплитуда этих возмущений со временем возрастает и в итоге исходное единичное пятно дробится на более мелкие пятна, образуя двумерную эмульсию монослоев

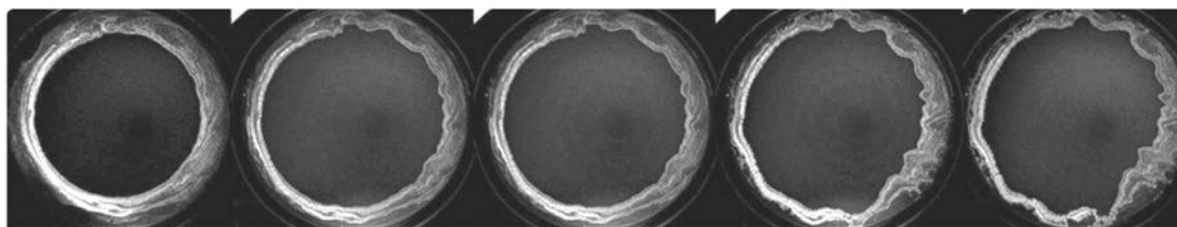


Рис. 14. Развитие во времени контурной неустойчивости монослоя раствора ПЭО на водной поверхности. Временной интервал между последовательными снимками составляет 3 мин.

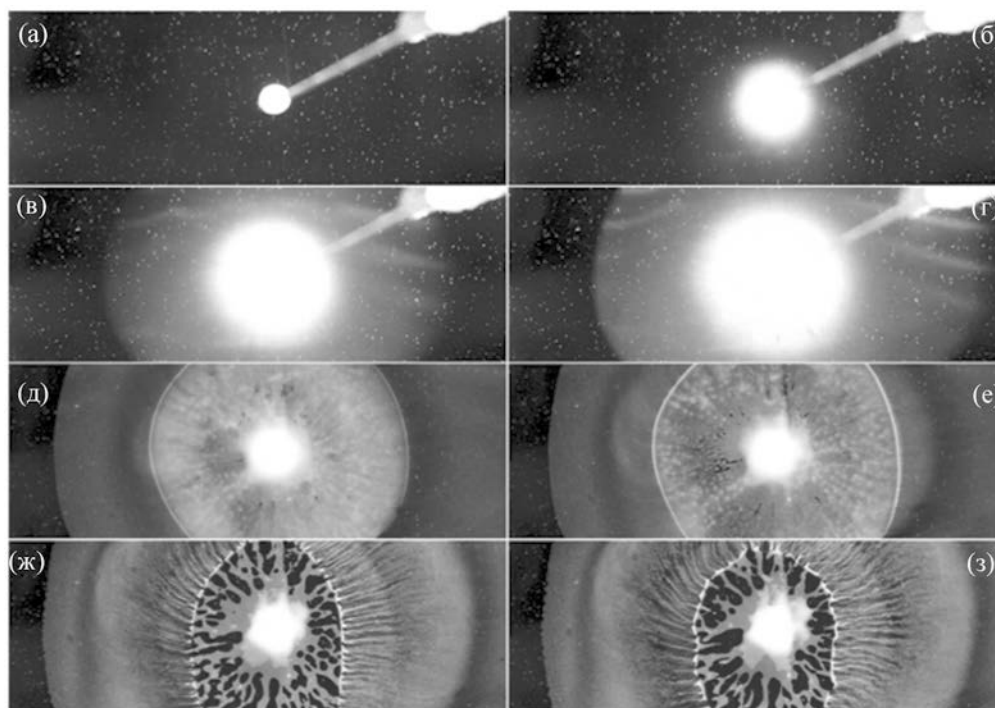


Рис. 15. Распространение 50%-ной прямой эмульсии пентадекана в воде по водной поверхности (временной интервал между кадрами – 1/24 с). Фотографии (а–г) – начальный этап растекания эмульсии от момента касания капли водной поверхности. Кадры (д–з) соответствуют 1, 3, 7 и 11 с после начала процесса распространения капли по поверхности.

раствора полимера. По существу, контурная одномерная неустойчивость представляет собой аналог обычной двумерной капиллярной неустойчивости Плато–Релея (рис. 14).

Растекание эмульсий масло–вода по водной поверхности. Исследования поведения многокомпонентных жидкостей на жидкой субфазе рассматривались ранее в ряде работ. В частности, публикации [39–42] были посвящены растеканию растворов мицеллообразующих ПАВ по жидкой поверхности, и во всех случаях распространение пятна по поверхности происходило в стационарном режиме. Тем не менее, в этом процессе возможны различные неустойчивости, описанные в [43].

Ниже будет рассмотрен более сложный и эффектный случай неустойчивости в форме взрывного взаимодействия эмульсии с жидким субстратом, причем речь идет о поведении прямых эмульсий, в которых дисперсионная среда совпадает по своей природе с субфазой, по которой происходит растекание [44, 45].

Высокоскоростная съемка показала, что процесс растекания капли типичной 50%-ной эмульсии *n*-пентадекана в воде, стабилизированной Tween 80, в целом, состоит из трех стадий. Типичная картина первых двух из них представлена на рис. 15. Снимки (а) и (б) отражают начальную стадию процесса распространения капли эмульсии по поверхности воды, сразу после касания капли поверхности. Вплоть до кадра (д) имеет место стационарный процесс изотропного растекания жидкости (яркий белый круг в центре снимков) и образование единичной волны вокруг центрального пятна. Переход от снимка (д) к снимку (з) показывает, что стационарный процесс сменяется резко выраженной неустойчивостью, которая развивается в форме отдельных потоков и принимает вид «пальцев», фибрилл или цветка. Это явление аналогично распаду капли, описанному в ряде работ, посвященных неустойчивости пятна раствора ПАВ на жидкой подложке (например, [40, 41, 46, 47]). Заключительная, третья стадия процесса мо-

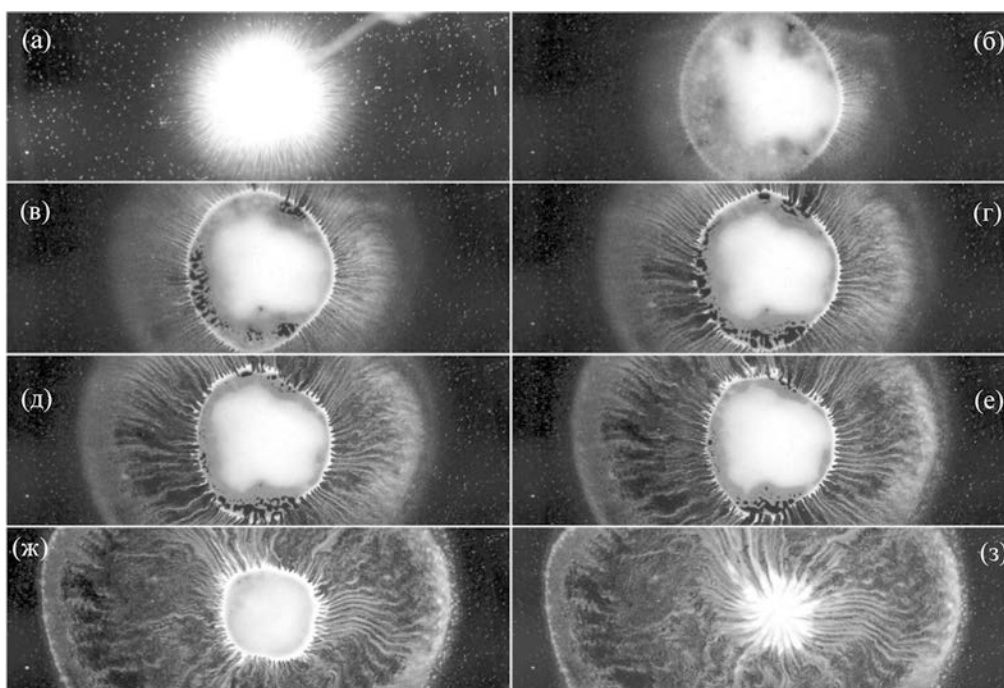


Рис. 16. Стадии растекания эмульсии пентадекана в 1%-ном водном растворе гидроксипропилцеллюлозы по поверхности воды.

жет состоять в некотором «стягивании» (уменьшении площади) образовавшегося пятна.

Введение в водную фазу той же эмульсии 1%-ной гидроксипропилцеллюлозы качественно не изменяет общей картины растекания, обсужденной выше, но позволяет выявить некоторые важные детали (рис. 16). Во-первых, присутствие полимера позволяет более отчетливо диагностировать усадку центрального ядра капли, связанное с массопереносом сплошной среды в фибриллярные образования [кадры (д–ж)]. Во-вторых, зафиксировать полную трансформацию центрального ядра в сгусток фибриллярных струй [кадр (з)]. Судя по появлению темного фона в местах искажения линейности струй и формированию светлого ореола на периметре растекшейся капли, можно полагать, что струи образованы неполярной фазой – пентадеканом.

Для понимания кинетики динамических процессов, происходящих на границе раздела фаз, важна оценка характерных времен отдельных стадий общего процесса. Первая стадия происходит за время порядка 0.1 с и скорость этого процесса не меньше 100 мм/с, т. е. это действительно взрыв.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

При этом интенсивность движения фронта распространения капли столь велика, что возникающая волна может прорвать слой воды и достичь дна чашки Петри.

Распространение чистого *n*-пентадекана по поверхности воды с образованием пятна конечного размера происходит за время порядка десятков секунд и завершается образованием стабильной линзы на поверхности воды. Очевидно, что движение чисто масляного слоя обусловлено градиентом поверхностного натяжения (эффектом Марангони). Роль эффекта Марангони доказывается тем, что если вместо чистой воды в подложку ввести ПАВ в количестве, эквивалентном его концентрации в капле, то из-за отсутствия градиента поверхностного натяжения растекания капель не происходит.

Однако наблюдаемая высокая скорость распространения капли эмульсии означает, что при взрыве высвобождается значительная энергия, благодаря которой распространение капли резко ускоряется [44]. Как и в описанных в литературе случаях при распространении мицеллярных растворов ПАВ по поверхности водной субфазы, в данном случае происходит разрушение капель дисперсной фазы.

При этом механическое взаимодействие движущегося слоя с подложкой и воздухом приводит к потере устойчивости и образованию структур, подобных показанным на рис. 15 и 16.

По-видимому, определяющим механизмом в рассматриваемом случае является распад на макрофазы, а источником выделяющейся значительной энергии и самого взрыва является разрушение межчастичных взаимодействий в эмульсиях вследствие потери размерности, т. е. 3D–2D перехода. О роли такого перехода упоминается в связи с наблюдаемым образованием регулярных двумерных структур наночастиц при испарении растворителя [49]. Можно полагать, что именно переход данного рода сопряжен с выделением значительной энергии, приводящей к взрывному распаду эмульсии.

Таким образом, в данном процессе существенную роль должна играть исходная структуры дисперсной фазы, зависящая от концентрации. Действительно, в опытах с относительно разбавленными эмульсиями наблюдается быстрое (за время порядка 0.01 с) удаление водной дисперсионной среды с возникновением капиллярных волн; при этом растекание масляного слоя происходит в соответствии с механизмом Марангони [45]. С увеличением концентрации начинает реализовываться взрывной механизм растекания на начальной стадии фазового распада, причем чем меньше размер капель дисперсной фазы, тем при более низких концентрациях эмульсии наблюдается взрыв.

Эти экспериментальные данные подтверждают представление о том, что взрывной характер растекания обусловлен выделением свободной энергии межчастичного взаимодействия в эмульсии при фазовом распаде и 3D–2D переходе. При этом следует учесть, что концентрированные эмульсии являются вязко-пластичными средами [48, 49], и для того, чтобы фазовый распад мог начаться, напряжения, обусловленные эффектом Марангони, должны быть выше предела текучести.

При растекании разбавленных водных растворов полимера по водной субфазе образуется вязкоупругий мономолекулярный слой концентрированного раствора полимера, который плохо растворим в воде. Это следует, в частности, из прямых измерений частотных зависимостей компонент комплексного двумерного модуля упру-

гости слоя, осуществленных на разработанном авторами новом реометре. При контакте капли прямой эмульсии с водной поверхностью вначале происходит взрывное растекание масляной фазы. Движущей силой этого эффекта является фазовый распад, приводящий к переходу от трехмерной структуры к двумерной пленке, и потеря размерности сопровождается значительным выделением энергии. Дальнейшее распространение масляной фазы происходит в соответствии с эффектом Марангони. Заключительной стадией процесса растекания является фибриллизация струй неполярной фазы на межфазной границе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куличихин Валерий Григорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8989-866X>

Малкин Александр Яковлевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7065-7898>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1960. С. 181.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 388.
3. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. Ch. 6. P. 139. doi 10.1002/0470856424.ch6
4. Noskov B.A., Loglio G., Miller R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 168. N 1–2. P. 179. doi 10.1016/j.cis.2011.02.010
5. Miller R. // Thesis of 17th ESC in Varna. Bulgaria, 2019.
6. Милыева О.Ю., Рафилова А.П., Носков Б.А. // Сб. тезисов 30-го Российского симпозиума по реологии, Тверь, 2021. С. 13.
7. Fundamentals of interface and colloid science. Liquid–fluid interfaces / Ed. J. Lyklema. London: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 2.1

8. *Krägel J., Derkach S.R., Miller R.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 144. P. 38 doi 10.1016/j.cis.2008.08.010
9. *Деркач С.Р., J. Krägel J., Miller R.* // *Коллоид. ж.* 2009. Т. 78. № 1. С. 5; *Derkach S.R., Krägel J., Miller R.* // *Colloid J.* 2009. Vol. 71. N 1. P. 1 doi 10.1134/S1061933X09010013
10. *Scriven L.E.* // *Chem Eng. Sci.* 1960. Vol. 12. P. 98 doi 10.1016/0009-2509(60)87003-0
11. *Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Френкин Э. И. Семаков А.В.* // *Коллоид. ж.* Т. 81. № 6. С. 717; *Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., Frenkin E.I., Semakov A.V.* // *Colloid J.* 2019. Vol. 81. N 6 P. 681. doi 10.1134/S1061933X19060097
12. *Attard P.* // *Eur. Phys. J. Special Topics.* 2014. Vol. 223. P. 893. doi 10.1140/epjst/e2013-01817-0
13. *Tyrrell J.W.G., Attard P.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. N 17. P. 176104 doi 10.1103/PhysRevLett.87.176104
14. *Du Z.P., Bilbao-Montoya M.P., Binks B.P., Dickinson E., Ettelaie R., Murray B.S.* // *Langmuir.* 2003. Vol. 19. N 8. P. 3106. doi 10.1021/LA034042N
15. *Attard P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 104. P. 75. doi 10.1016/s0001-8686(03)00037-x
16. *Zhang X.H., Maeda N., Craig V.S.J.* // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. N 11. P. 5025. doi 10.1021/la0601814
17. *Jin F., Ye X., Yo Wu C.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2007. Vol. 111. N 46. P. 13143 doi 10.1021/jp0771901
18. *Steitz R., Gutberlet T., Hauss T., Kløsgen B., Krastev R., Schemmel S., Simonsen A.C., Findenegg G.H.* // *Langmuir.* 2003. Vol. 19. P. 2409. doi 10.1021/LA026731P
19. *Borkent B.M., Dammer S.M., Schönherr H., Vancso G.J., Lohse D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. P. 204502. doi 10.1103/PhysRevLett.98.204502
20. *Seddon J.R.T., Lohse D.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2011. Vol. 23. P. 133001 doi 10.1088/0953-8984/23/13/133001
21. *Jia W., Ren S., Hu B.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 5828.
22. *Fang H.P., Hu J.* // *Nucl. Sci Tech.* 2006. Vol. 17. N 2. P. 71. doi 10.1016/S1001-8042(06)60015-8
23. *Zhang L. J., Chen, Li Z.X., Fang H.P., Hu J.* // *Sci. China (G).* 2008. Vol. 51. N 2. P. 219. doi 10.1007/s11433-008-0026-5
24. *Higashitani K., Oshitani J. and Ohmura N.* // *Colloids and Surfaces (A).* 1996. Vol. 109. P. 167. doi 10.1016/0927-7757(95)03483-8
25. *Colic M., Morse D.* // *Langmuir.* 1998. Vol. 14. P. 783. doi 10.1021/LA970979A
26. *Vehmas T. Makkonen L.* // *ACS Omega.* 2021. Vol. 6. P. 8021. doi 10.1021/acsomega.0c05384
27. *де Жен. П-Ж.* // *Усп. физ. наук.* 1987. Т. 151. № 4. С. 619. doi 10.3367/UFNr.0151.198704c.0619; *De Gennes P.G.* // *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57. P. 827. doi 10.1103/RevModPhys.57.827
28. *Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // *Book of Abstr. V Int. Conf. on Colloid Chem. and Physicochem. Mechanics.* St. Petersburg, 2018. P. 55
29. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* *Физико-химические основы смачивания и растекания.* М.: Химия, 1976. 232 с.
30. *Oron A., Davis S.H., Bankoff S.G.* // *Rev. Mod. Phys.* 1997. Vol. 69. N 3 P. 931. doi 10.1103/REVMODPHYS.69.931
31. *Blake T.D.* // *J. Coll. Interface Sci.* 2006. Vol. 299. N 1. P. 1 doi 10.1016/j.jcis.2006.03.051
32. *Fedorchenko A.I., Wang An-B., Wang Yi-H.* // *Phys. Fluids.* 2005. Vol. 17. N 9. P. 093104. doi 10.1063/1.2038367
33. *Song M., Tryggvason G.* // *Phys. Fluids.* 1999. Vol. 11. P. 2487. doi 10.1063/1.870113
34. *Lamb H. Sir.* *A Treatise on the Mathematical Theory of the Motion of Fluids.* London: University Press, 1932. P. 258.
35. *Семаков А.В., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // *Коллоид. ж.* 2017. Т. 79. Т. 2. С. 227; *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // *Colloid J.* 2017. Vol. 79. N 2 P. 278. doi 10.1134/S1061933X17020144
36. *Berg S.* // *Phys. Fluids.* 2009. Vol. 21. P. 032105 doi 10.1063/1.3086039
37. *Vernay C., Ramos L., Ligoure C.* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 115. N 19. P. 198302. doi 10.1103/PhysRevLett.115.198302
38. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // *Polymers.* 2018. Vol. 10. N 8. P. 856. doi 10.3390/polym10080856
39. *Starov V.M., de Ryck A., Velarde M.G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 190. P. 104. doi 10.1006/jcis.1997.4863
40. *Afsar-Siddiqui A.B., Luckham P.F., Matar O.K.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 106. P. 183. doi 10.1016/s0001-8686(03)00111-8
41. *Lee K.S., Starov V.M.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 314. P. 631. doi 10.1016/j.jcis.2007.06.009
42. *Lee K.S., Ivanova N., Starov V.M., Hilal N., Dutschk V.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 144. P. 54. doi 10.1016/j.cis.2008.08.005
43. *Roche M., Li Zh., Griffiths I., Saint-Jalmes A., Stone H.A.* // *ArXiv. Physics.* 2010. doi 10.48550/arXiv.1010.3236
44. *Семаков А.В., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // *Коллоид. ж.* 2017. Т. 79. № 3. С. 363; *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // *Colloid J.* 2017. Vol. 79. N 3. P. 363. doi 10.1134/S1061933X17030139

45. Sanatkarani N., Kulichikhin V., Malkin A., Foudazi R. // *Langmuir*. 2018. Vol. 17. N 34. P. 10974. doi 10.1021/acs.langmuir.8b01435
46. Troian S.M., Wu X.L., Safran S.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 62. P. 1496. doi 10.1103/PhysRevLett.62.1496
47. Hamraoui A., Cachile M., Poulard C., Cazabat A.M. // *Colloids Surf. (A)*. 2001. Vol. 250. P. 215. doi 10.1016/j.colsurfa.2003.12.035
48. Ojha S., Beppler B., Dong H., Matyjaszewski K., Garoff S., Bockstaller M.R. // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. P. 13210. doi 10.1021/la1019372
49. Foudazi R., Qavi S., Masalova I., Malkin A.Ya. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 220. P. 78. doi 10.1016/j.cis.2015.03.002

Some Dynamic Properties of the Interface

V. G. Kulichikhin*, A. Ya. Malkin, A. A. Maklakova, and A. V. Semakov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: klch@ips.ac.ru*

Received March 10, 2022; revised March 10, 2022; accepted March 15, 2022

By means of original technique, two dynamic effects on interfacial border are considered: viscoelasticity and spreading. The first effect was realized with a help of new interfacial rheometer by means of measuring the time and frequency dependences of the complex dynamic modulus for polymer solutions. The second one is analyzed by study of spreading features of multicomponent drop (solution or emulsion) onto interface. The obtained results are considered with using a majority of publications in scientific literature.

Keywords: interface, 2D viscoelasticity, Marangoni effect, phase decomposition, explosive spreading, instability