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

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
Д.х.н., профессор
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

Исследование степени гидрофобности поверхностей, модифицированных полидиметилсилоксанами

04.04.01 Химия
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студенка 2 курса
очной формы обучения — Дудник Алина Николаевна

Научный руководитель
К.х.н, доцент — Метелёва Галина Петровна

Рецензент
старший эксперт отдела экспертов
ООО "ТННЦ", к.т.н. — Мазаев Владимир Владимирович

Тюмень
2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 5

1.1 Адсорбция на твёрдых поверхностях 5

1.1.1. Теория адсорбции 5

1.1.2 Факторы, влияющие на адсорбцию 14

1.2. Смачивание поверхностей 17

1.2.1. Теория смачивания. Краевой угол смачивания. 18

1.2.2. Гистерезис смачивания 20

1.2.3. Факторы, определяющие смачивание поверхности. 22

1.3. Гидрофобизация поверхности 26

1.3.1 Теория гидрофобизации 26

1.3.2. Получение гидрофобных покрытий 27

1.3.3. Старение и деградация гидрофобных покрытий. 29

1.4. Полидиметилсилоксаны (ПДМС) 33

1.4.1. Общая характеристика ПДМС 33

1.4.2. Применение ПДМС 35

1.4.3. Применение ПДМС в микрофлюидике. 36

1.4.4. Перспективы применения ПДМС в процессах добычи нефти. 37

1.5 Заключение по литературному обзору 39

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ 41

2.1 Объекты исследования 41

2.2 Методы исследования и оборудование 42

2.2.1 Подготовка и модифицирование поверхности стекла растворами ПДМС 42

2.2.2 Подготовка и модифицирование поверхности стекла, кремния и алюминия тефлоном Fluorinert C-75 42

2.2.3 Измерение углов смачивания методом сидящей капли 43

ВЫВОДЫ..... 45

Список литературы 47

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день огромный интерес представляет изучение влияния гидрофобизующих веществ на процессы смачивания гидрофильных поверхностей. Гидрофобизующие вещества имеют стойкость к неорганическим и органическим загрязнениям, а также к биообрастанию, являются водонепроницаемыми, устойчивы к коррозии.

В частности, полидиметилсилоксаны наиболее востребованы и распространены среди всех силоксанов общего назначения, благодаря таким свойствам, как устойчивость в широком диапазоне температур и влажности, инертность, нетоксичность, гибкость, биосовместимость. Они имеют довольно большой спектр применения.

Исследование степени гидрофобности поверхности играет большую роль при выборе оптимальных способов разработки нефтяных месторождений, т.к. подбор эффективных реагентов для процессов добычи нефти, связанных с перераспределением фильтрационных потоков в разрезе разрабатываемого объекта, помогают существенно снизить затраты и интенсифицировать добычу. Также подобные исследования играют ключевую роль в развитии МФС (микрофлюидных систем).

Целью работы является исследование влияния полидиметилсилоксанов с различной молекулярной массой на показатели смачиваемости поверхностей.

Задачами работы являются:

1. Определение краевых углов смачивания поверхности стекла растворами ПДМС широкого диапазона молекулярных масс при различных концентрациях в органическом растворителе;

2. Оценка перспектив применения ПДМС в микрофлюидике;

3. Оценка перспектив применения ПДМС в процессах добычи нефти.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Адсорбция на твёрдых поверхностях

Адсорбцией называется изменение концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз. В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера: адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярности растворителя и адсорбента. Основными факторами, влияющими на адсорбцию на твёрдой поверхности, являются структура и природа твёрдой поверхности, а также межмолекулярные воздействия в растворах.

Большое количество веществ, которые содержатся в пластовых флюидах, способны осаждаться на поверхности зёрен пористой среды ввиду изменения термодинамических условий. Данный процесс возможен как для смол и асфальтенов, входящих в состав нефти, так и для солей, содержащихся в пластовой воде, и для добавок химреагентов, содержащихся в закачиваемых водах.

Природные поверхностно-активные вещества и полярные компоненты, входящие в состав нефти, могут активно адсорбироваться породой [1]. Характер адсорбции на границе раздела твердое тело - раствор является определяющим фактором динамики процесса миграции нефти и воды, что немаловажно для эффективной разработки нефтяных месторождений, в частности для интенсификации добычи [2].

1.1.1. Теория адсорбции

В целом, адсорбция происходит в результате наличия адсорбционного силового поля, т.е. нескомпенсированности межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела фаз.

Тело, создающее адсорбционное силовое поле, носит название адсорбент. Адсорбтивом называют вещество, молекулы которого находясь в

объёме могут адсорбироваться. Адсорбировавшееся вещество называется адсорбатом. Иначе, термины адсорбтив и адсорбат применяют для того, чтобы обозначить в каком положении находится адсорбируемое вещество: до адсорбции-адсорбтив, после адсорбции - адсорбат. Процесс, обратный адсорбции, при котором вещество переходит из поверхностного слоя в объёмную фазу называется десорбцией. Адсорбцию по агрегатному состоянию адсорбента и адсорбтива подразделяют на: адсорбцию на границе твёрдого тела и газа (Т-Г), жидкости и газа (Ж-Г) и твёрдого тела и жидкости (Т-Ж). Адсорбция является самопроизвольным поверхностным явлением [3].

Вещества концентрируются на поверхности раздела фаз до тех пор, пока между адсорбцией и десорбцией не будет достигнуто равновесие.

$$\Gamma = -d\sigma/d\mu, \quad (1.1)$$

где μ- химический потенциал вещества, находящегося в объёме.

Уравнение (1) носит название фундаментального уравнения адсорбции Гиббса. Оно демонстрирует самопроизвольное снижение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) по мере того, как изменяется химический потенциал в процессе адсорбции.

Для понимания процесса адсорбции необходимо знать особенности адсорбционных сил между адсорбентом и адсорбатом.

Учитывая природу адсорбционных сил, адсорбция подразделяется на физическую и химическую. Физическая адсорбция происходит благодаря силам межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовым силам) и водородным связям, при этом молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и десорбируются в том же виде, они не способны к изотопному обмену. Также физическая адсорбция в малой степени зависит от природы адсорбата, не носит локализованный характер, ввиду чего могут образовываться несколько адсорбционных слоёв.

Если происходит химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами/группами атомов адсорбента, в результате чего молекула адсорбата отдаёт/получает от поверхности электрон/электронную пару, нередко диссоциируя на отдельные атомы/радикалы, такую адсорбцию называют химической, или хемосорбцией. Молекулы при этом теряют свою индивидуальность и десорбируются лишь в виде продуктов реакции.

Бывают случаи, когда различия между физической и химической адсорбцией едва уловимы, в результате этого имеется ряд критериев, позволяющих выявить данные различия [4].

Довольно наглядным показателем является величина теплоты адсорбции. Теплота физической адсорбции находится в диапазоне 10-30 кДж/моль, в то время как теплота химической адсорбции составляет ~ 100-300 кДж/моль.

Другим критерием экспериментального выявления отличий между двумя видами адсорбции является скорость протекания процесса. Физическая адсорбция подобна процессу сжижения газа, не требует активации, поэтому скорость её протекания пропорциональна числу ударов молекул газа о стенки. Хемосорбция же в большинстве случаев требует активации. Но если в качестве основного критерия использовать лишь скорость протекания процесса, можно допустить ошибку. Примером ошибочного вывода может являться хемосорбция водорода и кислорода на поверхностях многих металлов, так как этот процесс не требует активации. Ещё одним примером ошибочного суждения может быть такой случай, когда скорость адсорбции ограничивается стадией диффузии адсорбата в порах адсорбента, при этом физическая адсорбция на пористом твёрдом веществе протекает довольно медленно, и её можно принять за хемосорбцию. Примером такого случая является адсорбция углеводородов на алюмосиликатном сорбенте.

Для определения типа адсорбции полезно использовать и скорость десорбции. Энергия активации десорбции для физически адсорбированных соединений (в том случае, если адсорбент низкопористый) в редких случаях превышает нескольких килокалорий на моль. Тогда как энергия активации десорбции для химически адсорбированных соединений во многих случаях превышает теплоту хемосорбции либо ей равна.

Интервал температур, в пределах которого происходит адсорбция, может указать на её природу. Для протекания физической адсорбции необходимы температуры, близкие к температурам кипения адсорбата, между тем как процесс хемосорбции протекает при температурах превышающих температуру кипения адсорбата. Но в случае высокопористых адсорбентов подобный критерий может привести к ошибочным суждениям, потому что физическая адсорбция на подобных адсорбентах может протекать в довольно широком интервале температур.

Хемосорбция является необратимым процессом и определяется свойствами взаимодействующих молекул. Если один газ подвергается процессу хемосорбции твёрдым телом при некоторых условиях, это совсем не значит, что в аналогичных условиях тот же газ будет хемосорбироваться другим твёрдым телом с той же степенью чистоты. Т.е. протекание хемосорбции определяется химическими потенциалами взаимодействующих веществ и вероятных поверхностных продуктов. Физическая же адсорбция неспецифична, и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте [5].

Параметрами, определяющими равновесие в равновесной адсорбционной системе являются: c_i- полное содержание в объёме, где проявляются адсорбционные силы, i-компонента, температура и парциальное давление p_i (либо концентрация). Данные параметры объединены термическим уравнением:

$$f(\Gamma_1, \Gamma, \dots, \Gamma_i, c_1, c_2, \dots, c_i, T) = 0 \quad (1.2)$$

Существует 3 частных случая термического уравнения, (при a,p,T=const):

$a = \varphi(p)_T$- уравнение изотермы адсорбции, которая показывает зависимость количества адсорбируемого вещества от равновесного давления газа при T=const;

$T = \psi(a)_p$- уравнение изобары адсорбции, демонстрирующей зависимость изменения количества адсорбированного вещества от температуры при P=const;

$P = \xi(T)_a$- уравнение изостеры адсорбции, определяющей зависимость между равновесным давлением и температурой адсорбции a=const.

Свойства рассматриваемой системы определяют вид функций φ, ψ и ξ.

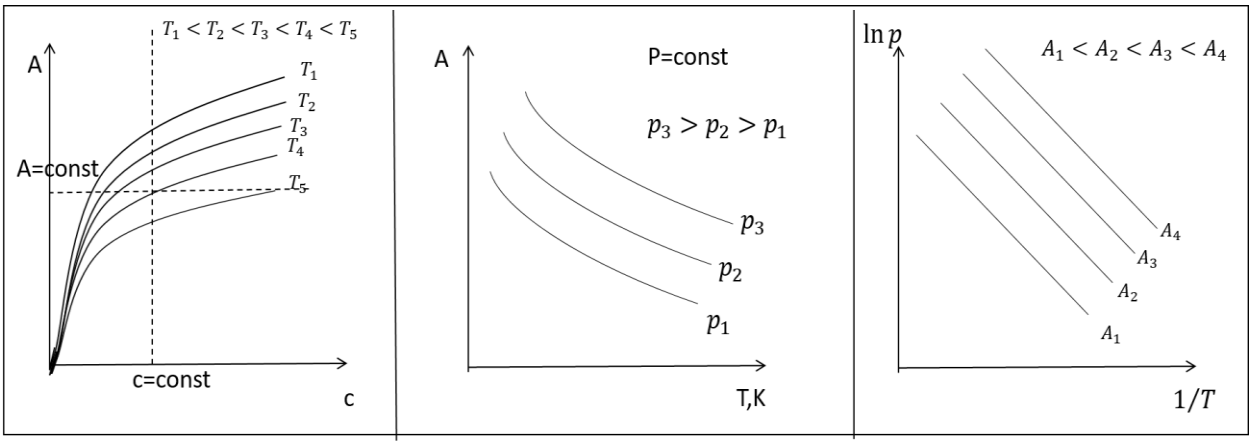

Рис.1.1 Адсорбционные графические зависимости.

Функция вида Г(A)=*f*[c(p)] определяет изотерму адсорбции. Изотерма адсорбции есть зависимость процесса адсорбции от концентрации или парциального давления адсорбтива.

Существует несколько видов изотерм адсорбции (рис. 1.2).

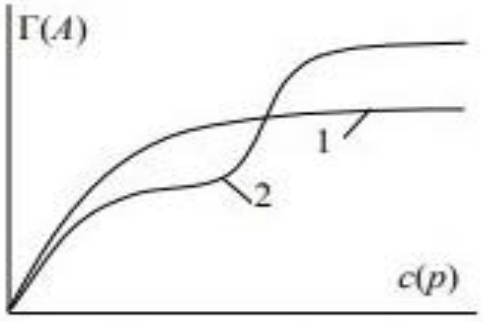

Рис.1.2 Изотермы адсорбции: 1-мономолекулярной; 2- полимолекулярой.

На рис 1.2 представлена изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (кривая 1).

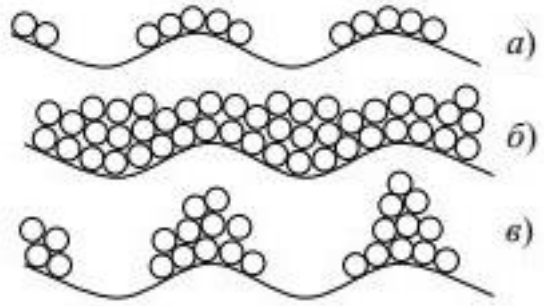

Рис. 1.3 Схема адсорбции: а) мономолекулярной; б) полимолекулярной; в) согласно теории БЭТ.

Ленгмюр создал теорию строгой локализованной мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности (рис 1.3, а). В её основе лежат следующие допущения:

1. Адсорбционной активностью обладают только активные центры, которыми являются возвышения, рёбра, углы, которые имеет любая поверхность;

2. Активные центры обладают мальм радиусом действия и способны насыщаться. Ввиду чего, активный центр имеет возможность вступать во

взаимодействие лишь с одной молекулой адсорбата. В следствии, на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата;

3. Адсорбция есть обратимый и равновесный процесс, т.е. молекула удерживается активным центром определённое время, после чего десорбируется, а активный центр адсорбирует новую молекулу.

Изотерма S-образной формы характеризует полимолекулярную адсорбцию (рис. 1.2 кривая 2). Создателем этой теории является Поляни. Данный вид адсорбции соответствует образованию нескольких слоёв адсорбата. Проявляется данная адсорбция в паре случаев: первый случай-потенциальная адсорбция (рис 1.3, б)-отсутствие активных центров на поверхности адсорбента, следовательно, молекулы адсорбата не локализованы.

Образование нескольких слоёв молекул адсорбата возможно благодаря потенциальному адсорбционному силовому полю. Адсорбционный потенциал-это обратимая изотермическая работа ε адсорбционных сил.

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}, \qquad (1.3)$$

где p_s – давление насыщенного пара.

Теория Брунауэра, Эммета и Теллера (теория БЭТ) имеет общность с теорией Ленгмюра и Поляни в том, что учитывает наличие активных центров и возможность образования нескольких слоёв адсорбата (рис.3, в). Суть данной теории заключается в том, что адсорбировавшаяся в первом слое при температуре ниже критической молекула, будет являться активным центром, для образующих второй слой адсорбата молекул и т.д. По изотерме адсорбции можно определить поверхность адсорбента. Уравнение изотермы адсорбции выглядит следующим образом:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty \mathrm{c}} + \frac{k-1}{A_\infty c}\frac{p}{p_s}, \qquad (1.4)$$

где $k = e^{(q_a - \Delta H_K/RT)}$; q_a- дифференциальная теплота адсорбции; A_∞- предельная адсорбция; $\Delta H_K -$ теплота конденсации.

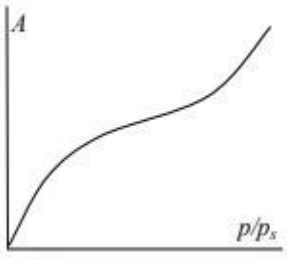

Рис. 1.4 Изотерма адсорбции по теории БЭТ.

Для описания адсорбции, помимо уравнения (1.1), применяют аналитические уравнения, которые носят названия своих авторов.

1. При c→0: адсорбция из предельно разбавленного раствора подчиняется закону Генри (рис. 1.5. –область Гентри, I):

$$A = K_\Gamma c\,, \qquad (1.5)$$

Где K_Γ- константа Генри (коэффициент распределения третьего компонента в двух фазах, не зависящий от концентрации).

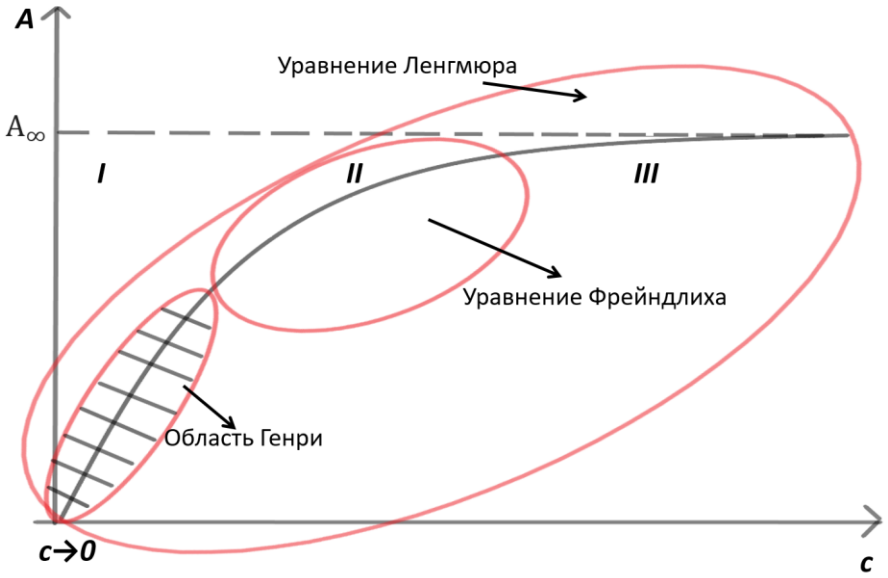

Рис. 1.5 Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

2. При больших концентрациях, когда $K_{адс}c>>1$, уравнение Ленгмюра

$$A = A_\infty \frac{K_{адс}c}{1 + K_{адс}c} \quad (1.6)$$

переходит в соотношение $A = A_\infty$ (1.7).

Данное уравнение соответствует насыщению, когда вся область адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата (рис.1.5, область III).

3. Количество адсорбируемого вещества в области средних заполнений можно найти по эмпирическому уравнению Фрейндлиха (рис. 1.5, область II):

$$A = Kc^{\frac{1}{n}}, \quad (1.8)$$

где K и n- постоянные.

Физический смысл константы K заключается в том, что она является величиной адсорбции при равновесной концентрации адсорбата, [K]=кмоль/м. Показатель $\frac{1}{n}$ характеризует степень приближения изотермы к прямой [6].

1.1.2 Факторы, влияющие на адсорбцию

Геометрия поверхности раздела играет ключевую роль при адсорбции. Говорят об адсорбции на открытой поверхности, когда данная поверхность раздела плоская. Если же поверхность незначительно либо сильно искривлена говорят об адсорбции в порах адсорбента [7]. Основная характеристика твёрдых поверхностей-это пористость П:

$$П = \frac{V_п}{V_{об}}, \qquad (1.9)$$

где $V_п$-объём пор, $V_{об}$- общий объём адсорбента.

Исходя из этого, твёрдые адсорбенты разделяют на две группы: непористые и пористые. Различие данных групп заключается в том, что поверхностью раздела фаз у непористых адсорбентов является контур твёрдого тела, эта поверхность у пористых тел гораздо больше за счёт наличия пор. Пористые адсорбенты делятся на: микропористые, мезопористые и макропористые.

Таблица 1.1 Характеристика адсорбентов

Адсорбенты	Диаметр пор, нм	Удельная поверхность,$м^2/кг$
Непористые	------	1-500
Микропористые	< 1,2	$(> 4 \cdot 10^5)^5$
Мезопористые	1,2-4,0	$< 4 \cdot 10^5$
Макропористые	>4,0	$(0,5\text{-}2,0)10^3$

Пористость влияет на механизм протекания адсорбции. В процессе адсорбции на микропористых адсорбентах, заполянется объёмное простарнство пор, в процессе адсорбции на мезопористых адсорбентах происходит капилярная конденсация паров адсорбата.

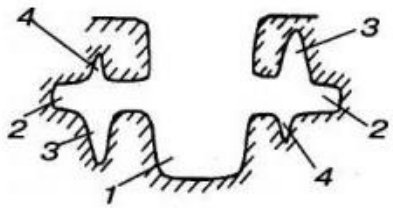

Рис. 1.6 Структура пористой поверхности: 1-макропоры; 2- мезопоры; 3,4- микропоры.

Адсорбция на поверхности твёрдого тела, которое граничит с жидкостью может быть: молекулярной, ионной и ионообменной [8]. Молекулярная адсорбция осуществляется из растворов, к её разновидностям относится адсорбция ПАВ [9].

Молекулярная адсорбция из растворов зависит от ряда факторов. Уравнение (1.10) выводится из (1.1) и описывает влияние таких параметров как концентрация, температура, изменение поверхностного натяжения (удельной свободной поверхностной энергии) на избыточную адсорбцию в зависимости от концентрации адсорбтива.

$$\Gamma = -\frac{\mathrm{c}}{RT}\frac{d\sigma}{dc} \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) связывает основные параметры, которые характеризуют адсорбцию (Г, с, Т и σ) и определяет результат самопроизвольного процесса за счёт снижения поверхностного натяжения. Оно справедливо для всех видов адсорбции.

Из уравнения (1.1) изменение поверхностного натяжения при формировании адсорбционного слоя из молекул одного вещества можно представить следующим образом:

$$\Delta\sigma_{\text{тж}} = -\Gamma\mu_{\text{тж}} \quad (1.11)$$

При адсорбции ПАВ происходит снижение поверхностного натяжения.

Ориентация адсорбционного слоя ПАВ зависят от свойств адсорбата и адсорбента.

Молекулы ПАВ дифильны, состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок. На границе «вода-воздух» молекулы ПАВ ориентируются полярной частью к воде, а неполярной- к воздуху [10]. На границе «твёрдое тело-жидкость» молекулы ПАВ ориентируются в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера: процесс адсорбции направлен в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее происходит данный процесс, чем больше первоначальная разность полярности растворителя и адсорбента. Пользуясь правилом Ребиндера, для адсорбции органических веществ из водных растворов имеет место выбрать неполярный адсорбент, примером может служить активированный уголь, а для адсорбции органических веществ из органических растворителей стоит выбрать полярный адсорбент, каким, например, является силикагель. Действительно, при увеличении разности полярностей адсорбента и растворителя, ослабляется межмолекулярное взаимодействие, усиливается нескомпенсированность молекулярных сил в поверхностном слое и возрастает поверхностная энергия Гиббса. Если же разность полярностей адсорбента и растворителя незначительна, их взаимодействие становится настолько сильным, что адсорбция молекул адсорбата незначительна.

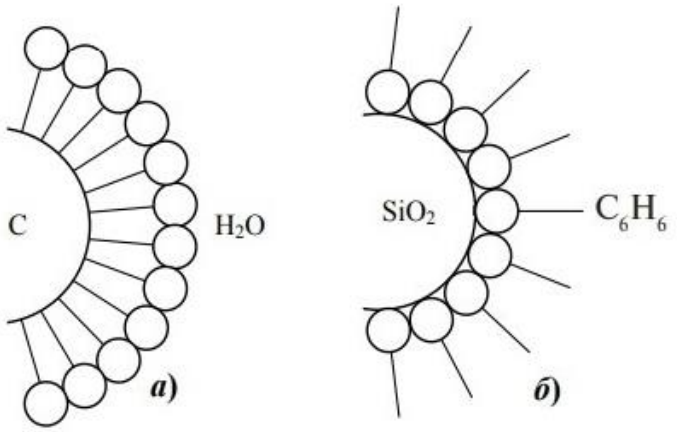

Рис. 1.7 Строение адсорбционного слоя молекул ПАВ: а) неполярное тело (уголь)- полярная жидкость (вода); б) полярное тело (диоксид кремния)- неполярная жидкость (бензол).

Дипольный момент - это мера полярности гидрофильной части молекул ПАВ, твёрдого тела и жидкости, полярность же молекулы в общем определяет диэлектрическая проницаемость.

Для того, чтобы адсорбционный слой ориентировался согласно рис.1.7(а) исходя из правила Ребиндера, необходимо выполнение следующего условия:

$$\varepsilon_{\text{ж}} > \varepsilon_{\text{ПАВ}} > \varepsilon_m, \qquad (1.12)$$

где $\varepsilon_{\text{ж}}, \varepsilon_{\text{ПАВ}}, \varepsilon_m$ – диэлектрические проницаемости жидкости, ПАВ и адсорбента соответственно [11].

1.2. Смачивание поверхностей

На сегодняшний день есть довольно большое разнообразие методик, с помощью которых можно воздействовать на нефтегазовый коллектор для того, чтобы получить экономически выгодный приток углеводородного сырья [12, 13].

Независимо от того, какой метод применяется, необходимо управлять смачиваемостью [14]. Решение такой задачи не представляется возможным без установления реальной смачиваемости пород водой и углеводородами [15].

Смачиваемость - это один из важных параметров, без которого не обойтись при разработке месторождения [16]. Если пласты имеют гидрофобную характеристику, то запасы, которые в них находятся, становятся трудно извлекаемыми [17]. Если не уделять должного внимания и не учитывать поверхностные свойства коллектора, могут происходить такие нежелательные последствия как: резкая обводнённость добываемой продукции, довольно высокое значение остаточной нефти в пласте [18]. Следствием данных нежелательных процессов будет низкая выработка углеводородов, что повлечёт за собой значительные экономические потери добывающих компаний [19].

1.2.1. Теория смачивания. Краевой угол смачивания.

Процесс смачивания относится к поверхностым явлениям. Сутью данного процесса является взаимодействие жидкости с поверхностью твёрдого тела либо иной жидкости [20].

Смачиваемостью называют свойство поверхности материала, которое основано на смачивании. Это свойство отражает:

1. морфологию и структуру поверхности материала, например, наличие пор;
2. химическую природу материала поверхности [21];
3. характер сил межфазного взаимодействия на поверхности материала.

Юнг (1804) и Лаплас (1805) создали капиллярную теорию смачивания. Количественной мерой смачивания является краевой угол θ между касательной АВ к искривлённой поверхности жидкости и смоченной АА (рис 1.8.) [22]. Периметр основания капли называется линией трехфазного контакта [23]. В смачивании принимают участие три фазы: твёрдое тело, смачивающая

жидкость, фаза, контактировавшая с твёрдой поверхностью до того, как была подведена жидкость [24].

К основному положению теории Юнга-Лапласа относится следующее утверждение: краевой угол определяется конкуренцией сил поверхностного натяжения и силой адгезии [25].

Поверхностным натяжением жидкости $\gamma_{жг}$ является сила с которой молекулы жидкости притягиваются к ближайшим на поверхности капли молекулам жидкости. Единица измерения данной силы мН/м.

Сила адгезии τ возникает в результате того, что молекулы линии трёхфазного контакта испытывают притяжение к ближайшим молекулам на поверхности твёрдое тело-газ. Измеряется данная сила в мН/м. Данная сила направлена во внешнюю сторону от линии трёхфазного контакта.

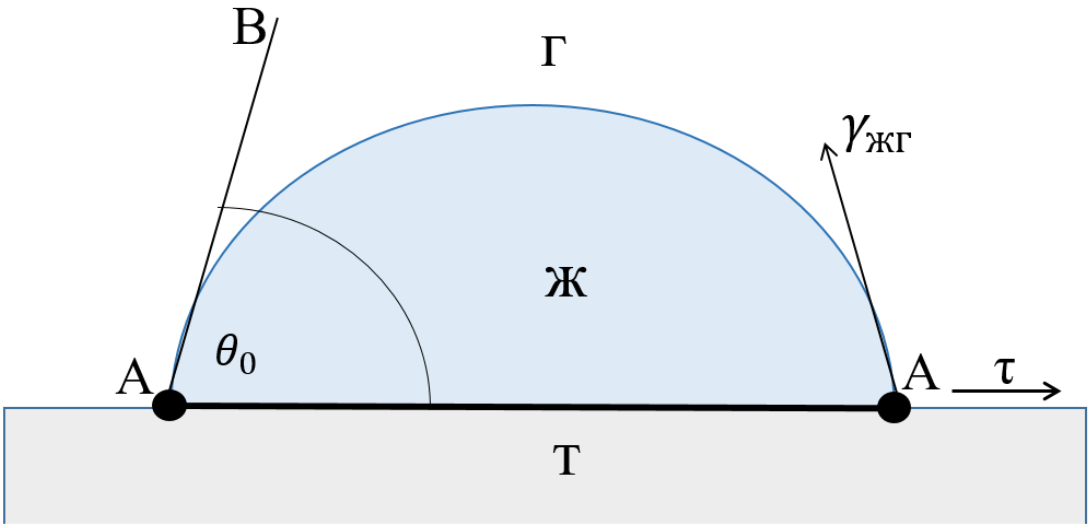

Рис.1.8 Краевой угол θ_0 ;ж-капля жидкости; т-твёрдая поверхность; г- газ.

При условии механического равновесия на линии трёхфазного контакта, находят равновесный краевой угол θ_0.

В формулировке Юнга фундаментальный закон смачивания имеет следующий вид:

$$\cos\theta_0 = \frac{\tau}{\gamma_{\text{жг}}} (1.13)$$

Данное уравнение является результатом логических построений Юнга [26]. Термодинамически равновесный краевой угол можно определить из условия минимума свободной поверхностной энергии F_n трёхфазной системы твёрдое тело-жидкость-газ. В случае капли рис (1.8.)

$$F_n = \sigma_{\text{тг}}\omega_{\text{тг}} + \sigma_{\text{тж}}\omega_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}}\omega_{\text{жг}}, (1.14)$$

Где $\omega_{\text{тг}}$, $\omega_{\text{тж}}$, $\omega_{\text{жг}}$ (в м^2)- площади контакта фаз твёрдое тело-газ, твёрдое тело-жидкость, жидкость-газ, $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ (в мДж/м^2)- удельные свободные энергии данных поверхностей. В случае жидкостей численные значения поверхностной энергии и поверхностного натяжения совпадают, т.е.$|\gamma_{\text{жг}}| = |\sigma_{\text{жг}}|$. При F_n=min:

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}} (1.15).$$

Различают такие виды характера смачивания, как: $\theta_0 = 0°$ - абсолютное смачивание; $\theta_0 = 180°$- абсолютное несмачивание; $0° < \theta_0 < 90°$- смачивание; $90° < \theta_0 < 180°$- неполное смачивание. Данный характер и, соответственно, величина краевого угла зависят от взаимодействия частиц (молекул, атомов, ионов) с поверхностью твёрдого тела. В том случае, если частицы жидкости взаимодействуют между собой в большей мере, чем с поверхностью твёрдого тела, смачивание является неполным и наоборот, если взаимодействие частиц жидкости с твёрдым телом превышает их взаимодействие между собой, то жидкость смачивает поверхность твёрдого тела [27].

1.2.2. Гистерезис смачивания

Опишем гистерезисные эффекты, появляющиеся в процессе смачивания [28, 29]. Исходя из закона Юнга (1.15), краевой угол θ_0 зависит лишь от термодинамических парметров $\sigma_{\text{тг}}, \sigma_{\text{тж}}, \sigma_{\text{жг}}$. Учитывая данный факт, каждой

системе при заданных условиях соответствует единственное значение равновеснго угла.

Экспериментальные исследованя [30, 31, 32] показывают, что часто для одной и той же системы измеряемые краевые углы принимают разные значения, в зависимости от дополнительных факторов. Гистерезис смачивания есть зависимость краевых углов от условий их формирования.

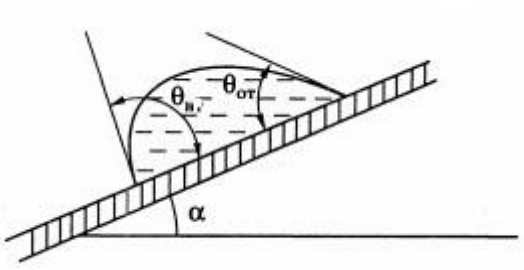

Рис. 1.9. Краевые углы натекания и оттекания.

Для того, чтобы измерить краевой угол, необходимо нанести на поверхность твёрдого тела небольшую каплю жидкости. В результате жидкость натекает (наступает) на твёрдую поверхность, вытесняя с неё фазу предшественника (газ). Угол, который измеряют после прекращения процесса растекания, называется углом натекания $\theta_{\text{н}}$ (наступающим краевым углом) [33].

Существует также другой порядок измерений. Сперва твёрдая поверхность подвергается принудительному смачиванию, затем к пластине подводят пузырёк газа. Под действием данного пузырька жидкость оттекает (отступает) с ранее смоченной поверхности. Угол, который измеряют в тот момент, когда жидкость оттекает, называется углом оттекания $\theta_{\text{от}}$. Чаще всего $\theta_{\text{н}} > \theta_{\text{от}}$. Различие краевых углов при натекании и оттекании называется порядковым гистерезисом. Слово «порядковый» подразумевает последовательность контакта поверхности твёрдого тела с двумя другими фазами, которые участвуют в смачивании [34].

1.2.3. Факторы, определяющие смачивание поверхности.

Соотношение Юнга (1.15) применимо для идеальной поверхности (под идеальной понимают гладкую, однородную и химически инертную поверхность). Гидрофобность, из соотношения Юнга (1.15), можно наблюдать только на твёрдых поверхностях с низкими значениями $\sigma_{тг}$. При уменьшении $\sigma_{тг}$ краевой угол возрастает.

Поверхностные силы, которые определяют свободную энергию поверхности, при углублении в объём фазы стремительно уменьшаются. Исходя из этого, для того чтобы придать поверхности гидрофобные свойства, нужно на высокоэнергетическую поверхность нанести слой соответствующего материала, толщина которого измеряется в нанометрах.

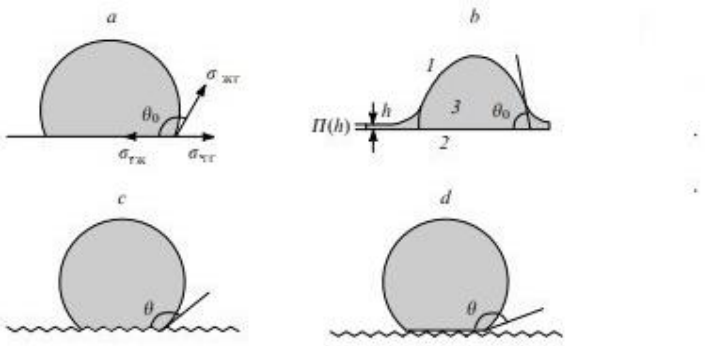

Рис. 1.10. Капля на подложке: a- гладкая гидрофобная подложка, b – гладкая гидрофильная подложка, c – гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке, d – гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке. θ – эффективный краевой угол.

Существует еще один способ описания смачивания гладкой однородной поверхности, который был предложен Дерягиным и Фрумкиным. Он позволяет связать макроскопический краевой угол θ_0 с таким параметром, как изотерма расклинивающего давления П(h) (рис.1.10, b). Данная изотерма определяет зависимость сил взаимодействия фаз 1 и 2, которые ограничивают адсорбционную плёнку жидкости 3, от её толщины h.

$$\cos\theta_0 \approx 1 + \frac{1}{\sigma_{\text{жг}}}\int_{h_e}^{\infty} \Pi(h)\, dh, (1.16)$$

где h_e- равновесная толщина смачивающей плёнки при расклинивающем давлении.

По результатам многочисленных исследований, выявлено существование зависимости между смачиванием и видом изотермы расклинивающего давления, которое определяется природой поверхностных сил, действующих в рассматриваемой системе (рис. 1.11). Изотерма типа 1 описывает трёхфазные системы, в которых смачивание является полным, а краевой угол – нулевым. В данном случае значение интеграла в уравнении (1.16) принимает положительные значения. Изотермы типа 2 и 3 характеризуют неполное смачивание. Различие в данных изотермах заключается в следующем: в системе, которую описывает изотерма 2, сидящая капля жидкости находится в равновесии с подложкой, на которой нет молекул жидкости (отсутствует смачивающая плёнка конечной толщины), в системе, которую описывает изотерма 3 (S-образная), существует равновесие между каплей и подложкой, на которой имеется смачивающая адсорбционная плёнка конечной толщины. Значение краевого угла зависит от соотношения между площадью под изотермой расклинивающего давления и поверхностным натяжением жидкости.

Исходя из экспериментальных данных, увеличение гидрофобности гладких поверхностей с помощью подбора химического состава поверхностного слоя ограничено.

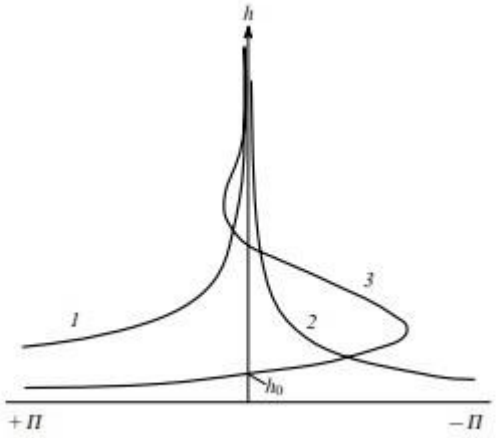

Рис. 1.11. Виды изотерм расклинивающего давления.

Поверхности реальных твёрдых тел имеют сложный микрорельеф с впадинами и выступами различной формы [35, 36, 37]. Влияние химической гетерогенности поверхности на краевой угол смачивания на основе предложенного Касси соотношения:

$$\cos\theta = \sum_i f_i \cos\theta_{i0}, \quad (1.17)$$

где f_i- доля площади гладких участков i-го типа на поверхности изучаемого материала, характеризующихся краевым углом θ_{i0}.

Уравнение (1.17) применяется в тех случаях, когда диаметр контакта капли жидкости с подложкой намного больше размеров неоднородностей.

Шероховатость смачиваемой поверхности обуславливает отклонение измеряемого угла от краевого угла на гладкой поверхности [38]. На шероховатых поверхностях происходит либо гомогенное смачивание (жидкость контактирует со всей поверхностью твёрдого тела (рис.1.10, c), либо гетерогенное (жидкость захватывается внутрь впадин (рис.1.10, d) [39]. В режиме гомогенного смачивания эффективный краевой угол на шероховатой поверхности рассчитывают из соотношения Венцеля:

$$\cos\theta = \frac{S}{S_0}\cos\theta_0 = r\cos\theta_0, \quad (1.18)$$

где $r = \frac{S}{S_0}$ – коэффициент шероховатости- отношение истинной площади поверхности S к кажущейся S_0.

В режиме гетерогенного смачивания эффективный краевой угол смачивания определяется соотношением Касси- Бакстера:

$$\cos\theta = fr\cos\theta_0 + f - 1\,.(1.19)$$

Теоретический анализ условий реализации каждого из режимов смачивания для сферической капли выполнен авторами работ [40, 41, 42].

В статье [43] приведены результаты экспериментальных исследований зависимости смачивания островковыми конденсатами олова аморфных углеводородных пленок от температуры (интервал температур 300-650 К). Было установлено, что при увеличении переохлаждения жидкого металла значение краевого угла смачивания уменьшается. Это связано с уменьшением межфазной энергии на границе «капля-подложка». Американские же учёные [44] исследовали зависимость краевого угла смачивания воды на поверхности диоксида титана. Было установлено, что при температуре 300К экспериментальные данные были близки к расчётным. Дальнейшее увеличение температуры привело к уменьшению краевого угла, что связано с ослаблением водородных связей и уменьшением поверхностного натяжения.

Растворенные в жидкости вещества (поверхностно-активные вещества, полимеры и т. п.) могут образовывать на поверхности подложки пленку, присутствие или отсутствие которой иногда приводит к явлению гистерезиса. Ввиду высокой чувствительности краевых углов к примесям, требуется тщательная очистка твёрдых поверхностей. Вместе с тем, сильная зависимость краевых углов от состава позволяет использовать их измерения для исследования поверхности твёрдых тел.

1.3. Гидрофобизация поверхности

Гидрофобными называются те материалы и покрытия, для которых угол смачивания их водой или водными растворами превышает 90°. Смачивающие тонкие водные слои для таких материалов являются не устойчивыми на их поверхностях. На гидрофобность в большей степени влияют свойства и структура приповерхностного слоя, нежели характеристики материала в целом. Гидрофобным материалам присущ ряд таких функциональных свойств, как: водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию, к неорганическим, а иногда и органическим загрязнениям. Вблизи гидрофобной поверхности таких материалов облегчено скольжение жидкого потока.

1.3.1 Теория гидрофобизации

Существует приближённое правило, исходя из которого, жидкость, близкая по полярности к смачиваемой поверхности и имеющая меньшее поверхностное натяжение лучше смачивает поверхность.

Адгезия – это энергетическая характеристика, которая обуславливает интенсивность межфазного взаимодействия между телами различной природы. Адгезия обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в поверхностном слое, что обеспечивает определённую прочность между двумя фазами. Адгезия является самопроизвольным процессом, при котором система стремится к минимуму свободной поверхностной энергии. Результатом такого процесса является установления равновесия адгезионных сил связи.

Прочность адгезионной связи характеризует удельная работа адгезии W_A(Дж/м^2). Полная работа адгезии W_s:

$$W_s = W_A \cdot S, \qquad (1.20)$$

где S – площадь действия силы адгезии.

Следовательно, при взаимодействии воды с гидрофильной поверхностью можно наблюдать сильную адгезию, при взаимодействии воды с гидрофобной поверхностью – слабую. Имея дело с гидрофильностью и гидрофобностью, необходимо иметь ввиду, что состояние поверхности соответствует определённому соотношению долей гидрофильности и гидрофобности. Этими долями можно управлять: уменьшать либо увеличивать. Процесс повышения гидрофильности поверхности носит название гидрофилизаиця, процесс понижения – гидрофобизация [45].

По степени смачиваемости поверхности условно можно разделить на две группы: гидрофобные и гидрофильные. Гидрофильные поверхности смачиваются полярными жидкостями и не смачиваются неполярными ($0° < \theta < 90°$). Примерами таких поверхностей являются стекло, сульфиды металлов, кварц, большинство силикатов. Гидрофобные поверхности хорошо смачиваются неполярными и не смачиваются полярными жидкостями ($90° < \theta < 150°$). Примерами таких поверхностей являются сера, уголь, тефлон, парафины.

Гидрофобность поверхности зависит от свободной поверхностной энергии материала и структуры приповерхностного слоя, наличия микро- и наномасштабной шероховатости [46, 47].

Для того, чтобы поверхность приобрела гидрофобные свойства, необходимо уменьшить её поверхностную энергию так, чтобы она стала меньше поверхностной энергии смачивающей жидкости. Достижение данного условия возможно путём введения в состав поверхностного слоя вещества с низким значением поверхностного натяжения (гидрофобизатора).

1.3.2. Получение гидрофобных покрытий

Большое количество экспериментов показало, что смачиваемость и поверхностная энергия обуславливаются не только текстурой поверхности и её химическим строением. Довольно сильно проявляется зависимость

значения краевого угла от ориентации молекул на поверхности и степени их упорядочения. Для нанесения гидрофобизующих веществ (слоёв) обычно применяются следующие методы: погружения, центрифугирования, адсорбции из растворов или паров и испаряющейся капли.

Используя метод погружения, образец предварительно погружается, а затем извлекается из раствора, который содержит фобизующий агент или дисперсию гидрофобных частиц. Равномерность покрытия по толщине зависит от поддержания постоянной скорости погружения и извлечения образца [48]. Толщина покрытия определяется вязкостью раствора, концентрацией гидрофобизующего агента и скоростью движения мениска жидкости [49, 50]. Кроме данных факторов, имеет значение диаметр частиц дисперсных растворов. Структура покрытия и его качество в большой степени зависят от того, какой характер взаимодействия имеют гидрофобизующие компоненты с подложкой, с растворителем и друг с другом [51].

Использование метода центрифугирования капли раствора на вращающейся подложке позволяет быстро получить тонкие и однородные по толщине покрытия [52]. Получение таких покрытий напрямую связано с учетом частоты вращения подложки, вязкости раствора, также большую роль играет летучесть растворителя, т.к. она ответственна за равновесность структуры покрытия, его однородность по толщине и составу [53].

Метод адсорбции из растворов или паров применяется по большей части для получения гидрофобных монослойных покрытий, например, на основе самоорганизованных монослоёв. Качество покрытия и его пространственная однородность зависят от таких факторов, как выбор растворителя, наличие в нём воды, также присутствие воды в атмосфере и на поверхности, предварительная обработка поверхности подложки. Полученный в результате адсорбции гидрофобизирующего монослоя краевой угол в большой степени зависит от организации монослоя и его плотности.

Метод испаряющейся капли является быстрым и простым в своём исполнении, его применяют для грубой оценки свойств покрытия. Применение данного метода заключается в следующем: на подложку наносят каплю раствора с гидрофобным агентом, которая самопроизвольно растекается. Даже если происходит полное смачивание подложки раствором, получаемая плёнка не является однородной по своей толщине и составу. Свойства покрытия, получаемого данным методом, как и описанных выше, зависят от состояния поверхности, применяемого растворителя и температуры.

Рассмотренные методы имеют различие в толщине покрытия, степени упорядоченности и ориентации молекул, что влияет на краевой угол. Например, применяя метод адсорбции из растворов для нанесения алкантиолов на поверхность золота, можно получить значения краевого угла 115-116°, используя же метод погружения значения краевого угла составляют 100-110° [54].

1.3.3. Старение и деградация гидрофобных покрытий.

Применяя гидрофобные покрытия в той или иной области, необходимо учитывать их способность сохранять гидрофобные свойства в процессе эксплуатации. Рассмотрим некоторые работы, относящиеся к данной теме.

Авторы статьи [55] исследовали стабильность гидрофобных свойств фторполимерного покрытия при длительном контакте газодиффузионного слоя с водой. Для проведения исследования были изготовлены три серии образцов: (1) образцы с пленкой сополимера, которая была осаждена из раствора в СК-CO_2; (2) аналогичные образцы, подвергнутые дополнительному отжигу при температуре выше температуры стеклования; (3) образцы сравнения, которые изготавливали по стандартной технологии с осаждением гидрофобизующего полимера из водной суспензии с последующим отжигом.

Для того, чтобы нанести плёнки полимера на углеродную ткань, ткань помещали вместе с нужным количеством модификатора в кювету объёмом 10 мл. Затем кювету заполняли CO_2 до давления 10 Мпа при температуре 298К. Далее герметично закрытую кювету помещали в термостат, где её нагревали до 393К, давление при этом составляло 60 Мпа. При таких условиях диоксид углерода находится в сверхкритическом состоянии, а модифицирующий сополимер отлично в нём растворяется. Экспозиция составляла 4 ч. После экспозиции образцы из серии (2) были подвергнуты дополнительному обжигу в течении 30 минут при 523 К.

Для приготовления реперных образцов, углеродную ткань погружали в водную суспензию Teflon – 30N на 5 минут при 298 К, затем сушили и обжигали при 623 К в атмосфере азота в течение 30 минут.

Для проверки стабильности гидрофобных покрытий при длительном контакте с водой образцы всех серий помещали в отдельные сосуды с водой, в которых экспонировали образцы в затопленном состоянии на протяжении 1000 часов. Как выяснилось, поверхности образцов покрываются коконом из удерживаемых пузырьков воздуха, что препятствует установлению полного контакта поверхности ткани с водой. Ввиду этого образцы сначала затапливали изопропиловым спиртом, а затем помещали в воду.

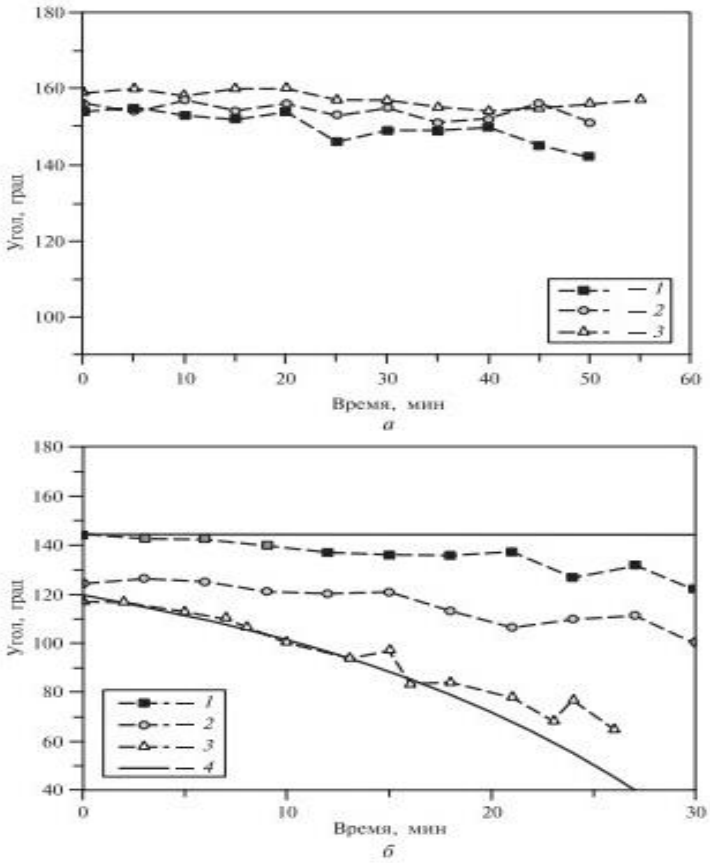

Рис. 1.12. Зависимость контактного угла капли воды, сидящей на гидрофобизованной ткани, от времени по мере высыхания капли: а- зависимость свежеизготовленных образцов, б- зависимость для выдержанных 40 суток в бидистиллированной воде, а затем высушенных образцов: (1) углеродная ткань с плёнкой гидрофобизатора, осаждённой из раствора СК-CO_2, с последующим отжигом; (2) такой же образец без проведения отжига; (3) реперный образец.

На рис. 1.12. представлены зависимости краевого угла от времени для исходных образцов и для экспонированных в воде в течение 1000 часов. Образцы гидрофобизованной углеродной ткани имели значения краевого угла капли больше 150°.

Образцы, которые были изготовлены с применением дисперсии полимера (3), теряют свои сверхгидрофобные свойства после 1000 часов выдержки в воде в силу того, что полимерный материал отслаивается от

подложки. Образцы серии (1) имеют более стабильные гидрофобные свойства после длительной выдержки в воде. Значение краевого угла на таких образцах уменьшается, но его величина больше 90°, поверхность остаётся гидрофобной. Самую лучшую стабильность показали образцы серии (2), т.к. после длительной выдержки в воде, краевой угол на данных поверхностях уменьшился лишь на 10-13°.

В статье [56] тетраэтоксидиоктилдисилоксаном (ТЭДОДС) модифицировали целлюлозные материалы. В время пропитки целлюлозного материала гидрофобизатором и последующего закрепления его на поверхности материала происходит взаимодействие этоксильных групп ТЭДОДС с гидроксильными группами целлюлозы, в результате чего образуется ковалентная связь Si–O–C. Авторы отмечают тот факт, что хранение модифицированных материалов на воздухе в течение 3 месяцев не влияет на их гидрофобность (краевые углы остаются неизменными).

Авторами статьи [57] предложен метод получения высокогидрофобных покрытий путем введения в порошковые эпоксидные композиции малых добавок высокодисперсного термодинамически несовместимого политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом «сухого» смешения с последующим их нанесением на субстрат и термоотверждением. Авторами была исследована стабильность гидрофобных свойств пигментированных покрытий после выдержки их в дистилированной воде и 3% растворе NaCl в течение месяца и в гидростате в течение 500 часов. Во всех трех случаях наблюдается постепенное снижение краевых углов смачивания водой $\theta_в$ и цетаном $\theta_ц$ на 10 – 17°, тем большее, чем выше содержание ПТФЭ. При этом снижение значений $\theta_в$ и $\theta_ц$ после выдержки покрытия в растворе соли более существенно.

1.4. Полидиметилсилоксаны (ПДМС)

Полидиметилсилоксаны наиболее востребованы и распространены среди всех силоксанов общего назначения. Они имеют довольно большой спектр применения [59]. Например, полидиметилсилоксаны используются в качестве антиадгезионных смазок при производстве шин, как хладоагенты или теплоносители низкой токсичности, в качестве компонента жидкостных компаундов (совместимы с нафтеновыми маслами), как демпферные и разделительные среды в приборостроении, в качестве пропиточных масел для благородной древесины (дуб, граб, бук) для придания противогнилостных и декоративных свойств деревянного массива со способностью не рассыхаться [60].

1.4.1. Общая характеристика ПДМС

Полидиметилсилоксан (ПДМС) - это полимер, относящийся к кремнийорганическим соединениям. ПДМС является эластомером, устойчив в широком диапазоне температур и влажности, известен своими реологическими свойствами [61].

ПДМС оптически прозрачный, инертный, нетоксичный, гибкий, биосовместимый и негорючий материал [62]. Он содержит силоксановую связь (Si–O), имеющую две метильные группы в качестве органических углеводородных заместителей, присоединенных к атомам Si. Его повторяющаяся диметилсилоксановая единица имеет структурную формулу [-Si $(CH_3)_2$–O]. Количество таких единиц в структуре ПДМС может достигать до 15 тысяч. Цепи ПДМС содержат две виниловые концевые группы, которые взаимодействуют с многофункциональным кросс-линкером, образуя трехмерную структуру [63].

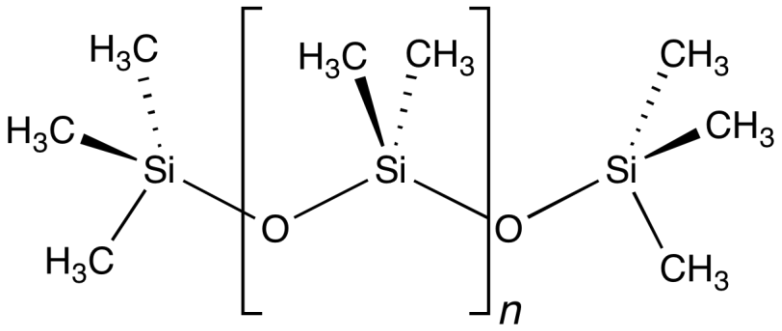

Рис. 1.13. Структурная формула ПДМС

В результате реакции полимеризации образуется соляная или уксусная кислота. Плотность ПДМС составляет 0,965 г / см^3, он выдерживает высокие температуры примерно до 300 °C, очень гибкий с модулем Юнга ниже 1 МПа, обладает гидрофобными свойствами и высокой проницаемостью для таких газов, как гелий, кислород, азот и углекислый газ [64]. Некоторые физические свойства ПДМС приведены в таблице 1.2. Благодаря этим свойствам ПДМС признан оптимальным материалом для изготовления микроустройств в микроэлектронике, машиностроении, биомедицине и оптике [65].

Таблица 1.2 Физические свойства ПДМС

Свойство	Величина
Плотность	0,97 кг/м^3
Модуль Юнга	360- 870 кПа
Коэффициент Пуассона	0,5
Предел прочности	3,9-10,8 МПа
Теплопроводность	0,15 Вт/(м·К)
Относительная диэлектрическая проницаемость	2,3-2,8
Температура плавления	~ -40 °C

1.4.2. Применение ПДМС

Фактически ПДМС находит применение в качестве биоматериала для производства сенсоров и протезов, в том числе и пористых мембран из ПДМС для контроля высвобождения лекарственных препаратов. Он также присутствует в шампунях, продуктах питания, смазочных материалах и термостойких плитках. ПДМС также является наиболее часто используемым материалом в мягкой литографии благодаря своей мягкой и гибкой природе, своей прозрачности для ультрафиолетового и видимого света и своей проницаемости для кислорода, что делает его пригодным в качестве субстрата для клеточной культуры [66].

ПДМС разной вязкости и модификаций широко используется в тканевой инженерии для покрытия скаффолдов природного и синтетического происхождения с целью улучшения адгезии клеток, в медицине и фармакологии («энтеросгель»), а также в ракетостроении и космонавтике для антикоррозийных покрытий и экранирования протонного, нейтронного и ультрафиолетового излучений [67]. Безопасность и биосовместимость ПДМС с клетками и тканями во время заморозки отдельно продемонстрированы в исследовании [68], авторам которой удалось добиться витрификации сосудистых аллографтов без использования токсичных криопротекторов и методов программного замораживания. Поэтому основные свойства ПДМС, такие как гидрофобность, гляциофобность, антиоксидантная активность [69], особенно при высоких температурах, термическая стабильность, газопроницаемость, химическая инертность, низкая токсичность, высокое сопротивление сдвигу и разрыву, способность оставаться в жидком состоянии при сверхнизких температурах (до -1000 °C для ПДМС-1 при температуре стеклования -1280 °C и температуре вспышки 380 °C), являются крайне перспективными для потенциального использования его в качестве протекторного вещества во время криоконсервации [70]. Помимо этого, полидиметилсилоксан выдерживает радиационную стерилизацию в дозах до

30 кГр без образования поперечных сшивок [71] и может быть использован для стерилизации аллографтов [72].

1.4.3. Применение ПДМС в микрофлюидике.

В последнее время достижения науки связаны с устройствами, чьи размеры уменьшаются, а технологические характеристики только совершенствуются. Подобные устройства относятся к микрофлюидике – междисциплинарной науке, которая включает в себя такие разделы как физика, химия, биология, гидродинамика и инженерные дисциплины и описывает поведение малых (порядка микро и нанолитра) объёмов и потоков жидкостей. Данные устройства называются микрофлюидной системой (МФС). МФС- это достаточно компактное устройство, оперирующее малым количество жидкости (микро/нано объёмы) и имеющее каналы, размеры которых десятки/сотни микрон.

МФС имеют большое практическое применение. Например, МФС применяют в высокопроизводительных микросхемах в качестве охлаждающей системы для прокачивания охлаждающей жидкости по микроканалам. Это могут быть также микроканалы различной формы и размеров для экспериментальных исследований. МФС выступает в качестве: микрореакторов для улучшения смешивания реагентов; биочипов для проведения экспресс-тестирования, которое позволяет проводить одновременно диагностику нескольких веществ, применяя всего один микрочип и используя малый объём исследуемого вещества (всего 1 мкл) и т.д.

В настоящее время в качестве основных материалов для изготовления чипа с микрофлюидными каналами являются: поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилентерефталат гликоль (ПЭТГ), полиимид (ПИ), полимер SU-8 и полидиметилсилоксан (ПДМС) [73].

Применение последнего полимера наиболее выгодно в экономическом плане, также он обладает рядом преимуществ, а именно: он оптически прозрачен в широком диапазоне длин волн, является мягким эластомером и основным материалом для поисковых и инженерных исследований.

Устройства, изготовленные из ПДМС, могут быть легко интегрированы с внешними компонентами, поскольку полимер соответствует большинству материалов. Полимер привлекателен для применений, требующих температурных градиентов, так как он стабилен при температурах, необходимых для обработки биологических материалов (40-95 °C). ПДМС также совместим со многими оптическими методами обнаружения, поскольку он прозрачен в видимой / ультрафиолетовой области. Каналы из ПДМС подходят для исследования клеток, поскольку ПДМС является нетоксичным для клеток и белков, а также газопроницаемым [74].

1.4.4. Перспективы применения ПДМС в процессах добычи нефти.

В последнее время активно развиваются методы, концепция которых направлена на придание нефтяным пластам гидрофобных свойств, с целью увеличения нефтедобычи. Гидрофобную обработку применяют для интенсификации притока нефти в добывающие скважины из преимущественно гидрофильных пластов, которые содержат в составе нефтеэмульсий значительное количество воды. Основой данного метода является одновременная обработка призабойных зон добывающих и/или нагнетательных скважин специальными композициями, гибко регулирующими гидрофильно-гидрофобный баланс пород нефтяного пласта. При обработке добывающих скважин гидрофобными композициями, происходит гидрофобизация пласта на определенную глубину, и образование в призабойной зоне пласта гидрофобизирующей мембраны, функцией которой является изменение фильтрационных параметров породы и увеличение

фазовой проницаемости для нефти и снижающей ее для воды. Это позволяет повысить дебит добывающих скважин и снизить обводненность нефтеэмульсии.

Для процесса изоляции водопритоков несомненный практический интерес представляют кремнийорганические соединения, содержащие связи Si-O и Si-C и занимающие промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями. Значительное количество применяющихся кремнийорганических продуктов - полиорганосилоксаны, которые имеют в цепи молекул силоксановую связь Si-O. Данная связь практически на 50 % обладает чисто ионным характером. Дипольный момент связи равен 2,8 D, угол связи Si-O-Si лежит в пределах 2,80-2,97 рад. (160-170). Молекулы полиорганосилоксанов имеют линейную, циклическую, разветвленную или «сшитую» структуру, которая в значительной мере определяет свойства соединений. Исследованиями установлена способность полисилоксанов сорбироваться на силикатсодержащих породах, слагающих нефтяной пласт и образовывать на их поверхности тончайшее гидрофобное покрытие. Полисилоксаны обладают рядом физико-химических свойств, обеспечивающих их эффективное использование при добыче нефти: низкое поверхностное натяжение; хорошую растекаемость и смачиваемость поверхности нефтью, гидрофобное воздействие на породу; термостабильность в диапазоне температур от – 40 до 2000°С; отсутствие коррозионного воздействия; химическая инертность исключающая экологические проблемы [75].

Исследованию применения ПДМС в процессах добычи нефти посвящено ограниченное количество работ. Так в диссертационном исследовании [76] показана возможность использования инертных ПДМС для гидрофобизации гидроксилсодержащих носителей при температурах ниже температуры деструкции полимера (250°С), выше которой происходит химическое связывание полимера с поверхностью. В модельных условиях, которые были приближены к пластовым, было исследовано влияние на процесс вытеснения

нефти эмульсионного гидрофобизирующего состава КЭ 10-01 на основе 70% масс. ПДМС-350 и 2,2% масс. НПАВ (С=1,43% в пересчете на КЭ 10-01 в воде) и 1%-ный раствор ПДМС-350 в гексане.

Было установлено, что в результате обработки водой поверхности стекла, модифицированного раствором ПДМС-350 в гексане, значение краевого угла несколько снижается. При обработке же модифицированной поверхности чистым гексаном значение краевого угла снижается более существенно от 104,5 до 85,4°, при дальнейшей выдержке остаётся неизменным.

Обрабатывая дистиллированной водой поверхность стекла, модифицированную 1,43%-ным раствором КЭ 10-01, происходит значительное уменьшение краевого угла с 92,3 до 63-64°. Обработка модифицированной поверхности избытком воды приводит к малому изменению краевого угла (от 82,2 до 81,7°) в результате преимущественной десорбции НПАВ, что указывает на прочность образующегося гидрофобного покрытия [76].

1.5 Заключение по литературному обзору

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. На процесс смачивания оказывают влияние следующие факторы: шероховатость поверхности, наличие на поверхности различных дефектов, химическая природа поверхности, температура и внешняя среда.

2. Старение и деградация гидрофобных покрытий определяются природой и свойствами самого покрытия, особенностями его эксплуатации, а также характером его взаимодействия с окружающей средой.

3. ПДМС является наилучшим материалом для изготовления чипов с микрофлюидными каналами из-за его стоимости, а также ряда преимуществ:

оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, стабильности при градиентах температур, возможности интеграции с внешними компонентами.

4. Исследованию применения ПДМС в процессах добычи нефти посвящено ограниченное количество работ. В ходе лабраторных исследований в условиях, моделирующих пластовые, на предметных стеклах и силохроме, обработанных составами на основе кремнийорганических соединений, показана перспективность применения силиконов в процессах добычи нефти.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются:

- ПДМС с различной молекулярной массой и их растворы в гексане различной концентрации. Диапазон концентраций ПДМС в гексане [0,001;10] масс.%.
- Н-бутилоый спирт и подложки из стекла, кремния и алюминия, модифицированные тефлоном Fluorinert C-75 [77].

Для получения основного раствора ПДМС в гексане концентрацией 10 масс. % брали навеску 5г ПДМС, растворяли в 50 мл гексана. Далее методом разбавления в соотношении 1:10 получали растворы концентрацией 1; 0,1; 0,01; 0,001 масс. %.

Таблица 2.1 Основные свойства некоторых ПДМС

	Кинематическая вязкость при 20°С, $мм^2/с$	Плотность при 25 °С, $г/см^3$	Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	Поверхностное натяжение при 25 °С, Н/м	Температура застывания, °С
ПДМС-5	~5	0,913	116	0,0210	-68
ПДМС-350	~350	0,968	326	0,0211	-65
ПДМС-500	~500	0,969		0,0211	-50
ПДМС-1000	~1000	0,970		0,0212	-50

2.2 Методы исследования и оборудование

2.2.1 Подготовка и модифицирование поверхности стекла растворами ПДМС

Перед модификацией поверхности стекол тщательно очищают и обезжиривают. Подготовленные предметные стекла помещают в раствор ПДМС в гексане с концентрациями от 0,001 до 10 масс.%. Время обработки составляет: 1с, 60с, 1 час, 24 часа. После обработки поверхности стекла прокаливают в сушильном шкафу при температуре 150°С на 1 час.

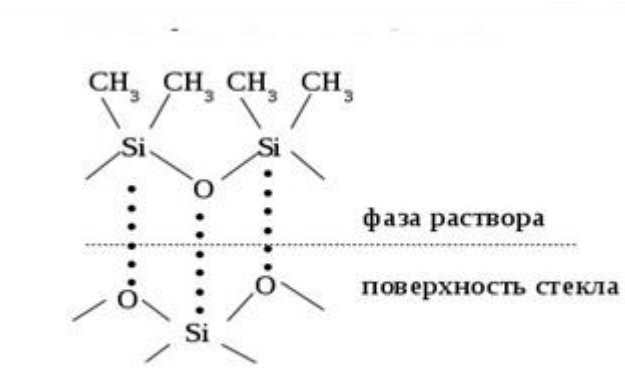

Рис. 2.1 Схема механизма адсорбции полидиметилсилоксана на поверхности стекла

2.2.2 Подготовка и модифицирование поверхности стекла, кремния и алюминия тефлоном Fluorinert C-75

Подложки из стекла, кремния и алюминия были подобраны примерно одного размера. Их поверхности тщательно очищались, затем на них наносился тефлон Fluorinert C-75. Спустя некоторое время Fluorinert C-75 испарялся с подложки, оставляя на ней слой тефлона толщиной примерно 1000нм. Нанесение покрытий на подложку было необходимо для того, чтобы их поверхностные энергии были одинаковыми.

2.2.3 Измерение углов смачивания методом сидящей капли

В методе лежащей капли измеряемой величиной является угол между твёрдой поверхностью и жидкостью в точке контакта трёх фаз.

Для измерения краевых углов смачивания в данной работе используется прибор Data Physics OCA-15.

Рис. 2.2. Прибор для измерения краевого угла смачивания Data Physics OCA-15.

Процедура измерения включает следующие действия: на предметный столик устанавливается исследуемый образец. На его поверхность с помощью шприца Hamilton (V=10мкл) наносится капля жидкости объёмом 1 мкл (дистиллированная вода). Капля освещается источником света, а ее профиль фиксируется при помощи камеры. По полученному увеличенному изображению определяют базовую лини и контур капли. Измерение краевого угла производится с помощью программного обеспечения.

В работе [77] для измерения углов смачивания использовалась гониометрическая установка (рис. 2.3).

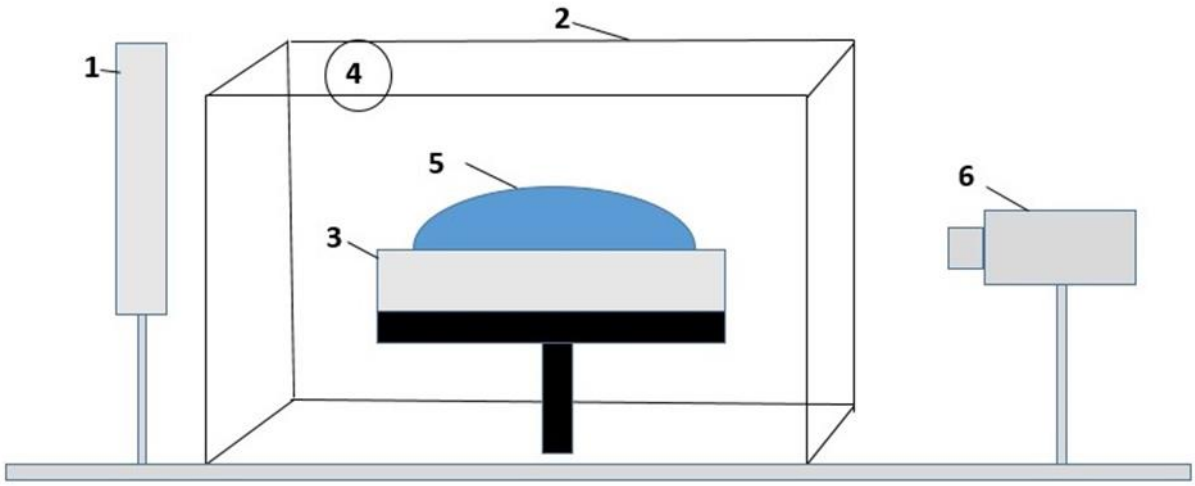

Рис. 2.3 Схема гониометрической установки для определения краевых углов смачивания: 1-источник света; 2- ячейка; 3-исследуемая подложка; 4-гигрометр; 5-капля бутанола; 6- CCD камера.

Каждая из подложек помещалась в гониометрическую установку. С помощью шприца фирмы Hamilton (10 мкл) капля бутанола объемом 3 мкл наносилась на выбранную подложку. Малый объем капли обусловлен действием силы тяжести: чем капля больше, тем сильнее она искривляется под действием этой силы, что может привести к неправильной обработке данных.

CCD камера производила снимки с частотой один кадр в секунду до полного испарения капли бутанола с подложки.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ применения ПДМС в микрофлюидике. Использование данного полимера наиболее выгодно в данной области в экономическом плане, а также ввиду ряда его преимуществ: он оптически прозрачен в широком диапазоне длин волн (совместим со многими оптическими методами обнаружения), стабилен при температурах, необходимых для обработки биологических материалов, является мягким эластомером, нетоксичен для клеток и белков, газопроницаем.

2. На основании результатов [76] определения зависимости краевого угла смачивания поверхности стекла, модифицированной ПДМС, от концентрации реагента, кратности и времени обработки установлено, что длительность обработки поверхности стекла незначительно влияет на значение краевого угла смачивания. Существенное же влияние на значение краевого угла смачивания оказывает изменение концентрации реагента.

При обработке поверхности стекла, модифицированной ПДМС-350, водой установлено, что значение краевого угла несколько снижается по сравнению с первоначальным значением. При обработке этой же поверхности гексаном сначала происходит резкое снижение краевого угла смачивания от 104,5 до 85,4°, при дальнейшей длительной выдержке в растворителе краевой угол остаётся практически неизменным.

3. При исследовании влияния эмульсионных гидрофобизирующих составов на основе ПДМС на процесс вытеснения нефти установлено, что закачка таких эмульсий не приводит к изменению фильтрационно-ёмкостных свойств пласта, но при этом обеспечивает перераспределение фильтрационных потоков и увеличение коэффициента вытеснения нефти.

4. На основании проведенного обобщения и анализа литературных данных следует признать перспективными дальнйшие исследования силиконов

с целью расширения перспектив их применения для решения научных и практических задач современного мира.

Список литературы

1. Деркач С.Р, Берестова Г.И., Мотылева Т.А. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов// Вестник Мурманского государственного технического университета.2010. 9-с.

2. Абдалла В. [и др.]. Основы смачиваемости // Нефтегазовое обозрение. – 2007. – С. 54–75.

3. Макаревич Н.А, Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции. Учебное пособие. САФУ им. М.В. Ломоносова. г. Архангельск. 2015. 362-с.

4. Клындюк А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей / БГТУ. Минск. 2011. – 317 с.

5. Nordholm, S., Forsman, J [et al]. Adsorption at Solid Surfaces. Generalized Van Der Waals Theory of Molecular Fluids in Bulk and At Surfaces. 2019. pp. 171–199.

6. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твёрдый адсорбент». Метод. указ. к лаб. работе №8 /СамГТУ. г. Самара. 2017. 14 –с.

7. M. Soustelle. Surfaces of Solids and Interfaces. Thermodynamics of Surfaces and Capillary Systems. Vol 7. 2016. pp. 65–97.

8. S. Liu. Cooperative adsorption on solid surfaces. Journal of Colloid and Interface Science. 2015. pp. 224–238.

9. Остапенко Г.И. Коллоидная химия: практикум по адсорбции.2010. 71 с.

10. Беспалова Ж.И., Смирнова Н.В., Пятерко И.А. Поверхностные явления и адсорбция. Учебное пособие. 2-е изд. перераб. и доп. ЮРГТУ(НПИ). Новочеркасск. 2010. 82-с.

11. B. Kronberg, K. Holmberg. Surfactant Adsorption at Solid Surfaces. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. 2014. Chapter 8. pp. 153–173.

12. Сургучев Л., Рейх Е.М [и др.]. Методы увеличения нефтеоотдачи: выбор и оценка эффективности. «Нефтегазовая Вертикаль». №5. 2011. С.-79.

13. Ganat T. A.-A. O. Fundamentals of Reservoir Rock Properties. Department of Petroleum Engineering Universiti Teknologi Petronas Seri Iskender. Malaysia. 2020. 162-p.

14. Maghzi A., Mohammadi S [et al]. Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation. Experimental Thermal and Fluid Science. 2012. pp.168–176.

15. Hongyan W., Xulong C [et al]. Development and application of dilute surfactant–polymer flooding system for Shengli oilfield. Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 65(1-2). 2009. pp. 45–50.

16. Shedid S. A., & Ghannam M. T. Influences of Droplet Volume on Contact Angle of Reservoir Rocks. Energy Sources, Vol. 27(11). 2005. pp. 1085–1097.

17. Dong M., Ma S., & Liu Q. Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil. Fuel. Vol 88(6). 2009. pp. 1049–1056.

18. Santanna V. C., Curbelo, F. D. S. [et al]. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2009. Vol. 66(3-4). pp. 117–120.

19. Трефилова Т.В. О роли смачиваемости в процессе нефтедобычи. Булатовские чтения. Сборник статей-2018. С. 191-194.

20. ElMofty O. Surfactant enhanced oil recovery by wettability alteration in sandstone reservoirs // Masters Theses. Paper 6928. 2012. 77-p.

21. Островская Л.Ю, Пашинин А.С. [и др.]. Смачивание низкоиндексных граней алмаза: динамические измерения. Журнал физической химии. Том 88, № 5. 2014. с. 822–829.

22. Koopal L. K. Wetting of Solid Surfaces: Fundamentals and Charge effects. Advances in Colloid and Interface Science. 2012.179-182. pp. 29–42.

23. Voinov O. V. Flow structure in a liquid wetting a solid surface. Doklady Physics. Vol. 53(1). 2008. pp.43–47.

24. Kabov O. A., & Zaitsev D. V. The effect of wetting hysteresis on drop spreading under gravity. Doklady Physics, Vol. 58(7), 2013. pp. 292–295.

25. Marmur A. Solid-Surface Characterization by Wetting. Annual Review of Materials Research. Vol. 39(1). 2009. pp. 473–489.

26. Liu S. Chemical reactions on solid surfaces. Bioprocess Engineering, 2020. pp. 291–350.

27. Yang C., Li B., [et al]. Kinetics of wetting of liquid on a solid surface. Science in China Series B: Chemistry.Vol. 52(7). 2009. pp. 868–873.

28. Priest C., Sedev R., & Ralston J. Asymmetric Wetting Hysteresis on Chemical Defects. Physical Review Letters. Vol. 99(2). 2007. 4-p.

29. Dorrer C., & Rühe J. Advancing and Receding Motion of Droplets on Ultrahydrophobic Post Surfaces. Langmuir, Vol. 22(18), 2006. pp. 7652–7657.

30. Kusumaatmaja H., & Yeomans J. M. Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces. Langmuir, Vol. 23(11). 2007. pp. 6019–6032.

31. Murtada A. Elhaj, M. Enamul Hossain [et al]. Hysteresis of wettability in porous media: a review. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2020. 9-p.

32. Heydari G., Sedighi Moghaddam [et al]. Wetting hysteresis induced by temperature changes: Supercooled water on hydrophobic surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 468. 2016. pp. 21–33.

33. Hebbar R. S., Isloor A. M., & Ismail A. F. Contact Angle Measurements. Membrane Characterizatio. 2017. pp. 219–255.

34. Abe M. Contact Angle Measurement for Solid Surface. Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena. 2019. pp. 129–135.

35. Md. Ashiqur Rahmana, Anthony M. Jacobi. Experimental investigation of wetting anisotropy on microgrooved brass surfaces. Procedia Engineering Vol. 90. 2014. pp. 611 – 617.

36. Chatain D. Anisotropy of Wetting. Annual Review of Materials Research, Vol. 38(1). 2008. pp. 45–70.

37. R. Kannan [et al]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 386. 2011. pp.36–44.

38. Mojiri H., & Aliofkhazraei M. Effect of Surface Roughness on Wetting Properties. Comprehensive Materials Finishing. 2017. pp. 276–305.

39. Gaisinskaya R.A., Hoffman A. // Diamond and Relat. Mater. Vol. 19. 2010. p. 1183.

40. Abraham Marmur. From Hygrophilic to Superhygrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials. Langmuir Vol. 24. pp. 7573-7579.

41. Abraham Marmur. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? Langmuir Vol.19. 2003. pp. 8343-8348.

42. Neelesh A. Patankar. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. Langmuir Vol. 19. 2003. pp. 1249-1253.

43. Дукаров С.В., Гладких Н.Т., Бородин С.А. Температурная зависимость смачивания в переохлаждённых конденсатах олова на углеродной подложке. ФИП PSE. Том 1. №1. 2003. С. 89-93.

44. Jae Hyun Park1 and N.R. Aluru. Temperature-dependent wettability on a titanium dioxide surface. Molecular Simulation. Vol. 35. 2009. pp. 31–37.

45. Вдовина О.С., Кожевников С.Ю. [и др.]. Теоретические основы управления гидрофильно-гидрофобным состоянием бумаги при поверхностной проклейке. Вестник Казанского технологического университета.2014. с. 92-96.

46. Shen Y., Tao J., [et al]. Relationship between Wetting Hysteresis and Contact Time of a Bouncing Droplet on Hydrophobic Surfaces. ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 7(37). 2015. 26-p.

47. Мамина Л.И., Баранов В.Н. [и др.]. Исследование зависимости смачиваемости используемых в металлургии графитов различного качества. Журнал Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. 4-с.

48. Yimsiri P., & Mackley M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. Chemical Engineering Science. Vol. 61(11). 2006. pp. 3496–3505.

49. Tang X., & Yan X. Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 81(2). 2016. pp. 378–404.

50. Van Stam, J., Van fraeyenhoven Paulien, Andersén M., & Moons E. Comparing morphology in dip-coated and spin-coated polyfluorene: fullerene films. Organic Photovoltaics XVII. Proc. of SPIE Vol. 9942. 2016. 10-p.

51. Ghosh M., Fan F., & Stebe K. J. Spontaneous Pattern Formation by Dip Coating of Colloidal Suspensions on Homogeneous Surfaces. Langmuir, Vol. 23(4). 2007. pp. 2180–2183.

52. Meagan V. Kelso, Naveen K. Mahenderkar [et al]. Spin coating epitaxial films. Science Vol.364. 2019. pp.166–169.

53. Dunbar P. Birnie III. Spin Coating: Art and Science. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Springer-Verlag Wien. Chapter 11. 2013.pp. 263-274.

54. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии .77 (7). 2008. с. 619-638.

55. Коломыткин Д.О, Галлямов М.О, Хохлов А.Р. Гидрофобные свойства углеродной ткани с покрытием из Фторполимера Teflon AF 2400, нанесённым из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода. Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. Том 6. №1.2011. с.53-68.

56. Баранов О.В., Комарова Л.Г. [и др.]. Гидрофобные покрытия на целлюлозных материалах. Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies .2018. Том 13. № 6. С.28-34.

57. Козьмина Н.С., Егорова Н.А. [и др.]. Исследование стабильности гидрофобных свойств покрытий из порошковых эпоксидных композиций, модифицированных высокодисперсным политетрафторэтиленом. ОЛИГОМЕРЫ – 2017.Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. 2017. с. 141.

58. L. Torrisi, M. Cutroneo [et al]. IR ns pulsed laser irradiation of Polydimethylsiloxane in vacuum. Vacuum. 2020. 12-p.

59. J. E. Mark, D. W. Schaefer, G. Lin. The Polysiloxanes, Oxford University Press, New York. 2015.

60. P. Jerschow. Silicone Elastomers. Smithers Rapra Technology. Shrewsbury. UK 2002.

61. V. Villani, V. Lavallata. Unusual rheological properties of lightly crosslinked polydimethylsiloxane. Macromol. Chem. Phys.2017. 12-p.

62. A. Mata, A.J. Fleischman, S. Roy, Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems, Biomed. Microdevices. Vol. 7 (4). 2005. pp. 281–293.

63. L. Bistricic, V. Borjanovic [et al]. Spectroscopic study of poly(dimethylsiloxane) ZnO nanocomposites exposed to proton irradiation. Macromol. Symp. Vol.339. 2014. pp. 91–99.

64. H.X. Rao, F.N. Liu, Z.Y. Zhang. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane, J. Membr. Sci. 303 (1–2). 2007. pp. 132–139.

65. G. Firpo, E. Angeli [et al]. Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes. J. Membr. Sci. 481. 2015. pp. 1–8.

66. H. Shiku, T. Saito [et al.]. Oxygen permeability of surface-modified poly(dimethylsiloxane) characterized by scanning electrochemical microscopy, Chem. Lett. Vol. 35 (2). 2006. p. 234.

67. Li Z, Nambiar S, Zheng W, Yeow JTW. PDMS/singlewalled carbon nanotube composite for proton radiation shielding in space applications. Materials Letters 2013; (108). pp. 79–83.

68. Lauk-Dubitskiy SE, Astrelina TA [et al]. A novel comprehensive approach for human vascular allografts cryopreservation and radiation sterilization for the tissue engineering industry. Saratov Journal of Medical Scientific Research 2015; 11 (4). pp. 624–632.

69. Mata A, Fleischman AJ, Roy S. Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/ nanosystems. Biomed Microdevices 2005. Vol. 7 (4). pp. 281–293.

70. Li H, Li X, Luoa C [et al]. Icephobicity of polydimethylsiloxaneb-poly (fluorinated acrylate). Thin Solid Films. Vol.573. 2014. pp. 67–73.

71. Palsule AS, Clarson SJ [et al]. Gamma Irradiation of Silicones. Organometallic Polymers.Vol.18. 2008. p. 207.

72. Лаук-Дубицкий С.Е, Астрелина Т.А. [и др.] Оценка применения полидиметилсилоксана низкой вязкости для криоконсервации и радиационной стерилизации сосудистых аллографов человека. Саратовский научно-медицинский журнал. 2016. Т. 12, № 4. С.662-670.

73. Ng J.M., Gitlin I., Stroock A.D. [et al]. Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems // J. Electrophoresis. Vol. 23. 2002. pp. 3461–3473.

74. М.Л. Занавескин, А.А. Миронова, А.М. Попов. Микрофлюидика и её перспективы в медицине. Молекулярная медицина. №5. 2012. 8-с.

75. Демахин С.А., Демахин А.Г. Селективные методы изоляции водопритока в нефтяные скважины. Учебное пособие. Саратов Изд-во ГосУНЦ «Колледж». 2003. 167-с.

76. Мазаев В.В. Двухфазная фильтрация жидкостей в пористых гидрофильных средах, модифицированных кремнийорганическими гидрофобизаторами. Автореферат диссертации на соискания учёной степени к.т.н. Тюмень. 2004. 24-с.

77. Дудник А.Н. Исследование влияния теплопроводности подложек на кинетику растекания капли жидкости. ВКР. Тюмень. 2018. 24-с.