

В. В. АРСЛАНОВ, Т. И. ИВАНОВА, В. А. ОГАРЕВ

### КИНЕТИКА РАСТЕКАНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 X 1970)

Известно, что вязкие соединения растекаются по поверхности твердых тел длительное время. В большинстве случаев неизвестно выражение, описывающее скорость приближения к равновесному смачиванию. В <sup>(1-3)</sup> в качестве движущей силы растекания рассматривается капиллярное давление микронерегулярностей поверхности подкладки. Очевидно, в этом случае с исчезновением поверхностной нерегулярности движущая сила растекания также исчезает. Более общим, вероятно, является другой механизм, в котором движущая сила растекания отождествляется с уменьшением свободной поверхностной энергии системы <sup>(4-6)</sup>, аналогично тому, как это рассмотрено для растекания жидких металлов в <sup>(7, 8)</sup>. В неявном виде форма закона растекания вязких соединений по поверхности твердых тел дана в <sup>(5)</sup>, однако в <sup>(9)</sup> справедливо указывается на некорректность математического аппарата, примененного в <sup>(5)</sup>. Учет сделанных замечаний приводит к еще большему усложнению задачи, которая так и остается нерешенной до конца.

В данной работе предлагается уравнение для описания растекания вязкой капли по гладкой горизонтальной твердой поверхности. Обоснование предположений, сделанных в работе, и согласование выведенного уравнения с экспериментальными данными рассмотрено на примере линейных полидиметилсилоксанов (ПДМС) с молекулярным весом  $M = 16 \cdot 10^3, 25 \cdot 10^3, 38 \cdot 10^3, 125 \cdot 10^3, 380 \cdot 10^3$  и  $660 \cdot 10^3$ . Растекание изучалось на следующих подкладках: неорганические стекла с полированными поверхностями, свежий скол слюды и пластины фторопласт-4, поверхность которых приготовлена, как в <sup>(10)</sup>. Краевой угол  $\theta$ , диаметр  $d$  площади контакта капли с поверхностью и высоту  $h$  капле измеряли при помощи горизонтального микроскопа с гониометрическим окуляром. Точность измерений  $\theta = \pm 1^\circ$ ;  $h$  и  $d = \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$  см.

Для вывода уравнения важно установить форму растекающейся капли. В <sup>(1, 2)</sup> рассматривают сферу, однако при исследовании растекания ПДМС нами было замечено, что капля имеет профиль, показанный на рис. 1а. Радиус капли, измеренный у основания, меньше радиуса, рассчитанного по формуле сферы  $r = h / \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$ . Результаты показаны на рис. 2. Такой профиль наиболее характерен для достаточно вязких ПДМС, что указывает на инерционность объема капли. Разница между двумя значениями  $r$  уменьшается при приближении к равновесному  $\theta$  (например, ПДМС на поверхности фторопласт-4) и равна 0 для маловязких соединений (рис. 2, кривые 3, 4). Данные рис. 2 указывают на вытянутость капли по высоте при растекании. На этом основании мы аппроксимировали растекающуюся каплю вязких ПДМС конусом (рис. 1б). Из рис. 3 видно, что

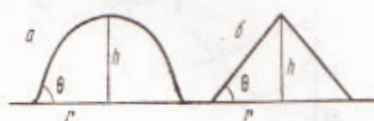


Рис. 1. Наблюдаемая форма растекающейся капли (а), аппроксимлируемая геометрия растекающейся капли (б)

экспериментальные данные достаточно хорошо описываются уравнением конуса. В среднем объем капли, рассчитанный из наклона прямой, на 12% отличается от истинного значения, такой же график для сферы дает ошибку 25%.

Силу растекания, приложенную к периметру капли, запишем как

$$F_1 = 2\pi r f, \quad (1)$$

где  $f$  для конечного равновесного краевого угла  $\theta_0$  можно выразить

$$f = \sigma_{жк} (\cos \theta_0 - \cos \theta), \quad (2)$$

а для полного растекания (<sup>8</sup>)

$$f = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жк} \cos \theta, \quad (3)$$

здесь  $\sigma_{тг}$ ,  $\sigma_{тж}$  и  $\sigma_{жк}$  — удельные поверхностные энергии на соответствующих границах раздела фаз. Для высокомолекулярных соединений в урав-

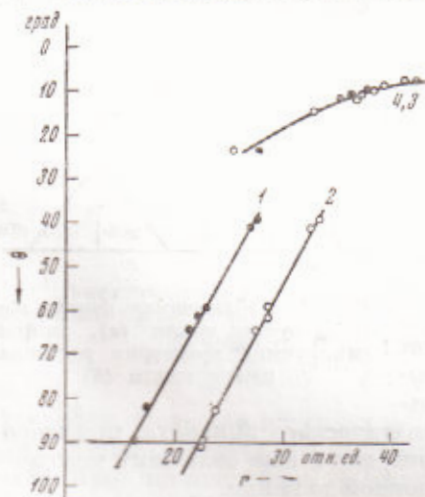


Рис. 2. Зависимость  $\theta - r$  для ПДМС на стекле. 1, 3 —  $r$  наблюдаемое, 2, 4 —  $r$  рассчитанное; 1, 2 —  $M = 6,6 \cdot 10^4$ ; 3, 4 —  $M = 3,8 \cdot 10^4$

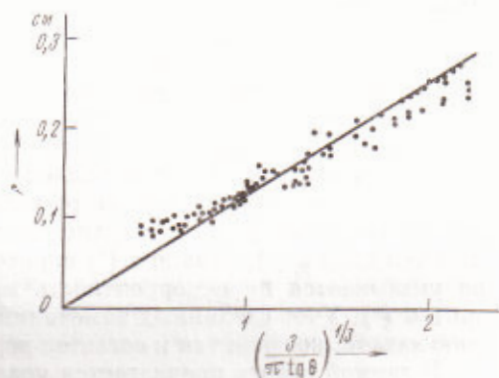


Рис. 3. Экспериментальная проверка подчинения формы растекающейся капли конусу для всех молекулярных весов ПДМС на всех изученных подкладках.  $V_0 = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$

нениях (2) и (3) поправкой Гаркинса (<sup>14</sup>) пренебрегаем. Силой, препятствующей растеканию, будем считать силу вязкого сопротивления массы капли, выраженную через ньютоновскую вязкость  $\eta$ :

$$F_2 = -\pi r^2 \eta \frac{dv}{dh}, \quad (4)$$

где  $dv/dh$  — градиент скорости вязкого потока в направлении  $h$ . Для данного момента времени

$$2\pi r f = -\pi r^2 \eta \frac{dv}{dh} \quad \text{или} \quad dv = -\frac{2f}{r\eta} dh. \quad (5)$$

Выразив скорость растекания через изменение площади контакта капли в единицу времени  $dS/d\tau$  и принимая во внимание для конуса независимость  $\theta$  от  $h$ , получим

$$\frac{dS}{d\tau} = \int_0^r 2\pi r dv = \int_0^h \frac{4\pi f}{\eta} dh = \frac{4\pi f}{\eta} h,$$

откуда

$$d\tau = \eta dS / 4\pi f h. \quad (6)$$



Рассмотрим конус (рис. 16) и выразим значения  $h$  и  $dS$  через  $\theta$  и  $V_0$ . Конечные выражения запишутся:

$$h = (3V_0 / \pi)^{1/3} \operatorname{tg}^{2/3} \theta, \quad (7)$$

$$dS = -2/3 \pi (3V_0 / \pi)^{2/3} \operatorname{tg}^{-5/3} \theta d \operatorname{tg} \theta. \quad (8)$$

Подставляя (7) и (8) в (6) и считая мгновенную скорость растекания не зависящей от  $\theta$ , имеем

$$\int_0^{\tau} d\tau = -2/3 \pi \eta \left( \frac{3V_0}{\pi} \right)^{2/3} \int_{\infty}^{\operatorname{tg} \theta} \operatorname{tg}^{-5/3} \theta d \operatorname{tg} \theta / 4\pi f \left( \frac{3V_0}{\pi} \right)^{1/3} \operatorname{tg}^{2/3} \theta.$$

Интегрируя и преобразуя, получаем уравнение

$$\tau = \eta \left( \frac{3V_0}{\pi} \right)^{1/3} / 4f \operatorname{tg}^{1/3} \theta. \quad (9)$$

Уравнение (9) справедливо для  $90^\circ > \theta > 0^\circ$ ; оно количественно согласуется с экспериментальными результатами, показанными на рис. 4, где тангенс угла наклона прямых дает показатель степени соответствующего параметра \* уравнения (9). Для проверки зависимости  $r$  от  $\tau$  при полном растекании ПДМС на поверхности слюды и  $\operatorname{tg} \theta$  от  $\tau$  для растекания ПДМС на поверхности фторопласт-4 с  $\theta_0 = 23^\circ$  рассмотрены соответствующие уравнения

$$\begin{aligned} \lg r &= 1/4 \lg \left( \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}} - \cos \theta \right) = \\ &= 1/4 \lg \left( \frac{4\sigma_{\text{жг}}}{\eta} \frac{3V_0}{\pi} \right) + 1/4 \lg \tau \\ \text{при } \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}} &= 1, \quad (10) \\ \lg \tau &= \lg \frac{\eta (3V_0/\pi)^{1/3}}{4\sigma_{\text{жг}}} - \\ &- [\lg (\cos \theta_0 - \cos \theta) + 1/3 \lg \operatorname{tg} \theta], \end{aligned}$$

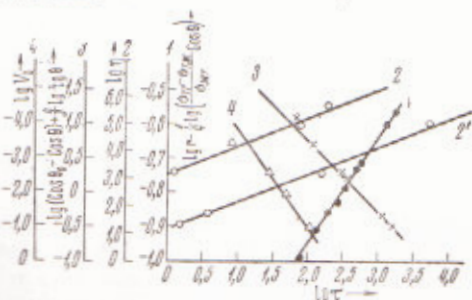


Рис. 4. Экспериментальная проверка уравнения (9). 1 — слюда,  $M = 3,8 \cdot 10^3$ ,  $V_0 = 2,03 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>,  $t = 22^\circ$ ; 2 —  $\theta = 70^\circ$ , слюда,  $M = 2,5 \cdot 10^4$ ;  $3,8 \cdot 10^4$ ;  $1,25 \cdot 10^5$ ;  $3,88 \cdot 10^5$ ;  $6,6 \cdot 10^5$ ;  $V_0 = 1,33 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,14 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,93 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,13 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,03 \cdot 10^{-3}$ ;  $t = 22^\circ$  C; 2' — то же, что и для 2,  $\theta = 10^\circ$ ; 3 — фторопласт-4,  $M = 6,6 \cdot 10^3$ ;  $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $t = 22^\circ$ ; 4 — стекло,  $M = 1,25 \cdot 10^5$ ;  $V_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,64 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,17 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,09 \cdot 10^{-1}$  см<sup>3</sup>,  $t = 22^\circ$  C

которые получаются после преобразований и логарифмирования уравнения (9). Тангенс угла наклона прямой 1 (рис. 4) равен 0,28; уравнение (10) дает значение 0,25. Для других трех параметров  $\eta$ ,  $V_0$  и  $\operatorname{tg} \theta$  наблюдается хорошее согласие с уравнением (9).

Таким образом, уравнение (9) связывает основные физические параметры, влияющие на скорость растекания. Количественное согласие с экспериментальными данными указывает на правильный выбор сил, действующих при растекании капли. Конечно, для полного анализа растекания капель на поверхности твердого тела необходимо рассмотреть растекание в интервале  $\theta 180 \div 90^\circ$ , а для реальных систем учесть коэффициент шероховатости поверхности твердого тела, капиллярные силы микронеровностей поверхности, влияние силы тяжести, инерционный эффект. Одновременный учет всех этих сил, по-видимому, создаст значительные математические трудности, однако умелый выбор систем и условий эксперимента позволит в каждом конкретном случае пользоваться ограниченным набором сил, ответственных за процесс растекания.

\* Значения  $\eta$  для ПДМС взяты из (12).

Авторы выражают благодарность проф. Е. Д. Щукину за ряд ценных советов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Schonhorn, H. L. Frisch, T. K. Kwei, *J. Appl. Phys.*, **37**, № 13, 4967 (1966); T. K. Kwei, H. Schonhorn, *J. Coll. Interf. Sci.*, **28**, № 3—4, 543 (1968).  
<sup>2</sup> S. Newman, *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, № 2, 209 (1968). <sup>3</sup> T. D. Blake, J. M. Haynes, *J. Coll. Interf. Sci.*, **30**, № 3, 421 (1969). <sup>4</sup> B. W. Cherry, C. M. Holmes, *J. Coll. Interf. Sci.*, **21**, № 1, 174 (1969). <sup>5</sup> T. P. Yin, *J. Phys. Chem.*, **73**, № 7, 2413 (1969). <sup>6</sup> E. Ruckenstein, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, № 8, 1223 (1969). <sup>7</sup> Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов и др., *Колл. журн.*, **25**, № 1, 108 (1963). <sup>8</sup> Ю. В. Найдич, *ЖФХ*, **42**, № 8, 1946 (1968). <sup>9</sup> R. V. Dupa, *J. Phys. Chem.*, **74**, № 9, 2040 (1970).  
<sup>10</sup> H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Coll. Interf. Sci.*, **5**, № 6, 514 (1950). <sup>11</sup> W. D. Harkins, H. K. Livingston, *J. Chem. Phys.*, **10**, 342 (1942). <sup>12</sup> T. Kataoka, Sh. Ueda, *J. Polymer Sci., Part B*, **4**, № 5, 317 (1966).