

WETTING HYSTERESIS

B. D. SUMM

Wetting hysteresis is very important in the modern theory of wetting and in many natural and technological processes. In this article different forms of wetting hysteresis are described. The main reasons of hysteresis are also considered.

Гистерезис смачивания играет важную роль в современной теории смачивания и многочисленных природных и технологических процессах. Описаны различные формы гистерезиса смачивания. Рассмотрены основные причины его возникновения.

© Сумм Б.Д., 1999

ГИСТЕРЕЗИС СМАЧИВАНИЯ

Б. Д. СУММ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Смачивание изучают почти 200 лет. Тем не менее некоторые принципиальные проблемы еще не решены. По замечанию лауреата Нобелевской премии 1991 года П. Ж. де Жена, “несмотря на исключительную важность, эти процессы (смачивание и растекание) до сих пор недостаточно поняты... Что касается теории, то лишь через 180 лет после пионерских работ Юнга и Лапласа (1804–1805 годы) некоторые фундаментальные проблемы капиллярности начинают решаться”. На одно из первых мест среди этих проблем де Жен поставил гистерезис смачивания. В статье рассказано о формах и причинах этого эффекта и основных теоретических методах его описания.

ОСНОВНОЙ ЗАКОН СМАЧИВАНИЯ

Феноменологическую (капиллярную) теорию смачивания создали Юнг (1804 год) и Лаплас (1805 год). Количественной мерой смачивания служит краевой угол θ между касательной АВ к искривленной поверхности жидкости и смоченной площадью АА (рис. 1). Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в смачивании участвуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза-“предшественник”, которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости. Далее для простоты будет обсуждаться случай газовой фазы. Однако это может быть и другая жидкость, которая не смешивается с первой (этот случай называется “избирательным смачиванием”).

Центральное положение теории Юнга–Лапласа: краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК (см. рис. 1). Одна сила – это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости $\gamma_{жг}$ (в мН/м).

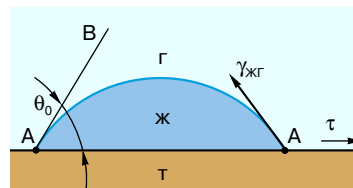


Рис. 1. Краевой угол θ_0 капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза – газ (г)

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело–газ. Эта сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии τ (в мН/м) (adhesion – прилипание). Равновесный краевой угол θ_0 находят из условия механического равновесия на ЛТК.

Фундаментальный закон смачивания в формулировке Юнга имеет вид

$$\cos\theta_0 = \frac{\tau}{\gamma_{жг}}. \quad (1)$$

Юнг не пользовался математикой, и уравнение (1) – это запись его логических построений. По словам Максвелла, “методы рассуждения Юнга всегда корректны и весьма изящны, но очень затруднительны из-за педантичного игнорирования математических символов”.

В более общей форме равновесный краевой угол определяется термодинамически (Гиббс, 1878 год) из условия минимальности свободной поверхностной энергии F_n трехфазной системы твердое тело – жидкость – газ. В случае капли (рис. 1)

$$F_n = \sigma_{тг}\omega_{тг} + \sigma_{тж}\omega_{тж} + \sigma_{жг}\omega_{жг},$$

где $\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{жг}$ (в м²) – площади контакта фаз твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ (в мДж/м²) – удельные свободные энергии этих поверхностей. Для жидкостей численные значения поверхностного натяжения и поверхностной энергии совпадают, то есть $|\gamma_{жг}| = |\sigma_{жг}|$.

Из условия $F_n = \min$ следует

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (2)$$

Это уравнение представляет современную формулировку основного закона смачивания.

ПОРЯДКОВЫЙ ГИСТЕРЕЗИС

Перейдем к описанию гистерезисных эффектов, возникающих при смачивании. По закону Юнга (2), краевой угол θ_0 зависит только от термодинамических параметров $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$. Поэтому для каждой системы равновесный угол при заданных условиях (температура, давление) имеет единственное значение. Однако экспериментальные исследования показывают, что измеряемые краевые углы (для одной и той же системы) часто зависят от нескольких дополнительных факторов и принимают разные значения. Зависимость краевых углов от условий их формирования называется гистерезисом смачивания. Поясним это подробнее.

Обычно для измерения краевых углов на горизонтальную пластину наносят небольшую каплю. При такой процедуре жидкость натекает (наступает) на твердую поверхность, постепенно вытесняя с

нее предшествующую фазу (газ). Поэтому угол, измеренный после прекращения растекания, называется углом натекания θ_n (или наступающим краевым углом).

Возможен и другой порядок измерений. Сначала образец помещают в жидкость, то есть принудительно смачивают всю твердую поверхность, потом к пластине подводят пузырек газа. Под его действием жидкость оттекает (отступает) с ранее смоченной поверхности. Поэтому угол, измеренный в момент начала течения жидкости, называется углом оттекания $\theta_{от}$ (или отступающим углом). Обычно $\theta_n > \theta_{от}$. Различие краевых углов при натекании и оттекании называется порядковым гистерезисом. Термин “порядковый” подчеркивает важность последовательности контакта поверхности твердого тела с двумя другими фазами, участвующими в смачивании.

Первые исследования порядкового гистерезиса выполнил в 30-х годах академик П.А. Ребиндер. Он предложил первое объяснение причин его возникновения. Суть идеи – на ЛТК помимо адгезионного притяжения и поверхностного натяжения действует третья сила ψ (в мН/м), сходная с трением. Тем самым мениску в непосредственной близости от ЛТК приписываются механические свойства твердого тела.

При натекании на сухую поверхность сопротивление может иметь одно значение (ψ_n), при оттекании с ранее смоченной площади – другое ($\psi_{от}$). Обычно $\psi_n > \psi_{от}$.

С учетом силы трения условие механического равновесия на ЛТК принимает вид

$$\begin{aligned} \cos\theta_n &= \cos\theta_0 - \frac{\psi_n}{\sigma_{жг}}, \\ \cos\theta_{от} &= \cos\theta_0 + \frac{\psi_{от}}{\sigma_{жг}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Опыты В.С. Веселовского и В.Н. Перцова (1936 год) установили, что сила ψ включает статическое трение (его надо преодолеть для начала движения ЛТК) и динамическое трение при скольжении ЛТК. Динамическое сопротивление на 25–30% меньше статического. Сила трения возникает при перемещении ЛТК перпендикулярно самой ЛТК и составляет несколько мН/м. При движении вдоль ЛТК $\psi = 0$.

Ребиндер указал главные источники силы трения на ЛТК – шероховатость и гетерогенность твердой поверхности. Эти представления стали основой теории порядкового гистерезиса.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ

При выводе закона смачивания (2) поверхность твердого тела считается идеально гладкой. Конечно, это сильное упрощение. Реальные поверхности имеют достаточно сложный микрорельеф с выступами и

впадинами различной формы и размера. Шероховатость влияет на краевые углы по двум причинам. Одна из них – термодинамическая. Неровности увеличивают реальную поверхность по сравнению с идеально гладкой. Отношение этих площадей называется коэффициентом шероховатости K ($K > 1$). Вторая причина – кинетическая. Поясним ее на простом элементе шероховатости – канавке с сечением в форме равнобедренного треугольника глубиной z (рис. 2). Влияние канавки зависит от ее ориентации по отношению к направлению растекания. Вдоль канавки жидкость растекается беспрепятственно, при перпендикулярной ориентации канавка может остановить процесс растекания. Поясним это положение.

Пусть жидкость натекает на твердую поверхность в направлении x (рис. 2). Термодинамическое условие самопроизвольного растекания заключается в том, что свободная поверхностная энергия F_n должна уменьшаться: $dF_n/dx < 0$. Этому соответствует непрерывное уменьшение краевого угла капли: $d\theta/dx < 0$, $\theta = f(x)$ – так называемый динамический краевой угол. Для гладкой поверхности это условие выполняется на всем пути. При наличии излома ситуация осложняется, так как при затекании жидкости в канавку ее поверхность увеличивается сильнее, чем при перемещении ЛТК по гладкой поверхности (пунктир на рис. 2). Сила поверхностного натяжения действует по отношению к новому направлению растекания MN под углом $(\theta - \alpha)$. Используя закон (2), можно найти условие перетекания: $\theta > (\theta_0 + \alpha)$. При $\theta < (\theta_0 + \alpha)$ канавка представляет барьер, перейти который ЛТК может только при внешних воздействиях (например, при вибрациях) или при достаточно сильных флуктуациях энергии вблизи ЛТК.

Отсюда краевой угол натекания:

$$\theta_n = \theta_0 + \alpha.$$

Аналогичным способом найдем, что при оттекании

$$\theta_{от} = \theta_0 - \alpha.$$

Эта простая схема качественно объясняет влияние шероховатости. Переход к реальной твердой поверхности очень сложен. Поэтому следующий шаг теории гистерезиса заключался в изучении сма-

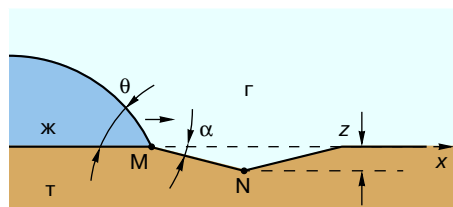


Рис. 2. Остановка контура растекающейся капли (ж) у излома MN на твердой поверхности (т)

чивания поверхностей с регулярным микрорельефом. Основные модели – система параллельных канавок, сетка взаимно перпендикулярных канавок, концентрично расположенные канавки и выступы синусоидального профиля. Приближенные формулы показывают, что гистерезисные углы зависят не только от термодинамических параметров в уравнении (2), но и от нескольких других. Наиболее важные из них – высота гребней и глубина впадин, наклон шероховатостей (угол α), расстояние между элементами шероховатости, объем капли.

Другой подход – анализ растекания по поверхности со случайным распределением шероховатостей. Теория строится на модели малых флуктуаций (Де Жен, 1985 год). Шероховатости рассматриваются как флуктуации относительно “нулевого” уровня – идеально гладкой поверхности. Этот метод позволяет решить несколько важных задач. Одна из них – расчет энергетического барьера при поперечном движении ЛТК. Предполагается, что шероховатости искривляют ЛТК, а степень искривления описывается законом упругости Гука.

Результаты расчетов подтвердили сильное влияние профиля шероховатостей и их размеров. Существенно, что гладкие неровности могут задерживать ЛТК, если их размер $z > z_{кр}$. Приблизительно $z_{кр}$ оценивается в несколько микрометров. Поэтому при гладком рельефе гистерезис могут вызвать только достаточно крупные неровности. Однако изломы даже очень малых размеров могут вызвать остановку ЛТК и порядковый гистерезис. Для них более важный параметр – крутизна излома (угол α на рис. 2).

Недавно был сделан новый принципиальный шаг. Для расчета гистерезиса краевых углов были использованы методы фрактальной геометрии. Уже первые результаты оказались весьма перспективными, так как углы натекания и оттекания удается представить в функции одного параметра – фрактальной размерности поверхности твердого тела.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ

Гетерогенные (неоднородные) твердые поверхности состоят из участков с различной поверхностной энергией $\sigma_{тр}$. Гетерогенность вызывают две причины – различия в кристаллической структуре и химическом составе.

Структурные неоднородности характерны для поликристаллических материалов. Поверхностный слой содержит множество мелких зерен (монокристаллов), произвольно ориентированных по отношению друг к другу. Поэтому наружная поверхность представляет хаотическую мозаику различных кристаллографических граней с разными значениями поверхностных энергий $\sigma_{тр}$ и $\sigma_{гж}$.

Химическая неоднородность поверхности присуща композициям и многофазным сплавам. Теория смачивания гетерогенных поверхностей разработана для бинарной подложки, состоящей из участков

двух типов I и II. Их поверхностные энергии обозначим $\sigma'_{\text{т}}$, $\sigma'_{\text{тж}}$ и $\sigma''_{\text{т}}$, $\sigma''_{\text{тж}}$; доли участков I и II обозначим φ_1 и φ_2 ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Для очень малых неоднородностей (меньше 10 нм) в закон Юнга (2) можно вводить усредненные значения энергий $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$, которые рассчитываются из аддитивных вкладов участков I и II:

$$\sigma_{\text{т}} = \varphi_1 \sigma'_{\text{т}} + \varphi_2 \sigma''_{\text{т}},$$

$$\sigma_{\text{тж}} = \varphi_1 \sigma'_{\text{тж}} + \varphi_2 \sigma''_{\text{тж}}.$$

После подстановки в (2) получаем уравнение равновесного угла θ_0^{Γ} для бинарной твердой поверхности:

$$\cos \theta_0^{\Gamma} = \varphi_1 \cos \theta_0' + \varphi_2 \cos \theta_0'', \quad (4)$$

где θ_0' и θ_0'' – равновесные углы данной жидкости на однородных поверхностях I и II.

При большом размере участков I и II (начиная примерно с 0,1 мкм) они вызывают гистерезис краевых углов и уравнение (4) для них неприменимо. Поясним это положение на следующей модели. Пусть бинарная поверхность – это набор параллельных длинных полос одинаковой ширины, расположенных перпендикулярно направлению растекания. Пусть материал I смачивается данной жидкостью лучше, чем материал II ($\theta_0' \ll \theta_0''$). Конкретный пример – полоски парафина на стеклянной пластине в контакте с водой.

При растекании по такой поверхности ЛТК должна совершать переходы с одной полосы на другую. При указанных условиях переход границы в направлении II \rightarrow I термодинамически возможен при любом значении динамического краевого угла $\theta > \theta_0'$. Перетекание жидкости через границу в обратном направлении I \rightarrow II возможно только при условии $\theta > \theta_0''$. Если же $\theta < \theta_0''$, растекание прекращается и на ЛТК возникает метастабильное равновесие с краевым углом $\theta_{\text{н}} = \theta_0''$.

При оттекании жидкости с поверхности, включающей серию параллельных полос, метастабильное равновесие на ЛТК достигается при пересечении границы в направлении II \rightarrow I, поэтому $\theta_{\text{от}} = \theta_0'$. Таким образом, кинетические причины приводят к гистерезису краевых углов натекания и оттекания.

Реальные поверхности гораздо сложнее, и для них необходимо учитывать дополнительные факторы. Во-первых, это взаимное расположение отдельных “островков”. Например, если “островки” плохо смачиваемого материала II расположены в среднем далеко друг от друга, жидкость может беспрепятственно протекать между ними и угол натекания $\theta_{\text{н}}$ можно оценить по уравнению (4). Во-вторых, высота энергетического барьера на границе участков зависит от их ширины u . Если полосы достаточно узки ($u \ll a$), то флуктуации могут обеспечить переброс жидкости через полосу II на отдельных узких участ-

ках ЛТК. Здесь $a = (2\sigma_{\text{жт}}/\rho g)^{1/2}$ – капиллярная длина жидкости, ρ – ее плотность, g – ускорение свободного падения. Для воды $a = 3,8$ мм.

Для расчета высоты барьеров и краевых углов натекания и оттекания на неоднородных поверхностях используются варианты регулярной гетерогенности: параллельные полосы двух типов, концентрическое расположение полос, хаотическое расположение квадратов и др. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты расчетов краевых углов для модели концентрических колец (Р. Джонсон, Р. Деттр, 1964 год). При этом было принято $\theta_0' = 0^\circ$ (полное смачивание), $\theta_0'' = 120^\circ$ (как при контакте воды с тефлоном). Углы натекания $\theta_{\text{н}}$ (кривая 1) начинают резко расти в области малых вкраплений плохо смачиваемого материала. Поэтому $\theta_{\text{н}} \rightarrow \theta_0''$. Напротив, краевые углы оттекания $\theta_{\text{от}}$ чувствительны к вкраплению смачиваемых островков I и $\theta_{\text{от}} \rightarrow \theta_0'$. Зависимость краевых углов от соотношения площадей участков I и II типа представляет типичную гистерезисную петлю.

Высокая чувствительность краевых углов к примесям требует очень тщательной очистки твердой поверхности. Например, малейшее загрязнение золота и платины органическими веществами препятствует их смачиванию водой (чистая поверхность этих металлов смачивается водой полностью). Вместе с тем сильная зависимость краевых углов от состава позволяет использовать их измерения для исследования поверхности твердых тел. Сейчас этот метод успешно применяется во многих экспериментальных исследованиях (например, в материаловедении). Часто измерения краевых углов ведут к цели быстрее, чем некоторые другие методы.

ДРУГИЕ ФОРМЫ ГИСТЕРЕЗИСА СМАЧИВАНИЯ

Во многих системах, особенно при высоких температурах, на смачивание сильно влияют разнообразные процессы и реакции, протекающие при контакте жидкостей с твердыми телами: растворение, образование химических соединений. В таких системах поверхностная энергия $\sigma_{\text{тж}}$ может быть различна при натекании и оттекании жидкости. Естественно, в результате возникает гистерезис краевых

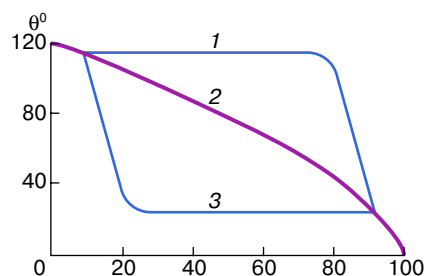


Рис. 3. Расчетные зависимости краевых углов натекания (1) и оттекания (3) от доли φ , хорошо смачиваемых участков (кривая 2 рассчитана по уравнению (4))

углов, который принято называть физико-химическим гистерезисом. Отметим несколько причин этой формы гистерезиса.

Деформационные изменения возле ЛТК. При выводе закона Юнга (2) вертикальная компонента поверхностного натяжения жидкости $\gamma_{жт} \sin \theta_0$ (см. рис. 1) не учитывалась. Для материалов с большим модулем упругости E (металлы, минералы, стекла) это упрощение оправданно, так как деформации материала под действием этой силы очень малы.

Однако для мягких материалов с модулем $E < 10^7$ Н/м² (биологические объекты, коллоидные системы – гели и студни, каучуки) эти деформации уже достаточно велики. Вдоль ЛТК после ее остановки постепенно формируется микровыступ. Его высота растет пропорционально отношению $\gamma_{жт}/Eu$ (u – толщина поверхностного слоя смачиваемого материала). Выступ как характерный элемент шероховатости меняет условия формирования краевых углов при натекании и оттекании, и в результате возникает гистерезис.

Теория расчета краевых углов на упруго деформируемых материалах развита А.И. Русановым (1975 год). Она учитывает также анизотропию механических свойств, которая оказывает сильное влияние на смачивание материалов с волокнистым строением, например сшитых полимеров.

Автофобный эффект. Пусть в начальный момент контакта жидкости с твердым телом (время $t = 0$) поверхностная энергия $\sigma_{тж}(0)$ настолько мала, что в данной системе выполняется неравенство $\sigma_{тг} - \sigma_{тж}(0) > \sigma_{жт}$. Тогда капля, коснувшись подложки, быстро растечется по подложке и смочит относительно большую площадь. Далее в системе могут идти процессы взаимодействия между жидкостью и веществом подложки (хемосорбция, гидролиз), приводящие к постепенному образованию тонкого слоя вещества с более высокой межфазной энергией $\sigma_{тж}(t) > \sigma_{тж}(0)$. Если $\sigma_{тж}(t) > (\sigma_{тг} - \sigma_{жт})$, жидкость будет вынуждена отступить со смоченной площади вплоть до формирования краевого угла оттекания $\theta_{от} > 0$.

Такое сокращение смоченной поверхности называется автофобным эффектом (Зисман, 1964 год). Молекулы автофобных жидкостей обычно имеют дифильное строение, то есть на концах молекулы находятся какая-либо полярная группа (например, ОН) и неполярная (алкильная). Типичные автофобные жидкости – многоатомные спирты. При контакте этих жидкостей с платиной и сапфиром гистерезис краевых углов натекания и оттекания, вызванный автофобностью, проявляется очень ярко.

Конформационные и ориентационные изменения. Многие задачи медицины (создание тромборезистентных полимеров, технология контактных глаз-

ных линз) потребовали глубокого изучения смачивания этих материалов. Своеобразие проблемы заключается в том, что при контакте со смачивающей жидкостью макромолекулы белков и полимеров поверхностного слоя могут (при достаточной гибкости цепи и подвижности отдельных сегментов) постепенно изменять свое пространственное строение – конформацию.

При контакте с водой этот процесс ведет к постепенному выходу на межфазную поверхность полярных групп и сегментов. В результате происходит уменьшение межфазной энергии $\sigma_{тж}$ с соответствующим изменением краевого угла оттекания.

Конформационная (или стереохимическая) форма гистерезиса отчетливо обнаруживается, например, при смачивании водой гидрогеля поли-2-гидроксипропилакрилата и некоторых других полимерных гидрогелей (Ф. Холли, 1983 год).

Возможны также изменения межфазной энергии $\sigma_{жт}$ вследствие переориентации молекул поверхностного слоя твердого тела. Такая форма гистерезиса наблюдалась, например, при смачивании полиметилметакрилата водой (Дж. Андраде, 1983 год).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гистерезис краевых углов почти всегда сопутствует смачиванию. При внешней простоте гистерезиса его изучение достаточно сложно, так как различие краевых углов могут вызывать разные причины и часто они действуют одновременно. Закономерности гистерезиса смачивания используются во многих технологиях. Примеры – флотационное обогащение руд, нефтедобыча, отмывание загрязнений. Измерения гистерезисных углов дают ценную информацию о поверхностных свойствах твердых тел, полимерных и белковых гелей и студней.

Приношу благодарность кандидату химических наук О.А. Соболевой за замечания и советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. С. 300–332.
2. Де Жен П.Ж. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 51, № 4. С. 619.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

* * *

Борис Давидович Сумм, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой коллоидной химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – поверхностные и капиллярные явления, физико-химическая механика. Автор 160 статей и пяти книг (в соавторстве).