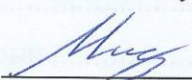


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
 «ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
 Кафедра механики многофазных систем

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
 В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
 ЗАИМСТВОВАНИЯ

И.о. заведующего кафедрой
 к.ф.-м.н.

 П.Ю. Михайлов
 15.06. 2017 г

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА РАСТЕКАНИЕ
 КАПЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
 ПО ГИДРОФОБНЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

03.04.02 Физика

Магистерская программа «Техническая физика
 в нефтегазовых технологиях»

Выполнил работу
 Студент 2 курса
 очной
 формы обучения



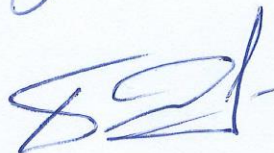
Кубочкин
 Николай
 Сергеевич

Научный руководитель
 к.ф.-м.н., доцент



Иванова
 Наталья
 Анатольевна

Рецензент
 Заведующий кафедрой
 математического
 моделирования,
 д.ф.-м.н., профессор



Татосов
 Алексей
 Викторович

г. Тюмень, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ И РАСТЕКАНИЯ	5
1.1. Природа поверхностного натяжения.....	5
1.2. Растекание капель по твёрдым подложкам. Наступающий и отступающих краевые углы. Гистерезис краевого угла	7
1.3. Капиллярная статика.....	12
1.4. Капиллярная динамика. Эффект Марангони.....	13
1.5. Поверхностно-активные вещества и их свойства	16
1.6. Силоксановые ПАВ.....	18
1.7. Влияние ПАВ на растекание капель. Явление суперсмачивания	20
1.8. Влияние влажности на растекание ПАВ по гидрофобным поверхностям 24	
2. РАСТЕКАНИЕ ЧИСТЫХ ПАВ В УСЛОВИЯХ ВОЗРАСТАЮЩЕЙ ВЛАЖНОСТИ	27
2.1. Используемые вещества и материалы.....	27
2.2. Методика эксперимента. Две стадии растекания.....	28
2.3. Обсуждение результатов эксперимента.....	30
2.4. Критическая влажность при растекании чистых ПАВ.....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	45

АННОТАЦИЯ

В работе исследуется влияние влажности воздуха на кинетику растекания капель чистых поверхностно-активных веществ по гидрофобным поверхностям. Установлено, что возрастающая влажность индуцирует повторное растекание капель из их квазистационарного состояния за счёт образования тонкой прекурсорной плёнки адсорбированной воды.

Работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка литературы (73 наименования) и содержит 18 рисунков и 1 таблицу. В первой главе представлен обзор литературы о современном состоянии исследований в области явления смачивания и растекания как чистых жидкостей, так и растворов ПАВ, даны основные понятия, определения и законы, необходимые для понимания механизмов капиллярных явлений. Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований влияния влажности на кинетику растекания чистых ПАВ по гидрофобным поверхностям, описана методика эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят применение в различных отраслях промышленности: медицина, агрохимия, электроника, печать с целью улучшения смачиваемости низкоэнергетических поверхностей рабочими жидкостями, что обуславливает не только фундаментальность проводимых исследований, но и их прикладную значимость [1,18,17,36,52].

Особый интерес в последние годы вызывают явления смачивания и растекания при участии ПАВ: исследование механизмов растекания ПАВ, испарения сидячих капель растворов ПАВ, процессы агрегатообразования молекул ПАВ в их растворах и адсорбции на межфазных границах [1,38,47,52,65,66].

Целью данной работы является исследование динамики растекания капель ПАВ по гидрофобным поверхностям в условиях переменной влажности. Большинство методов химического воздействия в агрохимии основаны на использовании водных растворов ядов, которые без применения ПАВ, улучшающих смачивающие свойства листьев культур, малоэффективны [15], поэтому полученные результаты могут найти применение при разработке научных методов синтеза и эффективного использования ПАВ при различных климатических условиях.

ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ И РАСТЕКАНИЯ

1.1. Природа поверхностного натяжения

Несмотря на возможность различных определений понятия капиллярности в зависимости от контекста, под капиллярными явлениями в данной работе будут пониматься явления макроскопического движения жидкостных систем под действием изменяющейся кривизны поверхности и межфазных сил.

Капиллярные эффекты являются неотъемлемой частью многих технологических и природных процессов, таких как нанесение лакокрасочных покрытий на твёрдые поверхности, ткани, впитывание жидкости в пористые среды (бумага, почва), растекание пестицидов на восковых поверхностях листьев [18]

Наибольший практический интерес в случае капиллярных явлений представляет рассмотрение поверхностей раздела фаз и трёхфазных линий контакта. Основная причина особых свойств поверхности раздела фаз заключается в том, что они имеют отличную от внутреннего объёма этих фаз структуру (для одного и того же вещества).

Наличие поверхностного натяжения, как параметра поверхностного слоя, объясняется наличием асимметричного силового поля, действующего на молекулы, расположенные в узкой мономолекулярной области между двумя фазами.

Действительно, молекулы, находящиеся в объёме жидкости окружены со всех сторон себе подобными молекулами (рис. 1.1), а значит, силы, действующие на каждую из них, взаимно компенсируются. Иная ситуация возникает в приповерхностной области: асимметрия силового поля обусловлена тем, что молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с себе подобными молекулами в объёме жидкости и с молекулами в газовой фазе. Очевидно, силы взаимодействия между молекулами жидкой фазы превышают взаимодействие между молекулами газа и жидкости, что приводит к "втягиванию" молекул внутрь жидкой фазы – стремлению жидкости сократить свою свободную поверхность.

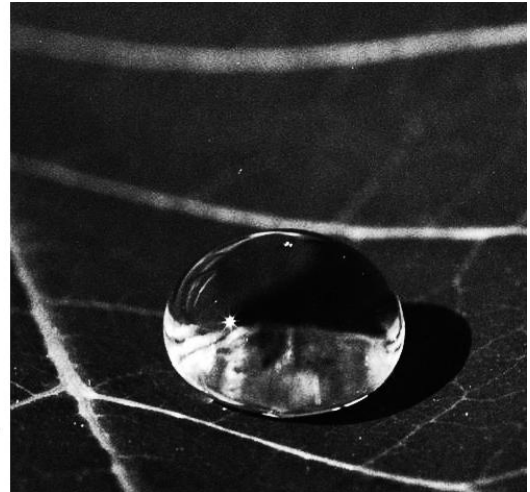
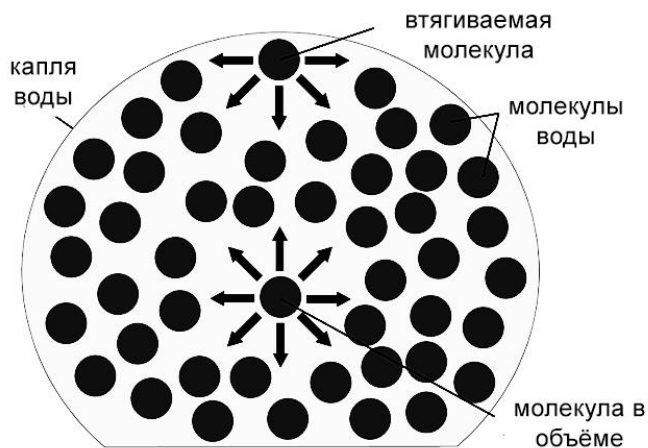


Рисунок 1.1 – Природа поверхностного натяжения.

Показательные эксперименты с мыльными плёнками, демонстрирующие силовой подход к описанию природы поверхностного натяжения, приводятся в ряде классических учебников [9-11]. Задача поиска поверхностей минимальной площади, покрывающих заданные контуры, известная также как проблема Плато, напрямую связана с наличием поверхностного натяжения у жидкостей. Первые опыты представляли собой погружение проволочных каркасов в мыльный раствор с целью определить, какую форму будет иметь плёнка [14] (рис. 1.2).

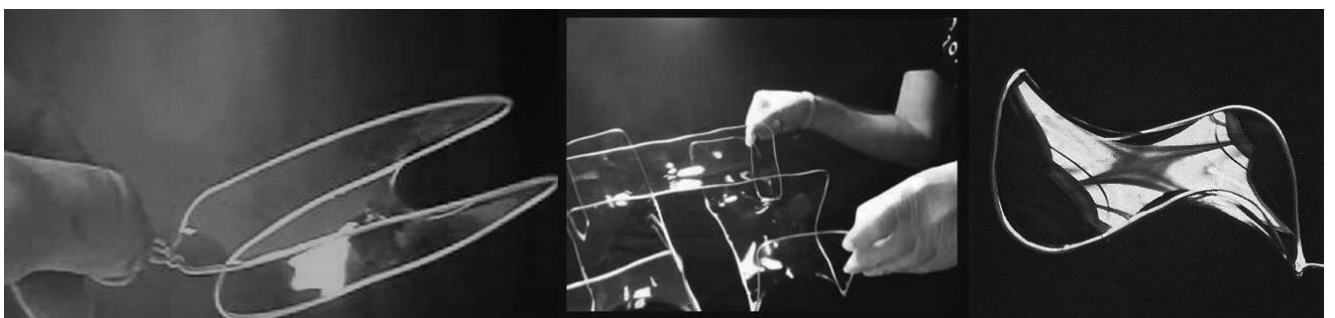


Рисунок 1.2 – Поверхности Генриха Шерка [48].

Поверхностная энергия определяет адгезионные свойства жидкости, т.е. обуславливает межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз. Согласно [33, 64], энергия, с которой притягиваются или отталкиваются две поверхности может быть рассчитана по формуле:

$$W = \frac{A_H}{12\pi D^2}, \quad (1.1)$$

где энергия, отнесена к единице площади, или по формуле

$$W = \frac{A_H R}{12\pi D}, \quad (1.2)$$

если рассматривается энергия взаимодействия двух атомов, R – эффективный радиус атомов.

Энергия адгезии при взаимодействиях двух неполярных сред (взаимодействиях Лифшица-ван дер Ваальса (LW)), в свою очередь, представляется уравнением Фоукса (1.3) [26, 64]:

$$W = \gamma_S^{LW} - \gamma_L^{LW} + \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (1.3)$$

Константа межмолекулярных взаимодействий Гамакера, A_H связана с поверхностным натяжением соотношением (1.4):

$$A_H = 24\pi l_0^2 \gamma_{S/L}^{LW}, \quad (1.4)$$

здесь D – расстояние между взаимодействующими телами (атомами), принимаемое равным 0.4 нм, l_0 – 1.57 нм [33, 64].

1.2. Растекание капель по твёрдым подложкам. Наступающий и отступающих краевые углы. Гистерезис краевого угла

Процесс растекания капель по твёрдым подложкам представляет особый интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в контексте применения в различных отраслях промышленности: капли краски используются при струйной

печати – имеющие размер порядка нескольких микрон они распыляются на поверхность, растекаются, впитываются, капли жидкостей, прозрачных в оптическом диапазоне могут использоваться как оптические элементы – линзы, явление электросмачивания, т.е. изменения поверхностной энергии подложки за счёт электрического поля, находит применение в создании гибких экранов.

Наиболее актуальными направлениями исследований в области кинетики смачивания и растекания являются [51-53]:

- гистерезис краевого угла на гладких однородных подложках
- кинетика растекания растворов ПАВ по гидрофобным поверхностям
- кинетика растекания неньютоновских жидкостей (например, крови) по пористым подложкам

Рассмотрим далее более подробно первые два пункта.

Пусть капля жидкости находится на плоской поверхности твёрдого тела, учтём наличие трёх граничащих фаз и трёх поверхностных натяжений соответственно. Связь между этими величинами и краевым углом смачивания (углом, который образуют капля на твёрдой поверхности) определяет уравнение Юнга-Дюпре, впервые полученное Томасом Юнгом в 1805 году [68], однако в виде умозаключений, без использования математического аппарата, ввиду чего, согласно заметкам Максвелла, несмотря на изящество, было достаточно сложно для понимания [12].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}, \quad (1.5)$$

Уравнение Юнга-Дюпре (1.5) можно также интерпретировать как уравнение баланса сил на линии трёхфазного контакта: поверхностное и межфазные напряжения изображаются в виде векторов сил, действующих на границе раздела трёх фаз (рис. 1.3).

Если угол смачивания равен нулю, сумма поверхностного и межфазного напряжений будет положительной, что означает существование капиллярной силы,

действующей на трёхфазной линии соприкосновения, которая должна привести к растеканию капли по подложке.

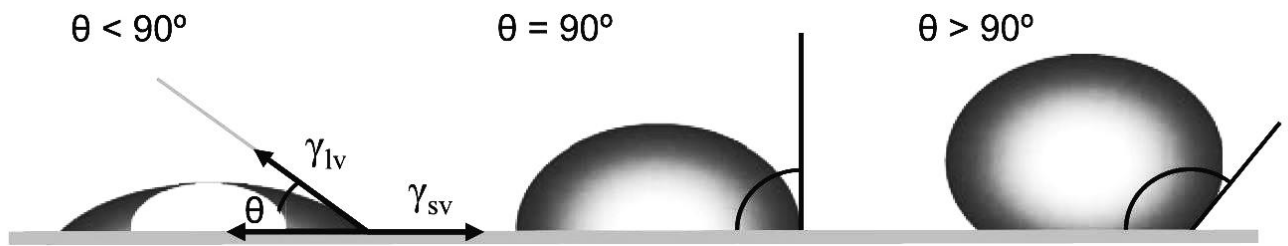


Рисунок 1.3 – Баланс касательных напряжений на трёхфазной границе. Типы смачивания.

Чтобы описать ситуацию и классифицировать случаи смачивания вводят понятие коэффициента растекания S :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}), \quad (1.6)$$

Значение коэффициента растекания для практики впервые было отмечено Купером и Наттэлом [65, 66] в связи с проблемой обработки листвы пестицидами.

S показывает разницу между поверхностной свободной энергией на границе твёрдое тело/воздух и её значением при полном смачивании. Заметим, что первое соприкосновение капли с твёрдой подложкой – неравновесный процесс, поэтому первоначальный коэффициент растекания можно определить

$$S_i = \gamma_{s0} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}), \quad (1.7)$$

Если $S_i < 0$, то капля будет иметь конечный угол смачивания θ и речь, соответственно, пойдёт о явлении частичного смачивания, в противном случае (если $S_i > 0$), капля будет растекаться по поверхности и смачивать её.

Так например, капля жидкости помещенная на гидрофобную поверхность, имеет коэффициент смачивания $S_i < 0$ и не смачивает или частично смачивает эту поверхность, на гидрофильных поверхностях, для которых $S_i > 0$, краевой угол

лежит в пределах $0 < \theta < 90^\circ$ – наблюдается явление полного или частичного смачивания.

Рассматривая динамику процесса смачивания, можно, однако, заметить, что движение трёхфазной линии контакта неодинаково при натекании и оттекании жидкости на одной и той же поверхности: в первом случае, когда жидкость вытесняет другую фазу (например, газ) краевой угол называют наступающим и обозначают θ_A , а во втором (когда вытесняется сама жидкость) – отступающим θ_R – таким образом, наблюдается гистерезис смачивания (гистерезис краевого угла):

$$H = \theta_A - \theta_R, \quad (1.8)$$

Наглядным примером для демонстрации наступающего и отступающего краевых углов может служить эксперимент с откачиванием и закачиваем жидкости в каплю (рис. 1.4).

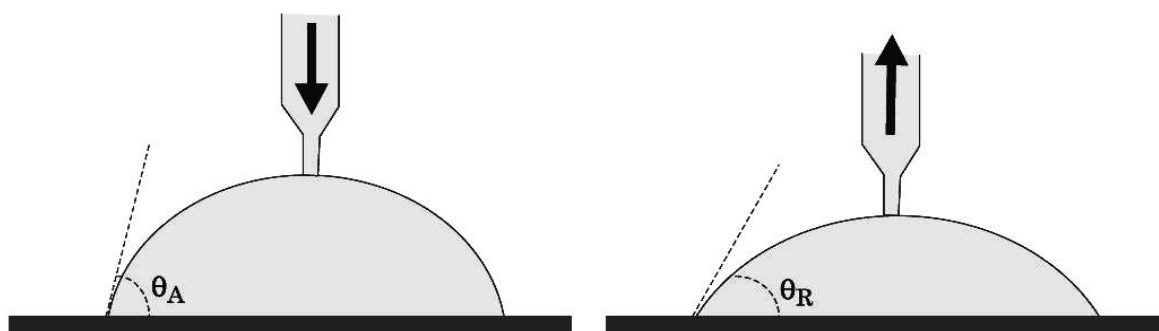


Рисунок 1.4 – Наступающий и отступающий краевые углы при откачке/закачке жидкости [17].

Явление гистерезиса смачивания рассматривалось как в теории, так и экспериментально. Первые наблюдения гистерезиса можно отнести к 1890 году, когда Релей [42] отметил, что величина краевого угла зависит от того, растекалась ли жидкость по подложке, или наоборот – собиралась. В 1920 году Сульман [57] также отметил различия в максимальном и минимально возможном краевом угле для одних и тех же систем.

Пионерские работы по изучению явления, положившие основу теории гистерезиса, принадлежат Ребиндеру [12], который высказал предположение о поведении трёхфазной линии контакта как твёрдого тела, т.е. движущейся с трением. Различие в краевых углах, таким образом, объясняется тем, что в первом случае мениск натекает на сухую поверхность, тогда как во втором случае отступление происходит при наличии смазки. Позже (Веселовский, Перцов, 1936) было установлено, что существует статическое трение, которое должно быть преодолено, чтобы капля начала растекаться или собираться и динамическое трение при движении трёхфазной границы. Главными причинами возникновения гистерезиса авторами были названы шероховатость подложки и её химическая неоднородность.

Так при рассмотрении рис. 1.4 можно предположить, что при увеличении объёма капли и преодолении критического значения статической силы трения капля растекается, и, встречая микронеоднородности или включения с большей поверхностной энергией, движущаяся кромка образует больший краевой угол чем в том случае, когда мениск наоборот «удерживается» дефектами подложки или «выталкивается» химически гетерогенными микроучасткам [17].

Наиболее полный анализ факторов, которые могут приводить к ненулевой разности θ_A и θ_R , составляющей суть явления был произведён де Женом [28]. Помимо систем дефектов поверхности – иначе говоря, флуктуаций высоты, способных вызвать «зацепление» линии трёхфазного контакта и гетерогенности подложек, в отдельный случай выделяется влияние веществ, таких как ПАВ, способных образовывать плёнки на подложках.

Поздние работы содержат более обширный список гипотез объяснения гистерезисных эффектов в процессе смачивания, так в работах [37, 60] проводится обзор механизмов, вызывающих гистерезис: энергетические метастабильные состояния, упаковка молекулярных цепей подложек, изменения в организации и энергетических состояниях молекул поверхности подложек, проникновение молекул жидкости в поверхностные слои подложек, сильные взаимодействия между молекулами твёрдого тела и жидкости на периметре смачивания. Ряд исследователей также заметили уменьшение величины гистерезиса при

увеличении молярного объёма жидкости. Стоит отметить, что в работе [51] причину гистерезиса на гомогенных молекулярно гладких подложках связывают с S -образной формой изотермы расклинивающего давления в случае частичного смачивания.

1.3. Капиллярная статика

Во многих случаях приходится рассматривать поверхности, имеющие ненулевую кривизну (высокую степень кривизны имеют, например, пузыри, капли), и понимание эффектов, которые даёт искривлённая поверхность, достаточно важно.

Капиллярное давление – разность давлений на фазовой границе ненулевой кривизны. Знак капиллярного давления определяется знаком радиуса кривизны поверхности, ограничивающей фазу. В классической дифференциальной геометрии принято считать радиус положительным, если он откладывается по нормали в положительном направлении, отрицательным, – если в отрицательном. Иными словами, выпуклые поверхности имеют положительную кривизну, а вогнутые – отрицательную.

Найдем зависимость капиллярного давления от величины поверхностного натяжения и кривизны поверхности, рассмотрим для этого сферическую каплю жидкости радиуса r и будем добавлять в неё с помощью шприца жидкость. Тогда и её объём, и площадь поверхности будут увеличиваться.

С одной стороны, рассматривая поверхностное натяжение как энергию, необходимую, чтобы увеличить площадь поверхности на единицу площади, можем записать:

$$W = \gamma dA, \quad (1.9)$$

С другой стороны, считая процесс расширения изобарным, из термодинамики имеем:

$$W = pdV = (p_2 - p_1)4\pi r^2 dr, \quad (1.10)$$

где p_2 – давление внутри капли, p_1 – давление вне объёма жидкости

Изменение площади dA можно записать в виде

$$dA = 8\gamma\pi r dr, \quad (1.11)$$

тогда из (1.9)-(1.11) получаем:

$$p_2 - p_1 = 2\frac{\gamma}{r}, \quad (1.12)$$

Для поверхности произвольной формы, имеющей два главных радиуса кривизны, закон Юнга-Лапласа уравнение запишется с учётом геометрического фактора H , имеющего смысл средней кривизны поверхности

$$H = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (1.13)$$

где r_1, r_2 – главные радиусы кривизны поверхности [7].

В общем случае, когда поверхность может быть задана гладкой аналитической функцией, уравнение Юнга-Лапласа будет иметь вид:

$$\Delta p = \gamma \operatorname{div}\left(\frac{\nabla u}{(1 + |\nabla u|^2)^{1/2}}\right) \quad (1.14)$$

где $u(x, y)$ – заданная форма поверхности [50].

1.4. Капиллярная динамика. Эффект Марангони

Согласно теореме Пуассона-Лапласа, основной вклад в капиллярные явления вносят кривизна поверхности и поверхностное натяжение, и любое локальное

изменение этих параметров приводит к движению поверхности раздела фаз за счёт возникающего градиента давления [6, 14]

$$\begin{aligned} p &= H\gamma \\ \delta p &= H\delta\gamma + \gamma\delta H \end{aligned} \quad (1.15)$$

Первое слагаемое уравнения (1.15) описывает капиллярное движение жидкости вследствие неравновесной кривизны ПРФ (например, в коническом капилляре объем жидкости приходит в движение за счет разности давлений между противоположными сторонами объёма, вызванной их неодинаковой кривизной), второе – связано с капиллярными эффектами, которые обычно называют эффектами Марангони.

Впервые изучение конвекции Марангони, вызванной испарением, наблюдал Томсон [61]. При рассмотрении бокала с вином им было замечено наличие слёз вина – тонкой плёнки жидкости на стенках стакана со скатывающимися вниз каплями. Спустя десять лет, в 1865, Марангони исследовал это явление более подробно [43] и предположил, что оно может быть обуславливаться наличием градиента поверхностного натяжения, который, в свою очередь, может быть вызван градиентом температуры или концентрации [6, 32]:

$$\nabla\gamma = \frac{\partial\gamma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial\gamma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.16)$$

Так как испарение в области мениска происходит более интенсивно, то массовая доля воды там повышается, вынуждая жидкость перетекать в область с большим поверхностным натяжением. Таким образом, вино наползает на стенки бокала, образуя валик, который под действием гравитационных сил скатывается обратно, дробясь каплями. Первая теоретическая модель, описывающая процесс, датируется 1992 годом [25].

Причины формирования неоднородного распределения поверхностного натяжения могут быть различными. Для большинства однокомпонентных

органических жидкостей коэффициент поверхностного натяжения линейно уменьшается с ростом температуры:

$$\gamma = \gamma_0(1 + \alpha T) \quad (1.17)$$

поэтому движение жидкости по поверхности оказывается направленным в более холодную область. Такая конвекция Марангони называется термокапиллярной. Термокапиллярное течение неизбежно возникает в неоднородно нагретых многофазных системах с поверхностью раздела между фазами (или со свободной поверхностью между жидкостью и газом) и может вносить существенный вклад в процессы тепло- и массообмена в этих средах.

Поверхностное натяжение многокомпонентных систем, как показали Томсон, Марангони и др., является функцией концентрации веществ:

$$\gamma = \gamma_0(1 + \beta c) \quad (1.18)$$

ввиду этого неоднородное распределение примеси в растворе приводит к появлению на его поверхности напряжений, аналогичных термокапиллярным, и, как результат, к развитию концентрационно-капиллярной конвекции. α , β в (1.17)-(1.18) – параметры, зависящие от жидкости.

Отметим, что зависимость $\gamma(T)$ для подавляющего большинства жидкостей является линейной, в то время как $\gamma(C)$, как правило, является нелинейной [5, 6]. Примером концентрационно-капиллярной конвекции может послужить явление формирования аномальной капли в 15% растворе I_2 в ацетоне [2, 3, 6].

Электрическое воздействие также вызывает изменение поверхностного натяжения. Такой класс явлений называется электросмачиванием.

В общем виде, таким образом, градиент поверхностного натяжения может быть записан [17]:

$$d\gamma = \frac{\partial\gamma}{\partial T} dT + \frac{\partial\gamma}{\partial c} dc + \frac{\partial\gamma}{\partial E} dE \quad (1.19)$$

где T , c , E – температура, концентрация и напряжённость электрического поля соответственно.

1.5. Поверхностно-активные вещества и их свойства

ПАВ образуют уникальный класс химических соединений -- это амфифильные структуры, агрегирующиеся в воде, либо в других растворителях с образованием различных микроструктур (например, мицелл, везикул или бислоев), в структуре которых имеется лиофильная часть (или, как частный случай, гидрофильная часть) и лиофобная (гидрофобная) часть, роль которой часто выполняет прямая или разветвлённая углеводородная цепочка.

При комнатной температуре ПАВ – кристаллические (порошки) или аморфные (например, в виде пасты) соединения, также часто встречаются жидкие вещества [38].

К фундаментальным свойствам ПАВ можно отнести возможность аккумулироваться (адсорбироваться) на межфазных границах и снижать поверхностное натяжение, а также способность к самоорганизации.

Первое свойство определяется прежде всего спецификой строения их молекул, а именно, их дифильностью. Так по морфологии Абрамзоном [1] выделено две группы веществ:

- низкомолекулярные вещества, состоящие из лиофильной и лиофобной группы
- высокомолекулярные соединения сложного строения с чередующимися лиофильными и лиофобными группами, распределёнными по всей длине соединения

Таким образом, молекула ПАВ включает полярный(ые) радикал(ы) и неполярную(ые) группу(ы), и поверхностная активность ПАВ зависит от их соотношения. Оптимальному действию ПАВ соответствует определенная

сбалансированность полярной и неполярной частей молекулы (гидрофильно-липофильный баланс или ГЛБ) [13].

В зависимости от величины ГЛБ следует различать три характерных случая:

- поверхностно-активные вещества хорошо растворяются в воде и не растворяются в неполярной жидкости. В эту группу входят ПАВ, которые хорошо диссоциируют в воде. Полярная группа в молекуле ПАВ имеет положительный или отрицательный заряд. Условие растворимости только в воде – углеводородный радикал должен быть «промежуточной длины», т.е. не слишком коротким (в этом случае ПАВ будут в определённой мере растворимы и в неполярной жидкости) и не слишком длинным (иначе ПАВ не будут растворяться в воде). Оптимальное число атомов углерода C_n в алифатической цепи таких ПАВ – от 10 до 18.
- Поверхностно-активные вещества хорошо растворяются в неполярной жидкости, но не растворяются в воде. Молекулы таких ПАВ имеют достаточно длинную неполярную часть: $n > 20$.
- Поверхностно-активные вещества растворяются в обеих граничащих жидкостях — в полярной и неполярной. В эту группу входят низшие гомологи ($n < 10$) жирных кислот, их солей, спиртов и некоторые другие вещества.

В зависимости от ГЛБ ПАВ классифицируют по их применимости: ПАВ с ГЛБ-индексом от (1)4 до 6, применяют как стабилизаторы обратных эмульсий (эмульсий типа вода в нефти), от 6(7) до 9 – как смачивающие агенты, от 8 до 18 – для стабилизаций прямых эмульсий, от 13 до 15 – как моющие средства, от (10)15 до 18 – как растворители [29,38,45].

Второе свойство ПАВ заключается в способности образовывать различные структуры в растворах.

Образование мицелл в водном растворе происходит при превышении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и, как правило, рассматривается как тенденция избежать энергетически неблагоприятных

контактов с водой, и желанием полярных частей поддерживать контакт с водной средой.

1.6. Силоксановые ПАВ

Силоксановые ПАВ состоят из силоксано-перметилированных групп в сочетании с одной и более полярными группами. Этот класс поверхностно-активных веществ находит применение там, где другие типы ПАВ малоэффективны. Силоксановые ПАВ имеют определённые уникальные свойства:

- понижают поверхностное натяжение воды до 20 дин/см по сравнению с 30 дин/см для типичных углеводородных ПАВ,
- могут использоваться как в водных, так и в неводных средах,
- молекулярные структуры различных типов и диапазонов, являющиеся зачастую жидкостями с очень высоким молекулярным весом.

Силоксановые ПАВ были впервые синтезированы в 1950-х годах для производства пенополиуретана. Вскоре для них нашлось и другое применение [47]: уникальная способность определенных силоксановых ПАВ с низкой молекулярной массой обеспечивать быстрое растекание разбавленных водных растворов по гидрофобным поверхностям, таким как Parafilm® или полиэтилен, была обнаружена в 1960-х годах и стала предметом многочисленных патентов и статей [65]. Эта способность содействовать быстрому смачиванию низко энергетических поверхностей называется суперветтинг или суперспрединг.

Трисилоксаны способствуют растеканию водных растворов на восковых органических поверхностях, таких как канатники теофраста и марь (сорные однолетние травянистые растения), и являются основой его использования в качестве гербицидных смачивающих агентов.

Химическая структура трисилоксана показана на рис. 1.5. Обычно n находится в диапазоне от 3 до 12, и чем больше, n тем больше длина цепи и тем выше растворимость в воде.

Трисилоксаны кратко обозначают как $M(D'R)M$, где M – это триметилсилокси-группа $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, D' – это $-O_{1/2}Si(CH_3)(R)O_{1/2}-$, R –

полиэфирная группа, присоединённая к кремнию, которая может включать любое число оксидов полиэтилена: $R = -(CH_2)_3 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_n R'$, или, сокращённо, E_n , а может быть получена из окиси этилена и окиси пропилена: $R = -(CH_2)_3 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_n - (CH_2 - CH(CH_3) - O)_m R'$, или, сокращённо, $E_n P_m$. R' – конец цепи, это может быть метил или водород. Поэтому для удобства трисилоксаны также обозначают $M(D'E_n P_m OH)M$.

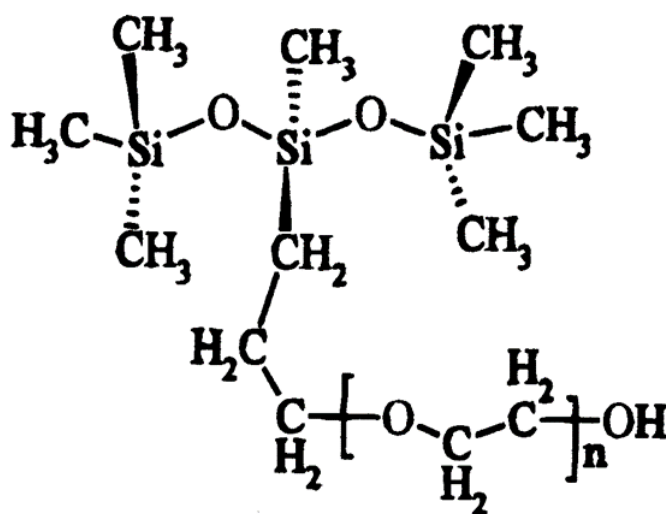


Рисунок 1.5 – Структура молекулы трисилоксана.

Структура трисилоксана противопоставляется структуре типичного углеводородного ПАВ: трисилоксан, как видно, состоит из метильных CH_3 групп, а поверхностное натяжение метил-насыщенной поверхности составляет около 20 дин/см. В противоположность этому, большинство углеводородных ПАВ содержит алкильные или алкиларильные гидрофобные хвосты, которые состоят в основном из CH_2 групп и неплотно упаковываются на границе раздела воздух/жидкость.

Поверхностное натяжение такой поверхности определяется метиленовыми группами, и по этой причине углеводородные поверхностно-активные вещества, как правило, имеют поверхностные натяжения около 30 дин/см и выше. Разница в этих поверхностных натяжениях позволяет растворам трисилоксана растекаться даже на низкоэнергетических подложках [52].

1.7. Влияние ПАВ на растекание капель. Явление суперсмачивания

Такие ПАВ как Тритон и Твин часто добавляются в коллоидные системы для предотвращения разрушения эмульсий и стабилизации пен, улучшения смачивающих свойств поверхностей. Очевидно, однако, что не все ПАВ одинаково эффективны – одним из определяющих факторов является морфология молекулы ПАВ на нано-уровне [17].

Модельная задача сравнения эффективности ПАВ с гибкой линейной цепочкой и с жёсткой Т-образной цепочкой была решена Шеном [67]. ПАВ с Т-образными жёсткими цепочками (такие как, например, трисилоксаны) дают лучший эффект, поскольку обеспечивают формирование водной плёнки-прослойки: молекулы трисилоксанов встраиваются между молекулами жидкости так, что образуется структура «сэндвича».

С трисилоксанами, как было упомянуто выше, связано явление суперсмачивания (суперрастекания), когда водные растворы этих ПАВ полностью смачивают гидрофобные поверхности – растекаются до образования мономолекулярной плёнки.

В последние годы это явление привлекает внимание научного сообщества в различных частях мира. Несмотря на ряд экспериментальных исследований, механизм явления до сих пор не известен.

Первая статья, посвящённая исследованию явления, была опубликована ровно 20 лет назад Ананта и др. [16]. Авторы предположили, что, во-первых, суперсмачивание связано со способностью трисилоксана уменьшать поверхностное натяжение на границе жидкость/воздух до очень низких значений, во-вторых, это может объясняться высоким сходством с поведением ПАВ на низкоэнергетических подложках, в-третьих, с высокой скоростью адсорбции молекул на границах раздела жидкость/воздух и твердое вещество/жидкость, и, наконец, объяснением может служить своеобразная геометрия трисилоксан-группы, определяющая благоприятную ориентацию ПАВ-молекул на растекающемся крае капли раствора.

В процессе суперсмачивания участвуют несколько сил, которые позволяют каплям растворов суперспредеров растекаться по гидрофобным подложкам. Эти силы – гравитация, которая становится доминирующей для больших размеров капель; капиллярная сила, которая является доминирующей для капель малых размеров; силы Марангони, вызванные градиентом поверхностного натяжения на поверхности капли; нано-силы, которые возникают в тонких слоях, близких к трехфазной линии в непосредственной близости от обеих границ раздела.

Ещё один фактор, который влияет на процесс суперрастекания, – тонкая плёнка воды перед движущейся кромкой капли и её роль. Возможно, она необходима для поддержания градиента поверхностного натяжения. Понимание влияния влажности на процесс растекания капли имеет не только практическое значение для применения трисилоксана как ПАВ, но также может помочь получить некоторое представление о механизме суперсмачивания [66].

В ранних работах [21-23] была высказана гипотеза, что явление суперсмачивания связано с самоорганизацией молекул ПАВ и сильно зависит от температуры окружающей среды. Есть некоторые свидетельства самоорганизации наноразмерных везикул в растворах трисилоксана при концентрациях выше ККМ [56]. Тем не менее, на данный момент не установлено никаких физических механизмов или объяснений самоорганизации трисилоксана и ее связи с рассматриваемым явлением, поэтому необходимо установить такую связь, которая позволит не только контролировать процесс, но также откроет новые перспективы для синтеза новых «суперспредеров» с желаемыми свойствами.

Эффект Марангони может оказаться движущей силой процесса суперсмачивания [46], потому как по крайней мере на начальной стадии процесса растекания увеличение площади поверхности значительно выше вблизи кромки, у линии соприкосновения с подложкой, нежели в верхней части, что вызывает «истощение» ПАВ вблизи края капли, в отличие от области вблизи вершины этой капли. Концентрация ПАВ в верхней части больше, а значит, поверхностное натяжение – ниже, чем у движущейся кромки, в результате этого возникает радиально направленный градиент поверхностного натяжения, заставляющий каплю растекаться. Авторы предполагают, что причина возникновения градиента

поверхностного натяжения – молекулярная конформация гидрофобного трисилоксана на фазовой границе вода/воздух. К сожалению, работа по молекулярному моделированию проделана только для суперспредера, а не для более гидрофильного трисилоксана, не являющегося суперспредером. Поскольку последний имеет примерно такие же свойства (например, поверхностное натяжение), их конформации на границе воздух/вода также должны быть сопоставимы. Кроме того, авторы сообщали о первых экспериментах по локальным добавлениям небольшого количества раствора трисилоксана в капли чистой воды. В дальнейшем, они расширили эту идею для изучения эффектов, вызванных градиентом поверхностного натяжения более подробно [21].

Эти эксперименты актуальны для агрохимии, при обработке пестицидами листьев растений, покрытых капельками росы. Авторы отмечают, что капли, находящиеся на полистироловых подложках, очень быстро скатывались после помещения маленькой капли раствора суперспредера на их вершины. По экспериментальным причинам концентрация суперспредера была выбрана достаточно низкой, и явление суперсмачивания не происходило (наблюдалось частичное смачивание с конечным контактным углом).

Николов и др. [22] также попытались объяснить причину явления: было установлено, что сила тяжести не оказывает значительного влияния на процесс суперсмачивания, а окончательная высота плёнки – выше той, которую можно было бы получить при расчёте баланса капиллярной и гидростатической сил, поэтому был сделан вывод, что динамика растекания действительно обусловлена градиентом поверхностного натяжения на границе раздела воздух/вода. Было предположено, что причиной этого градиента поверхностного натяжения – растяжение области контакта трех фаз из-за смачивания подложки, обусловленного капиллярным эффектом. Было предложено также, что неспособность молекул суперсмачивающего ПАВ изменять структуру от объемной конфигурации к равновесной поверхностной конфигурации в области распространяющегося фронта капли должно иметь решающее значение для поддержания этого градиента поверхностного натяжения. Не исключено, что суперспредеры и несуперспредеры ведут себя по-разному в этом отношении из-за различных структур агрегатов.

Одним из объяснений явления суперсмачивания могут служить прекурсоры – тонкие плёнки жидкости, образующиеся перед движущейся кромкой капли. Между границей капли и прекурсорной пленкой существует плавный переход, поэтому говорить о конечном угле смачивания в этом случае некорректно (рис. 1.6). Первые эксперименты по растеканию жидкости на твердых поверхностях за счёт наличия прекурсора были выполнены Харди [30].

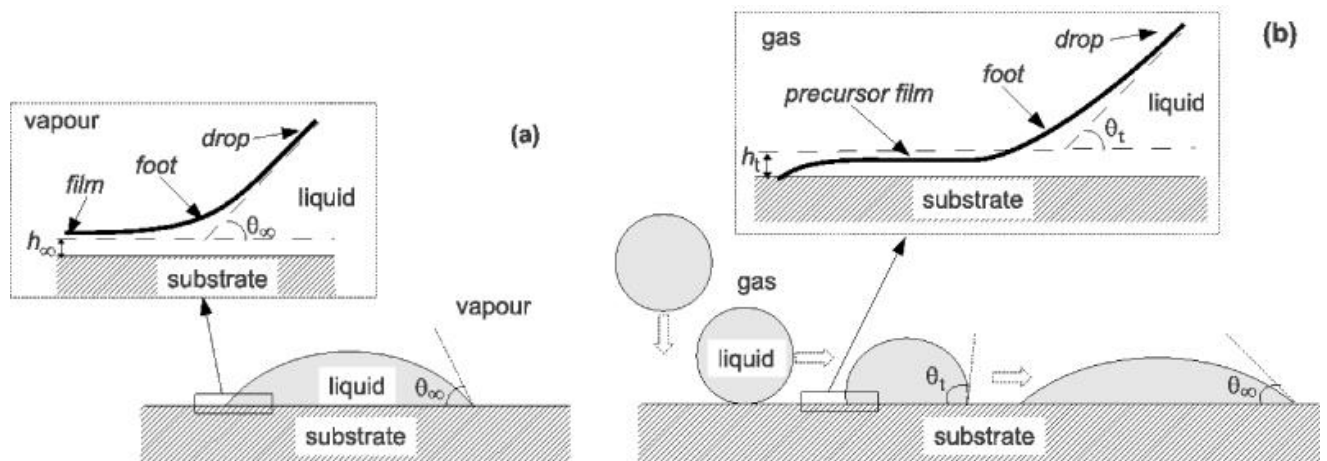


Рисунок 1.6 – Плёнка-прекурсор перед движущейся кромкой капли.

Прекурсор может также способствовать возникновению потоков Марангони. Чжу и др. [70, 71] показали, что линейное увеличение площади со временем согласуется с фактом того, что растекание может управляться потоками Марангони (это также согласуется с диффузионно управляемым процессом). По этим причинам Чжу и др. [70, 71] и Лин и др. [41] пришли к выводу, что уже существующие плёнки воды, вероятно, присутствуют на гидрофобной поверхности во время явления суперспрединга. Чистая вода растекается по чистому стеклу со скоростью 100 мм/с [36], по сравнению с максимумом около 10 мм/с для радиальной скорости исследуемого раствора ПАВ. Поскольку исследованные растворы ПАВ имеют, по существу, такую же вязкость как вода, вряд ли наблюдаемые скорости растекания слишком велики, чтобы объяснить присутствие пленки, которая уменьшает вязкую диссипацию на твердой границе и обеспечить появление силы Марангони, увеличивающей скорость.

Тонкая пленка воды перед кромкой капли должна негативно сказываться на сохранении $S > 0$, тем не менее, существование такой водной пленки на движущемся крае может играть важную роль в процессе суперсмачивания.

Чураев др. [24] изучили растворы трисилоксана, «ползущего» вверх по наклонной пластине, используя интерферометрический способ, при этом плёнка воды перед движущейся границей была хорошо видна, а профиль капли совпадал с формой профиля капли, который был предсказан теоретически. Ни капиллярные силы (плоской пленки), ни градиент поверхностного натяжения (продолжительность эксперимента была больше, чем один час) не могли бы сыграть роли в этом явлении.

Было давно замечено, что и скорость, и максимальная площадь растекания капель растворов суперспредеров сильно зависят от относительной влажности [72], а поскольку суперсмачивание не происходит при влажности, ниже определённой, можно предположить, что существование плёнки воды создаёт градиент поверхностного натяжения (определяет механизм появления течений Марангони). Однако факт того, что суперсмачивание не наблюдается в сухом воздухе – не доказывает необходимость наличия конденсата. Кроме того, если именно плёнка воды перед движущимся периметром капли – одна из главных причин суперсмачивания, остается вопрос, почему не все трисилоксаны, имеющие сходные характеристики поверхностного натяжения, способны смачивать подложки полностью [65].

1.8. Влияние влажности на растекание ПАВ по гидрофобным поверхностям

Исследования механизма растекания растворов ПАВ на гидрофобных подложках производились достаточно долго. Несмотря на то, что ряд опубликованных исследований, как экспериментальных, так и теоретических, посвящены растеканию водных растворов ПАВ и чистых жидкостей, данные о динамике растекания чистых ПАВ по-прежнему ограничены. Тибберг и Казаба [62, 63] изучали растекание и агрегацию прекурсорных слоев чистых трисилоксанов на высоко и низко энергетических твёрдых подложках в зависимости от

относительной влажности окружающего воздуха. Было обнаружено, что молекулы поверхностно-активных веществ формируют упорядоченные двухслойные структуры только на низкоэнергетических поверхностях. Растекание прекурсорного слоя происходит за счёт взаимодействия между атмосферной влажностью и гидрофильными частями молекул ПАВ [62,63]: увеличение влажности приводит к уменьшению молекулярного трения подложки и к увеличению коэффициента диффузии поверхностно-активные вещества.

Ряд исследователей также обнаружили важное влияние влажности окружающего воздуха на растекание капель водных растворов ПАВ [54,55,65,66,70, 71]. Стоиб и др. [54,55] показали, что наличие водной пленки-прекурсора на подложках увеличивает скорость растекания как ионных, так и неионных растворов поверхностно-активных веществ. Чжу и др. [70,71] и Вензмер [65] обнаружили, что наличие водяного пара требуется для явления суперрастекания [31]. Согласно [70,71], насыщенный пар обеспечивает формирование тонкой пленки с высоким поверхностным натяжением на периферии движущейся капли, которая приводит к Марангони-управляемому растеканию. Тем не менее, есть ряд сомнений в том, эта пленка воды является результатом адсорбции из пара или возникает в процессе растекания [70,71].

Влияние относительной влажности на динамику растекания водных растворов глицерина исследовано в работе [19], показано, что закон Танера количественно верно описывает эволюцию периметра смачивания, получен модифицированный закон Танера с учётом влияния влажности и вязкости на множитель и степень экспоненты растекания, который в общем виде может быть записан:

$$R(t) = k(RH, \mu) \cdot t^{n(Rh, \mu)}, \quad (1.20)$$

где μ – вязкость исследуемой жидкости, RH – относительная влажность воздуха в долях единиц, n – показатель экспоненты, который для системы вода-глицерин имеет следующую эмпирическую зависимость от влажности:

$$n = 0.0865 + 0.0290RH, \quad (1.21)$$

Влияние относительной влажности на динамику растекания капель крови человека на гидрофильных подложках показано в [20]. Обнаружено два режима растекания: первый режим не зависел от влажности и определялся только соотношением между вязкими и капиллярными силами, второй режим зависел от испарения и эффектов Марангони, вызванных влажностью.

РАСТЕКАНИЕ ЧИСТЫХ ПАВ В УСЛОВИЯХ ВОЗРАСТАЮЩЕЙ ВЛАЖНОСТИ

2.1. Используемые вещества и материалы

Коммерческий кремнийорганический ПАВ Silwet L-77 приобретён у Momentive, Германия, Triton X-100 и Zonyl FSO-100 были приобретены у Sigma Aldrich, Великобритания. Все ПАВ использовались без какой-либо дополнительной очистки. Физико-химические свойства этих поверхностно-активных веществ взяты из литературы [16,59] и технических паспортов.

Предметные стекла микроскопа были гидрофобизированы в соответствии со следующей процедурой. Стекла отмачивались в концентрированном растворе NH_4OH в течение одного часа, а затем тщательно промывались в чистой воде (18.2 МΩсм, Millipore) и сушились в течение одного часа при температуре 140°C. Затем стёкла силанизировали путём помещения их в 5мМ раствор триметоксифенил(октадецил)силана (90 %, Sigma-Aldrich) в гептане (Chromasolv, для высокоэффективной жидкостной хроматографии, 99 %, Sigma-Aldrich) на 24 ч. Силанизированные предметные стекла промывали гептаном, чтобы удалить не вступившие в реакцию вещества, а затем сушили в течение часа при температуре 70°C.

Кремниевые пластины были гидрофобизированы (рис. 2.1) с использованием поли[4,5-дифтор-2,2-бис(трифторметил)-1,3-диоксол-СО-тетрафторэтилена] (приобретен у Sigma-Aldrich, Великобритания), также известного как политетрафторэтилен (Teflon AF), следующим образом. Полимер тефлона 0.5 г растворили в 200 мл растворителя Fluorinert F75. Кремниевые пластины (1 см²) были очищены следующим образом: 30 мин в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте, затем, после ополаскивания в дистиллированной воде, были замочены в хромовой кислоте на 1 ч, а потом промыты дистиллированной и деионизированной водой и высушены в сильной струе сжатого воздуха. Очищенные пластины кремния хранились в чашке Петри. Раствор Teflon AF был

нанесён на каждую пластину. Чашки Петри накрывали, чтобы избежать осаждения частиц пыли на покрытые Teflon AF поверхности пластин. Пластины оставляли на ночь для испарения растворителя.



Рисунок 2.1 – Гидрофобизированные тефлоном кремниевые подложки.

Шероховатость поверхности подложек исследовали с помощью АСМ (область сканирования 100×100 мкм). Шероховатость поверхности силанизированных подложек составила 1.9 ± 0.2 нм, а подложек с тефлоновым покрытием 28 ± 0.1 нм. Наступающие углы смачивания чистой воды на подложках были равны $98 \pm 1^\circ$ и $117 \pm 1^\circ$ для силанизированного стекла и тефлона AF, соответственно.

2.2. Методика эксперимента. Две стадии растекания

Эксперименты проводились в закрытой камере при температуре 24°C . Каплю ПАВ объёмом 1-3 мкл наносили на подложку с помощью микрошприца. Небольшой объем капли позволяет пренебречь действием силы тяжести.

Процесс растекания записывали с помощью CCD-камеры. Полученные изображения были обрабатывали с помощью программы Micropore Technologies, Великобритания, для получения изменяющихся во времени диаметра капли, высоты, угла смачивания и объема. Эксперименты повторялись минимум 5 раз для проверки воспроизводимости результатов. Влажность контролировали в течение

всего процесса растекания, для этого зонд гигрометра располагался приблизительно на 30 мм выше капли.

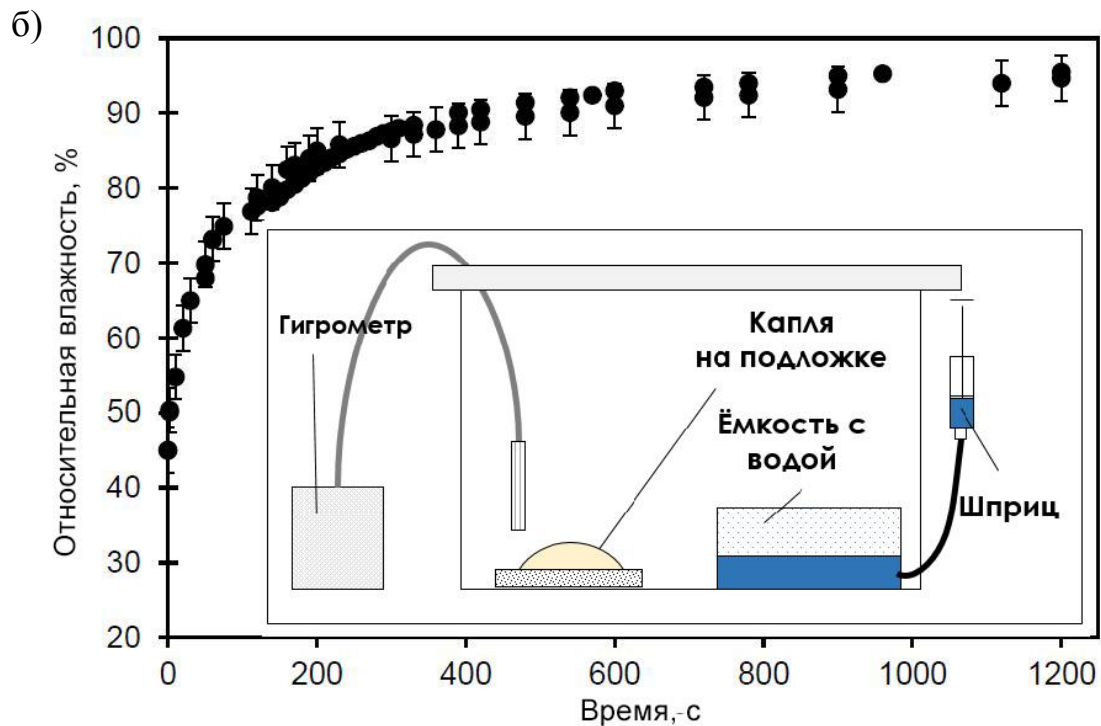
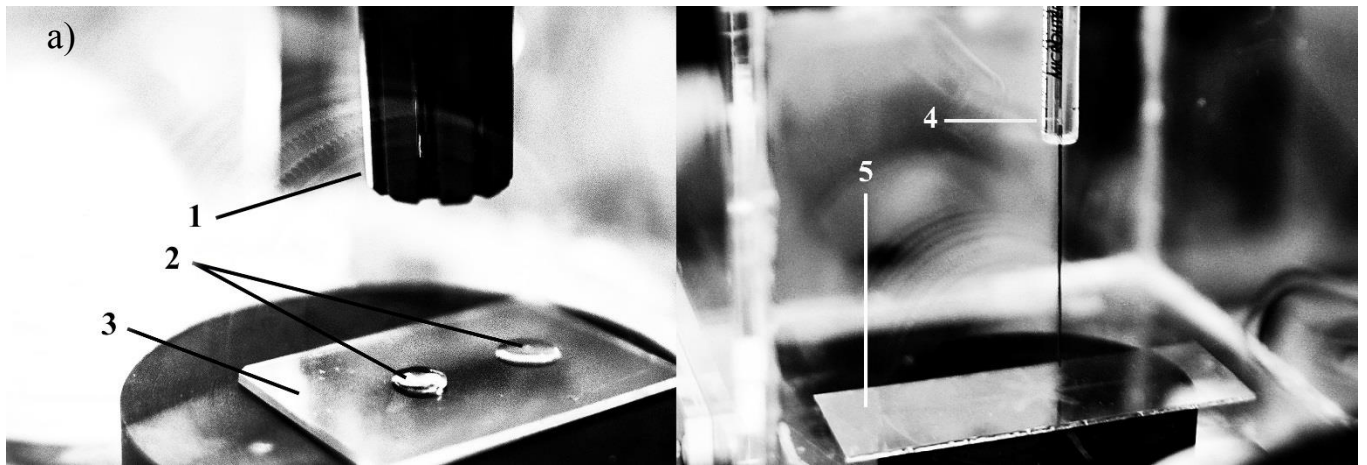


Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка: а) 1 – гигрометр, 2 – капли ПАВ, 3,5 – субстрат, 4 – шприц; б) динамика изменения влажности внутри камеры.

Во время *первой стадии* влажность воздуха была равна $45 \pm 5\%$, и капля растекалась до достижения квазиравновесия статического наступающего угла смачивания. Продолжительность этого этапа варьировалась в разных экспериментах.

Вторая стадия. Влажность в камере увеличивалась следующим образом: в ёмкость, находящуюся в камере (рис. 2.2, а), закачивалась дистиллированная вода объёмом 15 мл. Влажность начинала немедленно увеличиваться и достигала стационарного состояния (состояние, близкое к насыщению) за примерно 1000 сек (см. рис. 2.2, б).

2.3. Обсуждение результатов эксперимента

На рис. 2.3 (а, б) показана динамика наступающих углов смачивания чистых поверхностно-активных веществ на обеих поверхностях: силанизированные стекла (с CH_3 группами) и PTFE (с CF_2 группами) во время обоих этапов. Зависимости диаметра каплей от времени на силанизированных стеклах показаны на рис. 2.4. Весь процесс растекания делится на два этапа: (I) первая стадия соответствует растеканию вещества при постоянной влажности в камере ($RH = 45\%$) до достижения квазиравновесного статического наступающего угла, (II) второй этап представляет собой процесс растекания, когда влажность воздуха вблизи капли увеличивается с 45% почти до насыщения. Этапы растекания на рис. 2.3-2.4 разделены пунктирной линией.

На первом этапе краевые углы каплей L-77 и X-100 достигали статических наступающих углов смачивания относительно быстро (≈ 10 с). Однако в случае с FSO-100 угол уменьшался гораздо медленнее: даже через 10 минут после помещения каплей на подложку он не достигал равновесного значения, рис. 2.2 (а, б). Как видно из рис. 2.3 (а, б) углы смачивания подчиняются правилу Зисмана [72] жидкости с CF_2 -группами (в нашем случае, FSO-100) показали лучшее смачивание (меньшие краевые углы) на CH_3 и CF_2 поверхностях по сравнению с жидкостями, имеющие CH_3 группы (L-77 и X-100). Обратим внимание, что суперспредер Silwet L-77 [31,65,66] с гидрофобными метильными группами показал сопоставимое с FSO-100 смачивание силанизированного стекла. Рис. 2.4 показывает, что диаметр каплей достигал постоянных значения во время первого этапа растекания и не менялся до тех пор, пока влажность не начинала увеличиваться (второй этап).

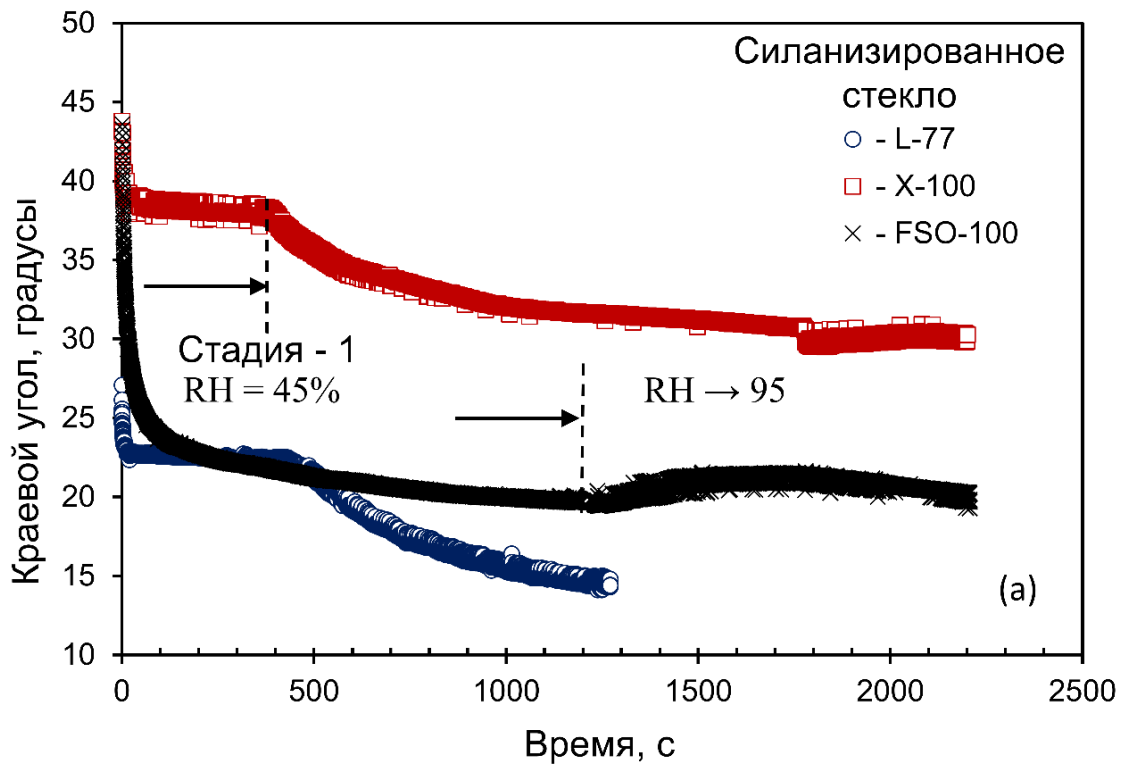
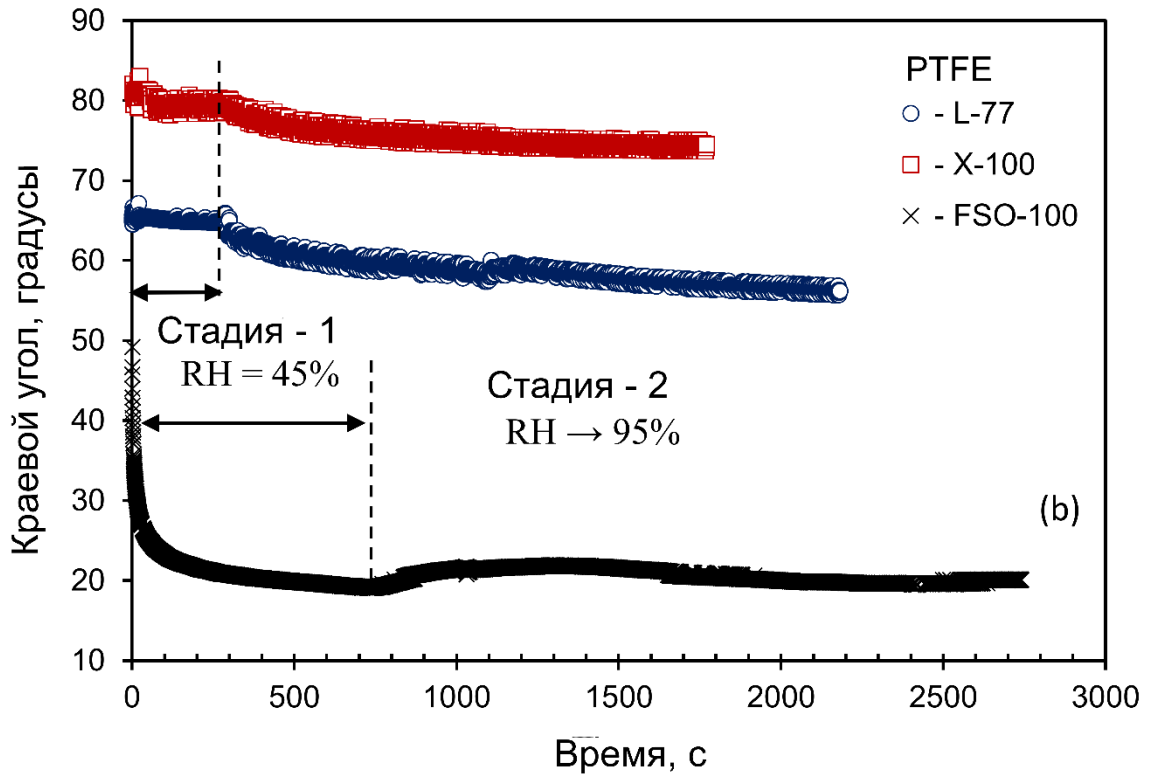


Рисунок 2.3 – Кинетика растекания ПАВ на силанизированном стекле и PTFE: а) динамика наступающих углов смачивания чистых поверхностно-активных веществ на силанизированном стекле; б) динамика наступающих углов смачивания чистых поверхностно-активных веществ на PTFE.

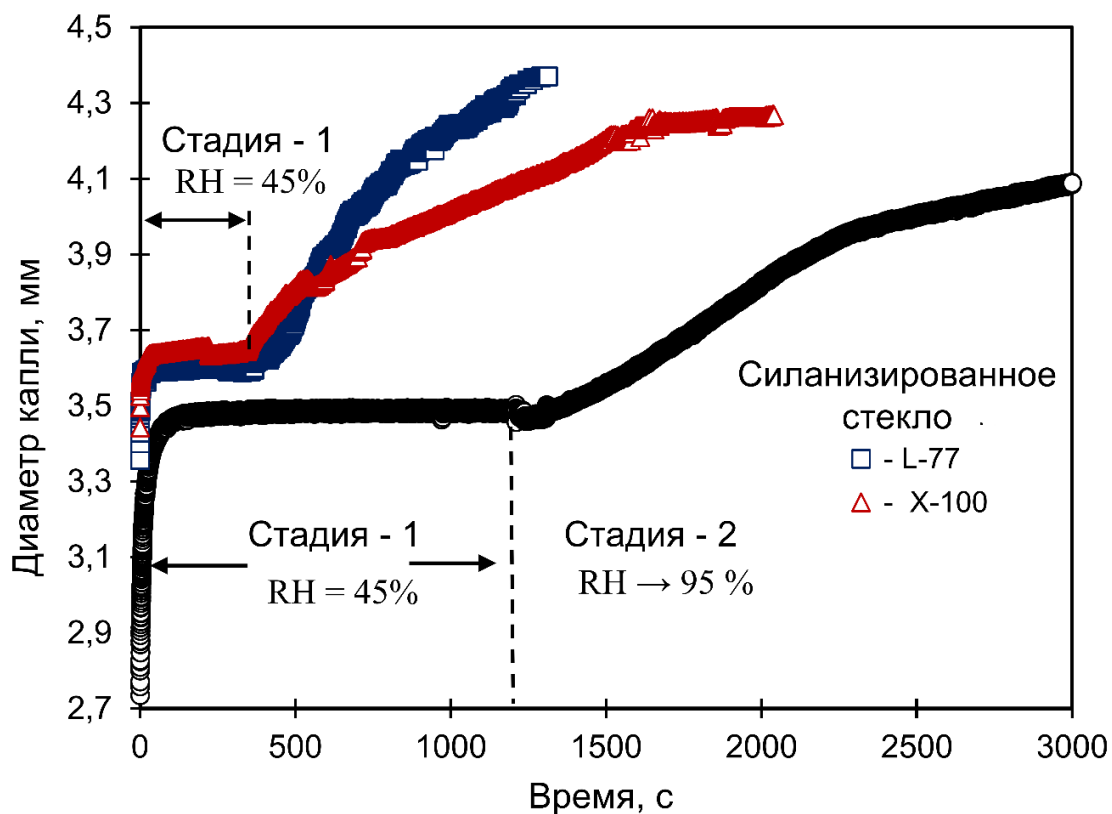


Рисунок 2.4 – Кинетика растекания ПАВ на силанизированном стекле: эволюция диаметров капель чистых поверхностно-активных веществ.

Экспериментальные данные изменения диаметра во времени диаметра хорошо описываются экспоненциальной зависимостью:

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.1)$$

где D_0 – начальный диаметр капли после того, как она помещена на подложку, D_∞ – диаметр, когда растекание закончено, t – это время в секундах, τ – характерный временной масштаб растекания в секундах.

Для L-77 и X-100 значение τ составляет несколько секунд для обеих гидрофобных поверхностей, тогда как для FSO-100 τ достигает десятков секунд.

Сравнение рис. 2.3 (а, б) и рис. 2.4 показывает, что для L-77 и X-100 как диаметр, так и краевой угол достигают постоянных значений одновременно на первом этапе, а для FSO-100 только диаметр капель достигает постоянного

значения, а угол смачивания продолжает уменьшаться. Последнее, вероятно, связано с испарением этого фторсодержащего ПАВ.

Действительно, контроль объема показал, что на первой стадии (при влажности 45% испарение капель L-77 и X-100 являлось незначительным. Однако, изменение объема $\Delta V/V_0 = 20\%$ в течение первого этапа растекания было обнаружено для капли FSO-100. Здесь V_0 – начальный объем капли, ΔV – разность между начальным объемом и объемом в конце первого этапа растекания. Это говорит о том, что ПАВ FSO-100 включает в себя летучие примеси или соразтворители. Угол смачивания капли в процессе испарения оставался ниже статического наступающего краевого угла и, следовательно, диаметр капли не менялся со временем, но угол продолжал уменьшаться.

Второй этап. После того, как вода закачивалась в ёмкость, находящуюся в камере, влажность воздуха вблизи капли начинала расти (рис. 2.1, б). Рис. 2.2 (2 этап) показывает, что капли всех ПАВ начинали растекаться снова. В случае X-100 и L-77 краевые углы капель на второй стадии уменьшались, пока влажность не достигала конечного значения, очень близкого к насыщению. После того, как влажность достигла насыщения, уменьшение краевых углов значительно замедлялось, но не прекращалось.

Отличное от этого поведение наблюдалось в случае фторсодержащего FSO-100. В начале угол смачивания FSO-100 на обеих поверхностях увеличивался на 2-3°, после этого уменьшался до предыдущего значения и не показывал каких-либо заметных изменений (рис. 2.3). Как видно из рис. 2.4, кинетика растекания на втором этапе отличается от кинетики на первом.

В начале второго этапа капли начали растекаться медленно, что проиллюстрировано ниже наличием переходного этапа (см. рис. 2.5). Такой переходный этап не наблюдался ни для растекания водных растворов ПАВ [39], ни для растекания чистых жидкостей [18]

Вероятно, скорость растекания на переходной стадии ограничена адсорбцией молекул ПАВ на гидрофобные подложки происходящей через потенциальный барьер до того момента, пока плёнка-прекурсор из адсорбированных молекул не

сформирована. На рис. 2.5 представлены зависимости $D(t)$ в логарифмическом масштабе.

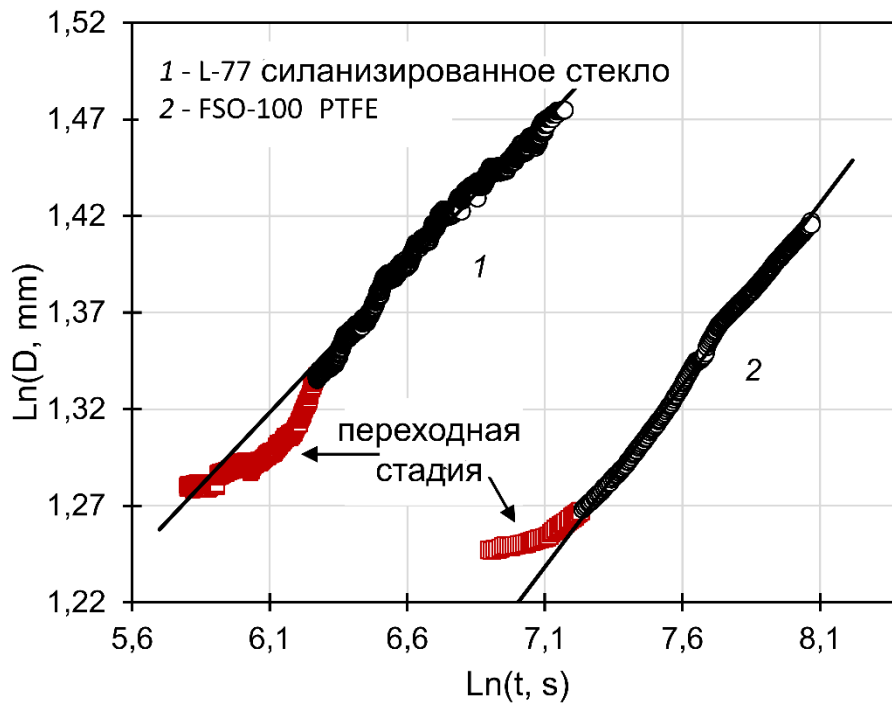


Рисунок 2.5 – Динамика изменения диаметров на протяжении второй стадии. Переходная стадия растекания ПАВ показана красный цвет. Сплошными линиями показаны степенные зависимости.

После переходной зоны зависимость $D(t)$ аппроксимируется степенным законом $D(t) \sim t^n$, где n – показатель степени. Для X-100 и L-77 (PTFE) (на обеих поверхностях: силанизированное стекло и PTFE) показатели степени близки к 0.1, что соответствует случаю полного смачивания, когда растекание происходит под действием капиллярных сил и сопровождается вязкой диссипацией. Кроме того, эти данные находятся в хорошем согласии с уравнением эволюции радиуса капли (2.2), предложенной в работе [53].

$$R(t) = C \left(\frac{\gamma V^3}{\mu} \right)^{0.1} t^{0.1} \quad (2.2)$$

где константа $C \approx 1$ выражается через константу Гамакера (1.2-1.4) (см \cite{Kalinin}); γ , V , μ – поверхностное натяжение, объем и динамическая вязкость

соответственно. Пре-фактор уравнения учитывает совместное влияние вязкости, поверхностного натяжения и расклинивающего давления на процесс растекания. Однако для FSO-100 на обеих поверхностях и L-77 на силанизированном стекле показатели степени оказались в два раза выше.

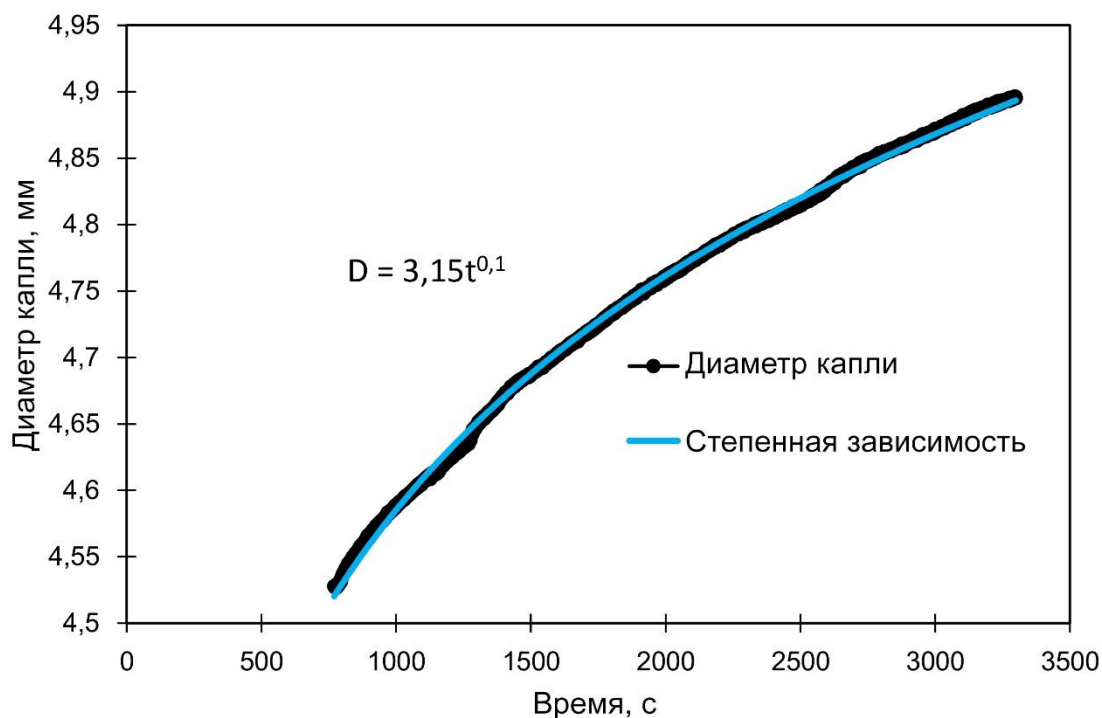


Рисунок 2.6 – Динамика изменения диаметра капли Triton X-100 на силанизированном стекле и зависимость, описываемая уравнением (2.2)

В соответствии с [21,54,55], наличие тонкой плёнки адсорбированной воды вблизи трехфазной линии является ключевым фактором в растекании водных растворов ПАВ на гидрофобных поверхностях. Несмотря на гидрофобность материалов, используемых в экспериментах, вода неизбежно адсорбируется на твердых поверхностях, даже в виде редкого монослоя, что было показано в работах [58] на гидрофобном тефлоне (PTFE) толщина адсорбированного слоя воды может достигать до 0.3-1 нм. Тонкий слой адсорбированной воды на периферии капли «работает» как дестабилизирующий фактор, который заставляет её растекаться снова. Это может приводить к появлению сил Марангони из-за разницы между поверхностным натяжением слоя адсорбированной воды и ПАВ.

Известно, что показатели степени в случае механизма Марангони, управляющего растеканием, составляют около 0.25 [27,35], что близко к показателям найденным для FSO-100 на силанизированных стеклах и PTFE-поверхностях и для L-77 на силанизированных стеклах. Следовательно, можно предположить, что в этом случае силы Марангони могли бы быть движущей силой для второй стадии. Однако, низкие значения показателей степени, полученные для X-100 на обеих поверхностях и L-77 на PTFE (табл. 1) свидетельствуют о том, что слой адсорбированной воды изменяет только энергию подложки [54,55], что приводит к разбалансировке поверхностных натяжений на трёхфазной линии. В результате, на трёхфазной линии формируется достаточно толстая пленка-прекурсор ПАВ и растекание капли происходит по прекурсорю.

Таблица 1

	Динамика растекания ПАВ					
	Силанизированное стекло			PTFE		
	X-100	L-77	FSO-100	X-100	L-77	FSO-100
Характерный временной масштаб, τ , с	2	1.6	16	3	3.3	30
Показатель степени, n	0.1	0.22	0.24	0.1	0.1	0.2
Критическая влажность, RH^*	>70	70	80	75	≈80	80

2.4. Критическая влажность при растекании чистых ПАВ

Введём нормированный диаметр капли как $\Delta D = D(t) - D_\infty$, где D_∞ – диаметр в конце первой стадии растекания. На рис. 2.7 (а, б) приведена зависимость нормированного диаметра от влажности воздуха внутри камеры.

Можно заметить, что капли всех изучаемых ПАВ сохраняли постоянный диаметр на протяжении некоторого времени (назовём его временем задержки),

когда влажность росла. Однако, когда влажность достигала определённого значения влажности (будем далее называть его критической влажностью) капля ПАВ начинала растекаться. Величина критической влажности RH^* в экспериментах изменялась от 70 до 80% в зависимости от природы ПАВ и энергии субстрата.

В работах [54,55] показано, что чувствительность ПАВ к влажности окружающего воздуха определяется особыми взаимодействиями между водой и группа оксида этилена (ЕО-группами). Тогда можно ожидать, что ПАВ с одинаковой длиной ЕО-цепи будут иметь одинаковые значения критической влажности, однако для X-100 и FSO-100, имеющих одинаковое число ЕО-групп ($n = 10$) критические влажности отличаются: для X-100 наблюдалась меньшая RH^* , чем для FSO-100. Возможно, завышенные значения критической влажности для FSO-100 связаны с его отличающимся от остальных двух ПАВ поведением.

И краевой угол, и нормированный диаметр капель FSO-100 построены как функции влажности на рис.2.8. Стрелками показаны соответствующие критические влажности: угол смачивания начинает меняться при относительной влажности $\approx 70\%$, однако диаметр, начал реагировать на рост влажности только при влажности $RH^* \approx 80\%$, на обеих подложках. Обратим внимание, что в случае L-77 и X-100 и угол смачивания, и диаметр капель начинали изменяться при одинаковой влажности. Различие, наблюдаемое на рис. 2.8, может быть связано с более высокой скоростью адсорбции воды на каплю FSO-100 из окружающего воздуха по сравнению со скоростью адсорбции на твердую подложку.

В самом деле, контролирование объёма в процессе растекания (второй этап) показал, что объёмы капель всех трех изучаемых поверхностно-активных веществ, стали больше в сравнении с их исходными объёмами. Тем не менее, для капель L-77 и X-100 относительное увеличение объёма составляло приблизительно 5-8%, в то время как для FSO-100 он вырос до 25%.

Следовательно, можно сделать вывод, что в самом начале второй стадии влага поглощается преимущественно каплей FSO-100. Как результат, угол смачивания и объём увеличиваются, а диаметр – нет.

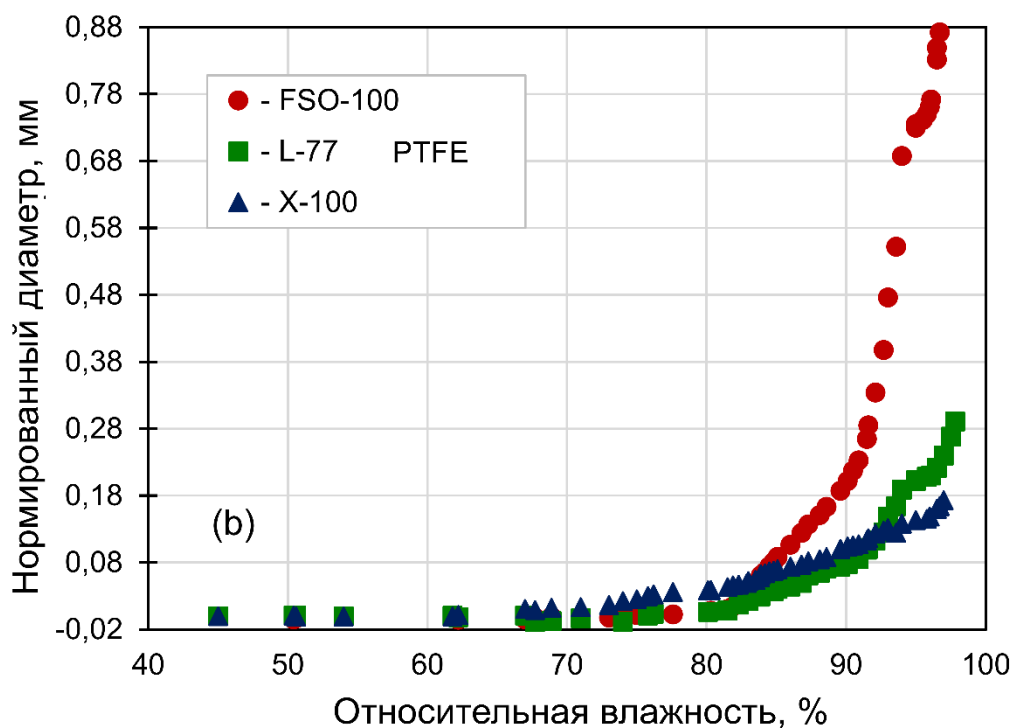
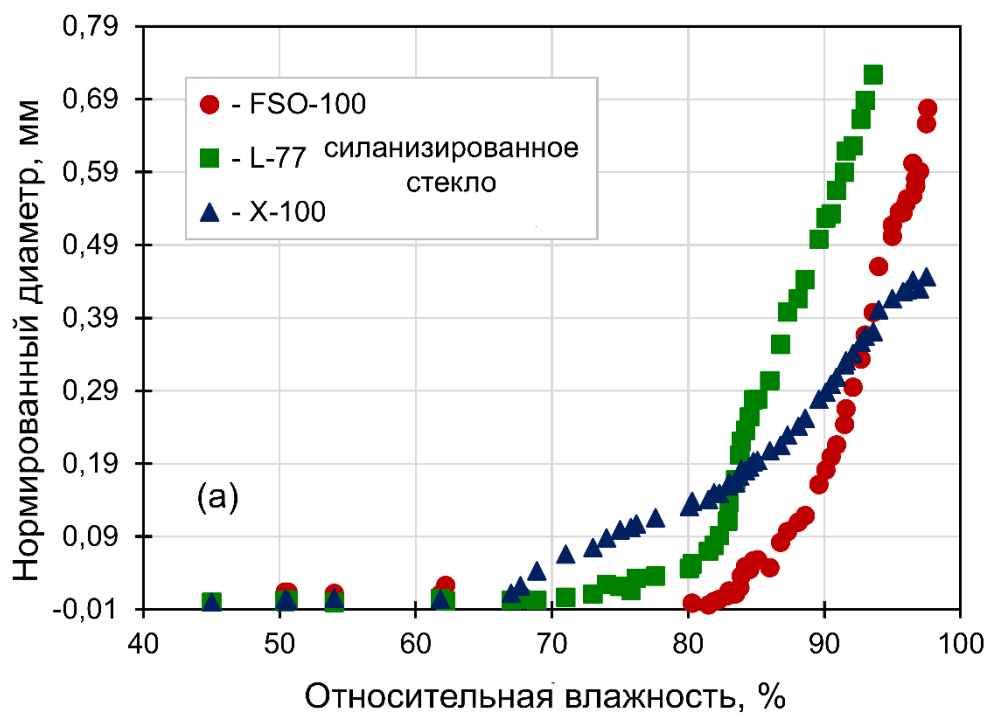


Рисунок 2.7 – Кинетика растекания ПАВ на силинизированном стекле и PTFE: а) критические влажности при растекании на силинизированном стекле; б) критические влажности при растекании на PTFE.

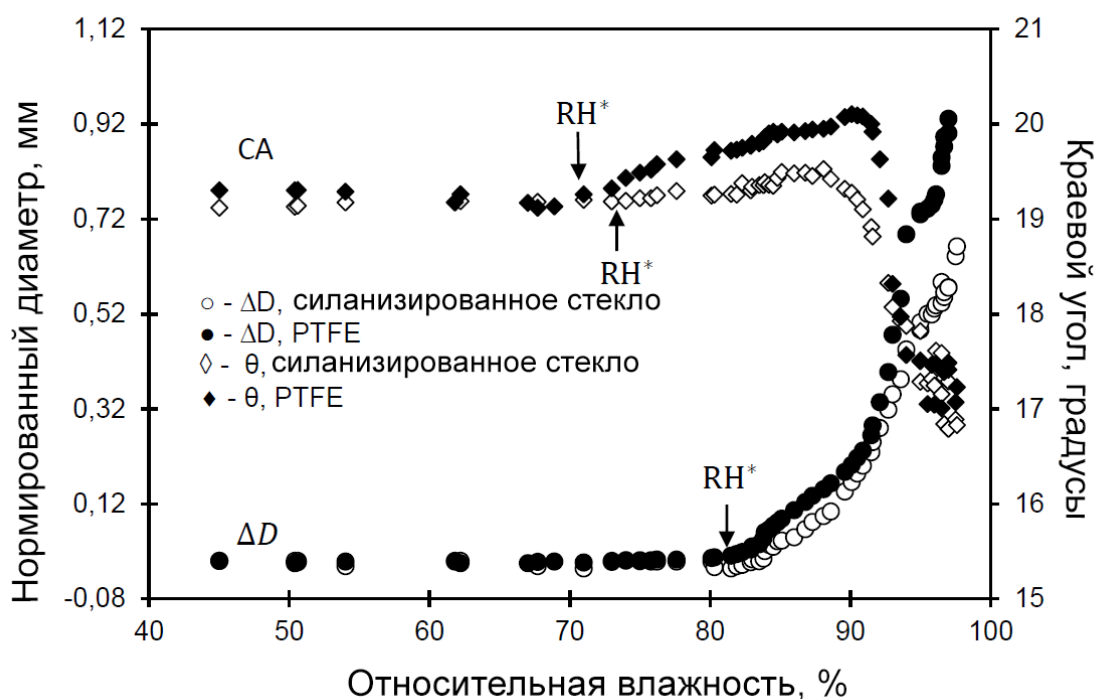


Рисунок 2.8 – Динамика изменения краевого угла и нормированного диаметра от влажности. Критические влажности при растекании показаны стрелками.

Другим важным наблюдением является то, что объем FSO-100 по-прежнему непрерывно уменьшался ещё около десяти секунд после того, как влажность уже возросла.

Все используемые ПАВ вещества являются водорастворимыми и, следовательно, адсорбция водяного пара на поверхность ПАВ может влиять на процесс растекания. В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты, чтобы понять роль адсорбции воды в процессе взаимодействия ПАВ и адсорбируемого пара на втором этапе. Когда капли ПАВ достигли равновесного состояния на первом этапе (при низкой и постоянной влажности), крошечная капля чистой воды была помещена на поверхность капли ПАВ с использованием шприца 1 $\mu\text{л}$. Рис. 2.9, а показывает изменение диаметра капли и объема капель X-100 на силанизированном стекле, когда на его поверхности были посажены две капли воды (приблизительно 0,02 мм^3 и 0,1 мм^3). Рис.2.9 показывает, что добавление воды приводит к очень быстрому (в течение 10-20 с) увеличению размера капли ПАВ.

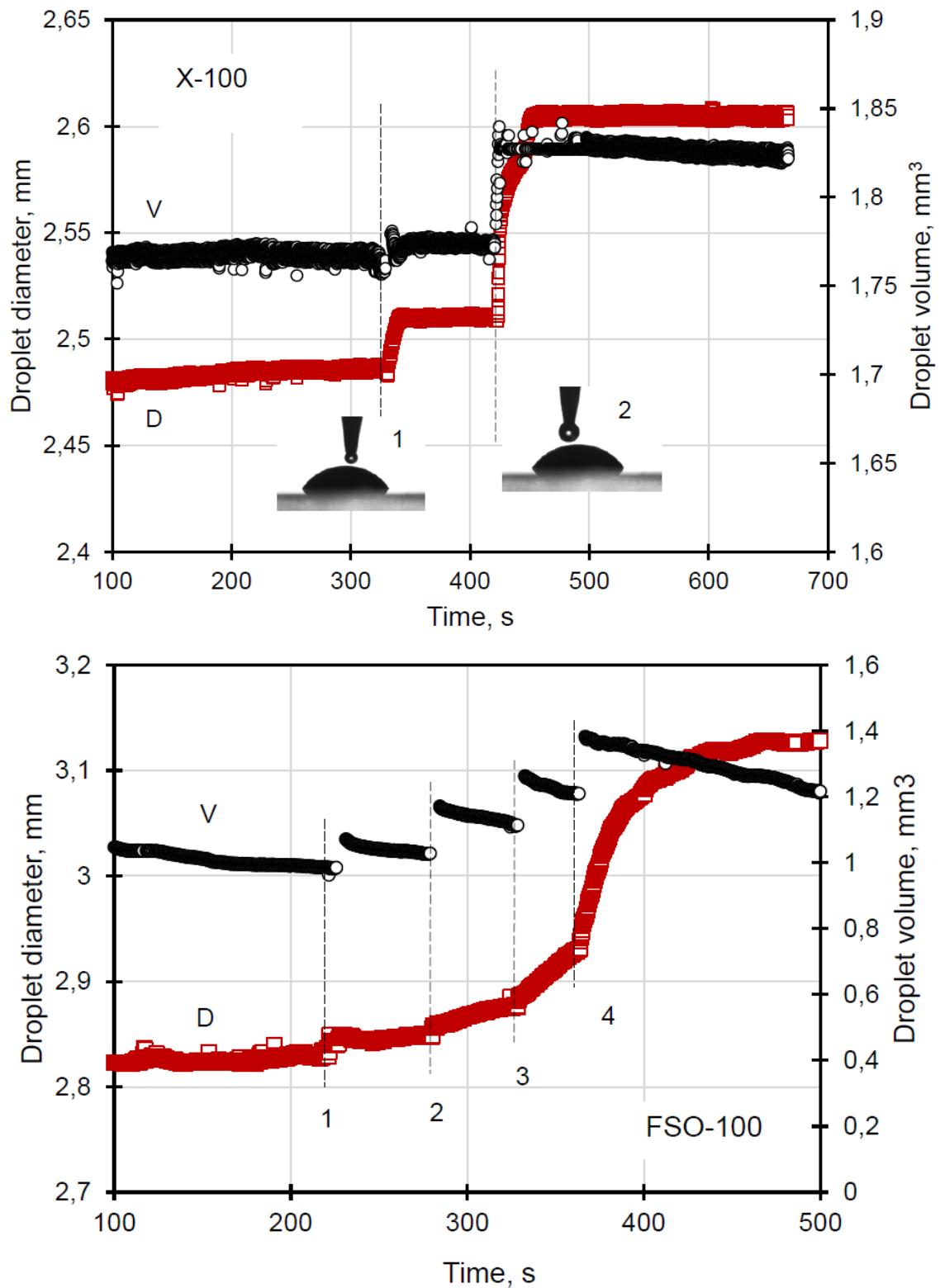


Рисунок 2.9 – а – Изменения диаметра капель и объёма капли X-100 на силанизированном стекле: 1 – первая капля воды, 2 – вторая капля воды, б – Изменения диаметра капель и объёма капли FSO-100 на силанизированном стекле при добавлении четырёх 4 капель дистиллированной воды.

После этого капля ПАВ достигла нового квазиравновесного состояния, и дальнейшее растекание не наблюдалось. В случае FSO-100 четыре капли воды были помещены на поверхность каплею поверхностно-активного вещества с интервалом времени около 50 с между ними (рис. 2.9, б). Поскольку характерное распределение времени для FSO-100 выше, чем для X-100 (см. табл. 1), диаметр каплею FSO-100 реагировал на добавления капелею воды медленнее (рис. 2.9, б). Заметим, что в этом случае диаметр каплею достигнет постоянного значения в конце, а затем не изменится, как в случае X-100. Однако суперспредер L-77 показал совершенно отличную реакцию на добавление каплею на его поверхность (рис. 2.10): даже каплею воды, расположенные на верхушке каплею L-77, немедленно приводили к быстрому растеканию с образованием фестонов на краю каплею.

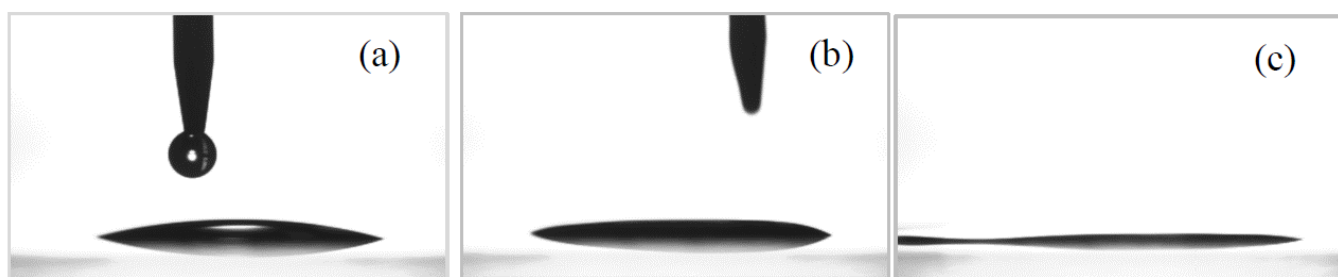


Рис. 2.10 – Снимки суперспредера L-77 на силанизированном стекле: (а) – до добавления каплею чистой воды (b and c) – после добавления каплею воды на верхушку каплею Silwet L-77.

Последнее, вероятно, было вызвано хаотическим смешиванием воды и ПАВ и образованием локальных поверхностных градиентов.

В качестве дополнительного исследования был проведен эксперимент по растеканию каплею Silwet L-77 с трассерными частицами родамина в объеме. Эксперимент проводился следующим образом: сначала каплею ПАВ (5 $\mu\text{л}$) помещали с помощью микрошприца в открытую чашку Петри (комнатная влажность $RH \approx 45\%$, $T = 24^\circ\text{C}$) и оставляли до достижения квазиравновесного состояния (табл. 1). Затем в чашку добавляли смоченные в дистиллированной воде (10 мл) салфетки, формируя из них кольцо вдоль бортиков чашки Петри.

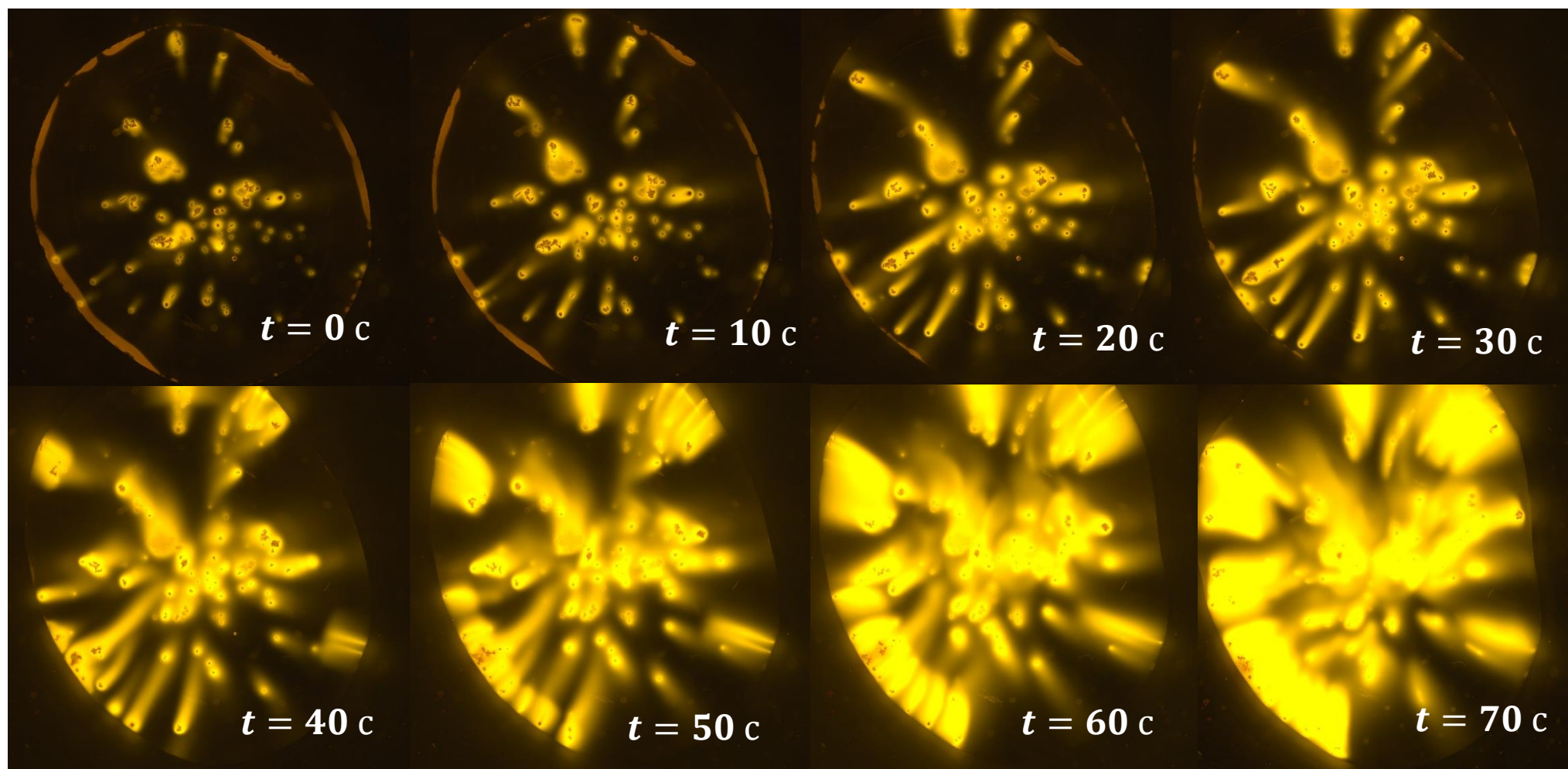


Рис. 3.11 – Метод трассерных частиц во флюоресценции (флуоресцирующее вещество – частицы родамина), применённый при растекании капли Silwet L-77 по PTFE. На рисунке изображены этапы повторного растекания, вызванного повышением влажности.

Спустя минуту капля начинала повторное растекание, о чём свидетельствовали следы трассерных частиц красителя (рис. 3.11).

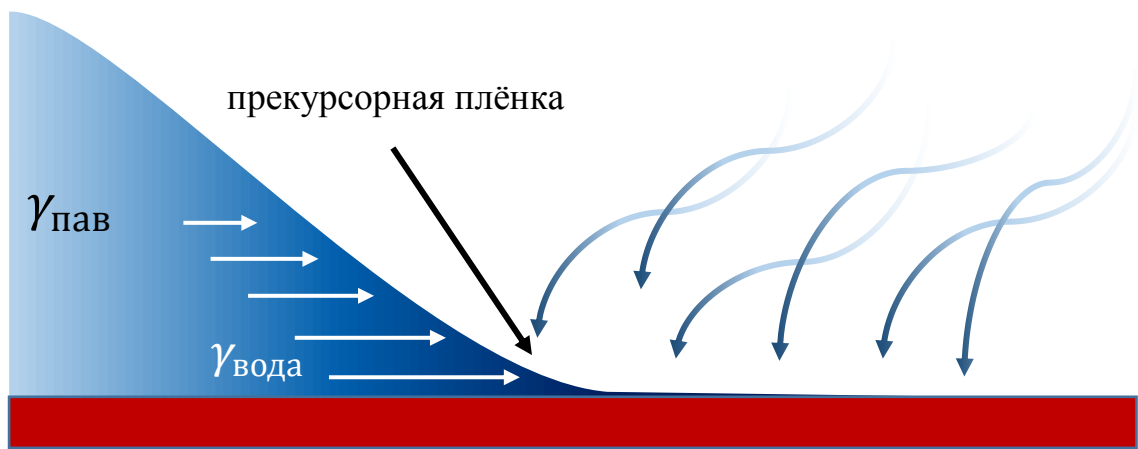


Рис. 3.12 – Принцип формирования прекурсорной плёнки при повышении влажности воздуха.

Поле треков, полученных во флюоресценции (использовался микроскоп Carl Zeiss Axio Zoom V16), также позволяет утверждать, что на кромке капли формируется тонкий слой адсорбированных молекул воды, который из-за большего поверхностного натяжения индуцирует течения Марангони и, соответственно, вынуждает каплю растекаться повторно (рис. 3.12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучалось поведение чистых поверхностно-активных веществ Triton X-100, Silwet L-77 и Zonyl FSO-100 на гидрофобных подложках: (i) первая стадия экспериментов по растеканию происходила при постоянной влажности (45%) до достижения квазиравновесия, (ii) вторая стадия - растекание при влажности, увеличивающейся с 45% почти до насыщения.

На первой стадии ПАВ растекались до достижения устойчивого состояния, когда диаметр капель и статический краевой угол смачивания не изменяются со временем. Во второй стадии повышение влажности вызывало растекание капель из квазиравновесного состояния. Кинетика растекания представляет собой степенной закон с показателем степени, соответствующими либо полному смачиванию, либо растеканию, вызванному эффектом Марангони. Более того, дальнейшее растекание началось только тогда, когда влажность достигала критического уровня от 70 до 80% в зависимости от природы ПАВ. Последнее наблюдение соответствует данным, полученным в [62,63] для трисилоксановых ПАВ. Другим важным наблюдением является то, что прямое осаждение крошечных капель воды на поверхность капель ПАВ не вызывало их дальнейшего распространения (за исключением Silwet L-77).

Таким образом, можно сделать вывод, что растекание капель чистых ПАВ главным образом инициируется адсорбцией молекул воды из окружающего воздуха на подложку вблизи трехфазной линии. Этот процесс приводит к образованию прекурсорного слоя на краю капли, что способствует распространению, как было отмечено многими исследователями [24,54,55,70]. Достижение же критической влажности требуется для адсорбции достаточного количества воды на подложке, чтобы сформировать прекурсорную плёнку.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение [Книга]. - Ленинград : Химия, 1981. - стр. 304.
2. Безуглый Б.А. дис. канд. ф.-м. наук: 01.02.05:.. - Москва : [б.н.], 1983 г.. - стр. 270.
3. Безуглый Б.А. Низовцев В.В. Капля, рождённая Солнцем. Странное поведение жидкости в луче света [Журнал] // Химия и жизнь. - 1977 г.. - 7. - стр. 33-36.
4. Гладуш Г. Г. Дробязко С. В., Лиханский В. В., Лобойко А. И., Сенаторов Ю. М. Термокапиллярная конвекция при лазерном нагреве жидкости [Журнал] // Квантовая электроника. - 1998 г.. - № 5 : Т. 25. - стр. 439–442.
5. Зуев А. Л. Костарев К. Г. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции [Журнал] // УФН. - 2008 г.. - 10 : Т. 178. - стр. 1065–1085.
6. Иванова Н.А. Капиллярные движения пузырьков и капель, управляемые тепловым воздействием света // дис. канд. ф.-м. наук: 01.02.05:.. - Тюмень : [б.н.], 2004 г..
7. Ландау Л. Д. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика [Книга]. - Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2001. - 5-е изд. : Т. VI : X : стр. 736.
8. Ландау Л.Д., Ахиезер, А.И., Лифшиц, Е.М. Краткий курс общей физики. Механика и молекулярная физика [Книга]. - Москва : Наука, 1969. - 2-е изд., испр. : стр. 399.
9. Матвеев А. Н. Молекулярная физика [Книга]. - Москва : Высшая школа, 1981. - стр. 400.
10. Савельев В. И. Курс общей физики [Книга]. - Москва : Наука, 1970. - Издание 4-е : Т. I. Механика, колебания и волны, молекулярная физика : стр. 508.
11. Сивухин В. Д. Общий курс физики [Книга]. - Москва : Наука, 1980. - 3-е, исправленное и дополненное : Т. II. Термодинамика и молекулярная физика : стр. 592.
12. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания [Журнал] // Соросовский образовательный журнал. - 1999 г.. - 7. - стр. 98-102.
13. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии [Книга]. - Москва : Издательский центр «Академия», 2009. - 3-е изд., стер.. - учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений.

14. Тхи Дао Чонг, Фоменко А. Т.: Минимальные поверхности и проблема Плато [Книга]. - Москва : Наука, 1987. - стр. 312.
15. Aliofkhaezrai M. Wetting and Wettability [Book]. - [s.l.] : InTech, 16 December 2015. - Vol. Chapter 11. - pp. 295-321.
16. Ananthapadmanabhan K.P. Goddard E.D., Chandar P. A study of the solution. interfacial and wetting properties of silicone surfactants [Journal] // Colloid Surf.. - 1990. - Vol. 44. - pp. 281-297.
17. Berthier Jean Microdrops and Digital Microfluidics. Processing. Development and Applications [Book]. - Norwich, NY, USA : Elsevier, 2012. - 2nd edition : p. 434.
18. Bonn D. Eggers J., Indekeu J., Meunier J., E. Rolley Wetting and spreading [Journal] // Rev.Mod. Phys.. - 2009. - Vol. 81. - pp. 739–805.
19. Bou Zeid W. Brutin D. Effect of relative humidity on the spreading dynamics of sessile drops of blood [Journal] // Colloids and Surfaces A. - 2014. - Vol. 456. - pp. 273-285.
20. Bouzeid W. Brutin D. Beyond Tanner's law: role of contact line evaporation on the spreading of viscous droplet [Journal] // Interf. Phen. Heat Transfer. - 2015. - 3 : Vol. 3. - pp. 221-229.
21. Chengara A. Nikolov A.D., Wasan D.T. Spreading of a water drop triggered by the surface tension gradient created by the localized addition of a surfactant [Journal] // Ind Eng Chem Res. - 2007 : [s.n.]. - Vol. 46. - pp. 2987–95.
22. Chengara A. Nikolov A.D., Wasan D.T. Vertical spreading of aqueous trisiloxane solution driven by a spontaneously developing surface tension gradient [Journal] // Ind Eng Chem Res. - 2008. - Vol. 47. - pp. 3639–44.
23. Chengara A. V. Nikolov A.D., Wasan D.T. New paradigms for spreading of colloidal fluids on solid surfaces [Journal] // Adv Polym Sci.. - 2008. - Vol. 218. - pp. 117–141.
24. Churaev N.V. Esipova N.E., Hill R.M., Sobolev V.D., Starov V.M., Zorin Z.M. The superspreading effect of trisiloxane surfactant solutions [Journal]. - [s.l.] : Langmuir, 2001. - 5 : Vol. 17. - pp. 1338–1348.
25. Fournier J. B. Cazabat A. M. Tears of wine [Journal] // Europhys. Lett.. - 1992. - Vol. 20. - pp. 517–522.
26. Fowkes F.M. Attractive forces at interfaces [Journal] // Ind. Eng. Chem.. - 1964. - 12 : Vol. 56. - pp. 40-52.
27. Gaver D.P. Grotberg J.B. The dynamics of a localized surfactant on a thin-film [Journal] // J. Fluid Mech.. - 1990. - Vol. 213.

28. Gennes P.G. Wetting: statics and dynamics [Journal] // *Rev. Mod. Phys.* - 1985. - 85 : Vol. 57. - pp. 827-863.
29. Griffin William C. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB' [Journal] // *J Cosmet Sci.* - 1949. - 5 : Vol. 1. - pp. 311-326.
30. Hardy W.B. *Collected Works*. Cambridge [Book]. - [s.l.] : Cambridge University Press, 1936.
31. Hill R.M. Superspreading [Journal] // *Curr Opin. Colloid Interface Sci.* - 1998. - 3 : Vol. 3. - pp. 247-254.
32. Hosoi A. E. W. M. Bush Evaporative instabilities in climbing films [Journal] // *J. Fluid Mech.* - 2001. - Vol. 442. - pp. 217-239.
33. Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces* [Book]. - San Diego : Academic, 1992.
34. Ivanova N.A. Kubochkin N.S., Starov V.M. Wetting of hydrophobic substrates by pure surfactants at continuously increasing humidity [Journal] // *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.* - 2016. - Vol. 519. - pp. 71-77.
35. Jensen O.E. Grotberg J.B. Insoluble surfactant spreading on a thin viscous film: shock evolution and film rupture [Journal] // *J. Fluid Mech.* - 1992. - Vol. 240.
36. Kistler S.F. *Hydrodynamics of wetting* [Journal] / ed. Berg J. C.. - New York : Marcel Dekker, 1993. - *Surfactant Science Series* : Vol. 49. - p. 311.
37. Lam C. N. C., Wu, R., Li, D., Hair, M. L., Neumann, A. W. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis [Journal] // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2002. - Vol. 96. - pp. 169-191.
38. Lange R. K. *Surfactants: A Practical Handbook* [Book]. - Cincinnati : Hanser Gardner Publications, 1999. - p. 237.
39. Lee K.S. Ivanova N.A., Starov V.M., Hilal N. Dutschk V. Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions [Journal] // *Adv. Coll. Interface Sci.* - 2008. - 1-2 : Vol. 144. - pp. 54-65.
40. Liebe H.J. Wolfe V.L. Test of wall coatings for controlled moist air experiments [Journal] // *Rev. Sci. Instrum.* - 1984. - Vol. 44. - pp. 1702-1705.
41. Lin Z. Hill R.M., Davis H.T. Ward MD: Determination of wetting velocities of surfactant superspreaders with the quartz crystal microbalance [Journal] // *Langmuir.* - 1994. - Vol. 10. - pp. 4060-4068.
42. Lord Rayleigh On the theory of surface forces [Journal] // *Philos. Mag.* - 1890. - 185 : Vol. 30.

43. Marangoni C. Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido. - 1865.
44. Martinez Isidoro Properties of liquids [Online] // Departamento de Motopropulsión y Termofluidodinámica. - 1995-2017. - April 28, 2017. - <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/dat1/eLIQ.pdf>.
45. Needs A. The HLB System: A Time-saving Guide to Emulsifier [Книга]. - Wilmington, DE, USA : ICI Americas Inc., 1980.
46. Nikolov A.D. Wasan D.T., Chengara A., Кoczо K., Policello G.A., Kolossvary I. Superspreading driven by Marangoni flow [Журнал] // Adv Colloid Interface Sci. - 2002 г.. - Т. 96. - стр. 325–338.
47. Randall M. Hill Silicone Surfactants [Книга]. - Boca Raton 12. Floyd DT : CRC Press, 1999. - Surfactant Science : Т. 86.
48. Scherk's Minimal Surface.
49. Semenov S. Trybala A., Rubio R.G., Kovalchuk N., Starov V., Velarde V.M. Simultaneous spreading and evaporation: recent developments [Book]. - [s.l.] : Adv. ColloidInterface Sci., 2014. - Vol. 206.
50. Siqveland L. M Skjæveland Svein M. Derivation of the Laplace equation [Journal]. - Stavanger, Norway : University of Stavanger, 2012.
51. Starov V. M. M. G. Velarde Surface forces and wetting phenomena [Journal] // J. Phys. Condens. Matter. - 2009. - Vol. 21. - pp. 464121-1–11.
52. Starov V.M. Ivanova N.A., Rubio R.G. Why do aqueous surfactant solutions spread over hydrophobic substrates? [Journal] // Adv Colloid and Interface Sci. - 2010. - 1-2 : Vol. 161. - pp. 153-162.
53. Starov V.M. Kalinin V.V., Che J.D. Spreading of liquid drops over dry surfaces [Journal] // Adv. Colloid Interface Sci.. - 1994. - Vol. 50.
54. Stoebe T. Hill R.M., Ward M.D., Davis H.T. Enhanced spreading of aqueous films containing ethoxylated alcohol surfactants on solid substrates [Journal] // Langmuir. - 1997. - 26 : Vol. 13. - pp. 7270–7275.
55. Stoebe T. Hill R.M., Ward M.D., Davis H.T. Enhanced spreading of aqueous films containing ionic surfactants on solid substrates [Journal] // Langmuir. - 1997. - 26 : Vol. 13. - pp. 7276–7281.
56. Strey R. Winkler J. , Magid L. Small-angle neutron scattering from diffuse interfaces. Mono- and bilayers in the water–octane – C12E5 system [Journal] // I Phys Chem. - 1991. - Vol. 95. - pp. 7502–7.
57. Sulman L.H. A Contribution to the Study of Flotation [Journal] // Trans. Inst. Min. and Met.. - London : [s.n.], 1920. - Vol. 29. - pp. 44-204.

58. Sumner A.L. Menke E.J., Dubowski Y., Newberg J.T., Penner R.M., Hemminger J.C., Wingen L.M., Brauers T., Finlayson-Pitts B.J. The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere [Journal] // *Phys. Chem.* - 2004. - Vol. 6. - pp. 604-613.
59. Szymczyk K. Behaviour of the fluorocarbon surfactants in the monolayer at the water-air interface and in the bulk phase [Journal] // *J. Fluorine Chem.* - 2013. - Vol. 150.
60. Tavana H. Neumann A.W. On the question of rate-dependence of contact angles [Journal] // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspect.* - 2006. - Vols. 282-283. - pp. 256-262.
61. Thomson J. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors [Journal] // *Phil. Mag.* - 1855. - Vol. 10. - p. 330.
62. Tiberg F. Cazabat A.M. Self-assembly and spreading of non-ionic trisiloxane surfactants [Journal] // *Europhys. Lett.* - 1994. - 3 : Vol. 25. - pp. 205-210.
63. Tiberg F. Cazabat A.M. Spreading of thin films of ordered nonionic surfactants. Origin of the stepped shape of the spreading precursor. Origin of the stepped shape of the spreading precursor [Journal] // *Langmuir.* - 7 : Vol. 10. - pp. 2301-2306.
64. van Oss C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media* [Book]. - New York : Marcel Dekker, 1994. - Second Edition : p. 456.
65. Venzmer J. Superspreading – 20 years of physicochemical research [Journal] // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* - 2011. - 4 : Vol. 16. - pp. 335-343.
66. Venzmer J. Wilkowski S.P. Trisiloxane Surfactants – Mechanisms of spreading and wetting in pesticide formulation and application systems [Journal] // *Pesticide Formulations and Application Systems.* - [s.l.] : American Society for Testing and Materials, 1998. - ASTM STP 1347 : Vol. 18. - pp. 140-151.
67. Yangyang Shen Couzis A., Koplík J., Maldarelli C., Tomassone M.S. Molecular dynamics study of the influence of surfactant structure on surfactant-facilitated spreading of droplets on solid surfaces [Journal] // *Langmuir.* - 2005. - Vol. 21. - pp. 12160-12170.
68. Young T. *An Essay on the Cohesion of Fluids* [Journal] // *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* - 1805. - pp. 65-87.
69. Yuan Y. Lee T.R. Contact angle and wetting properties [Journal] // *Springer Series in Surface Sciences* . - Berlin, Heidelberg : [s.n.], 2013. - Vol. 51. - pp. 3-34.
70. Zhu S. Miller W.G., Scriven L.E., Davis H.T. Superspreading of water - silicone surfactant on hydrophobic surfaces [Journal] // *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Aspects.* - Vol. 90. - pp. 63-78.

71. Zhu X. Miller W.G., Scriven L.E., Davis H.T. Superspreading of water silicone surfactant on hydrophobic surfaces [Journal] // Colloid Surf A.. - 1994. - Vol. 90. - pp. 63-78.
72. Zhu X. Surfactant fluid microstructure and surfactant aided spreading. Dissertation, University of Minnesota 1992.
73. Zisman W. Contact angle [Book]. - Washington, DC : Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1964.