

УДК 532.61.68

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Д. СУММ, Э. А. РАУД, Е. Д. ЩУКИН

КИНЕТИКА ОГРАНИЧЕННОГО СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 VI 1972)

Смачивание и растекание играют важную роль во многих физико-химических явлениях и технологических процессах. В ряде случаев нужно знать зависимость смоченной площади от времени контакта жидкости с твердым телом. Эта задача теоретически решена для растекания (полного смачивания), т. е. для процесса, для которого все время выполняется термодинамическое условие $K\sigma_{23} > K\sigma_{13} + \sigma_{12}$ ^(1, 2), K — коэффициент шероховатости твердой поверхности, σ_{23} , σ_{13} , σ_{12} — удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело — окружающая среда, твердое тело — жидкость, жидкость — среда. В данной работе анализируется кинетика ограниченного смачивания горизонтально расположенной твердой поверхности, а именно, рассматривается процесс двухмерного перемещения жидкости от источника ограниченной массы (капли), происходящий при выполнении условия $K\sigma_{23} > K\sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta(t)$. Здесь $\theta(t)$ — краевой угол, изменяющийся в процессе смачивания ($180^\circ > \theta(t) > \theta_p > 0^\circ$), t — время, θ_p — равновесный краевой угол.

Следуя ⁽¹⁾, примем следующую модель. Перемещение слоя жидкости осуществляется под действием силы $f_1 = \frac{\partial}{\partial r}(\pi r^2 \Delta\sigma)$, где $r = r(t)$ — радиус смоченной поверхности, $\Delta\sigma$ — уменьшение удельной свободной поверхностной энергии системы при смачивании. При выполнении условий квазистационарности и безынерционности ⁽²⁾, сила f_1 равна силе f_2 вязкого трения в слое жидкости, который утоньшается по мере увеличения смоченной площади. Чтобы получить уравнение движения жидкости, нужно определить зависимости $f_1 = f_1(r)$ и $f_2 = f_2(r)$; для этого, в свою очередь, нужно знать, как изменяется форма слоя жидкости в процессе смачивания. В условиях ограниченного смачивания форму капли жидкости на твердой подложке можно аппроксимировать шаровым сегментом объема V . Тогда $\Delta\sigma = K(\sigma_{23} - \sigma_{13}) - \sigma_{12} \cos \theta(t)$. Поскольку $K(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12} \cos \theta_p$,

$$\Delta\sigma = \sigma_{12}[\cos \theta_p - \cos \theta(t)]. \quad (1)$$

Расчет силы трения f_2 в слое, имеющем форму сегмента, весьма сложен. Приближенно

$$f_2 \approx \kappa \pi^2 \mu \frac{r^4}{V} \frac{dr}{dt}. \quad (2)$$

Здесь μ — вязкость жидкости, $\kappa \approx 10$ — безразмерный коэффициент, учитывающий повышение сопротивления вследствие неравномерности толщины слоя ⁽¹⁾. Для нахождения кинетического уравнения смачивания остается найти зависимость $\Delta\sigma = f(r)$.

Рассмотрим сначала интервал $60^\circ \geq \theta(t) > \theta_p$. В этом случае $\theta(t) \approx \frac{4}{\pi} \frac{V}{r^3}$ и

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{12}}{2} \left(\frac{4V}{\pi r^3} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\pi \theta_p r^3}{4V} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Тогда из условия $f_1 = f_2$ получим, что радиальная скорость перемещения периметра смачивания

$$\frac{dr}{dt} = \frac{16}{\pi^3 \kappa} \frac{V^3 \sigma_{12}}{\mu r^9} \left[1 - \left(\frac{\pi \theta_p}{4V} \right)^2 r^6 \right]. \quad (4)$$

Начальное условие $r = r_1$ при $t = t_1$ определяется выбором верхней границы интервала краевых углов.

В системах, где отсутствуют интенсивное химическое взаимодействие и массообмен, можно принять, что значения V и μ остаются постоянными до конца процесса смачивания.

Тогда при $r < \left(\frac{4V}{\pi \theta_p} \right)^{1/3}$ получим из (4)

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^r r^9 \left[1 + \left(\frac{\theta_p \pi}{4V} \right)^2 r^6 + \left(\frac{\theta_p \pi}{4V} \right)^4 r^{12} + \dots \right. \\ \left. \dots + \left(\frac{\theta_p \pi}{4V} \right)^{2n} r^{6n} + \dots \right] dr = \\ = \frac{16}{\pi^3 \kappa} \frac{V^3 \sigma_{12}}{\mu} \int_{t_1}^t dt. \end{aligned} \quad (5)$$

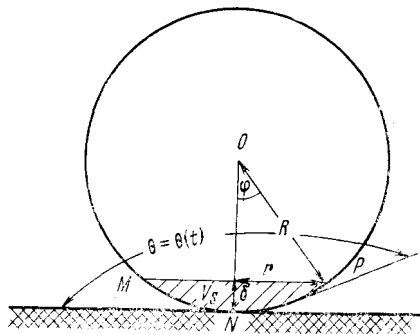


Рис. 1. Схематическое изображение капли в начальный момент соприкосновения с поверхностью твердого тела

Рассмотрим случай $r \ll r_p = (4V/\pi \theta_p)^{1/3}$, где r_p — радиус смоченной поверхности, соответствующий капле с краевым углом θ_p . Поскольку $r_1/r \ll 1$ и $t_1/t \ll 1$, получим из (5)

$$r = (160/\pi^3 \kappa)^{0,1} V^{0,3} (\sigma_{12}/\mu)^{0,1} t^{0,1} = V^{0,3} (\sigma_{12}/\mu)^{0,1} t^{0,1} = A t^{0,1}. \quad (6)$$

Полученное решение хорошо согласуется с экспериментальными данными как по величине показателя степени n , так и по величине коэффициента пропорциональности A (см. табл. 1). Соотношение $r \sim t^{0,1}$ выполняется и в некоторых других системах (³, ⁴, ⁶). В частности, при контакте жидких полимеров и глицерина со слюдой, тефлоном, алюминием скорость перемещения периметра смачивания $v \sim t^{-0,83}$ (⁷), а из (6) следует $v \sim t^{-0,90}$.

Таблица 1

Система жидкость — твердое тело (m , г)	Теория		Эксперимент		Источник
	n	$A \cdot 10^{-2}$, см сек ^{n}	n	$A \cdot 10^{-2}$, см/сек ^{n}	
Вазелиновое масло — алмаз (10^{-3})	0,10	15	0,09	16	(³)
Глицерин — медь (0,4)	0,10	85	0,10	83	(⁴)
3% раствор индия в ртути — кадмий (10^{-2})	0,10	32	0,11	14	Наша работа
Полидиметилсилоксаны — фторопласт-4 (10^{-3})	0,10	5	0,12	6	(⁵)

При $r < (4V/\pi \theta_p)^{1/3}$, в зависимости от требуемой точности, необходимо учитывать два или несколько членов ряда в соотношении (5). Тогда по-прежнему $r = A t^n$, но $n < 0,1$.

Расчет кинетики смачивания во всем интервале тупых краевых углов сильно осложнен тем, что здесь не удастся найти зависимостей $f_1 = f_1(r)$ и $f_2 = f_2(r)$. Приближенный расчет можно сделать лишь для начального момента соприкосновения капли радиуса R с плоской поверхностью твердого тела. В этом случае можно принять

$$\cos \theta(t) \approx \varphi^2/2 - 1 = r^2/2R^2 - 1,$$

где $\varphi = 180^\circ - \theta(t)$. Отсюда

$$\Delta\sigma \approx \sigma_{12}(\cos \theta_p + 1 - r^2 / 2R^2)$$

(рис. 1). Поскольку $r \ll R$, $\Delta\sigma \approx \sigma_{12}(1 + \cos \theta_p)$. Необходимо учесть далее, что в начальный момент в движение вовлекается не весь объем капли, а лишь небольшая часть $V_s \approx V_{MNP} \approx r^3 \varphi / 4 \approx r^4 / 4R$. Тогда получим, что $dr / dt \sim [\sigma_{12}(1 + \cos \theta_p)] r / \mu R$. Отсюда

$$r \sim r_0 \exp \left[\frac{\sigma_{12}(1 + \cos \theta_p)}{\mu R} (t - t_0) \right]. \quad (7)$$

Здесь r_0 — радиус начальной площади контакта, соответствующий времени t_0 .

На конечной стадии процесса смачивания $\theta(t) \rightarrow \theta_p$, поэтому $\Delta\sigma \rightarrow 0$, в то время как сила вязкого сопротивления сохраняет конечное значение. Это обстоятельство является одной из причин гистерезиса краевого угла при натекании. В последнее время при анализе гистерезиса смачивания основное внимание уделяют неидеальности поверхности твердого тела (см., например, ⁽⁸⁾). Из результатов данной работы следует, что гистерезис смачивания должен иметь место и на идеальной поверхности.

Авторы с благодарностью отмечают участие П. А. Ребиндера в обсуждении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов и др., Колл. журн., 25, 108 (1963). ² Э. А. Рауд, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин, ДАН, 205, № 5 (1972). ³ Р. Ф. Кохан, А. В. Ножкина, С. Я. Вейлер, Научно-технич. реф. сборн., Алмазы, М., в. 8 (1971). ⁴ Сборн. Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах, 1971, стр. 155. ⁵ В. В. Арсланов, Т. И. Иванова, В. А. Огарев, ДАН, 198, 1113 (1971). ⁶ J. H. Schulman, J. Leia, Surface Phenomena in Chemistry and Biology, 1950, p. 236. ⁷ T. K. Kwei, H. Schonhorn, J. Coll. Interf. Sci., 28, 543 (1968). ⁸ R. E. Johnson, R. H. Dettre, Adv. in Chem. Ser., 43, 112 (1964).