

УДК 532.64:532.68

СТАТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО СМАЧИВАНИЯ

Б.Д. Сумм, О.А. Соболева

(кафедра коллоидной химии)

В обзоре представлены результаты экспериментальных исследований статики и кинетики избирательного смачивания при контакте гидрофильных и гидрофобных твердых поверхностей одновременно с полярными жидкостями (вода, глицерин, растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ)) и неполярными жидкостями (предельные углеводороды от октана до пентадекана, парафиновое и вазелиновое масла). Выявлены существенные отличия избирательного смачивания от смачивания в системе твердая поверхность–жидкость–газ: 1) при избирательном смачивании кинетика процесса определяется отталкиванием (преодолением адгезии) пленки жидкости-предшественника от твердой поверхности; 2) стационарные (равновесные) краевые углы избирательного смачивания устанавливаются в течение очень длительного периода; 3) адсорбционные слои ПАВ (в особенности высокомолекулярных ПАВ и белков) на границе двух жидкостей обладают реологическими свойствами (предельным напряжением сдвига), что оказывает сильное влияние на краевые углы избирательного смачивания.

Избирательное смачивание (ИС) происходит при контакте твердого тела (S) с двумя несмешивающимися жидкостями. Одна из них (L_1) самопроизвольно без действия внешних сил оттесняется с поверхности твердого тела другой жидкостью (L_2). Обычно жидкости L_1 и L_2 достаточно сильно различаются по своей полярности. Чаще всего полярная жидкость – это вода или водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ); неполярная жидкость – углеводороды или другие органические вещества.

Термин ИС ввел академик П.А. Ребиндер в 30-х годах XX в. [1]. В англоязычной литературе приняты термины *preferential* (или *displacement wetting*). П.А. Ребиндер ввел основные характеристики ИС – краевой угол θ_{12} (его принято отсчитывать в сторону более полярной жидкости) и отношение β значений теплоты смачивания (Q_{w1} и Q_{w2}) твердого тела жидкостями L_1 и L_2 . Величина β представляет по Ребиндеру количественную характеристику полярности твердой поверхности. Если $\beta > 1$, поверхность является полярной (гидрофильной). При $\beta < 1$ твердая поверхность неполярна (гидрофобна). Например, для силикагеля $\beta = 1,8–2,0$, а для угля $\beta = 0,3$. Еще один важный результат, полученный П.А. Ребиндером при изучении ИС, – большой пороговый гистерезис, т.е. сильная зависимость краевых углов θ_{12} от порядка соприкосновения жидкостей L_1 и L_2 с данной твердой поверхностью. ИС играет важную роль во многих технологических процес-

сах – в нефтедобыче при вытеснении нефти водой и растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2], в полиграфии [3], в действии моющих средств [4], во флотации [5] и т.д. П.А. Ребиндер обосновал и развил методы управления ИС с помощью ПАВ и успешно применил эти методы для решения многих прикладных задач (процессы флотации, моющего действия, полиграфии, нанесения покрытий, очистки от загрязнений и др. [1]).

ИС представляет более сложный физико-химический процесс, чем смачивание при нанесении жидкости на твердую поверхность, граничащую с газом. Наиболее важное отличие заключается в том, что для осуществления ИС необходимо оттеснить с твердой поверхности контактирующую с ней жидкость (далее для обозначения вытесняемой жидкости будем использовать термин “прекурсор”). Для этого в свою очередь необходимо отделение слоя жидкости-прекурсора от твердой поверхности (т.е. требуется преодолеть адгезию прекурсора). Последующее вытеснение прекурсора связано с преодолением вязкого трения. Чтобы установить лимитирующие стадии ИС и контролирующие их механизмы, необходимо изучение кинетических закономерностей ИС.

Другая важная особенность ИС относится к использованию ПАВ для регулирования краевых углов, а также скорости вытеснения жидкостей-прекурсоров. Адсорбция ПАВ и строение адсорбционных слоев ПАВ на межфазной поверхности L_1/L_2

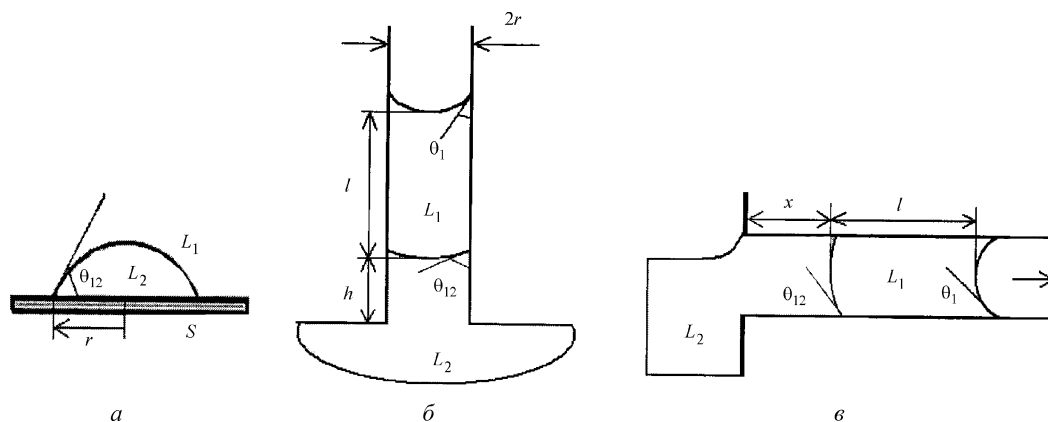


Рис. 1. Схемы экспериментов по изучению ИС методами: *а* – сидящей капли; *б* – капиллярного поднятия; *в* – капиллярного течения в горизонтальных капиллярах

имеют достаточно большие отличия по сравнению с адсорбцией на поверхности раствор/газ. Эти отличия особенно значительны при использовании высокомолекулярных ПАВ, в том числе биополимеров и белков. Так, адсорбционные слои этих ПАВ на межфазной поверхности полярная жидкость/неполярная жидкость обладают ярко выраженными реологическими свойствами (предельным напряжением сдвига и др.) [6–8]. Следовательно, этот фактор может существенно влиять на процесс ИС и на краевые углы ИС. Кинетические закономерности ИС и влияние реологических свойств адсорбционных слоев ПАВ начали исследоваться систематически в последние 15–20 лет [9–11]. В данной статье представлены результаты, полученные при изучении этих проблем на кафедре коллоидной химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Объекты исследования

В качестве неполярных жидкостей (L_1) использовали *n*-алканы (от октана до пентадекана), бензол, толуол марки “х.ч.”, вазелиновое и парафиновое масла. В качестве полярных жидкостей (L_2) использовали дистиллированную воду, водные растворы ионогенных и неионогенных ПАВ (гексадецилтриметиламмоний бромид (СТАВ); додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфаты натрия (SDS, STS, SHS соответственно); тритон X-100 (TX-100), желатина, α -химотрипсин*), глицерин. Кроме того, в качестве полярной жидкости использовали промышленные антивспениватели DB-310 и Q2-1517 фирмы “Dow Corning”, представляющие собой прямые органосилоксановые эмульсии, стабилизированные смесью неионогенных или неионогенных и анионных ПАВ. В качестве гидрофильных твердых поверхностей использовали стеклянные пластины и капилляры

радиусом 0,3 мм, которые предварительно очищали выдерживанием в хромовой смеси и многократным кипячением в дистиллированной воде. Степень очистки контролировали по величине краевого угла воды (θ_2) на воздухе ($\theta_2 < 5$ град). Менее полярные и гидрофобные поверхности получали химическим модифицированием стеклянных пластин и капилляров с помощью органосилонов. В зависимости от степени модифицирования значения θ_2 составляли 24, 55 и 104 град.

Методика экспериментов

Для определения статических краевых углов (при неподвижной линии трехфазного контакта) использовали два метода: прямой гониометрический метод для сидящей капли на пластине, а также метод расчета по высоте подъема жидкости в вертикальном капилляре. В первом методе для формирования углов натекания θ_a дозированную каплю воды (или раствора ПАВ) помещали на горизонтальную пластину, предварительно погруженную в неполярную жидкость (рис. 1, *а*). Для определения углов оттекания θ_r к пластине, погруженной в воду (или раствор ПАВ), снизу подводили каплю органической жидкости. В обоих случаях краевой угол отсчитывали в сторону полярной фазы. Каждое измерение краевых углов проводили 6–10 раз; среднеквадратичная ошибка определения составила 1–2 град. В методе капиллярного поднятия в стеклянную трубку предварительно помещали “столбик” углеводородной жидкости L_1 длиной l , далее устанавливали ее вертикально и приводили в контакт с поверхностью жидкости L_2 в кювете (рис. 1, *б*). После окончания капиллярного подъема катетометром КМ-6 измеряли высоту подъема воды h . Расчет краевых углов ИС (θ_{12}) проводили по уравнению:

*Все ПАВ фирмы “Serva”.

$$\cos \theta_{12} = [r g (\rho_1 + \rho_2 h) - 2\sigma_1 \cos \theta_1] / 2 \sigma_{12}, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность жидкостей L_1 и L_2 ; σ_1 , σ_2 и σ_{12} – поверхностное натяжение на границах L_1 /воздух и L_2 /воздух, а также межфазное натяжение на границе L_1/L_2 (значения поверхностного и межфазного натяжения взяты из справочной литературы); r – радиус капилляра, θ_1 – краевой угол на мениске L_1 /воздух, рассчитанный по высоте капиллярного поднятия жидкости L_1 . Определяемые таким образом углы являются углами натекания θ_a . Для формирования углов оттекания θ_r капилляр после введения в него “столбика” углеводородной жидкости принудительно заполняли водой на 6–7 см (эта величина существенно превышает значение h). Затем капилляр устанавливали вертикально и приводили в контакт с поверхностью воды в кювете. Часть воды из капилляра вытекала в кювету. После остановки процесса определяли высоту капиллярного поднятия h и рассчитывали углы оттекания по уравнению (1). Среднеквадратичная ошибка определения краевых углов (из 6–12 экспериментов) составляет 2–5 град.

Кинетику ИС изучали следующими методами: 1) при нанесении капли воды на пластину, помещенную в неполярную жидкость, измеряли высоту капли, радиус (или диаметр) ее основания и краевой угол θ_{12} в зависимости от времени t контакта капли с подложкой. Для изучения начальной стадии ИС использовали профильную (боковую) киносъемку; 2) изучали кинетику вытеснения неполярной жидкости водой из горизонтальных стеклянных капилляров в отсутствие дополнительного давления. В этом случае измеряли перемещение межфазного мениска x

в зависимости от времени t (рис. 1, в). Кроме того, проводили визуальное наблюдение за формой межфазного мениска (для этого в некоторых случаях использовали фотосъемку).

Начальная стадия избирательного смачивания

Начальную стадию избирательного смачивания при нанесении капли на стеклянную пластину изучали на двух системах: 1) стекло–*n*-гексан–капля глицерина; 2) стекло–парафиновое масло ($\rho_1 = 0,87$ г/см³, $\eta_1 = 0,12$ Па·с)–капля воды. В первом случае вязкость вытесняемой жидкости намного больше, чем у вытесняющей ($\eta_2 \gg \eta_1$), во втором случае, наоборот, $\eta_1 \gg \eta_2$ [12]. Краевые углы θ_{12} и радиусы основания капли r в процессе растекания определяли профильной (боковой) съемкой капли с частотой 2 кадр/с. Кинетика ИС в этих двух системах сильно различается. У капли глицерина контакт со стеклом наступал практически немедленно после ее нанесения. Во втором случае между каплей воды и стеклом в течение 30–40 с после нанесения капли сохранялась тонкая пленка парафинового масла. Растекание воды по стеклу начиналось только после разрыва этой пленки.

Для указанных систем кинетические зависимости $\theta_{12}(t)$ и $r(t)$ достаточно четко выявляют две стадии ИС (рис. 2). На начальной стадии продолжительностью в несколько секунд краевые углы быстро уменьшаются от 180 до 80–90 град. Зависимость $r(t)$ линейна, т.е. перемещение периметра смачивания происходит с постоянной скоростью. Следовательно, первая стадия протекает в режиме граничной кинетики и лимитируется процессом, протекающим возле линии трехфазного контакта. Для обеих систем

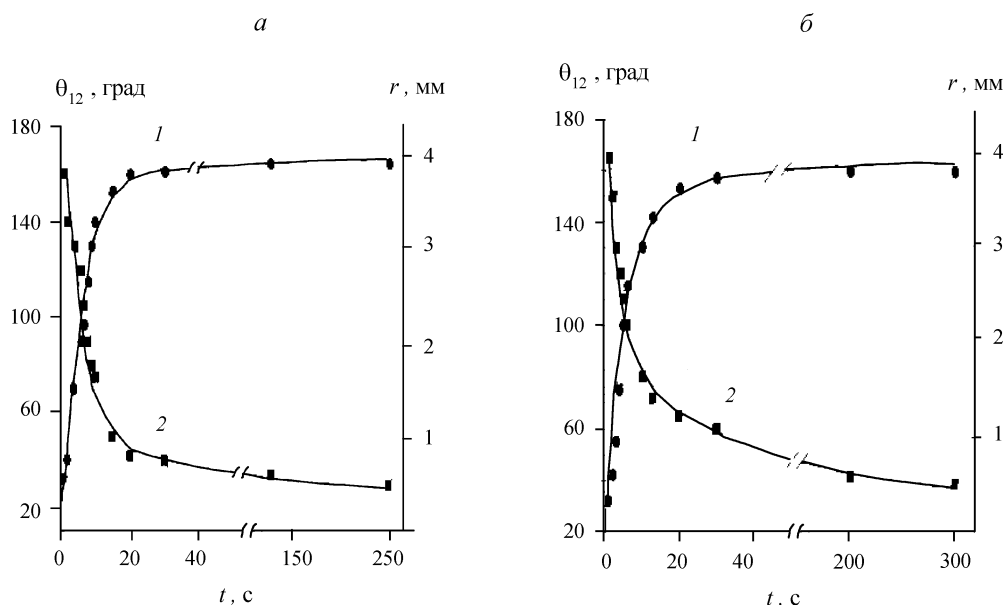


Рис. 2. Кинетика растекания $r(t)$ (1) и $\theta_{12}(t)$ (2) для систем: а – стекло–капля воды в среде парафинового масла, б – стекло–капля глицерина в среде *n*-гексана (объем капель 100 мм³)

Т а б л и ц а 1

Зависимость краевых углов ИС и размеров капель воды от времени

Система	Время	θ_{12} , град	Диаметр основания капли, мм	Высота капли, мм	Объем капли, мм ³
Стекло–додекан–вода	5 мин	27	2,79	1,33	1,03
	4 сут	20	2,82	0,25	0,80
	10 сут	15	2,89	0,20	0,66
	20 сут	9	2,8	0,12	0,37
Гидрофобизованное стекло–додекан–вода	5 мин	166	0,34	1,42	1,56
	1 сут	161	0,44	1,34	1,36
	4 сут	161	0,45	1,33	1,33
	10 сут	160	0,46	1,33	1,33
	20 сут	160	0,46	1,33	1,33
	60 сут	160	0,46	1,32	1,31

скорости растекания одинаковы (0,05 см/с), несмотря на существенное (три порядка) различие значений вязкости вытесняемых жидкостей. Поэтому лимитирующим фактором ИС следует считать “деадгезию” прекурсора.

На второй стадии продолжительностью до 15–20 мин динамические краевые углы $\theta_{12} < 90$ град. Перемещение периметра смачивания описывается степенным соотношением $r = At^{0,1}$. Это соотношение согласуется с теоретическим уравнением самопроизвольного растекания капли по поверхности твердого тела, когда основным сопротивлением является вязкое трение в объеме капли [13].

Во всех описанных выше экспериментах время между формированием межфазного мениска и измерением краевых углов не превышало 1–2 ч. Однако такие процессы, как “деадгезия” жидкости L_1 и ее оттеснение от поверхности твердого тела, могут идти весьма медленно. Поэтому была изучена зависимость краевых углов ИС θ_{12} капель воды в среде предельных углеводородов (*n*-декана, *n*-додекана и *n*-пентадекана) при контакте с гидрофильной и гидрофобной поверхностями (стекло и гидрофобизованное стекло) при очень длительной продолжительности эксперимента (до двух месяцев) [14].

Полученные результаты (табл. 1) показывают, что на гидрофильном стекле углы θ_{12} постепенно уменьшаются (в пределе до нуля). При этом высота капли сокращается очень сильно, а диаметр основания длительное время почти не меняется. Рассчитанный по размерам капли объем постепенно уменьшается и при очень длительной выдержке (порядка месяца) капли исчезают. Это наблюдение нельзя объяснить растворением воды в углеводороде, поскольку эксперименты проводили с взаимно насыщенными

жидкостями. Кроме того, на гидрофобной поверхности объем капель менялся мало. Поэтому уменьшение объема капли можно объяснить тем, что происходит постепенное вытекание из капли тонкой смачивающей пленки, оттесняющей с поверхности стекла углеводородную жидкость. Таким образом, в условиях ИС вода при достаточной длительности процесса полностью смачивает поверхность стекла (как и на воздухе). Отсюда следует важный вывод – углеводородная жидкость влияет не на равновесные краевые углы, а на кинетику ИС. Поэтому на измеряемые краевые углы θ_{12} может влиять адгезия прекурсора к твердой поверхности.

Влияние адгезии вытесняемой жидкости на статические закономерности ИС

Краевые углы, соответствующие неподвижной линии трехфазного контакта (ЛТК), принято называть статическими [15]. При ИС статические краевые углы θ_{12} зависят не только от природы твердой поверхности и жидкостей, участвующих в ИС, но и от других факторов. Одним из них является площадь контакта вытесняемой жидкости с твердой поверхностью. Влияние этого фактора удобно изучать, варьируя длину l “столбика” углеводорода, вытесняемого из вертикальных капилляров, или радиус капилляров r (рис. 3) [16]. Увеличение площади контакта углеводород/стекло при изменении l или r способствует возрастанию краевых углов θ_{12} . Сопоставление результатов, полученных на исходных (гидроксильированных) капиллярах и на капиллярах с химически модифицированной поверхностью, показывает, что чем меньше поверхностная энергия подложки (т.е. чем гидрофобнее поверхность капилляра), тем слабее проявляется влияние площади ад-

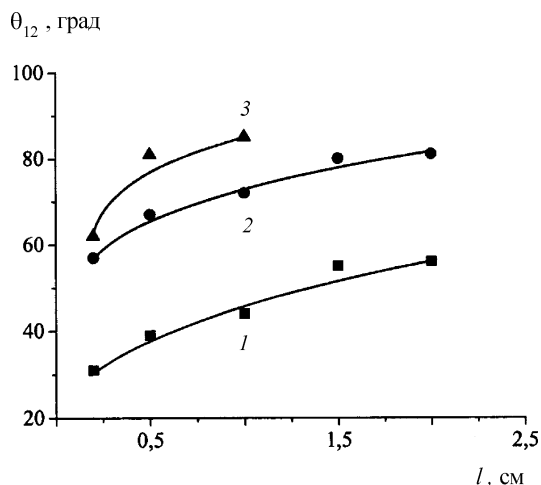


Рис. 3. Зависимость θ_{12} от длины “столбика” углеводорода l при вытеснении додекана водой из стеклянных капилляров с радиусом, мм: 1 – 0,30; 2 – 0,36; 3 – 0,66

гезионного контакта на краевые углы ИС [17]. При использовании полностью гидрофобизованных капилляров, где краевой угол воды составляет 104 град, θ_{12} уже не зависит от l .

Приведенные экспериментальные данные можно объяснить тем, что при вытеснении углеводородов водой на ЛТК возникает сила сопротивления, существование которой было впервые доказано опытами В.С. Веселовского и В.Н. Перцова. Они разработали надежный и достаточно точный метод прямого измерения этой силы в статических и динамических условиях [18]. Позднее были разработаны другие методы измерения силы сопротивления на ЛТК, например, по перепаду давления, необходимого для сдвига цепочки капель жидкости и пузырьков газа в капиллярной трубке [19]. Применительно к ИС влияние этой силы демонстрируют эксперименты с

включением дополнительной внешней силы (гидростатического давления) [20]. Эти опыты проводили следующим образом. После остановки процесса капиллярного поднятия при погружении торца капилляра в воду на глубине Y , равную 2–3 мм (обычные условия), погружение проводили последовательно на глубину 1, 2, 3 и 5 см. Каждой глубине соответствовало свое значение высоты капиллярного поднятия h .

Зависимости $\theta_{12}(Y)$ (рис. 4) можно интерпретировать следующим образом. При погружении торца капилляра в воду в начальный момент нарушается равновесие между гидростатическим давлением жидкости в капилляре над уровнем воды и значениями капиллярного давления на двух межфазных менисках. Система может отреагировать на такое возмущение двумя способами: 1) вода поднимется по капилляру вновь до прежнего значения h ; 2) изменится краевой угол θ_{12} . Из полученных данных следует, что сначала в капилляре уменьшается кривизна межфазного мениска, а сдвига “столбика” углеводорода не происходит. Визуальные наблюдения показывают, что мениск заметно уплощается, а в некоторых случаях происходит инверсия мениска – он становится выпуклым. При дальнейшем погружении увеличивается гидростатическое давление со стороны воды на жидкость в капилляре, происходит сдвиг “столбика” углеводорода, и при некоторой глубине погружения Y высота капиллярного поднятия, а соответственно и углы θ_{12} , уже не зависят от величины Y . При этом краевые углы малы, практически совпадают с углами оттекания θ_c и близки к значениям, полученным методом сидящей капли.

В модифицированных капиллярах, где краевой угол воды на воздухе (θ_2) составляет 24 град, при $l = 2$ мм углы не зависят от Y , при больших зна-

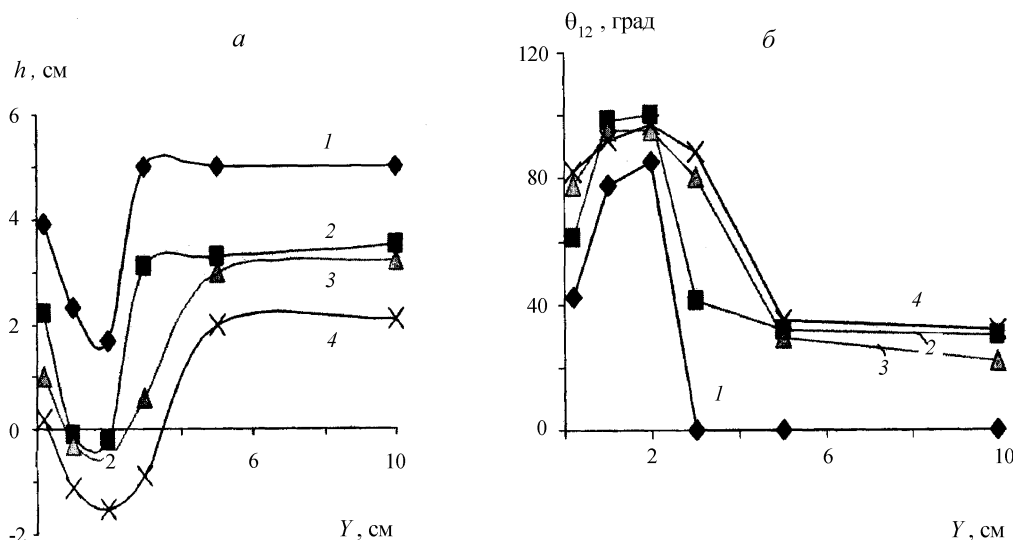


Рис. 4. Зависимость высоты капиллярного поднятия h (а) и θ_{12} (б) от глубины погружения капилляра в воду Y для системы вода–додекан при длине “столбика” углеводорода l , см: 1 – 0,2; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 3,0

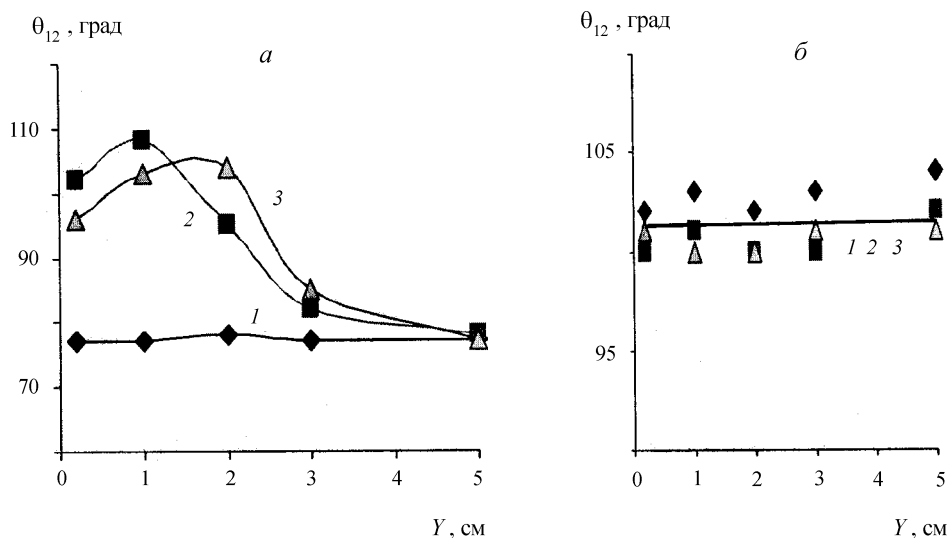


Рис. 5. Зависимость θ_{12} от глубины погружения капилляра в воду Y при вытеснении додекана водой из капилляров с θ_2 , град: а – 24; б – 55 при длине “столбика” углеводорода l , см: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0

чениях l зависимости $\theta_{12}(Y)$ сходны с полученными в гидрофильных капиллярах. В капиллярах с большей степенью гидрофобности, где краевые углы воды (θ_2) составляют 55 и 104 град, краевые углы ИС практически не зависят от Y (рис. 5).

Об определяющем влиянии стадии капиллярного поднятия на стационарное состояние исследуемых систем указывают эксперименты с предварительно сформированным мениском вода/углеводород. Для этого в капилляр вслед за “столбиком” углеводорода длиной l с помощью шприца вводили “столбик” воды длиной около 2 мм. При этом мениск вода/углеводород прогибался в сторону воды и формировался острый краевой угол θ_{12} . Затем капилляр приводили в контакт с водой в кювете и измеряли высоту подъема воды h . Опыты проводили с использованием октана и пентадекана. Оказалось, что значения $\cos \theta_{12}$, рассчитанные по уравнению (1), практически совпадают с данными исходных экспериментов. Это подтверждает вывод о том, что определяющей стадией процесса капиллярного поднятия является стадия течения жидкости по трубке. Она включает в себя сдвиг “столбика” вытесняемого углеводорода из начального положения и его перемещение с изменением кривизны межфазной границы двух жидкостей и формированием угла натекания θ_a .

Влияние времени предварительного контакта углеводородной жидкости L_1 со стеклом t_i на величины θ_{12} в капиллярах (рис. 6) и на пластинах (табл. 2) показывает, что краевые углы ИС на пластинах в системах алкан–вода–стекло практически не зависят от t_i , а для систем ароматический углеводород–вода–стекло они увеличиваются с ростом t_i [20]. В капиллярах для большинства систем

краевые углы растут с увеличением времени предварительного контакта t_i .

Краевые углы ИС при оттекании в капиллярах существенно меньше углов натекания и близки к значениям углов, полученных на пластинах. Таким образом, в исследованных системах наблюдается заметный порядковый гистерезис. Следует отметить, что углы оттекания не зависят от площади адгезионного контакта углеводород/стекло, т.е. от l . Приведенные результаты показывают, что краевые углы ИС зависят от сил сопротивления, действующих возле линии смачивания (адгезия жидкости L_1 к подложке) и в объеме жидкости (вязкое трение). Соотношение указанных сил может быть разным в зависимости от физико-химических свойств системы и от условия формирования межфазного мениска L_1/L_2 . Это заключение подтверждают результаты исследования кинетики капиллярного течения в условиях ИС.

Вытеснение органических жидкостей водой из горизонтальных капилляров

При изучении вытеснения углеводородов водой было установлено, что на кинетику процесса оказывает влияние время предварительного контакта углеводородов со стеклом (рис. 7). С ростом времени предварительного контакта процесс вытеснения замедляется (особенно на начальном этапе) [21].

На процесс вытеснения углеводородов из стеклянных капилляров сильно влияет вязкость вытесняемой жидкости, что иллюстрируют опыты по изучению вытеснения смесей декана и вазелинового масла водой [22]. При вытеснении достаточно вязких смесей (с вязкостью от 14 до 125 мПа·с) мениск масло/вода в течение всего процесса неустойчив (рис. 8, а). После начала движения двух жидкостей в средней части мениска вытягивается “протубера-

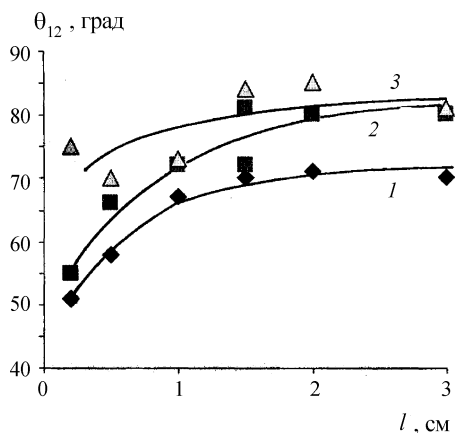


Рис. 6. Зависимость θ_{12} в системе пентадекан–вода от длины “столбика” углеводорода при времени предварительного контакта пентадекана со стеклом: 1 – 1 мин; 2 – 15 мин; 3 – 2 ч

нец” воды (рис. 8, б). Затем от межфазной поверхности отделяется капля, которая движется внутри “столбика” масла и может достичь переднего мениска масло/воздух и прорвать поверхность мениска.

Подобное эмульгирование жидкости наблюдали и при вытеснении смесей додекана и парафинового масла водой из капилляров с периодически изменяющимся поперечным сечением синусоидального профиля [23]. В капилляр последовательно вводили столбики масла, воды и снова масла. Затем проводили принудительное вытеснение этих жидкостей из капилляра с различной скоростью, которая задавалась перепадом давления. С помощью фотосъемки изучали форму менисков воздух/ L_1 , L_1/L_2 , L_2/L_1 в зависимости от скорости вытеснения и вязкости неполярной жидкости L_1 . Обнаружено, что на переднем мениске масло/воздух динамический краевой угол был близок к равновесному (в статических условиях), и только при больших линейных скорос-

тях (>2 мм/с) эти углы начинали меняться. На мениске масло/вода наблюдалось возрастание углов с ростом скорости вытеснения. В сужениях, где скорость потока максимальна, краевые углы были тупыми ($\theta_{12} > 90$ град), на широких местах $\theta_{12} < 90$ град. Кроме того, сужения инициируют эмульгирование неполярной жидкости L_1 . Происходит это следующим образом. Благодаря ИС впереди мениска L_1/L_2 на стенках капилляра появляется опережающая пленка воды. В сужениях может произойти слияние (коалесценция) этих пленок на разных сторонах капилляра с образованием поперечной перемычки, отделяющей каплю углеводородной жидкости L_1 от ее основного объема. Если размеры капли существенно больше диаметра сужения, она застревает, происходит закупорка капилляра и дальнейшее вытеснение прекращается. Чем лучше ИС и чем меньше скорость вытеснения, тем легче может произойти такое эмульгирование. На заднем мениске вода/масло пленка воды сохраняет устойчивость во всем интервале условий эксперимента. Поэтому течение непо-

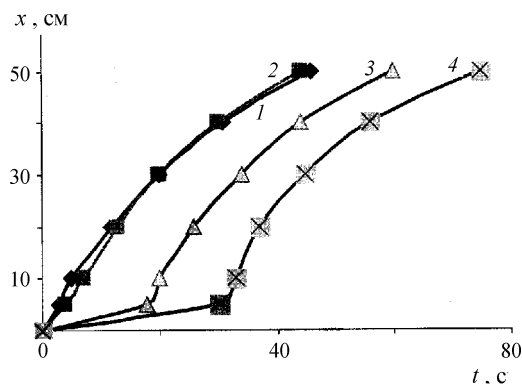


Рис. 7. Вытеснение водой декана ($l = 4,0$ см) из горизонтальных стеклянных капилляров; время предварительного контакта декана со стеклом 30 с (1), 1 мин (2), 2 мин (3), 4 мин (4)

Т а б л и ц а 2

Краевые углы ИС θ_{12} (град) в системах углеводород–вода–стеклянные пластины

Углеводород	Время предварительной выдержки стеклянных пластин в среде углеводорода t_i , мин				
	1	5	15	60	120
Октан	21	21	28	28	28
Додекан	13	11	13	13	14
Пентадекан	7	9	11	11	10
Бензол	29	38	36	47	49
Толуол	33	38	41	54	56

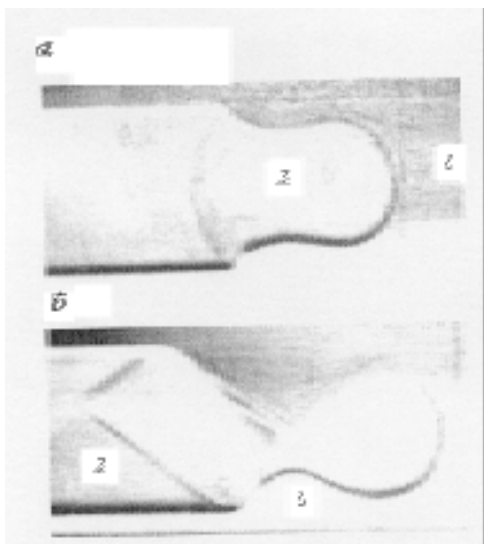


Рис. 8. Вытеснение смесей вазелиновое масло–додекан водой из горизонтальных стеклянных капилляров: 1 – масло, 2 – вода

лярной жидкости происходит только в средней части сечения капилляра, что вызывает значительные изменения формы межфазного мениска.

Влияние поверхностно-активных веществ на избирательное смачивание

ПАВ являются эффективными регуляторами ИС [1]. При изучении ИС в статических условиях в системах додекан–стекло–водные растворы додецилсульфата натрия (SDS) или цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) было установлено, что анион- и катионактивные ПАВ по-разному влияют на значения краевых углов θ_{12} (рис. 9) [23]. Добавки SDS приводят к их уменьшению и даже к полному растеканию капель. Присутствие анионного ПАВ способствует ускорению процесса растекания (если для воды полное растекание капель достигается за 2 мес, то для растворов SDS – за несколько минут). Для

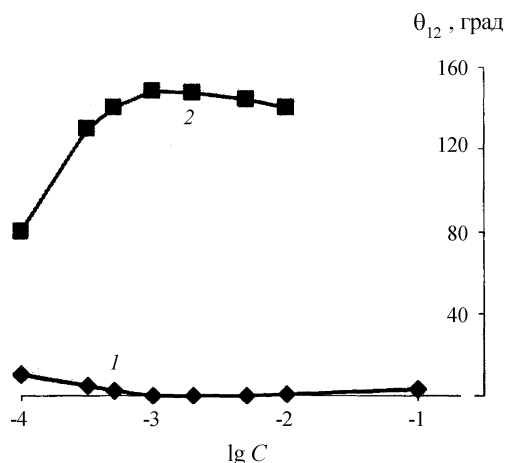


Рис. 9. Изотермы ИС в системах стекло–додекан–раствор ПАВ при C , моль $л^{-1}$: 1 – SDS, 2 – СТАВ

растворов СТАВ с увеличением их концентрации краевые углы растут вплоть до критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а затем незначительно уменьшаются. Различия в действии ПАВ объясняются разным взаимодействием ПАВ со стеклом: анионы DS^- на поверхности стекла не адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности стекло/водный раствор, и уменьшение углов связано с уменьшением межфазного натяжения на границе раствор/додекан. Катионы $СТА^+$ за счет электростатического притяжения адсорбируются на стекле, вызывая его гидрофобизацию [24, 25].

В случае гидрофобизованного стекла при $\theta_2 = 104$ град оба ПАВ влияют на ИС примерно одинаково – с увеличением концентрации ПАВ вплоть до ККМ углы уменьшаются, а после достижения ККМ устанавливается постоянное значение θ_{12} (рис. 10). Для обоих ПАВ постоянные значения θ_{12} достигаются через 2–3 сут (дальнейшие наблюдения не выявляют изменения значений углов и размеров капли).

Влияние ПАВ на кинетику ИС изучали при нанесении капель водных растворов додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфатов натрия на стеклянные пластины, погруженные в парафиновое масло [12]. С помощью кино съемки определяли изменение краевых углов θ_{12} и радиуса основания капли r в зависимости от времени растекания t . В этих системах, как и при нанесении капель чистой воды, в течение некоторого времени t_k между каплей и стеклом сохранялась пленка вазелинового масла. Процесс ИС начинался только после ее разрыва. При концентрациях $C_{ПАВ} < 0,5$ ККМ устойчивость пленок не менялась и оставалась примерно такой же, как и при контакте с чистой водой. В интервале концентраций ПАВ от 0,5 до 1,0 ККМ время до разрыва увеличивалось, но при $C_{ПАВ} > 1,0$ ККМ оно резко уменьшалось. При одинаковых концентрациях устойчивость пленки возрастала с увеличением длины углеводородного радикала молекулы ПАВ. Например, при отношении $C/ККМ = 0,20$ для растворов додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфатов натрия времена t_k до разрыва пленки составляли 30, 60 и 240 с соответственно.

В момент разрыва пленки парафинового масла на стекле радиус смоченной площади r скачкообразно увеличивался (рис. 11). Дальнейшая выдержка приводила к постепенному увеличению радиуса основания капли r для растворов додецил- и тетрадецилсульфатов натрия. Для растворов гексадецилсульфата после быстрого растекания наблюдалось некоторое сокращение смоченной площади, по-видимому, вследствие “автофобного” эффекта. При вытеснении додекана растворами ПАВ из горизонтальных стеклянных капилляров все ПАВ замедляют процесс

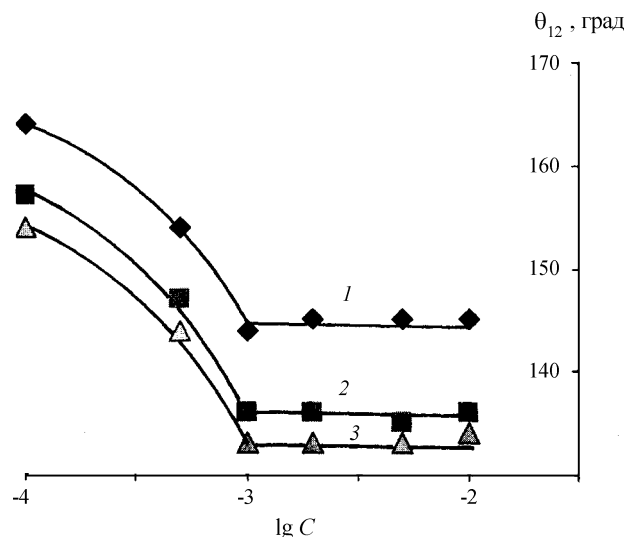


Рис. 10. Изотермы ИС в системах гидрофобизованное стекло-додекан-раствор СТАВ. Время контакта капли с твердой поверхностью: 1 – 5 мин; 2 – 1 сут; 3 – 3 сут (C , моль·л⁻¹)

капиллярного течения (рис. 12) [26]. Повышение концентрации ПАВ усиливает замедление. Особенно заметный эффект вызывает СТАВ.

Межфазный мениск L_1/L_2 при малых концентрациях ПАВ (10^{-6} – 10^{-5} М) имеет практически плоскую поверхность. При $C > 10^{-4}$ М для всех ПАВ на начальном этапе вытеснения ($x < l$) происходило разбиение столбика додекана посредством отделения небольших капель от межфазного мениска.

Закономерности вытеснения вязкого вазелинового масла растворами ПАВ при $C_{ПАВ} < ККМ$ аналогичны полученным при вытеснении воды. Однако для растворов СТАВ при $C_{ПАВ} > ККМ$ картина течения существенно отличается. Формирующийся вдоль оси капилляра протуберанец, вытянутый в сторону неполярной жидкости, не отрывался в форме капли, а в виде длинного “языка” начинал течь сквозь масло в сторону его границы с воздухом. Диаметр “языка” составлял примерно 3/4 диаметра трубки, на стенках которой оставалась толстая пленка вазелинового масла. Наконец, раствор достигал мениска масло/воздух и прорывал его. Далее он начинал течь по свободному участку капилляра, а все масло оставалось на его стенках в виде толстой и устойчивой пленки.

Метод капиллярного вытеснения является весьма удобным для определения скорости и эффективности вытеснения нефти различными промышленными композициями. Сопоставление вытеснения модельной углеводородной жидкости (додекана) и нефти растворами обычного ПАВ (SDS) и прямыми органосилоксановыми эмульсиями [27] показало, что в случае эмульсий скорость вытеснения сильно зависит от формы и знака кривизны межфазного мениска. При изменении знака кривизны мениска,

т.е. при инверсии ИС, скорость вытеснения резко возрастала.

При вытеснении нефти Суруханского месторождения ПК-4 (вязкость 1,5 мПа·с, поверхностное натяжение 25,4 мН/м) водой и растворами SDS при $C < ККМ$ происходило очень медленное “поршневое” вытеснение “столбика” нефти (рис. 13). Часть нефти в виде капель оставалась на стенках капилляра, эти капли собирались в маленькие “пробки”, движущиеся за мениском вода/масло. При вытеснении нефти растворами с большой концентрацией SDS на начальном участке наблюдался прорыв раствора ПАВ через столбик нефти (вдоль оси капилляра). При этом нефть “размазывалась” в виде пленки по стенкам капилляра, межфазный мениск исчезал и раствор двигался с одним мениском раствор/воздух. Скорость процесса существенно возра-

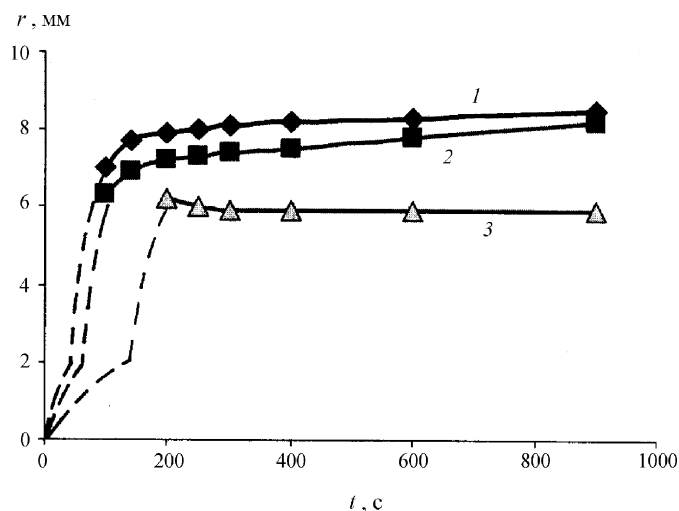


Рис. 11. Кинетика растекания капель растворов ПАВ по стеклу в среде парафинового масла при $C = 0,25$ ККМ: 1 – SDS, 2 – STS, 3 – SHS

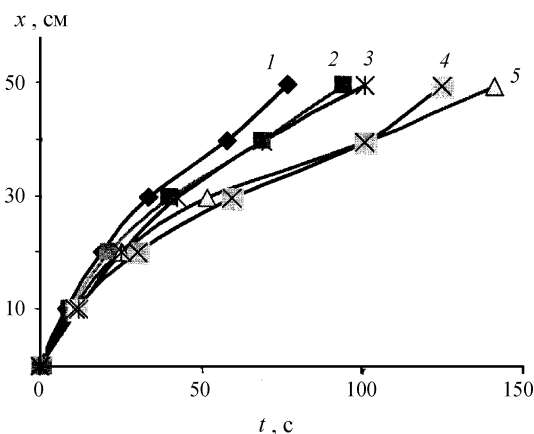


Рис. 12. Зависимость перемещения x межфазного мениска от времени t при вытеснении додекана ($l = 2,0$ см): 1 – водой; 2 – растворами SDS, $C = 10^{-2}$ моль·л⁻¹; 3 – Тритон X-100, $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; 4 – СТАВ, $C = 10^{-3}$ моль·л⁻¹; 5 – СТАВ, $C = 10^{-2}$ моль·л⁻¹

стала. При вытеснении нефти органосилоксановыми эмульсиями инверсия мениска не наблюдалась, мениск всегда оставался выгнутым в сторону масла. При вытеснении за мениском масло/вода всегда оставалась остаточная пленка нефти, из которой со временем формировались отдельные мелкие капли.

В заключение рассмотрим особенности влияния высокомолекулярных ПАВ, в том числе белков, на ИС. В соответствии с законом Юнга снижение межфазного натяжения σ_{12} на границе жидкостей L_1 и L_2 вследствие адсорбции ПАВ должно приводить к уменьшению краевых углов ИС (при условии, что равновесный угол меньше 90 град). Однако адсорбционные слои ПАВ, формирующиеся на межфазной поверхности полярная жидкость/неполярная жидкость, обладают реологическими свойствами. Адсорбционные слои белков имеют высокое напряжение сдвига и подобно тонкой упругой оболочке могут эффективно препятствовать растеканию капли водного раствора белка по твердой поверхности. В результате растворы белков, несмотря на снижение их поверхностного натяжения, часто смачивают твердые тела хуже, чем чистая вода [6]. Характерные особенности ИС растворами белков иллюстрируют результаты, приведенные на рис. 14. При проведении экспериментов образцы фторопласта помещали в растворы белков разной концентрации и на поверхность образца наносили каплю бензола. При малых концентрациях белка капля бензола легко оттесняет раствор с поверхности фторопласта и краевые углы θ_{12} велики. При повышении концентрации белка до определенного уровня краевые углы резко уменьшаются до нуля. Это означает, что бензол не может "оттеснить" раствор белка с по-

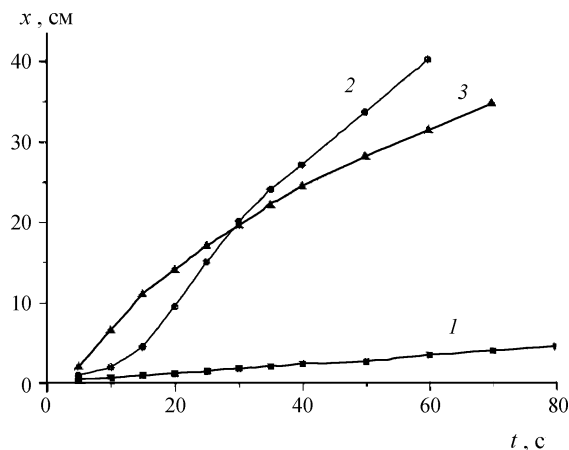


Рис. 13. Вытеснение нефти из стеклянного капилляра раствором SDS при C , моль $л^{-1}$: 1 – 10^{-3} ; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1}

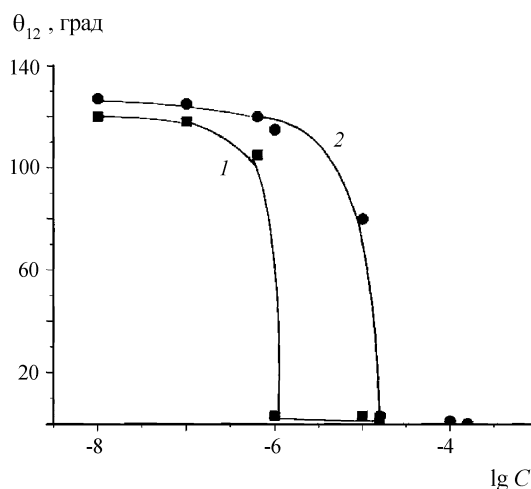


Рис. 14. Зависимость краевых углов ИС фторопласта от концентрации раствора белка: 1 – желатина, 2 – α -химотрипсин (C , моль $л^{-1}$)

верхности твердого тела. В этих условиях капля бензола может свободно "кататься" по подложке и не закрепляться на ней в каком-либо определенном месте [28]. Характерно, что переход от больших краевых углов ИС к очень малым происходит примерно при тех же концентрациях белка, при которых достигаются достаточно большие напряжения сдвига межфазных адсорбционных слоев желатины и α -химотрипсина на границе раствор/бензол.

Таким образом, смачивающая способность белкового раствора при малых концентрациях обусловлена главным образом снижением поверхностного натяжения раствора. При достаточно больших концентрациях формируются межфазные адсорбционные слои белков, препятствующих растеканию капли по твердой подложке.

Заключение

Исследована статика и кинетика избирательного смачивания при контакте гидрофильных и гидрофобных твердых поверхностей одновременно с полярными жидкостями (вода, глицерин, растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ)) и неполярными жидкостями (предельные углеводороды от октана до пентадекана, парафиновое и вазелиновое масло). Выявлены существенные отличия избирательного смачивания от смачивания в системе твердая поверхность–жидкость–газ:

1. При избирательном смачивании кинетика процесса определяется отделением (преодолением адгезии) пленки жидкости-предшественника от твердой поверхности.

2. Стационарные (равновесные) краевые углы избирательного смачивания устанавливаются в течение длительного периода.

3. Адсорбционные слои ПАВ (в особенности высокомолекулярных ПАВ и белков) на границе двух жидкостей обладают реологическими свойствами

(предельным напряжением сдвига), что оказывает сильное влияние на краевые углы избирательного смачивания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-32555).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П.А., Липец М.Е., Римская М.М.* Физико-химия флотационных процессов. М.; Л., Свердловск, 1933.
2. *Morrow N.R., McCaffery F.G.* / *Wetting, Spreading and Adhesion.* L.; N.Y.; San Francisco, 1978.
3. *Яхнин Е.Д.* / *Успехи коллоидной химии* / Под ред. И.В. Петрянова-Соколова и К.С. Ахметова. Ташкент, 1987. С. 110.
4. *Stazkweather B.A., Counce R.M., Zhang X.* // *Separation Science and Technology.* 1999. **34**. P. 1447.
5. *Fraunholz N., Dalmijn W.L.* // *J. Dispersion Sci. Technol.* 1998. **19**. P. 859.
6. *Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д.* Поверхностные явления в белковых системах. М., 1988.
7. *Izmailova V.N., Yampolskaya G.P.* / *Proteins at Liquid Interfaces* / D. Mobius and R. Miller. Lausanne, 1998. P. 103.
8. *Izmailova V.N., Yampolskaya G.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. **88**. N 1. P. 99.
9. *Mumley T.E., Radke C.J., Williams M.C.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. **109**. P. 413.
10. *Marmur A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. **186**. P. 462.
11. *Starkweather B.A., Zhang X., Counce R.M.* // *Indian Eng. Chem. Res.* 2000. **39**. P. 362.
12. *Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д., Вольфрам Э., Пинтер Я.* // *ЖФХ.* 1987. **61**. С. 13.
13. *Сумм Б.Д., Рауд Э.А., Шукин Е.Д.* // *Докл. АН СССР.* 1973. **209**. С. 164.
14. *Деньщикова Г.И., Сумм Б.Д.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1989. **30**. С. 512.
15. *де Жен П.* // *Усп. физ. наук.* 1987. **151**. № 4. С. 619.
16. *Пентин В.Ю., Горюнов Ю.В., Деньщикова Г.И., Сумм Б.Д.* // *Коллоидн. журн.* 1986. **48**. С. 289.
17. *Соболева О.А., Сумм Б.Д., Пентин В.Ю.* // *Коллоидн. журн.* 1995. **57**. С. 739.
18. *Веселовский В.С., Перцов В.Н.* // *ЖФХ.* 1936. **8**. С. 245.
19. *Schwartz A.M., Rader C.A., Huly E.* // *Adv. Chem. Ser. Amer. Chem. Soc.* 1964. **43**. P. 250.
20. *Соболева О.А., Горюнов Ю.В., Пентин В.Ю., Сумм Б.Д.* / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1986. **27**. С. 424.
21. *Киселев Ю.Б., Горюнов Ю.В., Деньщикова Г.И., Сумм Б.Д.* // *Коллоидн. журн.* 1982. **44**. С. 223.
22. *Пентин В.Ю., Деньщикова Г.И., Сумм Б.Д.* // *Коллоидн. журн.* 1992. **54**. С. 145.
23. *Деньщикова Г.И.* / *Вопросы физики формообразования и фазовых превращений.* Калинин, 1989. С. 106.
24. *Rutland M.W., Parker J.L.* // *Langmuir.* 1994. **10**. P. 1110.
25. *Ершов А.П., Есипова Н.Е., Захарова Н.А., Зорин З.М., Чураев Н.В.* // *Коллоидн. журн.* 1994. **56**. С. 53.
26. *Пентин В.Ю., Деньщикова Г.И., Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1988. **29**. С. 300.
27. *Сумм Б.Д., Соболева О.А.* // *ТОХТ.* 2003. **37**. С. 92.
28. *Кантор Л.А., Абдиев К.Ж., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д.* / *Докл. АН СССР.* 1982. **262**. С. 649.

Поступила в редакцию 26.05.05

STATIC AND KINETIC REGULAR TRENDS IN PREFERENTIAL WETTING

B.D. Summ, O.A. Soboleva

(Division of Colloid Chemistry)

Review of experimental studies of statics and kinetics of preferential wetting in three-phase systems: 1) hydrophilic and hydrophobic solid surfaces; 2) polar liquids (water, surfactant solutions, glycerol); 3) non-polar liquids (n-alkanes from n-octane up to n-pentadecane, paraffine oil). Three important features of preferential wetting are established. 1) Kinetics is limited usually by separation (“deadhesion”) of liquid precursor film from solid surface. 2) Stationary contact angles are realized very slowly during a long period of time. 3) Adsorption layers of surfactant on liquid 1 /liquid 2 interfaces have definite rheological properties which effect strongly on contact angles in preferential conditions.