

УДК 538.9; 53.09; 544.72

СИЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА ОТ ДАВЛЕНИЯ

Академик РАН А. И. Русанов^{1,2,*}, Н. Е. Есипова^{1,**}, В. Д. Соболев¹

Поступило 02.04.2019 г.

Хотя обычные давления типично слабо влияют на свойства конденсированных фаз и их поверхностных слоёв, в физико-химии поверхностей обнаружена величина — краевой угол на линии трёхфазного контакта, — весьма чувствительная к давлению. В опытах с прилипшим к твёрдой поверхности пузырьком воздуха в воде увеличение гидростатического давления менее чем вдвое давало прирост краевого угла более чем на 10° , если сам угол достаточно меньше 90° . При этом линия трёхфазного контакта остаётся неподвижной и дело сводится лишь к изменению ориентации поверхности жидкость–газ. Если же угол (неважно, острый или тупой) близок к 90° , возникает подвижность линии трёхфазного контакта в качестве альтернативного пути достижения равновесия. Для объяснения этих явлений сформулирована термодинамическая теория. Показано, что при фиксированной линии трёхфазного контакта повышение давления в жидкости всегда вызывает рост краевого угла.

Ключевые слова: смачивание, гидрофобность, угол смачивания, линия трёхфазного контакта.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872169-173>

Вместе с температурой давление является одним из основополагающих параметров состояния, а потому — важным параметром любой физической задачи. Естественно, давление выступает в роли одной из основных переменных и в термодинамике поверхностных явлений [1, 2]. Однако исследований, посвящённых этой величине, чрезвычайно мало. Если температурная зависимость поверхностных величин представлена в литературе сотнями публикаций, то влияние давления изучалось буквально в единичных работах (в качестве примера можно привести исследование зависимости поверхностного натяжения жидкостей от давления [3–6]). Чем же вызвано такое положение? Дело в том, что поверхностные явления типично происходят на границе конденсированных фаз и связаны с их свойствами, а влияние давления на свойства конденсированных фаз возможно лишь при высоких давлениях. Жидкости при обычной температуре уже обладают внутренним давлением порядка 10 тыс. атмосфер. Ясно, что для получения заметных эффектов для жидкостей и их поверхностных слоёв необходимы давления того же порядка. Иными словами, речь идёт об использовании довольно сложной (и опасной) техники высоких давлений, доступной далеко не каждой лаборатории.

Из сказанного следует, что от применения обычных давлений в физико-химии поверхностных явлений можно ожидать лишь незначительных, можно сказать, пренебрежимо малых эффектов. Открытие здесь больших эффектов было бы сенсацией, но именно об этом и сообщается в данной работе, посвящённой изучению краевого угла пузырька в жидкости при его прилипанию к стенке сосуда. Как обнаружилось, изменение давления жидкости в пределах от одной до двух атмосфер смещает краевой угол на величины, далеко выходящие за пределы погрешностей. Явление характеризуется и другими интересными деталями, описанными ниже.

Для капли воды или пузырька в воде размером 1 мм и меньше (как в нашем эксперименте) межфазная поверхность должна иметь сферическую форму, ибо такой размер на порядок меньше капиллярной постоянной воды. Это значит, что прилипший к стенке пузырёк в общем случае имеет форму шарового сегмента, причём если вода смачивает стенку (краевой угол $\theta < \pi/2$), то сегмент больше половины шара, а если не смачивает ($\theta > \pi/2$), то меньше половины шара (рис. 1). Из рис. 1 следует соотношение

$$h = R \pm (R^2 - r^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где h и R — соответственно высота и радиус сегмента, r — радиус его основания (радиус линии контакта трёх фаз: воздуха α , воды β и твёрдого тела γ); верхний знак “плюс” относится к случаю смачивающей (рис. 1а), а нижний знак “минус” — к случаю

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской Академии наук, Москва

²Санкт-Петербургский государственный университет

*E-mail: airusanov@mail.ru

**E-mail: nesipova@mail.ru

несмачивающей (рис. 1б) жидкости. Для краевого угла имеем выражение

$$\cos\theta = \frac{h-R}{R}. \quad (2)$$

Подставляя теперь (1) в (2), получаем

$$\cos\theta = \pm \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \quad (3)$$

где, как и в (1), плюс относится к случаю смачивающей (рис. 1а), а нижний минус — несмачивающей жидкости (рис. 1б). Формула (3) показывает, что краевой угол определяется отношением радиусов r и R и зависит явно от одного из них, если второй фиксирован.

Посмотрим сначала, к каким выводам приводит формула (3) в отношении прилипшего пузырька при постоянстве радиуса линии трёхфазного контакта r . Если объём пузырька уменьшается под влиянием внешнего давления, то в случае смачивающей жидкости уменьшается и радиус пузырька. Тогда, согласно (3), уменьшается и косинус краевого угла, а сам угол, естественно, увеличивается. В случае же несмачивающей жидкости при уменьшении объёма пузырька его радиус, наоборот, увеличивается и вся правая часть (3) возрастает по абсолютной величине. Но теперь перед всем выражением стоит знак “минус”, а потому косинус краевого угла всё же уменьшается, а сам угол растёт, как и в первом случае. Таким образом, при уменьшении объёма пузырька в обоих рассмотренных случаях краевой угол растёт. Именно такая картина и наблюдается в эксперименте, причём изменение краевого угла значительно, а постоянство радиуса r , где оно наблюдается, надёжно фиксируется.

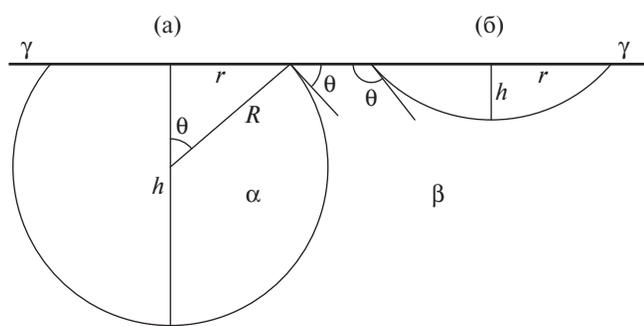


Рис. 1. Прилипший к стенке пузырь в случае смачивающей ($\theta < \pi/2$) и несмачивающей ($\theta > \pi/2$) стенку жидкости (случаи а и б): h и R — высота и радиус шарового сегмента, r — радиус его основания, θ — краевой угол. Обозначение фаз: α — газ, β — жидкость, γ — твёрдое тело.

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены результаты измерений равновесного краевого угла воды на линии трёхфазного контакта прилипшего к поверхности твёрдого тела пузырька воздуха как функции гидростатического давления в воде для случаев острого и тупого краевого угла. В первом случае (рис. 2) в качестве подложки использовался кремний, и повышение давления менее чем в два раза вызывало увеличение краевого угла более чем на 10° . При этом радиус линии трёхфазного контакта r оставался неизменным. Во втором случае (рис. 3) в качестве подложки использовался парафин, а возрастание краевого угла с давлением сменялось его постоянством. При этом радиус r становился переменным, как того и требует уравнение (3).

Для того чтобы понять, чем вызвано столь значительное изменение краевого угла с давлением и постоянство контактной площади пузырька, обратимся к термодинамике поверхностей. В условиях

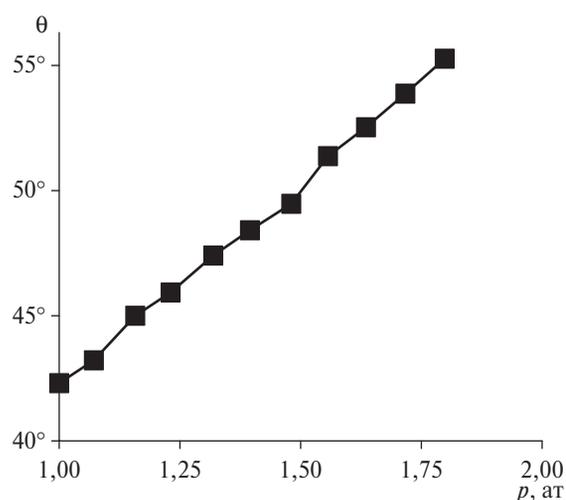


Рис. 2. Краевой угол воды в пузыре, прилипшем к поверхности кремния, как функция давления воды.

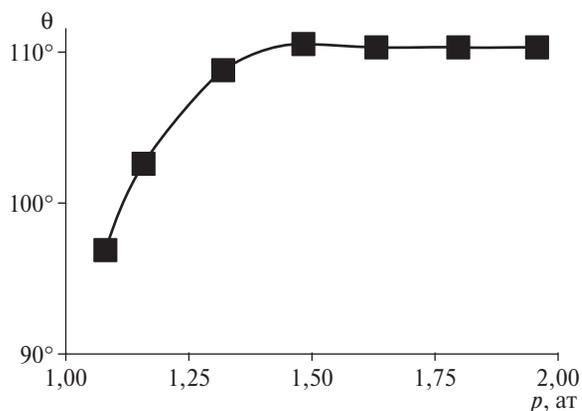


Рис. 3. Краевой угол воды в пузыре, прилипшем к поверхности парафина, как функция давления воды.

равновесия краевой угол θ удовлетворяет обобщённому уравнению Юнга [7, 8]

$$\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma}(\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) + \frac{k_l}{\gamma}\left(\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial\kappa}{\partial r}\right), \quad (4)$$

где k_s — коэффициент поверхностной шероховатости (предполагается одинаковым для поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$), γ — поверхностное натяжение жидкости, σ — термодинамическое поверхностное натяжение твёрдого тела, k_l — коэффициент линейной шероховатости (относится к линии трёхфазного контакта с учётом также мозаичности твёрдой поверхности), κ — термодинамическое линейное натяжение твёрдого тела. Напомним, что в отличие от жидкостей (мы могли бы написать $\gamma = \sigma^{\alpha\beta}$) термодинамическое (работа образования единицы поверхности) и механическое определения поверхностного натяжения дают разные величины (отсюда и разница в обозначениях). Аналогично дело обстоит и с линейным натяжением.

Присмотримся к уравнению (4) применительно к пузырьку в условиях переменного внешнего давления. Для пузырька внешней средой является жидкость, уже обладающая огромным внутренним давлением. Поэтому, если меняющееся давление остаётся порядка атмосферного, изменением межфазных свойств на границе жидкости с малорастворимым газом или твёрдым телом можно пренебречь. Из таких величин мы находим в уравнении (4) γ , $\sigma^{\beta\gamma}$ и κ .

Последняя величина (термодинамическое линейное натяжение) входит во второе слагаемое в (4), которое мы сразу можем отбросить, поскольку рассматриваем хоть и малый, но макроскопический пузырёк (размером порядка 1 мм). Это тем более можно делать в условиях постоянства радиуса r , когда второе слагаемое даёт малый вклад в величину краевого угла, но совсем не даёт вклада в интересующее нас изменение краевого угла. То же можно сказать и о коэффициенте шероховатости k_s (он мог бы измениться лишь при высоких давлениях, приводящих к деформации твёрдого тела).

Остаётся величина $\sigma^{\alpha\gamma}$, и мы можем теперь заключить на основании уравнения (4), что наблюдающееся в эксперименте уменьшение косинуса краевого угла с повышением давления может быть вызвано только уменьшением термодинамического поверхностного натяжения твёрдого тела в контакте с пузырьком.

Рассмотрим эту величину поподробнее. Когда пузырёк, поднимаясь и расталкивая жидкость, упирается в верхнюю стенку сосуда, то между ним

и стенкой остаётся жидкая прослойка, характеризующаяся в литературе как тонкая смачивающая плёнка [1, 9]. Отметим, что в термодинамике тонких плёнок [1, 10–12] смачивающие плёнки занимают особое место в связи с тем, что в отличие от свободных плёнок они являются неавтономными (зависят от свойств подложки). В случае свободной плёнки можно оперировать с её натяжением как самостоятельной величиной. Натяжение же смачивающей плёнки (типично отрицательное) является лишь частью общего межфазного натяжения между твёрдым телом и прилегающей фазой. С этим-то общим натяжением и приходится иметь дело во всех термодинамических соотношениях.

При переменном давлении проще всего рассматривать смачивающую плёнку как адсорбционный слой воды, находящийся в равновесии с паром воды внутри пузырька, и исходить из уравнения адсорбции Гиббса. Последнее, напомним, было выведено для жидких поверхностей Гиббсом, а для твёрдых — значительно позже [13–15]. В случае твёрдой поверхности обобщённое уравнение адсорбции может быть записано в терминах как механического (через тензор поверхностного натяжения $\hat{\gamma}$), так и термодинамического поверхностного натяжения σ . Нам, естественно, нужен второй вариант, и мы ограничимся не самой сложной формой [14]

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\bar{s}dT + (\hat{\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}\hat{1}) : d\hat{\epsilon}^\sigma - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (5)$$

где \bar{s} — избыток энтропии на единицу поверхности, $\hat{1}$ — единичный тензор (символ Кронекера), $\hat{\epsilon}^\sigma$ — тензор поверхностной деформации (двоеточие означает бискалярное произведение тензоров), Γ_i и μ_i — адсорбция и химический потенциал компонента i . Для жидкостей механическое и термодинамическое определения поверхностного натяжения дают один и тот же результат, тензоры в круглых скобках совпадают и второе слагаемое в правой части (5) исчезает. С другой стороны, второе слагаемое элиминируется и в случае абсолютно твёрдого тела, поскольку оно не способно к деформации и $d\hat{\epsilon}^\sigma = 0$. Таким образом, традиционная форма уравнения адсорбции Гиббса восстанавливается не только для жидкости, но и для твёрдого тела, если оно не способно к деформации.

Считая температуру постоянной, стенку, куда устроился пузырёк, недеформируемой и пренебрегая малыми примесями (в частности, растворимостью воздуха в воде), получаем из (5) предельно простое соотношение

$$d\sigma^{\alpha\gamma} \approx -\Gamma d\mu, \quad (6)$$

где Γ и μ — адсорбция и химический потенциал воды. При постоянстве температуры уравнение Гиббса—Дюгема для однокомпонентной жидкости даёт

$$dp = \rho d\mu, \quad (7)$$

где ρ — плотность жидкости. Ввиду малой сжимаемости жидкости вдали от критической точки величину ρ можно считать практически постоянной, а величины dp и $d\mu$ — пропорциональными друг другу согласно (7). В пренебрежении растворимостью воздуха соотношение (7) применимо к реальной воде (в наших обозначениях $dp \equiv dp^B$). После подстановки (7) в (6) получаем

$$d\sigma^{\alpha\gamma} \approx -\tau dp^B, \quad (8)$$

где τ — толщина смачивающей плёнки ввиду соотношения $\tau \approx \Gamma/\rho$.

Из (8) видно, что с повышением давления в жидкости термодинамическое поверхностное натяжение твёрдого тела снижается. Соответственно уменьшается косинус краевого угла, а сам угол увеличивается, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, уравнение (8) уже даёт качественное объяснение эксперимента. Однако нам важна и количественная сторона, ведь наблюдаются значительные эффекты. Из (7) видно, что если давление повышается в два раза, то точно так же в два раза увеличивается химический потенциал воды. Равновесие с малым пузырьком устанавливается очень быстро, так что химический потенциал пара воды внутри пузырька тоже увеличивается в два раза. Из выражения же (6) следует, что, поскольку адсорбция также растёт с химическим потенциалом, удвоение последнего означает падение термодинамического поверхностного натяжения более чем в два раза. Из сказанного следует, что увеличение давления в жидкости всего лишь в два раза уже достаточно для получения больших эффектов.

Остаётся обсудить постоянство (или, наоборот, непостоянство) площади основания пузырька и радиуса r при изменении давления. Здесь опять нужно вспомнить неавтономность смачивающей плёнки и необходимость учёта твёрдой части поверхностных слоёв при написании условий равновесия. Твёрдые слои не обладают подвижностью, и единственная подвижная межфазная граница — это поверхность $\alpha\beta$, от положения которой зависит величина краевого угла. При анализе обобщённого уравнения

Юнга в пренебрежении второго слагаемого (куда и входит r) мы установили, что для макроскопического пузырька падение термодинамического поверхностного натяжения компенсируется именно ростом краевого угла. Последнее не требует изменения радиуса r и именно при постоянстве r является энергетически менее затратным в сравнении с движением линии трёхфазного контакта по поверхности даже полированного поликристаллического образца. Однако возможность компенсировать изменение натяжения смачивающей плёнки изменением краевого угла имеет свои ограничения. Если всего возможного диапазона изменения краевого угла всё же не хватает для компенсации, вступает в действие другой механизм, связанный со смещением линии трёхфазного контакта, и радиус r начинает меняться. Это особенно заметно при крайнем угле вблизи $\pi/2$, когда компенсационная способность краевого угла становится минимальной. Переход от одного механизма компенсации падения поверхностного натяжения $\sigma^{\alpha\gamma}$ к другому наглядно иллюстрируется ходом кривой на рис. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
2. Rusanov A.I. Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. В.: Akademie-Verlag, 1978.
3. Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Хабаров В.Н. // ДАН. 1972. Т. 202. С. 304.
4. Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 92.
5. Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. С. 407.
6. Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. С. 120.
7. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rept. 1996. V. 23. С. 173.
8. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. С. 815.
9. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
10. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. С. 718.
11. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 142.
12. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 149, 237.
13. Eriksson J.C. // Surf. Sci. 1969. V. 14. P. 221.
14. Rusanov A.I. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 330.
15. Rusanov A.I. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 111.

STRONG DEPENDENCE OF CONTACT ANGLE ON PRESSURE**Academician of the RAS A. I. Rusanov^{1,2}, N. E. Esipova¹, V. D. Sobolev¹**¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*²*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation*

Received April 2, 2019

Although the usual pressures typically only slightly affect the properties of condensed phases and their surface layers, in physical chemistry of surfaces, it was found a quantity, the contact angle on the three-phase contact line, that is very sensitive to pressure. In experiments with an air bubble in water stuck to a solid surface, an increase in hydrostatic pressure of less than doubled gave an increase in the contact angle of more than 10° if the angle itself was sufficient but less than 90° . Changing the orientation of the liquid — gas surface. If the angle (no matter sharp or obtuse) is close to 90° , the mobility of the three-phase contact line arises as an alternative way to achieve equilibrium. To explain these phenomena, a thermodynamic theory is formulated. It is shown that with a fixed line of three-phase contact, an increase in pressure in a liquid always causes an increase in the contact angle. At the same time, an increase in the hydrostatic pressure of water by two times is equivalent to an increase in the partial pressure of water vapor inside the bubble by a factor of seven.

Keywords: wetting, hydrophobicity, contact angle, three-phase contact line.