

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 3, 2022

Агрегация частиц алмаза и графита в водных электролитах $AlCl_3$. Электрооптические исследования <i>О. С. Везо, А. В. Войтылов, В. В. Войтылов, М. П. Петров, А. А. Трусов</i>	251
О критических условиях реализации неустойчивости азимутальных мод поверхностно однородно и неоднородно индуцированно заряженных струй электропроводных жидкостей и их электродиспергирование <i>А. И. Григорьев, С. О. Ширяева</i>	263
Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами <i>К. А. Емельяненко, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович</i>	274
Дифракция и ослабление света в магнитных эмульсиях с низким межфазным натяжением <i>К. В. Ерин, С. С. Белых</i>	301
Релаксационные процессы в супрамолекулярной структуре поливиниловый спирт–йод–йодид калия <i>В. А. Ломовской, Н. А. Абатурова, Н. Ю. Ломовская, Т. Б. Галушко</i>	311
Эволюция статистических характеристик функций распределения частиц по размерам в микропорошках при их темпоральной обработке в шаровой планетарной мельнице <i>В. И. Савенко</i>	318
Квазистационарное испарение малой капли жидкости на плоской подложке: аналитическое решение в биполярных координатах <i>О. А. Савенко, П. В. Лебедев-Степанов</i>	328
Слабая адгезия между контактирующими шероховатыми поверхностями применительно к микро/нанотехнологиям <i>В. Б. Световой, И. А. Солдатенков</i>	338
Ячеечная модель ионообменной мембраны. Капиллярно-осмотический и обратноосмотический коэффициенты <i>А. Н. Филиппов</i>	350
Самосборка нанотрубок галлуазита как инструмент для формирования трехмерных структур <i>Ю. В. Чередниченко, С. А. Коннова, Р. Ф. Фахруллин</i>	363

УДК 541.18;535

АГРЕГАЦИЯ ЧАСТИЦ АЛМАЗА И ГРАФИТА В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $AlCl_3$. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2022 г. О. С. Везо¹, А. В. Войтылов¹, В. В. Войтылов¹, М. П. Петров¹, *, А. А. Трусов¹¹Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
Ульяновская ул. 1, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 02.04.2022 г.

Принята к публикации 02.04.2022 г.

В публикации рассмотрены возможности электрооптического метода при исследовании коагуляции, протекающей с высокой скоростью. Представлены результаты исследования агрегации частиц в водных коллоидах алмаза и графита, содержащих электролит $AlCl_3$. Проведен сравнительный анализ скорости агрегирования частиц алмаза и графита при низких значениях их электрокинетических потенциалов. Показано, что при малых значениях электрокинетического потенциала изменение его на несколько милливольт меняет устойчивость коллоидов алмаза и графита в несколько раз. Исследования показали, что в изoeлектрической точке скорость образования парных агрегатов у частиц графита в пять раз выше, чем у частиц алмаза при близких счетных концентрациях частиц. Это свидетельствует о существенных различиях структурных составляющих поверхности, частиц алмаза и графита, препятствующих агрегированию. С помощью электрооптического метода были измерены релаксационные зависимости электрооптических эффектов, отвечающие разным промежуткам времени после начала коагуляции коллоидов. По этим зависимостям определены функции распределения частиц и агрегатов из них по размерам и проведен анализ изменения этих функций в процессе коагуляции. Была продемонстрирована эффективность метода и его применимость для изучения кинетики коагуляции при быстром ее протекании.

Ключевые слова: электрооптические эффекты, коагуляция, парные агрегаты, коллоиды алмаза и графита, гидратный слой

DOI: 10.31857/S0023291222030132

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследования кинетики коагуляции водных коллоидов алмаза и графита электрооптическим методом. Рассмотрены возможности этого метода при изучении коагуляции коллоидов, протекающей с высокой скоростью. Коллоиды, содержащие наноразмерные частицы алмаза и графита, представляют как научный, так и практический интерес [1–3]. Водные коллоиды алмаза обладают высокой устойчивостью, если ζ -потенциал частиц выше +30 мВ или меньше –30 мВ [4, 5]. Однако потенциалы поверхности природных и искусственных алмазов могут заметно отличаться даже в одной и той же дисперсионной среде. Высокая адсорбционная способность частиц позволяет модифицировать их поверхность в широких пределах [6–9]. Наноразмерные частицы графита практически всегда образуются в процессах получения наноалмаза [10], но могут быть получены при использовании и иных технологий [11, 12].

Частицы графита обладают высокой адсорбционной способностью. Они также перспективны в технике, медицине и биологии [13, 14].

Водные коллоиды графита менее устойчивы, чем коллоиды алмаза даже при более высоких ζ -потенциалах частиц. Представляет интерес сравнительный анализ агрегативной устойчивости коллоидов алмаза и графита при низких значениях ζ -потенциала частиц, когда электростатические силы расталкивания частиц малы и велико влияние структурной составляющей их поверхности на скорость их агрегирования. Для такого анализа требуются методы, позволяющие быстро определять скорости коагуляции коллоидов и исследовать коллоиды с низкой концентрацией частиц. При исследовании коллоидов с низкой концентрацией частиц обычно используются методики, основанные на изучении рассеяния света коллоидами [15]. При изучении полидисперсных систем и определении размеров агрегатов используется метод динамического светорассеяния, так

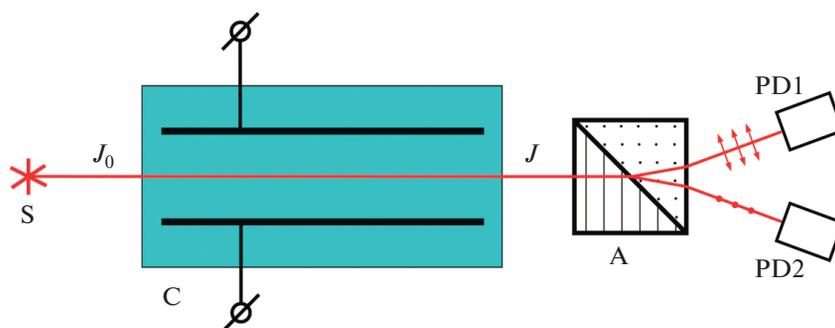


Рис. 1. Схема электрооптических исследований.

как он позволяет определять распределения частиц по размерам [16, 17]. Для более детального анализа характеристик рассеянного коллоидами света, которые меняются в процессе коагуляции, используется комбинированный метод, использующий особенности статического и динамического светорассеяния [18–20]. При исследовании кинетики образования агрегатов из частиц также применим электрооптический метод [21, 22].

В данной работе исследовались скорости образования парных агрегатов из частиц в водных коллоидах искусственного алмаза и графита в области изоэлектрической точки. Для изменения заряда поверхности частиц использован электролит AlCl_3 . Ранее данный электролит использовался при изучении коагуляции коллоида естественного алмаза при более высоких значениях электрокинетического потенциала частиц, когда скорость коагуляции невысока [23].

Коллоиды алмаза и графита обладают ярко выраженными электрооптическими свойствами [24], а время определения релаксационных зависимостей электрооптического эффекта, необходимых для определения распределений частиц и агрегатов из них по размерам, крайне мало. Это позволило провести исследования при высокой скорости образования агрегатов и изучать коллоиды при низких концентрациях частиц, когда расстояние между ними многократно превышает их размеры.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Коллоиды алмаза существенно рассеивают свет, а интенсивность и поляризация как рассеянного коллоидами, так и прошедшего сквозь них света, существенно меняются при изменении ориентационной упорядоченности частиц в них. Коллоиды графита рассеивают свет в меньшей степени, они содержат анизотропные частицы и тоже существенно меняют интенсивность и поляризацию рассеянного и прошедшего сквозь них света

при ориентации частиц. По этой причине при исследовании коллоидов алмаза и графита было целесообразно использовать электрооптические эффекты, обусловленные поглощением и рассеянием света частицами [25]. Одна из оптических схем, удобных для электрооптических исследований в проходящем свете, представлена на рис. 1.

В кювете C, заполненной коллоидом, между плоскопараллельными электродами создается ориентационная упорядоченность частиц электрическим полем. Луч белого неполяризованного света от источника S проходит сквозь кювету, делится поляризатором A на два, поляризованных вдоль и перпендикулярно полю, и регистрируется фотоприемниками PD1 и PD2. Изменения интенсивности лучей, падающих на фотоприемники, можно отнести к двум разным эффектам, зависящему и независящему от их поляризации.

Первый эффект, который можно наблюдать с помощью приведенной оптической схемы, — это дихроизм. Он связан с влиянием поляризации падающего света на его ослабление коллоидом, в котором частицы имеют преимущественную ориентацию. Его величина определяется соотношением

$$N \equiv (J_{\parallel} - J_{\perp})/J. \quad (1)$$

Здесь J_{\parallel} и J_{\perp} — интенсивности прошедшего сквозь коллоид света и поляризованного параллельно и перпендикулярно электрическому полю, создающему ориентационную упорядоченность частиц, J — интенсивность прошедшего света, когда коллоид изотропен, а частицы в нем ориентированы хаотично. Для коллоида алмаза дихроизм связан с рассеянием света частицами, а для частиц графита как с рассеянием, так и с его поглощением, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, приведенными ниже. В случае дихроизма, обусловленного анизотропией поглощения света, относительные изменения интенсивности прошедшего света, поляризованного параллельно и перпендикулярно падающему свету, возникающие при ориентации частиц, имеют противо-

положительные знаки и отличаются по величине в два раза [26]. В случае рассеяния это не так и при ориентации частиц появляется изменение прошедшего света, не зависящее от его поляризации ΔJ . Общее соотношение, справедливое как для поглощающих, так и рассеивающих свет коллоидов можно представить в виде

$$\frac{J_{\parallel} - J - \Delta J}{J_{\perp} - J - \Delta J} = -2. \quad (2)$$

Если рассеяние коллоидом света мало по сравнению с его поглощением, то можно полагать, что $\Delta J = 0$. Изменение интенсивности ΔJ рассеянного света также пренебрежимо мало в рассеивающих свет коллоидах, если частицы существенно меньше длины волны падающего света. Второй эффект обусловлен относительным изменением неполяризованной компоненты прошедшего света. Учитывая (2), его можно представить соотношением

$$A \equiv \frac{\Delta J}{J} = \frac{1}{3} \frac{J_{\parallel} - J}{J} + \frac{2}{3} \frac{J_{\perp} - J}{J}. \quad (3)$$

Релаксационную зависимость дихроизма N в полидисперсном коллоиде, содержащем как частицы, так и агрегаты из них, можно представить соотношением [27]

$$N(t) = \int_a^b \Delta K \exp(-6D_r(r)t) \varphi(r) dr, \quad (4)$$

где $D_r(r) = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3}$.

Здесь $\varphi(r)$ — функция распределения частиц и агрегатов из них по размерам r , ΔK — дихроический вес, η — вязкость дисперсионной среды, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Так как D_r — это константа вращательной диффузии, то r — это гидродинамический радиус. Среднее значение константы вращательной диффузии

$$\langle D_r \rangle = (6\tau)^{-1},$$

определяет характерное время τ релаксации электрооптического эффекта, увеличивающееся при образовании агрегатов. Из соотношения (4) следует

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{N_{\max}} \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=0}. \quad (5)$$

Здесь N_{\max} — максимальное значение эффекта N , соответствующее полной ориентации частиц и агрегатов вдоль поля. Оно может быть измерено и определяется соотношением

$$N_{\max} = \int_a^b \Delta K \varphi(r) dr. \quad (6)$$

Для описания эффекта A достаточно в соотношениях (4)–(6) заменить N на A , а дихроический вес ΔK на оптический вес эффекта A , определяющий вклад частиц размера r в эффект A_{\max} , наблюдаемый при полной ориентации частиц и агрегатов вдоль поля. Для определения функции распределения $\varphi(r)$ следует экспериментально определить релаксационную зависимость $N(t)$ и решить уравнение (4) относительно функции $f(r) = \Delta K \varphi(r)$ [28]. Дихроический вес ΔK зависит как от поперечного сечения частиц при их полной ориентации, так и отношения размеров частиц к длине волны падающего света [29]. В случае белого света можно приближенно считать, что для слабо вытянутых частиц алмаза ΔK меняется пропорционально квадрату размера частиц $-r^2$, а для плоских частиц графита — пропорционально квадрату размера частицы в плоскости.

Для проведения электрооптических исследований была собрана экспериментальная установка, оптическая часть которой соответствовала схеме, изображенной на рис. 1. Источником света S служил светодиод белого света, фотоприемниками — PD1 и PD2 (фотодиоды). В качестве кюветы C использована ячейка Керра, а поляризатора A — призма Волластона. Для создания поля в кювете использовался генератор, который вырабатывал импульсы электрического поля с заданными частотой, длительностью и величиной. По измеряемым с помощью фотоприемников значениям интенсивностей света J_{\parallel} , J_{\perp} и J в разные моменты времени и при разных величинах поля с помощью платы сбора данных определялись относительные изменения интенсивности обеих лучей $(J_{\parallel} - J)/J$ и $(J_{\perp} - J)/J$, а также временные и полевые зависимости электрооптических эффектов N и A , согласно формулам (1) и (3).

Для каждой исследованной коллоидной системы определялся ζ -потенциал частиц. В области изоэлектрической точки частицы могут иметь заряд поверхности разного знака, и быстро коагулируют. Это требует измерений электрофоретической скорости отдельных частиц за малый промежуток времени. Для таких измерений была использована микро-электрофоретическая методика. Экспериментальная установка содержала микро-электрофоретическую ячейку с платиновыми электродами. Частицы алмаза, хорошо рассеивают свет, и можно было следить за их движением в темном поле микроскопа при помощи камеры на экране монитора, если их размеры 50 нм и более. Для проведения измерения более высоких значений ζ -потенциала использовался Malvern Zetasizer (MADLS).

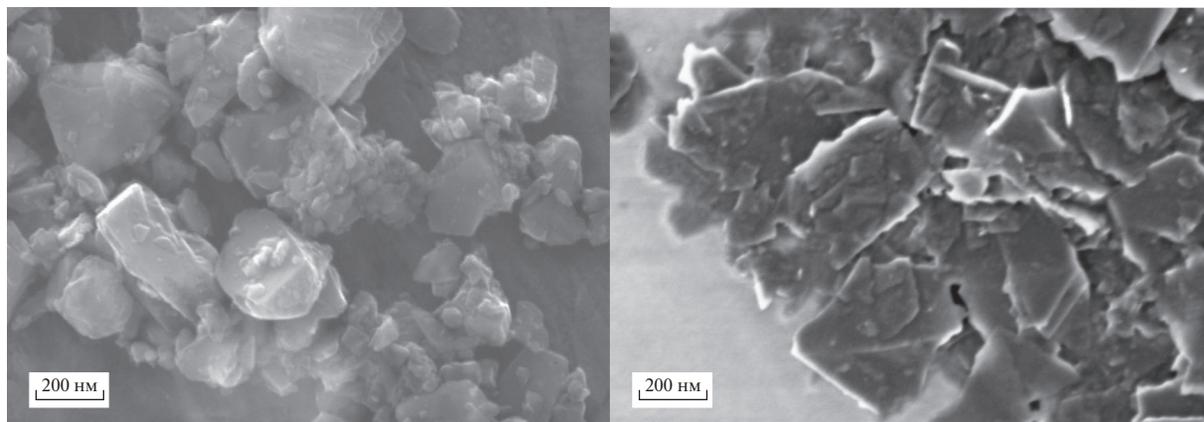


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки частиц алмаза (слева) и графита (справа).

КОЛЛОИДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коллоиды алмаза и графита, как правило, полидисперсны. Для проведения электрооптических исследований кинетики коагуляции в них должна быть четко выраженная граница наименьших размеров частиц. Это необходимо для того, чтобы определить область размеров, в которой изменение наблюдаемых эффектов связано с изменением концентрации только частиц, а не их агрегатов, имеющих те же размеры. Также в исследуемом коллоиде не должно быть частиц больших размеров, концентрация которых может существенно измениться за время эксперимента по причине седиментации.

При получении коллоидных систем алмаза для исследований в качестве дисперсной фазы был использован коммерческий порошок с частицами размерами от нескольких нанометров до микрона фирмы “Сапфир”, полученный методом статического синтеза при высоких давлениях и температурах. Освобождение частиц от примесей и отмывка их поверхности проводились стандартными методами, включающими отстаивание (до 3 сут), центрифугирование (до 8000 g, время воздействия до 60 мин) и ультразвуковую обработку в водяной ванне (мощность 200 Вт, частота 22 кГц, длительность воздействия до 10 мин). Снимок частиц, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа представлен рис. 2, слева.

Согласно данным электронно-микроскопических исследований, корреляции между размерами и формой частиц не наблюдалось, и в электрооптических исследованиях их форму можно аппроксимировать эллипсоидами вращения. Для большинства частиц отношение наибольшего размера частиц к усредненному в перпендикулярном направлении, оно же отношение полуосей эллипсоидов, лежало в интервале 1.2–1.6. Многократными центрифугированием и ультразвуковой

обработкой область размеров частиц была сужена до диапазона 100–500 нм. Контроль размеров производился по электронно-микроскопическим снимкам. Счетная доля частиц с размерами менее 100 нм не превышала 10%, а средний объем частицы в приготовленной для исследований дисперсной фазе, измеренный электронно-микроскопически, составил $2.3 \times 10^{-14} \text{ см}^3$. Базовая коллоидная система, используемая при исследовании, содержала частицы полученной дисперсной фазы, взвешенные в дистиллированной воде. Добавление частиц к дистиллированной воде практически не меняло электропроводность системы, что свидетельствовало о низкой концентрации ионов на поверхности частиц. Был проведен рентгеноструктурный анализ состава частиц. Дифрактограмма рентгеноструктурного анализа, выполненная XRD-методом представлена на рис. 3, слева.

Кристаллической структуре алмаза соответствует пик, наблюдаемый под углом $2\theta = 43.8^\circ$ (111). Два других пика, свойственных алмазной кристаллической решетке (220 и 311), должны наблюдаться при $2\theta = 75.2^\circ$ и $2\theta = 91.1^\circ$. Они слегка смещены в область меньших углов и размыты, что свидетельствует о наличии поликристаллических структур в частицах. Согласно дифрактограмме, других форм углерода в частицах не было обнаружено.

Для получения коллоидных систем графита использованы частицы, полученные при распылении графитового анода в электрической дуге. Частицы графита сохранялись в смеси с частицами бентонита в лигносульфоновой кислоте с целью предотвращения их слипания. При получении дисперсной фазы графита, не содержащей частиц бентонита и других примесей, также как и в случае алмаза использовались отстаивание в воде, центрифугирование и ультразвуковая обработка. Для очистки поверхности частиц использовалось прокаливание дисперсной фазы графита при температуре

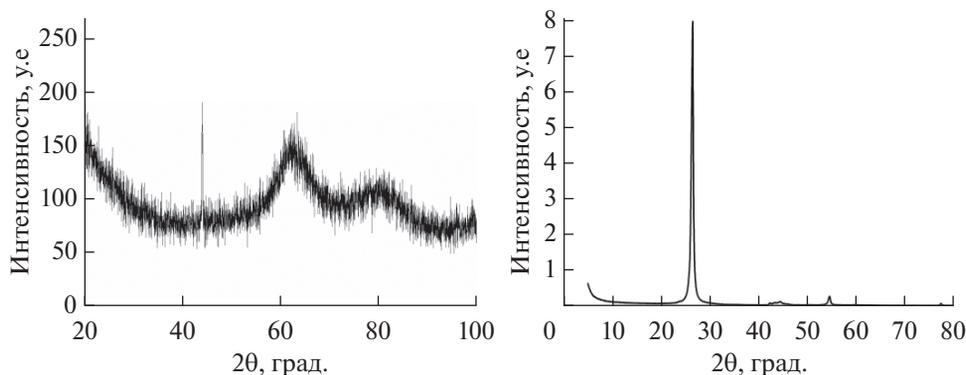


Рис. 3. Дифрактограмма рентгено-структурного анализа частиц алмаза (слева) и графита (справа).

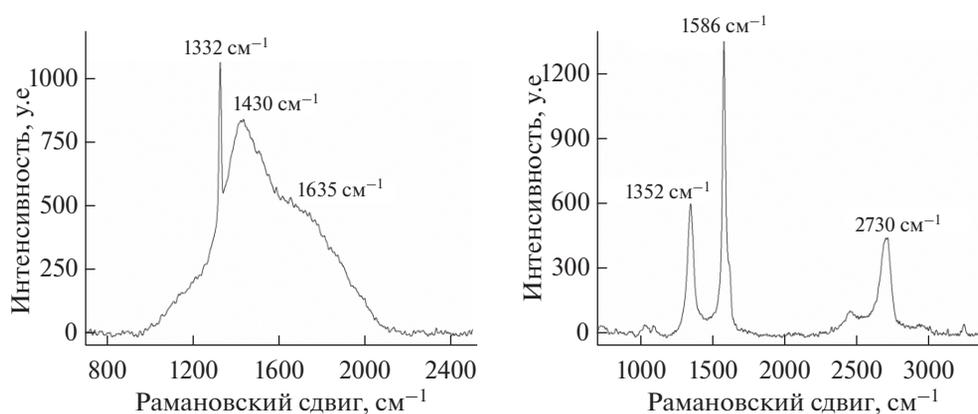


Рис. 4. Спектральные линии комбинационного рассеяния частиц алмаза (слева) и графита (справа) в воде.

более 500° в течение часа. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы имеют форму пластинок. Один из снимков представлен на рис. 2, справа. При высушивании на кварцевой подложке частицы графита также образуют агрегаты фрактального типа. У основной доли частиц, полученной дисперсной фазы, после центрифугирования размеры в плоскости частицы лежали в диапазоне от 100 до 500 нм. Доля частиц с размерами менее 100 нм не превышала 5–7%. При определении толщины частиц производилось их напыление платиной на кварцевой подложке под малым углом (7°), затем по электронно-микроскопическим снимкам измерялась длина тени частицы и рассчитывалась ее толщина. В электрооптическом эксперименте форма частиц аппроксимирована сплюснутыми эллипсоидами вращения, отношение полуосей которых не превышало 0.1. Средний объем частиц полученной дисперсной фазы графита составлял $1.9 \times 10^{-14} \text{ см}^3$. Рентгено-структурный анализ показал, что частицы содержали две полиморфные модификации графита.

Основную долю составляла модификация 2H ($2\theta = 26.5^\circ$). В небольшом количестве также присутствовала модификация 3R ($2\theta = 42.3^\circ$ и $2\theta = 54.5^\circ$). XRD-дифрактограмма дисперсной фазы графита представлена на рис. 3, справа. Базовая коллоидная система графита получалась, также как и базовая системы алмаза, удалением крупных и мелких частиц добавлением дисперсной фазы к воде, перемешиванием и ультразвуковой обработкой.

Для изучения состава поверхности частиц алмаза и графита в воде были выполнены исследования комбинационного рассеяния их базовых систем при длине волны падающего света 532 см. При исследовании системы алмаза на фоне спектра, свойственного водной дисперсионной среде, в которой взвешены частицы, можно выделить 3 пика (1332 , 1430 и 1635 см^{-1}), характеризующих частицы алмаза и их поверхность. Пик 1332 см^{-1} типичен для объемного алмаза пространственной группы O_h . Остальные пики отвечают молекулярным группам на поверхности частиц. Пик 1635 см^{-1} характерен для деформационных поступательных и вра-

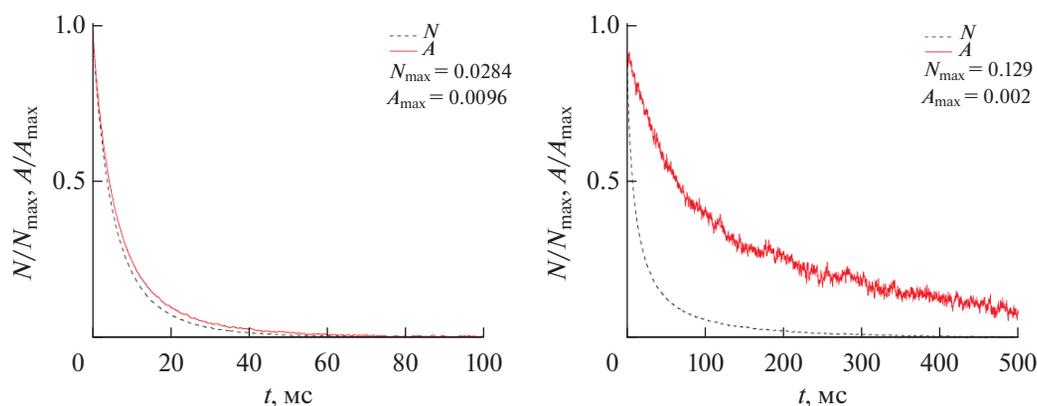


Рис. 5. Релаксационные зависимости эффектов N (сплошная) и A (пунктир) коллоидов алмаза (слева) и графита (справа).

щательных колебаний молекул H_2O . Пик 1430 см^{-1} слабо выражен и отвечает малой доле аморфной структуры углерода. Положение пиков отмечено на спектре интенсивности комбинационного рассеяния на рис. 4, слева.

На рис. 4, справа, представлен разностный спектр комбинационного рассеяния базовой системой графита. Он характеризует как поверхность, так и приповерхностные слои частиц графита, так как они существенно поглощают свет. В спектре присутствуют основная линия, первого порядка, G (1586 см^{-1}), линия второго порядка $2D$ (2713 см^{-1}) и линия $D1$ (1357 см^{-1}), соответствующая дефектам структуры графита. Отношение $G/2D = 2.24$. Высокое значение этого отношения можно объяснить небольшими добавками оксида углерода на поверхности частиц. При исследовании тонкой структуры линии $D1$ функциональных поверхностных групп также не было выявлено.

Для проведения исследования коагуляции были получены коллоидные системы с заданными концентрациями как частиц, так и электролита. Базовые системы алмаза и графита разбавлялись дистиллированной водой и к ним добавлялся водный раствор AlCl_3 . Концентрация AlCl_3 во всех исследованных коллоидах не превышала 1×10^{-4} моль/л, объемная доля частиц алмаза была менее 0.01%, а графита менее 0.001%. При определении объемных долей $\Delta V/V$ и числа частиц в единице объема n измерялись плотности коллоидных систем и входящих в них электролитов с точностью 1×10^{-6} г/см³. При определении плотности использован плотномер DMA-5000. Для определения объемной доли частиц использовано соотношение

$$m = \Delta V \rho_A = V \rho - (V - \Delta V) \rho_0. \quad (7)$$

Здесь: m — масса дисперсной фазы, ΔV и V — объемы частиц и коллоидной системы, соответствен-

но, ρ_A , ρ и ρ_0 — плотности частиц, системы и электролита соответственно. Для плотности ρ_A частиц использованы табличные данные плотности алмаза и графита. Величина n равна отношению объемной доли частиц $\Delta V/V$ к среднему объему частицы b . Для ее определения, учитывая (7), можно использовалось соотношение

$$n = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{b} = \frac{1}{b} \frac{\rho - \rho_0}{\rho_c - \rho_0}. \quad (8)$$

Полученные таким образом коллоидные системы встряхивались и подвергались ультразвуковой обработке. Эти процедуры периодически повторялись с целью предотвращения образования агрегатов до начала исследований кинетики коагуляции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены электрооптические исследования влияния скорости образования парных агрегатов из частиц алмаза и графита при низких значениях ζ -потенциала, значение которого варьировалось изменением концентрации AlCl_3 в водных коллоидах. Кривые релаксации электрооптических эффектов $N(t)$ и $A(t)$ без добавления AlCl_3 представлены на рис. 5.

Как можно видеть для изотропных частиц алмаза, не поглощающих свет, эффект A , обусловленный неполяризованной компонентой изменения прозрачности коллоида сопоставим по величине с эффектом N , обусловленным влиянием поляризации на интенсивность проходящего сквозь коллоид света. А именно, $A_{\max}/N_{\max} = 0.34$. Это свидетельствует о высокой степени деполяризации рассеянного частицами алмаза света. Так как кривые $N(t)$ и $A(t)$ близки по форме, то эффект A , следует

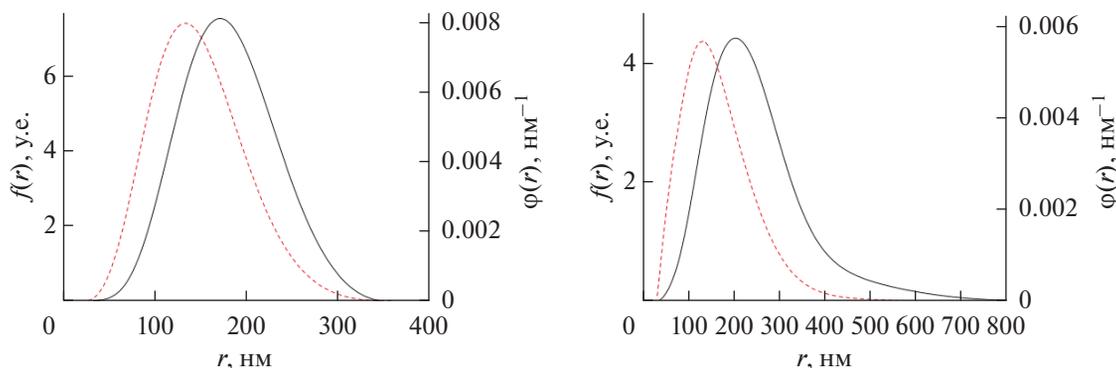


Рис. 6. Функции $f(r)$ (сплошная) и $\phi(r)$ (пунктир) для коллоидов алмаза (слева) и графита (справа).

учитывать также как и эффект N , при электрооптических исследованиях как больших, так и малых частиц алмаза. Для коллоида графита $A_{\max}/N_{\max} = 0.016$, а время релаксации эффекта A существенно выше времени релаксации эффекта N . Это указывает на то, что эффект A крайне мал и создается только крупными частицами, размеры которых близки к длинам волн падающего света, и превышают их. Зависимости $N(t)$ были использованы для определения функций распределения $f(r)$ частиц алмаза и графита по размерам r с дихроическим весом ΔK . Они были определены как численное решение уравнения (4) [30]. Так как исследования проводились в белом свете, то при определении истинных функций распределения частиц по размерам $\phi(r)$ полагалось что ΔK меняется пропорционально r^2 . Функции $f(r)$ и $\phi(r)$ для частиц алмаза и графита представлены на рис. 6.

Для того, чтобы перейти от гидродинамических радиусов частиц r к их геометрическим размерам, необходимо учитывать форму частиц. Если аппроксимировать частицы алмаза вытянутыми эллипсоидами вращения со средним отношением полуосей 1.5, то, учитывая влияние формы частиц на их константу вращательной диффузии [31], при определении больших полуосей эллипсоида a можно использовать приближенное соотношение $R = 1.3r$. Для частиц графита, полагая что большая полуось a эллипсоида вращения лежит в плоскости частицы, а отношение полуосей 0.1, можно использовать приближенное соотношение $R = 1.6r$. Необходимо учитывать, что даже в устойчивых коллоидах, к которым не добавлялись электролиты, малая доля (3–5)% частиц образуют агрегаты. Рассчитанные при использовании полученных функций $\phi(r)$ значения средних объемов частиц составили $b = 2.8 \times 10^{-14} \text{ см}^3$ для частиц алмаза и

$b = 2.2 \times 10^{-14} \text{ см}^3$ для частиц графита. Эти значения превышают средние объемы частиц, определенные при помощи электронного микроскопа, на 22% для частиц алмаза и на 16% для частиц графита. Полученные расхождения подтверждают существование агрегатов в коллоидах, которые не удастся разрушить ультразвуковой обработкой. При изучении коагуляции такие агрегаты можно считать частицами. Также следует учитывать, что на результаты определения b могла влиять неточность определения отношения полуосей эллипсоидов, которыми заменялись частицы при расчетах.

Для исследования влияния ионов на скорость агрегирования были приготовлены водные коллоиды: алмаза с объемной долей частиц $\Delta V/V = 1.1 \times 10^{-5}$ и графита объемной долей частиц $\Delta V/V = 1.0 \times 10^{-5}$. Эти значения рассчитывались по формуле (7). Значения плотностей коллоидов ρ и ρ_0 электролитов определялись экспериментально, а плотности частиц ρ_A для алмаза и графита считались равными 3.50 и 2.23 г/см³, соответственно. Рассчитанные по формуле (8) значения n составили $0.39 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ для частиц алмаза и $0.45 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ для частиц графита. При определении n использовались значения b , определенные электрооптическим методом. При таких концентрациях частиц рассеяние света частицами однократное, а величина электрооптических эффектов пропорциональна концентрации частиц. Значения ζ -потенциала частиц графита и алмаза в таких системах составляли -56 и -37 мВ соответственно. Малые концентрации электролита AlCl_3 , содержащего катионы высокой валентности, позволяли менять ζ -потенциал частиц, оставляя электропроводность коллоидных систем низкой. Это позволяло проводить электрооптические исследования, при которых изменения температу-

Таблица 1. Коллоиды алмаза при 20°C

$C_{\text{AlCl}_3} \times 10^6$, моль/л	ζ , мВ	pH	$K \times 10^6$, С/см
1.0	-15.5	6.47	0.7
2.0	-8.3	6.37	1.0
5.0	± 0.5	6.16	2.1
10.0	+9.1	6.06	3.1
20.0	+9.5	5.84	6.2

ры коллоидных систем не превышали $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Ниже представлены результаты исследований при пяти концентрациях электролита, отвечающих низким значениям ζ -потенциала частиц. Значения ζ -потенциала частиц при этих концентрациях электролита, а также pH и электропроводности K коллоидных систем представлены в Табл. 1 и 2. Значения pH и K определялись лабораторными pH-метром (Hanna HI98127) и кондуктометром (Hanna HI98308). При расчете ζ -потенциала частиц по электрофоретической подвижности использована формула Смолуховского. Так как концентрация ионов в коллоидах была низкая, то значения дебаевского радиуса экранирования сопоставимы с размерами частиц. По этой причине коэффициент Генри не учитывался, так он для частиц разных размеров в полидисперсных коллоидах разный.

При образовании парных агрегатов скорость уменьшения концентрации отдельных частиц n и увеличения концентрации парных агрегатов n_p взаимосвязаны и определяются соотношениями [32]

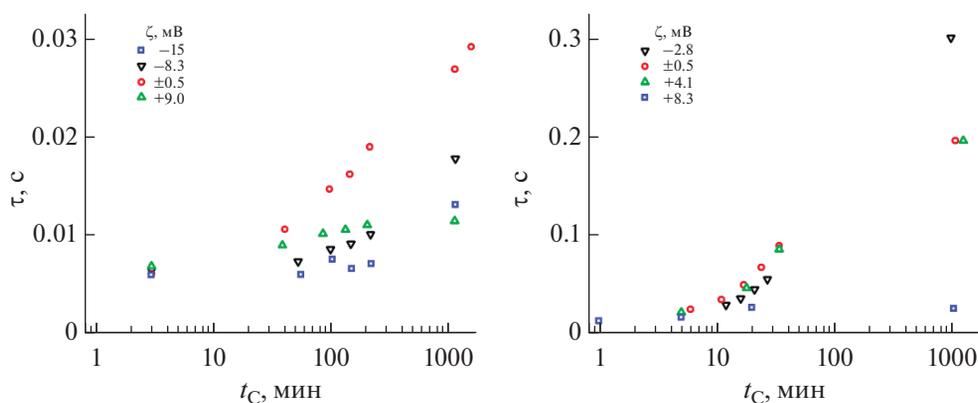
Таблица 2. Коллоиды графита при 20°C

$C_{\text{AlCl}_3} \times 10^6$, моль/л	ζ , мВ	pH	$K \times 10^6$, С/см
1.0	-40	6.37	1.6
4.0	-2.8	6.14	2.4
6.0	± 0.5	6.10	2.7
10.0	+4.1	6.00	3.8
15.0	+8.3	5.97	4.1

$$-\frac{dn}{dt_c} = kn^2 \text{ и } \frac{dn_p}{dt_c} = \frac{k}{2}n^2, \quad (9)$$

где t_c – время от начала агрегирования, k – константа скорости коагуляции, которая меняется при изменении концентрации электролита в коллоидных системах. При образовании агрегатов будет возрастать время релаксации электрооптического эффекта, определяемого частицами и агрегатами. Это связано с тем, что концентрация агрегатов будет возрастать, а константы вращательной диффузии частиц в несколько раз превышают константы вращательной диффузии агрегатов, за исключением редких случаев, когда размеры агрегатов не превышают размеры частиц. Для исследуемых коллоидов в процессе коагуляции, определялись кривые релаксации $N(t)$, и по ним, с использованием формулы (5), рассчитывалось характерное время релаксации τ эффекта N . Для коллоидов алмаза и графита, в которых ζ -потенциал частиц мал, зависимости τ от времени t_c , прошедшего с начала коагуляции, представлены на рис. 7.

Как можно видеть из рисунка, скорости коагуляции коллоида алмаза на ранних ее этапах

**Рис. 7.** Зависимости τ от t_c для коллоидов алмаза (слева) и графита (справа) с добавками AlCl_3 .

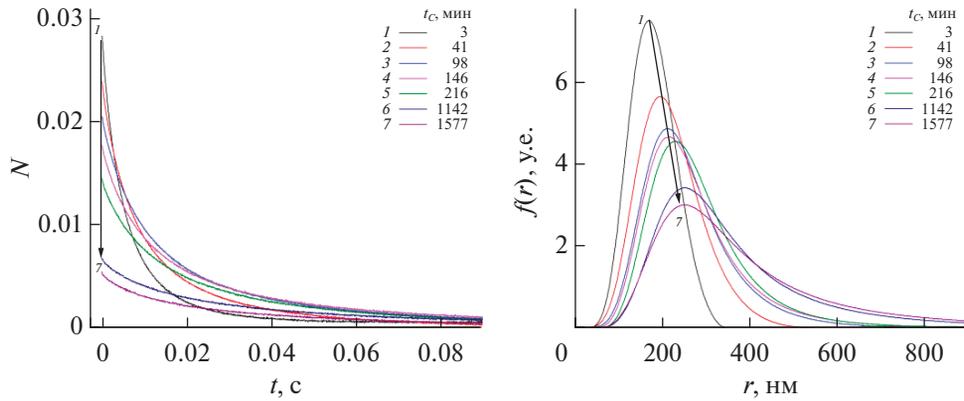


Рис. 8. Релаксационные зависимости $N(t)$ и рассчитанные по ним функции $f(r)$ частиц алмаза в водном электролите AlCl_3 при $\zeta = 0$.

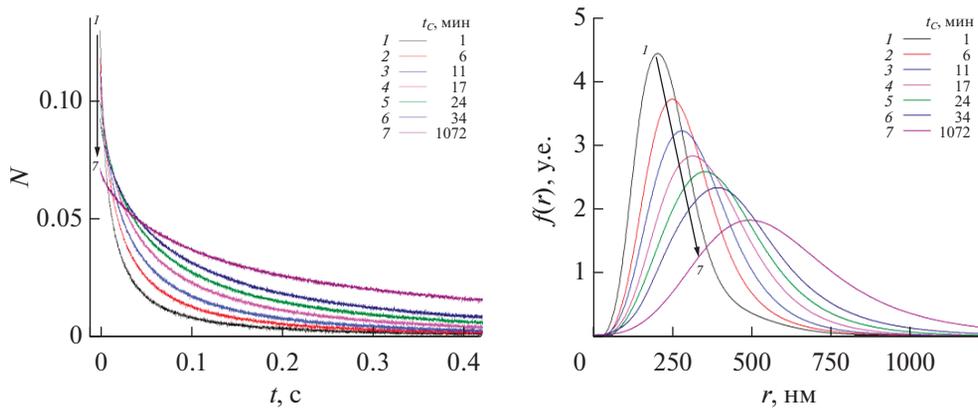


Рис. 9. Релаксационные зависимости $N(t)$ и рассчитанные по ним функции $f(r)$ частиц графита в водном электролите AlCl_3 при $\zeta = 0$.

близки, когда частицы имеют $\zeta = -8.3$ мВ и $\zeta = +9.0$ мВ, и существенно отличаются от скорости коагуляции коллоида в изоэлектрической точке. Это указывает на то, что константа скорости коагуляции k слабо зависит от знака заряда поверхности, но существенно зависит от потенциала поверхности даже при малых его значениях. У коллоида графита наблюдаются те же закономерности, но наблюдается более сильное влияние величины ζ -потенциала на устойчивость коллоида графита, чем для коллоида алмаза. Так коллоид графита резко повышает устойчивость, если ζ -потенциал частиц возрастает от $\zeta = +4.1$ мВ до $\zeta = +8.3$ мВ. Это связано с тем, что частицы графита имеют более тонкую гидратную оболочку, чем частицы алмаза.

Более детальное исследование кинетики коагуляции было проведено для коллоидов при концентрациях электролита, отвечающих изоэлек-

трической точке. Если a – размер самых малых частиц, то можно полагать, что в области размеров $a < r < 2a$ доля агрегатов пренебрежимо мала. Число частиц в этой области размеров пропорционально вносимому ими вкладу в наблюдаемый электрооптический эффект. Согласно теории коагуляции, в области изоэлектрической точки, влияние размеров частиц на вероятность образования ими агрегатов пренебрежимо мало, а функции $\varphi(r)$ и $f(r)$, меняясь при коагуляции, должны оставаться подобными самим себе в области размеров $a < r < 2a$. Из этого следует, что если нормировка $f(r)$ определяется соотношением (6), то

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt_c} = \frac{1}{f(r)} \frac{df(r)}{dt_c} \text{ и } \frac{n(t_c)}{n_0} = \frac{f(r)}{f_0(r)}.$$

Здесь функция распределения $f(r)$ и концентрация частиц n отвечают моменту времени t_c , а $f_0(r)$ – на-

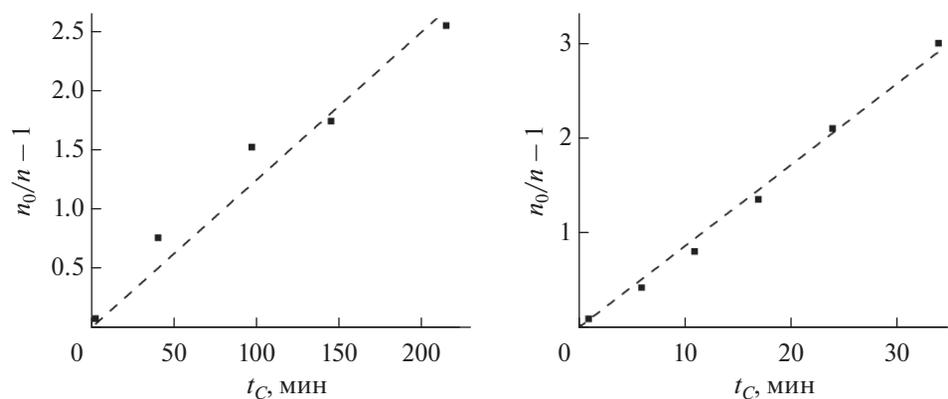


Рис. 10. Зависимости отношения n_0/n от времени t_C для коллоидов алмаза (слева) и графита (справа) с добавками AlCl_3 при $\zeta = 0$ частиц (точки – эксперимент, пунктир – теория).

начальному моменту времени, когда концентрация частиц n_0 .

Учитывая уравнение (9), зависимость отношения n/n_0 от времени t_C также можно представить в виде

$$\frac{n_0}{n} - 1 = t_C k n_0. \quad (10)$$

Таким образом, экспериментально определяя отношение функций $f(r)/f_0(r)$, можно рассчитать период коагуляции $T_C = \frac{1}{k n_0}$.

Для коллоидов алмаза и графита в изоэлектрической точке были определены релаксационные кривые $N(t)$, отвечающие разным промежуткам времени t_C . Эти зависимости а также рассчитанные по ним функции распределения $f(r)$ представлены на рис. 8 и 9.

Размеры a наименьших частиц были близки к 50 нм как для алмаза, так и графита. В области размеров r от 50 до до 100 нм функции $f(r)$ оставались подобными (за исключением $f(r)$ при $t_C = 1072$ мин), а отношение $f(r)/f_0(r)$ в этой области размеров не зависело от r и определялось только временем t_C как для коллоидов алмаза, так и графита. По экспериментальным зависимостям n/n_0 от t_C , для коллоидов алмаза и графита были рассчитаны значения констант скоростей и периоды коагуляции. Для коллоида алмаза $k = 0.63 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $T_C = 68$ мин, а для коллоида графита $k = 3.1 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $T_C = 12$ мин. Зависимости $n/n_0 - 1$ от t_C , определенные экспериментально а также рассчитанные

по формуле (10) при этих значениях T_C , представлены на рис. 10.

Можно заключить, что при столкновении частиц вероятность образовать агрегат из частиц графита существенно выше, чем из частиц алмаза. Так как ионно-электронная составляющая расклинивающего давления между частицами в изоэлектрической точке мала, то различие скоростей коагуляции частиц алмаза и графита определяется различием их молекулярных составляющих расклинивающего давления. В самом деле, расстояние между атомами углерода в алмазе меньше чем в графите, а значит их плотность на поверхности и, как следствие, плотность гидратной оболочки, определяющей молекулярную составляющую расклинивающего давления препятствующей агрегированию, выше. Поляризуемость химической связи между атомами углерода в sp^3 гибридном состоянии в алмазе ниже, чем между атомами в sp^2 гибридном состоянии в графите. В результате, дисперсионные силы притяжения, влияющие на расклинивающее давление, между частицами алмаза должны быть меньше чем между частицами графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что предложенный метод, связанный с изучением электрооптических эффектов, применим для изучения кинетики коагуляции коллоидов на ранних ее этапах, если электропроводность коллоидов не слишком высокая и импульсы электрического поля позволяют создать ориентационную упорядоченность частиц без разогрева системы, способного повлиять на процесс коагуляции. Данным методом, связанным с измерениями релаксационных зависимостей наведенной электрическим полем оптической ани-

зотропии коллоидов, также как и методом динамического светорассеяния, связанным с измерением автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света, можно определять размеры и распределения по размерам агрегатов из частиц, а также скорости изменения концентраций частиц и агрегатов в процессе коагуляции. Преимущество электрооптического метода в том, что для измерения релаксационных зависимостей электрооптического эффекта необходимо меньшее время, чем для измерения автокорреляционных функций светорассеяния в методе динамического светорассеяния. Это позволяет изучать электрооптическими методами более быстрые процессы коагуляции, чем это можно сделать методом динамического светорассеяния. Также возможно изучать не только изменение интенсивности рассеянных световых волн, но и наведенную полем оптическую анизотропию, которая у частиц и агрегатов из них разная. Это предоставляет возможность различать эффекты, создаваемые частицами и агрегатами из них. Недостаток электрооптического метода связан с ограниченной областью допустимых значений электропроводности исследуемых коллоидов.

При исследовании было показано, что при низкой концентрации частиц даже крайне малые доли многовалентного электролита $AlCl_3$ существенно меняют электрокинетические и электрооптические свойства водных коллоидов алмаза и графита. Это связано с тем, что катионы высокой валентности практически полностью адсорбируются поверхностью частиц, если концентрация ионов мала. Показано, что в области изоэлектрической точки изменение электрокинетического потенциала частиц алмаза и графита даже на несколько милливольт способно в несколько раз изменить скорость коагуляции водных коллоидов, содержащих эти частицы. Показано, что в изоэлектрической точке константа скорости коагуляции у частиц графита в 4.9 раза больше чем у частиц алмаза. В изоэлектрической точке силы электростатического взаимодействия частиц пренебрежимо малы и наблюдаемое различие скоростей коагуляции частиц алмаза и графита следует связывать с более плотной гидратной оболочкой частиц алмаза, препятствующей агрегированию.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Анализ частиц и их поверхности проводился при поддержке ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии”; Оптических и лазерных методов исследования вещества; Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники; Физических методов исследования

поверхности; Рентгенодифракционных методов исследования. Авторы благодарны сотрудникам центров за оказанную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердичевский Г.М. и др. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2021. Т. 24. № 1. С. 31.
2. Кузнецов Н.М. и др. // Тез. докл. Полимеры-2020. С. 50. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. “Полимеры-2020”. 2020. С. 50.
3. Илларионов И.Е. и др. // Литейное производство. 2018. № 9. С. 25.
4. Голикова Е.В. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37 № 4. С. 518.
5. Riddick T.M. Control of Colloid Stability through Zeta Potential. 1968. V. 1. Wynnewood, PA: Livingston.
6. Wang Tao и др. // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. V. 499. P. 102.
7. Гусаков Г.А. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 1. С. 33.
8. Krueger Anke, Daniel Lang // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. № 5. P. 890.
9. Соловьёва К.Н. и др. // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. № 6. С. 96.
10. Пенекин В.И. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 9. С. 52.
11. Иони Ю.В. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 671.
12. Юдина Т.Ф. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61 № 9–10.
13. Юдина Т.Ф. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 80.
14. Казилин Е.Е. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 21.
15. Gregor Trefalt и др. // Chimia 2013. V. 67. № 11. P. 772. <https://doi.org/10.2533/chimia>
16. Дешабо В.А. и др. // Вести газовой науки. 2019. Т. 1 № 38. С. 172.
17. Вережников В.Н. и др. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 6. С. 717.
18. Савченко Е.А. и др. // Сборник трудов ИТНТ. 2019. С. 428.
19. Величко Е.Н. и др. // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2020. Т. 23. № 1. С. 25.
20. Helmut Holthoff et al. // Langmuir. 1996. V. 12. № 23. P. 5541. <https://doi.org/10.1021/la960326e>
21. Klemeshev S.A. et al. // Diamond and Related Materials. 2016. V. 69. P. 177.
22. Везо О.С. и др. // Опт. Спектр. 2020. Т. 128. № 6. С. 713.

23. *Голикова Е.В. и др.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 5. С. 1005.
24. *Klemeshev S.A. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. V. 456. P. 114.
25. *Петров М.П. и др.* // Опт. спектр. 2011. Т. 111. № 5. С. 871.
26. *Fredericq Eugene, Claude Houssier.* “Electric dichroism and electric birefringence.” 1973.
27. *Spartakov A.A. et al.* / Molecular and Colloidal Electro-Optics. CRC Press, 2016. P. 193–228.
28. *Войтылов В.В. и др.* // Опт. спектр. 1978. Т. 44. № 3. С. 604.
29. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М: Ин. Лит. 1961.
30. *Бабаджанянц Л.К. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52. № 7. P. 1329.
31. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
32. *Smoluchowski M.V.* // Phys. Z. 1916. V. 17. № 22. P. 557.

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ РЕАЛИЗАЦИИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ АЗИМУТАЛЬНЫХ МОД ПОВЕРХНОСТНО ОДНОРОДНО И НЕОДНОРОДНО ИНДУЦИРОВАННО ЗАРЯЖЕННЫХ СТРУЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЕ

© 2022 г. А. И. Григорьев¹, *, С. О. Ширяева²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, пр-кт Вернадского, д. 101, к. 1, Москва, 119526 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 16.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Аналитическими асимптотическими методами исследуются критические условия реализации электростатической неустойчивости различных азимутальных мод электропроводных жидкостей по отношению к внешним электростатическим полям, в которых поверхность струй приобретает индуцированные заряды. В качестве таких внешних полей выбраны перпендикулярные к оси симметрии невозмущенной струи однородное электростатическое поле, в котором струя принимает эллиптическую в поперечном сечении форму, и радиальное осесимметричное. Выведено аналитическое выражение для произвольной азимутальной моды капиллярных волн на поверхности эллиптической струи. Оказалось, что критические условия реализации электростатической неустойчивости азимутальных мод не зависят от их начальных амплитуд (несмотря на наличие взаимодействия между модами), но определяются радиусом струи, коэффициентом поверхностного натяжения жидкости, величиной напряженности внешнего электростатического поля и наличием стационарной деформации равновесной формы струи по сравнению с круговой в поперечном сечении. Для эллиптической струи построены временные зависимости амплитуд неустойчивых азимутальных волн при различных начальных условиях.

Ключевые слова: круговая и эллиптическая струи, электростатические поля, капиллярные азимутальные волны, неустойчивость

DOI: 10.31857/S0023291222030065

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего исследования является исследование критических условий реализации неустойчивости нескольких первых азимутальных мод струи идеальной несжимаемой электропроводной жидкости в электростатических полях разного вида (разной геометрии), перпендикулярных оси симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением струи.

Но начнем с краткого перечисления основных этапов развития представлений об электростатической неустойчивости заряженной поверхности электропроводной жидкости.

В конце позапрошлого века Релей строго теоретическим путем вывел критерий электростатической неустойчивости сильно заряженной сферической капли идеальной несжимаемой электропроводной жидкости [1]. Его вывод был весьма краток,

а его значение столь велико, что спустя почти век его расчеты были повторены более детально [2]. Критерий Релея в системе СИ имеет вид:

$$W \equiv \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 R^3 \sigma} \geq 1,$$

где W – безразмерный параметр Релея, характеризующий устойчивость капли по отношению к собственному заряду; ϵ_0 – электрическая постоянная; Q и R – заряд и радиус капли; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Если принять, что указанный заряд на поверхности сферической капли сформировался в результате индуцирования центрально симметричным внешним электростатическим полем напряженностью E_0 , то указанный критерий можно переписать через напряженность E_0 в виде:

$$W \equiv \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma R^3} \equiv \frac{(4\pi R^2 \chi_d)^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma R^3} \equiv \frac{(4\pi R^2 \epsilon_0 E_0)^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma R^3} \equiv \frac{\epsilon_0 E_0^2 R}{16\sigma} \geq 1, \quad (1)$$

где χ_d — поверхностная плотность электрического заряда на сферической капле.

Этот критерий неоднократно проверялся (см., например, [3–5]), хотя успешная экспериментальная проверка его справедливости началась в середине 20 века и продолжается до сих пор по мере улучшения качества измерительной техники) и при всех проверках он подтвердился с точностью до единиц процентов от искомой величины.

С начала прошлого века были проведены и исследования устойчивости незаряженной капли электропроводной жидкости во внешнем однородном электростатическом поле E_0 , итог которым был подведен в [6] выводом безразмерного критерия Тейлора, который экспериментально установил и численным расчетом подтвердил, что на пороге потери устойчивости сферической каплей радиуса R (принимаящей, однако, форму вытянутого по полю \vec{E}_0 сфероида), вид:

$$w_d \equiv \frac{\epsilon_0 E_0^2 R}{\sigma} \geq 2.59.$$

Если этот критерий привести к виду (1), он запишется как:

$$w_d \equiv \frac{\epsilon_0 E_0^2 R}{16\pi\sigma} \geq 0.05, \quad (2)$$

т.е. окажется примерно в двадцать раз слабее (1) (напомним, что W и w_d — безразмерные параметры). Впоследствии выводы [6] были подтверждены в более точных экспериментах [7, 8].

Невольно напрашивается предположение, что такое положение дел: различия в величине критериев электростатической устойчивости однородно и неоднородно заряженных капель должно иметь место и для струй.

Струи и капли — геометрически различные объекты. Какие могут быть основания для переноса на струи изученных закономерностей реализации неустойчивости заряженных капель? А таковые имеются: на сферической заряженной капле и на цилиндрической струе кругового сечения в радиальном электростатическом поле поверхностные плотности заряда хоть и не идентичны, но однородны по поверхности капли и по поверхности струи.

На незаряженной капле в однородном электростатическом поле и на струе в перпендикулярном ее оси однородном электростатическом поле \vec{E}_0 ин-

дуцированный заряд не только распределен неоднородно, но он еще и имеет противоположные знаки на стороне струи, обращенной к полю, и на противоположной. И капля, и струя несжимаемой электропроводной жидкости в однородном электростатическом поле принимают эллиптические в сечении формы: капля — вытянутого по полю сфероида [6–9], а струя — эллиптическую в перпендикулярном сечении [10].

Первые исследования устойчивости струй начались еще в конце 19-го века и связаны с именем Рэлея, который создал строгую теорию капиллярного распада струй и провел эксперименты по исследованию влияния электризации струи на закономерности капиллярного распада струи на капли. Но первое теоретическое исследование устойчивости заряженных струй связано с именем Бассета А.Б. [11], который в конце 19-го века (не без ошибок, но впервые) получил дисперсионное уравнение для заряженной струи. Допущенные им ошибки были исправлены Дж. Тейлором [12] только через семьдесят пять лет. Оба эти исследователя установили явный вид параметра устойчивости заряженной струи в виде $w \equiv \mu^2 / \pi \epsilon_0 R \sigma$, где μ — электрический заряд, приходящийся на единицу длины струи; R — радиус цилиндрической струи; σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Но Бассет [11], изучал устойчивость струи только по отношению к осесимметричной моде капиллярных волн, а Тейлор [12] изучил еще и изгибающую моду (при неустойчивости которой конец струи совершает хлыстообразное движение) не затрагивая более высоких азимутальных мод. По итогам исследований [11, 12] был получен критерий неустойчивости нулевой и первой азимутальных мод в виде:

$$w \equiv \frac{\mu^2}{\pi \epsilon_0 R \sigma} \geq 0.$$

Параметр устойчивости заряженной струи может быть переопределен с использованием напряженности внешнего электростатического поля E_0 , (физической величины, измеряемой приборами, в отличие от μ) через серию тождественных преобразований:

$$w \equiv (\mu^2 / \pi \epsilon_0 \sigma R) \equiv (4\pi^2 \chi_j^2 R^2 / \pi \epsilon_0 \sigma R) \equiv (\epsilon_0 E_0^2 R / \sigma) \quad (3)$$

здесь χ_j — поверхностная плотность заряда на струе.

В [13–15] была изучена неустойчивость произвольных азимутальных мод заряженной круглой струи проводящей жидкости, но только в [15] критические условия реализации неустойчивости произвольной азимутальной моды были выражены в аналитическом виде:

$$w \geq \frac{((kR)^2 + m^2 - 1) K_m(kR)}{K_m(kR) + kR \frac{dK_m(kR)}{d(kR)}}, \quad (4)$$

где $K_m(k)$ – модифицированные функции Бесселя второго рода [16]; k – волновое число; m – азимутальный параметр $m = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

Аналогичная (4) зависимость, но для струи во внешнем однородном электростатическом поле напряженностью E_0 перпендикулярном к оси симметрии невозмущенной струи получена недавно [10] в виде:

$$w = \frac{(m^2 + (kR)^2 - 1)}{H_{m+1}(kR) + H_{m-1}(kR) + 2}, \quad (5)$$

$$H_j(kR) \equiv \frac{kR K_j'(kR)}{K_j(kR)},$$

где штрихом обозначена производная по аргументу. Полевой параметр w для рассматриваемой ситуации определен через напряженность электростатического поля также как и в (3).

На рис. 1 сплошными кривыми нанесены зависимости $w = w(k)$ рассчитанные по (4) для первых пяти азимутальных мод капиллярных волн (волновое число k обезразмерено на R). Пунктирными линиями на том же рисунке нанесены безразмерные зависимости, рассчитанные по (5). Кривые расположены снизу вверх в порядке возрастания номеров азимутальных мод. Как видно, критические условия реализации неустойчивости различных азимутальных мод на эллиптической в сечении струе в два раза ниже, чем на круглой.

В проводимом рассмотрении, когда приходится иметь дело со струей во внешнем однородном электростатическом поле \vec{E}_0 , перпендикулярном оси симметрии невозмущенной струи, на разных сторонах струи (ориентированной по направлению внешнего однородного электростатического поля и в противоположном направлении) индуцированные заряды имеют разные знаки и поэтому естественно пользоваться определением полевого параметра как: $w \equiv (\epsilon_0 E_0^2 R / \sigma)$.

Отмеченное на рис. 1 снижение напряженности внешнего электростатического поля, при которой становятся неустойчивыми высокие азимутальные моды для эллиптической струи по сравнению с круглой струей, вполне объяснимо из общефизических соображений. Напряженность радиального электростатического поля на поверхности круглой в сечении струи имеет во всех точках поверхности одинаковую величину, а для струи эллиптического сечения напряженность электростатического поля на вершинах эллипса имеет макси-

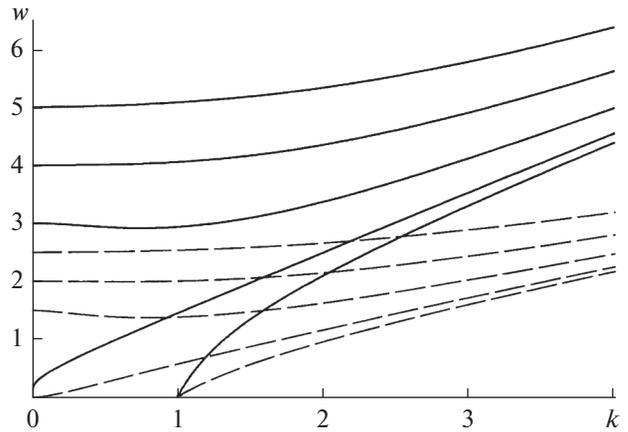


Рис. 1. Критические зависимости $w = w(k)$ значений безразмерного полевого параметр w от безразмерного волнового числа k для первых пяти азимутальных мод капиллярных волн на поверхности струи, расположенных снизу вверх в порядке возрастания номеров азимутальных мод. Самая нижняя линия соответствует $m = 0$, самая верхняя $m = 4$. Сплошными линиями нанесены зависимости для волн на поверхности круглой струи в радиальном электростатическом поле, пунктирными – эллиптической струи в ортогональном однородном.

мум (достигаемый при меньшей напряженности внешнего поля), где и реализуется неустойчивость.

В заключение краткого обзора электростатической неустойчивости заряженной поверхности жидкости следует пару слов сказать о неустойчивости плоской поверхности жидкости во внешнем однородном электростатическом поле. Она также имеет место и была исследована в середине тридцатых годов прошлого столетия теоретически [17, 18], а позднее, [19–21] – экспериментально. Но поскольку в данном рассмотрении речь фактически идет о неустойчивости струй, заряженных индуцированным внешним электростатическом полем зарядом, то закономерности электростатической неустойчивости плоской заряженной поверхности жидкости оставим за пределами проводимого рассмотрения. Но, тем не менее, отметим, что сильно заряженная поверхность жидкости независимо от ее геометрии на стадии развития неустойчивости покрывается эмитирующими выступами так называемыми “конусами Тейлора” (см., например, фотографии в [21] и [22], стр. 247, для плоской и сферической форм), с вершин которых начинается эмиссия сильно заряженных капелек или струек, уносящих избыточный заряд, приводящий к развитию неустойчивости.

Целью настоящего рассмотрения будем считать исследование критических условий реализации неустойчивости высоких ($m \geq 2$) азимутальных мод капиллярных волн на поверхности струи, как наименее изученных: экспериментальное их изу-

чение застопорено зажиганием коронного разряда в газовой среде в окрестности струи [23, 24].

1. Вывод аналитического выражения для m -й азимутальной моды капиллярных волн на поверхности эллиптической струи

Будем решать асимптотическими методами задачу об исследовании устойчивости капиллярных волн на бесконечной струе радиуса R идеальной несжимаемой электропроводной жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения σ , массовой плотностью ρ , движущейся в вакууме с постоянной скоростью, в инерциальной системе отсчета, движущейся вместе со струей с той же скоростью. Все рассмотрение проведем в цилиндрической системе координат (r, φ, z) , связанной с осью симметрии невозмущенной струи. Иными словами, влиянием окружающей среды будем пренебрегать.

Движение жидкости в струе будем полагать потенциальным с гидродинамическим потенциалом $\psi(\vec{r}, t)$. Будем считать, что струя находится в однородном электростатическом поле \vec{E}_0 . Примем также, что \vec{E}_0 перпендикулярно оси симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением струи, в котором струя принимает в поперечном сечении эллиптическую форму с эксцентриситетом e [10].

Потенциал электрического поля в окрестности струи, поверхность которой возмущена капиллярным волновым движением, обозначим $\Phi(\vec{r}, t)$.

Поскольку течение жидкости в струе генерируется возмущением ее поверхности, то величина гидродинамического потенциала течения жидкостей имеет тот же порядок малости, что и амплитуда капиллярных волн в капле $\psi(\vec{r}, t) \sim \Phi(\vec{r}, t) \sim \varepsilon$.

В качестве малых параметров задачи примем безразмерную амплитуду капиллярных волн на струе ε и квадрат эксцентриситета эллипса в перпендикулярном сечении струи e^2 . Азимутальный параметр m будет целочисленным, произвольным. Все расчеты проведем в безразмерных переменных, в которых $R = \rho = \sigma = [4\pi\varepsilon_0]^{-1} = 1$ (ε_0 – электрическая постоянная). Остальные физические величины задачи будут выражены в долях своих характерных значений:

$$\begin{aligned} [r] = R, \quad [z] = R, \quad [\xi] = R, \quad [P] = \sigma/R, \\ [t] = \sqrt{R^3\rho/\sigma}, \quad [\omega] = \sqrt{\sigma/R^3\rho}, \\ [E_0] = \sqrt{\sigma/4\pi\varepsilon_0 R}. \end{aligned} \quad (6)$$

Математическая формулировка линеаризованной по ε и e^2 задачи в указанных безразмерных переменных будет иметь вид:

$$\Delta\psi_1(r, \varphi, z, t) = 0, \quad \Delta\Phi_1(r, \varphi, z, t) = 0, \quad (7)$$

$$r \rightarrow 0: \psi_1(r, \varphi, z, t) \rightarrow 0, \quad (8)$$

$$r \rightarrow \infty: \Phi_1(r, \varphi, z, t) \rightarrow 0,$$

$$r = 1: -\partial_r \xi_1(\varphi, z, t) + (\partial_r \psi_1(r, \varphi, z, t) - \frac{dh(\varphi)}{d\varphi} \partial_\varphi \psi_1(\vec{r}, t) + h(\varphi) \partial_{r,r} \psi_1(\vec{r}, t)) = 0, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \partial_{z,z} \xi_1(\varphi, z, t) - \frac{dh(\varphi)}{d\varphi} \partial_\varphi \xi_1(\varphi, z, t) - \\ - 2 \frac{d^2 h(\varphi)}{d\varphi^2} (\varphi) \xi_1(\varphi, z, t) + \\ + (1 - 2h(\varphi)) (\xi_1(\varphi, z, t) + \partial_{\varphi,\varphi} \xi_1(\varphi, z, t)) - \\ - \frac{E_0^2}{\pi} \cos^2(\varphi) \xi_1(\varphi, z, t) - \\ - \left[\partial_r \psi_1(\vec{r}, t) + \frac{E_0}{2\pi} \cos\varphi \partial_r \Phi_1(\vec{r}, t) + h(\varphi) \partial_{r,r} \psi_1(\vec{r}, t) \right] = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\Phi_1(\vec{r}, t) - 2E_0 \cos\varphi \xi_1(\varphi, z, t) = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \int_a^{a+\lambda 2\pi} \int_0^{\lambda 2\pi} (1 + h(\varphi)) \xi_1(\varphi, z, t) dz d\varphi = 0, \\ \int_a^{a+\lambda 2\pi} \int_0^{\lambda 2\pi} \partial_r \Phi_1(r, \varphi, z, t)|_{r=1} dz d\varphi = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

В задаче (7)–(12) \vec{r} – радиус-вектор; ∂_t , ∂_r и ∂_φ – обозначение частных производных по времени и цилиндрическим координатам; $h(\varphi) \equiv \frac{E_0^2}{12\pi} \cos(2\varphi)$ – эллиптическая поправка к форме круглой струи, имеющая первый порядок малости по e^2 . Искомые функциями являются: $\xi(\varphi, z, t)$ – тепловое возмущение равновесной поверхности струи капиллярным волновым движением, на основании этой величины и вводится первый малый параметр: $\varepsilon \equiv (\max|\xi(\varphi, z, t)|/R)$; $\psi_1(\vec{r}, t)$ – поправка первого порядка малости по ε , к гидродинамическому потенциалу скоростей [25], $\Phi_1(\vec{r}, t)$ – поправка первого порядка малости по ε к электрическому потенциалу [26].

Говоря о тепловом волновом движении, мы имеем в виду, что тепловые волны возбуждаются уже тепловым движением молекул жидкости [18]. Амплитуды таких волн $\sim \sqrt{kT/\sigma}$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура жидкости [18]. Для большинства жидкостей эти амплитуды, не превышают одной десятой нанометра $\sim 10^{-10}$ м. Если радиус струи принять $R \sim 10^{-4}$ м,

то $\varepsilon \sim 10^{-6}$. Вторым малым параметром будет величина квадрата эксцентриситета эллипса в поперечном сечении струи e^2 .

В записанной выше формулировке решаемой задачи: (7) уравнения Лапласа для гидродинамического и электрического потенциалов, а (8) – граничные условия в нуле и на бесконечности к ним; (9) и (10) кинематическое и динамическое гидродинамические условия; (11) – условие эквипотенциальности поверхности струи. Интегральные условия (12) – условия постоянства объема участка струи длиной, равной длине капиллярной волны λ , и сохранения заряда на нем.

Решения уравнений Лапласа (7) для функций $\psi_1(r, \varphi, z, t)$ и $\Phi_1(r, \varphi, z, t)$, гармонические по координатам φ и z , удовлетворяющие условиям ограниченности, будем искать в виде:

$$\begin{aligned} \psi_1(r, \varphi, z, t) &= \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (A_{m,k}(t) \exp(im\varphi) \exp(ikz) I_m(kr)) dk, \\ \Phi_1(r, \varphi, z, t) &= \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (B_{m,k}(t) \exp(im\varphi) \exp(ikz) K_m(kr)) dk, \end{aligned} \quad (13)$$

где $I_m(kr)$ и $K_m(kr)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода [16]; k и m – волновое и азимутальное числа; $A_{m,k}$ и $B_{m,k}$ – неизвестные, зависящие от времени, коэффициенты.

Поскольку функция $\xi_1(\varphi, z, t)$, связана с $\psi_1(r, \varphi, z, t)$ кинематическим граничным условием, будем искать выражение для нее в виде:

$$\xi_1(\varphi, z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} C_{m,k}(t) \exp(im\varphi) \exp(ikz) dk, \quad (14)$$

где $C_{m,k}$ неизвестные амплитудные коэффициенты, зависящие от времени, имеющие первый порядок малости по безразмерной амплитуде капиллярных волн ε .

Подставляя выражения (13)–(14) в условия (9)–(10), выразим $A_{m,k}(t)$ и $B_{m,k}(t)$ через $C_{m,k}(t)$. Результаты подставим в динамическое граничное условие первого порядка по ε и получим систему связанных обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка относительно неизвестных функций $C_{m,k}(t)$, описывающих временную эволюцию возмущения поверхности струи. Двумя верхними штрихами обозначается вторая производная по времени.

$$\begin{aligned} &C_{m,k}''(t) + \frac{3e^2}{4} \left(C_{m+2,k}''(t) A_m(k) + C_{m-2,k}''(t) X_m(k) \right) + \\ &+ C_{m,k}(t) \left(G_m(k) (m^2 + k^2 - 1) + \frac{3e^2}{4} F_m(k) \right) + \\ &+ \frac{3e^2}{4} [C_{m+2,k}(t) \Gamma_m(k) + C_{m-2,k}(t) N_m(k)] = 0, \\ A_m(k) &= \frac{1}{6} \left(G_m(k) - (k^2 + m(m+2)) \frac{1}{G_{m+2}(k)} + 1 \right), \\ X_m(k) &= \frac{1}{6} \left(G_m(k) - (k^2 + m(m-2)) \frac{1}{G_{m-2}(k)} + 1 \right), \\ F_m(k) &= G_m(k) (H_{m+1}(k) + H_{m-1}(k) + 2), \\ \Gamma_m(k) &= G_m(k) \left(H_{m+1}(k) - \frac{(m+1)(m+2)}{3} \right), \\ N_m(k) &= G_m(k) \left(H_{m-1}(k) - \frac{(m-2)(m-1)}{3} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Появление взаимодействия мод, обычно проявляющееся во втором порядке малости по малому параметру, объясняется тем, что в рассматриваемой задаче имеются два малых параметра: ε и e^2 . Взаимодействие волн описывается слагаемыми $\sim \varepsilon e^2$ как и для эллипсоидальной капли [27].

В нулевом порядке малости по e^2 легко получить систему несвязанных уравнений:

$$C_{m,k}''(t) + C_{m,k}(t) [G_m(k) (m^2 + k^2 - 1)] = 0. \quad (16)$$

Решениями этих уравнений являются гармонические функции времени:

$$C_{m,k}(t) = \alpha_{m,k} \exp(i\omega_{m,k} t), \quad (17)$$

где $\omega_{m,k}$ – частота волн, определяющаяся дисперсионным уравнением:

$$\omega_{m,k} = G_m(k) (m^2 + k^2 - 1);$$

константы $\alpha_{m,k}$ имеют смысл безразмерных начальных амплитуд.

Решения системы (15) в линейном по e^2 приближении будем искать, подставляя в систему (15) вместо амплитуд $C_{m+2,k}(t)$ решения системы (16) нулевого порядка, вида (17). В результате получим систему несвязанных неоднородных дифференциальных уравнений второго порядка для отыскания функций $C_{m,k}(t)$:

$$\begin{aligned} &C_{m,k}''(t) + \left[\omega_{m,k}^2 + \frac{3e^2}{4} F_m(k) \right] C_{m,k}(t) = \frac{3e^2}{4} \times \\ &\times \left[\alpha_{m+2,k} \exp(i\omega_{m+2,k} t) (\omega_{m+2,k}^2 A_m(k) - \Gamma_m(k)) + \right. \\ &\left. + \alpha_{m-2,k} \exp(i\omega_{m-2,k} t) (\omega_{m-2,k}^2 X_m(k) - N_m(k)) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Общее решение системы (18) ищется по стандартным для неоднородных дифференциальных уравнений правилам [28], и имеет вид:

$$C_{m,k}(t) = \alpha_{m,k} \exp(i\omega_{m,k}t) + w \left[\alpha_{m+2,k} \exp(i\omega_{m+2,k}t) \frac{(\omega_{m+2,k}^2 A_m(k) - \Gamma_m(k))}{\omega_{m,k}^2 - \omega_{m+2,k}^2} + \alpha_{m-2,k} \exp(i\omega_{m-2,k}t) \frac{(\omega_{m-2,k}^2 X_m(k) - N_m(k))}{\omega_{m,k}^2 - \omega_{m-2,k}^2} \right]. \quad (19)$$

Это выражение справедливо с точностью $\sim e^2 \varepsilon$. Слагаемые более высоких порядков малости, чем $\sim e^2 \varepsilon$, должны быть отброшены.

Выражение (14) после подстановки в него (19) и даст аналитическое выражение для формы m -й азимутальной моды капиллярных волн на поверхности эллиптической струи.

Из (19) видно, что амплитудные функции $C_{m,k}(t)$ зависят от амплитуд соседних мод одной ними четности. В этой связи представляется целесообразным численно исследовать поведение $C_{m,k}(t)$ при варьировании соседних мод. Интересно найти ответ на вопрос: можно ли, варьируя начальные условия для нижней моды (с $m \leq 1$), повлиять на критические условия реализации электростатической неустойчивости высокой азимутальной моды с $m \geq 2$?

2. Численный анализ

Чтобы построить по (19) графики амплитуд $C_{m,k}(t)$ необходимо задаться начальными условиями, а именно, начальными значениями безразмерных амплитуд $\alpha_{m,k}$.

Азимутальный параметр m формально изменяется от 0 до ∞ . На практике никто осознанно не исследовал экспериментально устойчивость струй со значениями $m \geq 3$ [23–24]. Причина этого в том, что для струй хорошо проводящих жидкостей с круговым поперечным сечением уже для моды $m = 2$ экспериментальным исследованиям мешает коронный разряд в окрестности струи, а моды с $m \geq 3$ становятся неустойчивыми при более высоких значениях напряженности электростатического поля [17]. Исследования устойчивости высоких азимутальных мод с $m \geq 3$ пока возможны только теоретическим образом, как это, например, проделано в [17] для радиального поля.

Для всех мод примем, что начальная амплитуда меняется между принятыми малыми параметрами от ε до e^2 .

На рис. 2–5 приведены графики зависимости безразмерных амплитуд $C_{m,k}(t)$ от безразмерного времени, рассчитанные по (19), т.е. для струй в

однородном поперечном электростатическом поле, при различных значениях полевого параметра w , безразмерного волнового числа k и различных значений начальных амплитуд $\alpha_{0,k}$, $\alpha_{2,k}$, $\alpha_{4,k}$ (связанных по (19) между собой), графики $C_{m,k}(t)$ для $m = 2$. Сравнение графиков между собой позволяет выяснить роль каждого из указанных параметров.

Чтобы на основании приведенных графиков построить размерные зависимости перепишем безразмерную зависимость $C_{m,k}(t)$ в размерном виде, используя масштабы обезразмеривания (6):

$$C_{m,k}(t) \Rightarrow \frac{\tilde{C}_{m,k}}{R} \left(t \sqrt{\frac{\sigma}{R^3 \rho}} \right). \quad (20)$$

В правой стороне выражения (20) все физические величины размерные, а $\tilde{C}_{m,k}$ – размерная амплитуда капиллярной волны на поверхности струи. Из (20) следуют качественные и количественные зависимости амплитуды капиллярной волны от физико-химических свойств жидкости. Так, например, необходимо исследовать зависимость характерного размерного времени реализации неустойчивости \tilde{t} от физико-химических свойств жидкости и радиуса струи при $m = 2$. Из рис. 2 следует, что при $C_{m,k}(t) \approx 20$ безразмерная амплитуда азимутальной капиллярной волны с $m = 2$ начинает неограниченно расти (претерпевает неустойчивость). Тогда из (20) следует, что при сохранении неизменной величины аргумента $t \sqrt{\frac{\sigma}{R^3 \rho}}$ можно найти зависимости характерного размерного времени реализации неустойчивости \tilde{t} от размерных характеристик струи: радиуса струи \tilde{R} , плотности жидкости $\tilde{\rho}$ и величины коэффициента поверхностного натяжения $\tilde{\sigma}$ в виде:

$$t \sqrt{\frac{\sigma}{R^3 \rho}} \approx 20 \Rightarrow \tilde{t} \approx 20 \sqrt{\frac{\tilde{R}^3 \tilde{\rho}}{\tilde{\sigma}}}.$$

По несложному такому правилу следует обрабатывать все графики данной статьи.

На рис. 2а–2в приведены графики, различающиеся начальной амплитудой осесимметричной моды $\alpha_{0,k}$. Расчеты показывают, что изменение начальной амплитуды $\alpha_{0,k}$ от тепловой до максимальной, характерного времени реализации неустойчивости не меняет. Начальная амплитуда $\alpha_{0,k}$ сказывается лишь на внешнем виде графика.

Из рис. 3а–3б, где приведены разномасштабные по оси ординат вариации рис. 2в видно, что примерно экспоненциальный рост $C_{2,k}(t)$ начинается с начала изменения времени t , но на рис. 2 он маскируется малой скоростью прироста величины $C_{2,k}(t)$. На рис. 3б проявляется волнистость рас-

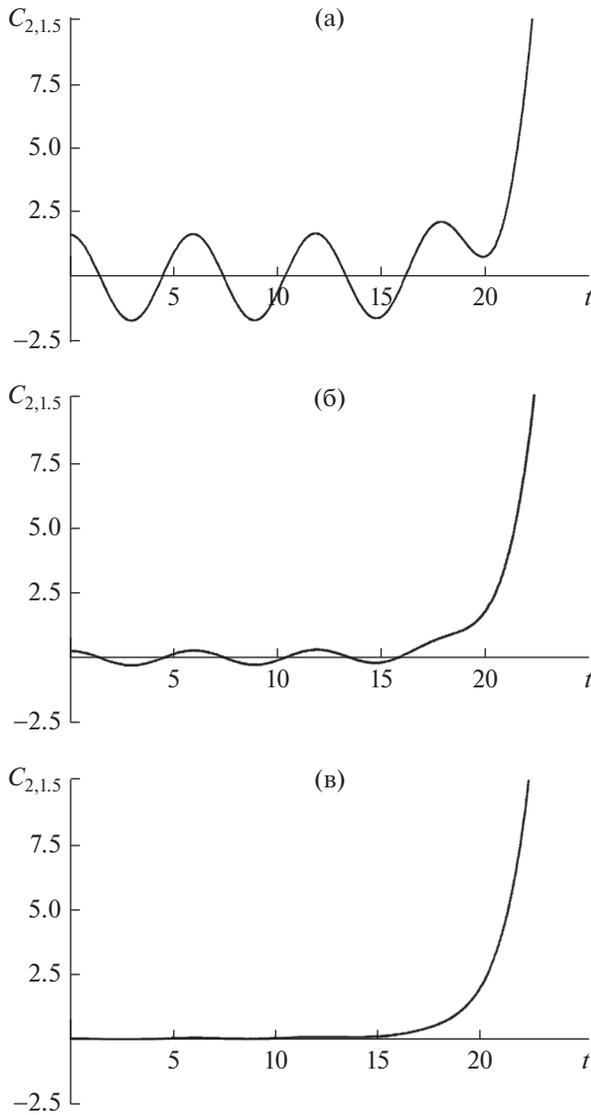


Рис. 2. Графики зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ для четных азимутальных мод от безразмерного времени t , рассчитанные при: (а) $m = 2$; $w = 1.5$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.6$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$; (б) $m = 2$; $w = 1.5$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.1$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$; (в) $m = 2$; $w = 1.5$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.000001$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$.

тушей амплитуды $C_{2,k}(t)$ обусловленная сравнимостью начальной амплитуды тепловых волн $\alpha_{4,k}$ с масштабом изменения графика по оси ординат.

На рис. 4 приведен график зависимости от времени амплитудного множителя $C_{2,k}(t)$, отличающийся от рис. 2а только значением полевого параметра: принято, что $w = 1.45$, т.е. на 0.05 меньше чем на рис. 2а. Но столь незначительное уменьшение полевого параметра привело к увеличению

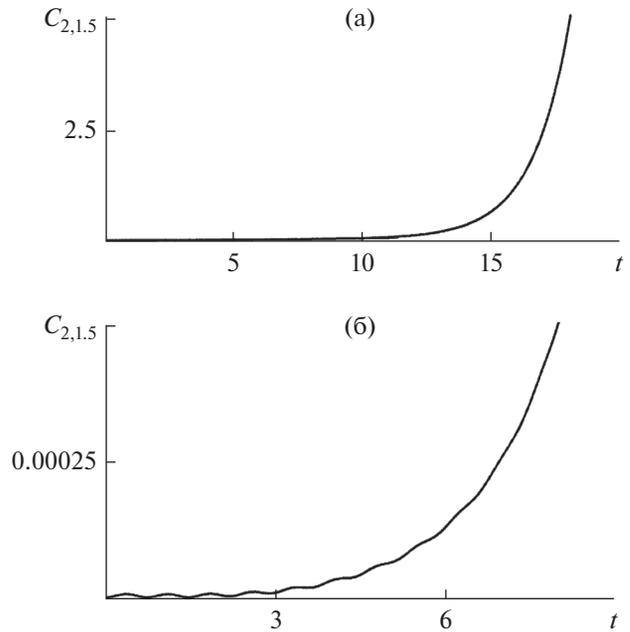


Рис. 3. Графики зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ для четных азимутальных мод от безразмерного времени t , рассчитанные при различных масштабах по оси ординат: а) $m = 2$; $w = 1.5$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.000001$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$; (б) $m = 2$; $w = 1.5$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.000001$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$.

характерного времени реализации неустойчивости более чем в три раза.

На рис. 5а–5в приведены графики зависимости от времени амплитудного множителя $C_{2,k}(t)$ при различных значениях начальных амплитуд $\alpha_{m+2,k}$ и $\alpha_{m+4,k}$, которые принимают значения 0.1, в начале врозь, а затем и одновременно, при сохранении значений прочих параметров такими, как на рис. 4. Принимаемые значения начальных амплитуд $\alpha_{m+2,k}$ и $\alpha_{m+4,k}$ на рис. 5а–5в не соответствуют реальной физической ситуации, но позволяют судить о тенденции изменения графиков при варьировании величин начальных амплитуд.

Из рис. 5а видно, что увеличение начальной амплитуды $\alpha_{2,k}$ в 100000 раз приводит к сокращению характерного времени реализации неустойчивости в 4–5 раз. Из рис. 5б видно, увеличение начальной амплитуды $\alpha_{4,k}$ в 100000 раз не приводит к заметному изменению характерного времени реализации неустойчивости по сравнению с рис. 4, но кривая нарастания $C_{2,k}(t)$ амплитуды азимутальной моды с $m = 2$ становится более сложной (соответствует прямому сложению двух колебаний с $\alpha_{0,k} = 0.6$ и $\alpha_{4,k} = 0.1$).

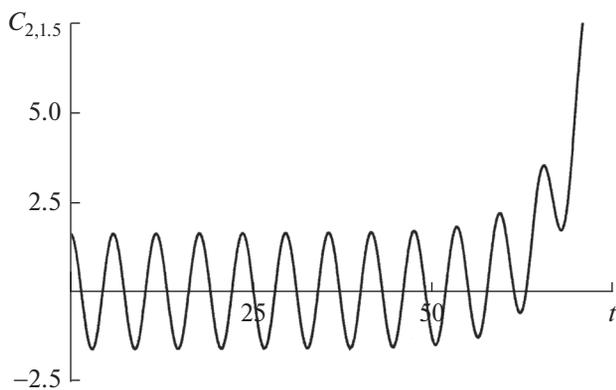


Рис. 4. График зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ от безразмерного времени t , рассчитанный при $m = 2$; $w = 1.45$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.6$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$. По сравнению с рис. 2а уменьшена величина полевого параметра с $w = 1.5$ до $w = 1.45$.

Из рис. 5в видно, что когда $\alpha_{2,k} = 0.1$ и $\alpha_{4,k} = 0.1$, кривая $C_{2,k}(t)$ претерпевает неустойчивость как на рис. 5а и сохраняет сложность рис. 5в.

Можно сделать вывод, что когда увеличивается начальная амплитуда неустойчивой моды, тогда сокращается время реализации неустойчивости, а когда растут амплитуды мод, связанных согласно (18), они просто складываются.

Сказанное касается и нечетных азимутальных мод: так, если согласно (18) рассмотреть взаимодействующие моды с $m = 1$, $m = 3$ и $m = 5$, и принять, что $\alpha_{1,k} = 0.6$; $\alpha_{3,k} = 0.000001$; $\alpha_{5,k} = 0.000001$, то зависимости от времени амплитудного множителя $C_{3,k}(t)$ примут вид, приведенный на рис. 6. На рис. 6а–6в приведены графики для различных окологранных значений полевого параметра $w \approx w_{cr}$ азимутальной моды с $m = 3$ и волнового числа $k = 1.5$. Отметим, что при $k = 1.5$ найдено критическое значение полевого параметра w с точностью до пятого знака после запятой $w_{cr} = 2.0256$. Легко видеть, что характерное время реализации неустойчивости значительно увеличивается по мере приближения w к критическому значению сверху w_{cr} . Оно, тем меньше, чем значительнее принятое значение w превышает w_{cr} .

Если ввести превышение величины полевого параметра w над критическим значением w_{cr} : $\Delta w \equiv w - w_{cr}$, то можно сформулировать высказанное в предыдущем абзаце утверждение следующим образом: характерное безразмерное время реализации неустойчивости τ быстро растет со стороны больших значений w при $\Delta w \rightarrow 0$.

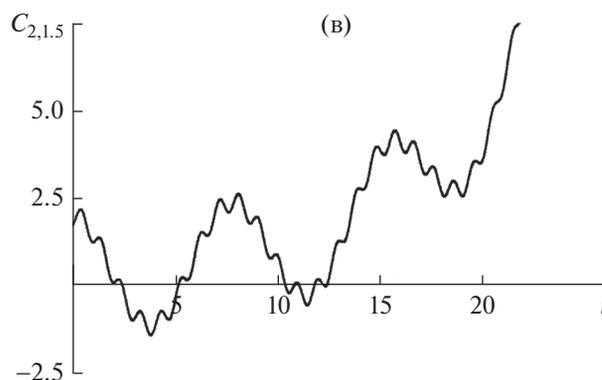
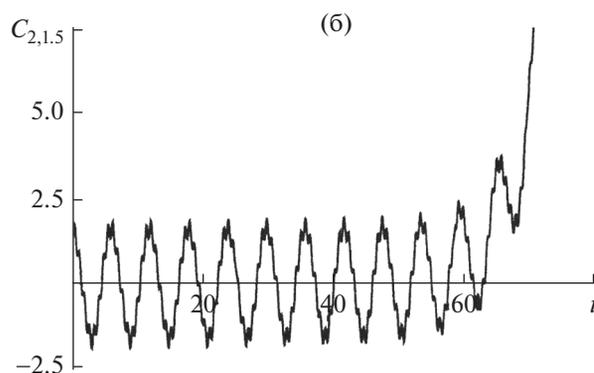
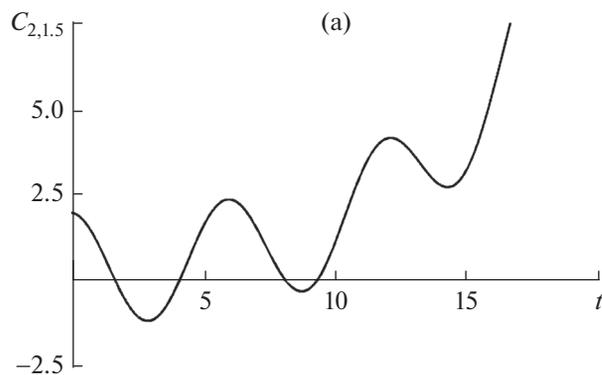


Рис. 5. (а) График зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ для четных азимутальных мод от безразмерного времени t , рассчитанный при $m = 2$; $w = 1.45$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.6$; $\alpha_{2,k} = 0.1$; $\alpha_{4,k} = 0.000001$. По сравнению с рис. 4 увеличено $\alpha_{2,k}$ до $\alpha_{2,k} = 0.1$. (б) График зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ от безразмерного времени t , рассчитанный при $m = 2$; $w = 1.45$; $k = 1.5$; $m = 2$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.6$; $\alpha_{2,k} = 0.000001$; $\alpha_{4,k} = 0.1$. По сравнению с рис. 4 увеличено $\alpha_{4,k}$ до $\alpha_{4,k} = 0.1$. (в) График зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ от безразмерного времени t , рассчитанный при $m = 2$; $w = 1.45$; $k = 1.5$; $\alpha_{0,k} = 0.6$; $\alpha_{2,k} = 0.1$; $\alpha_{4,k} = 0.1$. По сравнению с рис. 4 увеличено $\alpha_{2,k}$ до $\alpha_{2,k} = 0.1$ и $\alpha_{4,k}$ до $\alpha_{4,k} = 0.1$.

На рис. 6г приведена зависимость $C_{3,k}(t)$ при тех же значениях начальных амплитуд мод капиллярных волн, что и на рис. 6в, и $k = 1$ при критическом значении полевого параметра $w_{cr} = 2.0256$ для волнового числа $k = 1.5$. Видно, что характерное время реализации неустойчивости при уменьшении значения волнового числа на треть сократилось в 80 раз.

3. Электродиспергирование

В экспериментальных исследованиях при реализации неустойчивости первых двух азимутальных мод с $m = 0$ и $m = 1$ от свободного торца струи отрываются заряженные капли с размерами примерно равными диаметру струи, разве что при реализации неустойчивости изгибной азимутальной моды ($m = 1$) отрыву капель с торца струи способствуют также и центробежные силы. При реализации электростатической неустойчивости азимутальных мод с $m \geq 2$ с поверхности струи выбрасываются дочерние струйки с диаметрами на два порядка величины меньшими чем диаметр родительской струи, которые в свою очередь распадаются на капельки. В итоге, функция распределения капель по размерам, на которые распадается струя, весьма широка. Про функцию распределения капель по зарядам можно только гадать. Но, скорее всего, заряды близки к критическим для реализации электростатической неустойчивости капель [29].

Следует указать, что в данной постановке задачи, при пренебрежении влиянием окружающей среды, критические условия определяются двумя характеристиками: полевым безразмерным параметром w и волновым числом k . В более общей постановке, с учетом влияния наличия среды, необходимо учесть и величину параметра Вебера We (см., например, таблицы в [30]). Движение жидкой струи относительно газообразной среды вызывает появление на поверхности струи вязкой жидкости напряжений или в более простой модели идеальной жидкости – появление тангенциального скачка поля скоростей, сопровождающегося возникновением неустойчивости Кельвина–Гельмгольца [23].

4. Область применимости

Следует отметить, что проведенное исследование базировалось на модели идеальной несжимаемой электропроводной жидкости. Это означает, что влияние вязкости жидкости и ее электропроводности на критические условия и закономерности реализации неустойчивости высоких азимутальных мод капиллярных волн на струе выпало из рассмотрения. В этой связи можно отметить, что вязкость жидкости на критические условия электростатической неустойчивости не влияет [31] и скажется лишь на времени реализации неустойчи-

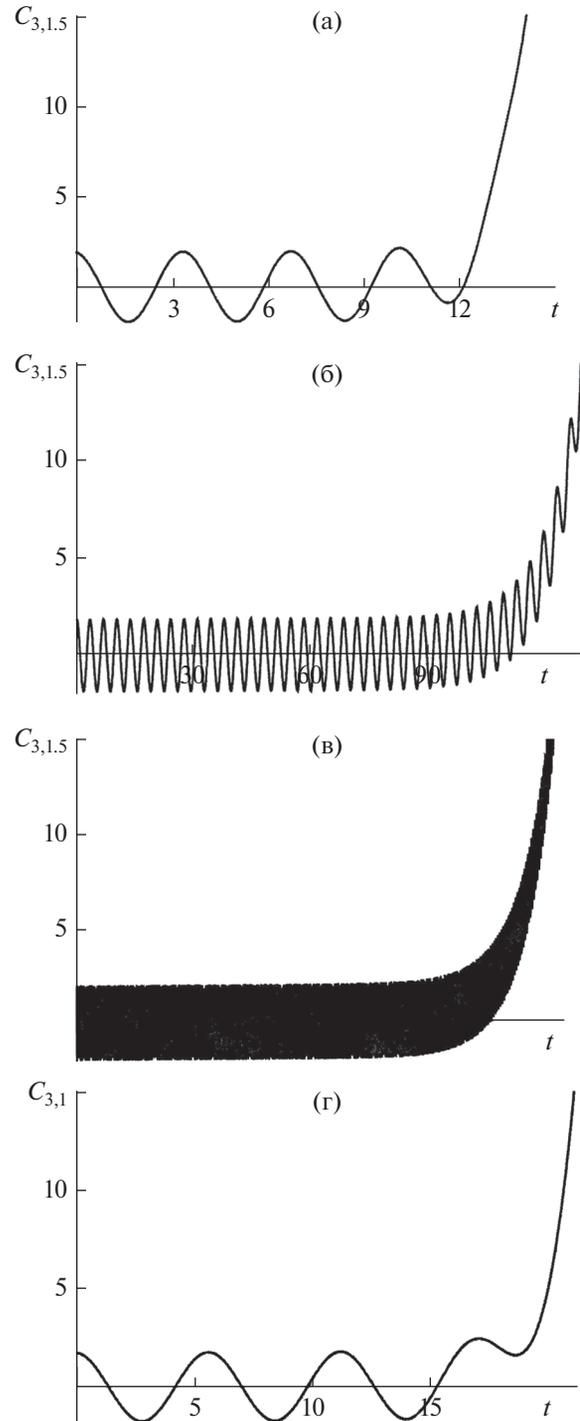


Рис. 6. Графики зависимости безразмерного амплитудного коэффициента $C_{m,k}(t)$ для нечетных азимутальных мод от безразмерного времени t , рассчитанные при: (а) $m = 3$; $w = 2.1$; $k = 1.5$; $\alpha_{1,k} = 0.6$; $\alpha_{3,k} = 0.000001$; $\alpha_{5,k} = 0.000001$; (б) $m = 3$; $w = 2.0265$; $k = 1.5$; $\alpha_{1,k} = 0.6$; $\alpha_{3,k} = 0.000001$; $\alpha_{5,k} = 0.000001$; (в) $m = 3$; $w = 2.02561$; $k = 1.5$; $\alpha_{1,k} = 0.6$; $\alpha_{3,k} = 0.000001$; $\alpha_{5,k} = 0.000001$; (г) $m = 3$; $w = 2.0256$; $k = 1$; $\alpha_{1,k} = 0.6$; $\alpha_{3,k} = 0.000001$; $\alpha_{5,k} = 0.000001$.

ности и на феноменологии явления [32]. Что касается электропроводности жидкости, то ее влияние на реализацию неустойчивости струи пока исследуется лишь на качественном уровне (на уровне использования характерных времен релаксации заряда) потому, что в модельную математическую постановку задачи об электростатическом распаде струи электропроводность не входит. А priori, из общефизических представлений ясно, что электропроводность должна сказываться на феноменологии явления реализации электростатической неустойчивости струй. Но для указания, каким образом будет осуществлено ее влияние, пока не хватает экспериментальных данных.

Пока можно лишь выделить область значений физических величин, в которой применимо приведенное рассмотрение. Согласно [32] безразмерный коэффициент кинематической вязкости жидкости записывается в виде:

$$v \sqrt{\frac{\rho}{\sigma R}},$$

а безразмерная удельная электропроводность как:

$$\frac{\gamma}{\epsilon_d} \sqrt{\frac{\rho R^3}{\sigma}},$$

где γ — удельная электропроводность; ϵ_d — диэлектрическая проницаемость; v — коэффициент кинематической вязкости.

Проведенное рассмотрение будет справедливо при малых безразмерных вязкостях и больших безразмерных удельных электропроводностях, т.е. в области значений физических параметров, в которых

$$v \sqrt{\frac{\rho}{\sigma R}} \ll 1, \quad \frac{\gamma}{\epsilon_d} \sqrt{\frac{\rho R^3}{\sigma}} \gg 1.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведено аналитическое выражение для произвольной m -й азимутальной моды капиллярных волн на поверхности эллиптической струи. Найдены критические условия реализации электростатической неустойчивости высоких азимутальных мод эллиптической струи во внешнем однородном электростатическом поле и для прямой круговой струи в радиально симметричном электростатическом поле. Оказалось, что по сравнению со струей в радиальном электростатическом поле устойчивость эллиптической струи существенно снижается, а связано это с различиями распределения индуцированного заряда по поверхности струи.

Для эллиптической в перпендикулярном сечении струи построены зависимости амплитуд капиллярных волн для различных азимутальных чисел m от времени. Обнаружено, что капилляр-

ные волны для различных m (четных и нечетных раздельно) на поверхности эллиптической струи взаимодействуют между собой, благодаря эллиптическому искажению круговой формы поперечного сечения. На круглой струе взаимодействия нет. Переноса энергии между капиллярными волнами, соответствующими различным азимутальным модам, связанными взаимодействием, не обнаружено, в отличие от капиллярных волн на капле [27].

Показано, что величина начальной амплитуды $\alpha_{0,k}$ для четных мод или $\alpha_{1,k}$ для нечетных, характерного времени реализации неустойчивости τ не меняет и сказывается лишь на внешнем виде графика. Увеличение начальной амплитуды моды, за которой ведется наблюдение (например, $\alpha_{2,k}$), приводит к сокращению времени реализации неустойчивости τ . На характерное время реализации неустойчивости τ основное влияние оказывает превышение величины полевого параметра w над критическим при заданном волновом числе k его значением: $\Delta w \equiv w - w_{cr}$, что вполне естественно, т.к. с ростом Δw увеличивается и инкремент неустойчивости капиллярных волн и наоборот: при уменьшении Δw снижается и величина инкремента, стремясь к нулю при $\Delta w \rightarrow 0$.

Обнаружено, что на критические условия электростатической неустойчивости влияют лишь: искажение равновесной формы струи, величина коэффициента поверхностного натяжения жидкости, радиус струи и длина волны, на которой исследуется неустойчивость. Изменение начальных амплитуд азимутальных мод капиллярных волн сказывается лишь на характерном времени реализации неустойчивости. Критические условия реализации электростатической неустойчивости при этом не меняются.

Работа, выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации АААА-А20-120011690131).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rayleigh (Strutt J.W.)* // Phil. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
2. *Hendrics C.D., Schneider J.M.* // J. Amer. Phys. 1963. V. 1. № 6. P. 450.
3. *Duft D., Lebbeus H., Huber B.A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 8. P. 1.
4. *Duft D., Achtzehn T., Muller R. et al.* // Nature. 2003. V. 421. № 6919. P.128.
5. *Grimm R.L., Beauchamp J.L.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8244.
6. *Taylor G.I.* // Proc. Roy. Soc., London. 1964. V. A280. P. 383.
7. *Inculet I.I.* // IEEE Transactions on Industry Applications. 1989. V. 25. № 5. P. 945.
8. *Inculet I.I., Floryan J.M., Haywood R.J.* // IEEE Transactions on Industry Applications. 1992. V. 28. № 5. P. 1203.
9. *O'Konski C.T., Harris F.E.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1172.

10. Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 2. С. 29.
11. Basset A.B. // Amer. J. Math. 1894. V. 16. P. 93.
12. Taylor G. // Proc. Roy. Soc., London. 1969. V. A313. P. 453.
13. Saville D. // Phys. of Fluids. 1971. V. 14. № 6. P. 1095.
14. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В., Рыбакова М.В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 5.
15. Григорьев А.И. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 4. С. 36.
16. Справочник по специальным функциям / Под ред. Абрамовиц М., Стиган И. М.: Наука, 1979.
17. Tonks L. A // Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 562.
18. Френкель Я. И. // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. № 4. С. 348.
19. Taylor G.I., McEwan A.D. // J. Fluid Mech. 1965. V. 22. № 1. P. 1.
20. Шутов А.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 8. С. 126.
21. Габович М.Д. // УФН. 1983. Т. 140. № 1. С. 137.
22. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.
23. Cloupeau M., Prunet Foch B. // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. № 6. P. 1021.
24. Jaworek A., Krupa A. // J Aerosol Sci. 1999. V. 30. № 7. P. 873.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1973.
27. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Корниенко Д.О. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 11. С. 11.
28. Степанов В.В. Курс дифференциальных уравнений. М.: ГосТехТеорИздат, 1953.
29. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. № 6. P. 1079.
30. Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 3. С. 48.
31. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
32. Григорьев А.И., Ширяева С.О. // КЖ. 2021. Т. 83. № 5. С. 532

УДК 539.612:624.143.3

ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ АДГЕЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ВОДНЫМИ СРЕДАМИ

© 2022 г. К. А. Емельяненко¹, *, А. М. Емельяненко¹, Л. Б. Бойнович¹¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 31.03.2022 г.

Адгезия льда играет важную роль при эксплуатации технических сооружений и техники в открытой атмосфере, где накопление водных осадков может угрожать безопасному функционированию промышленных объектов. В этом обзоре мы рассматриваем адгезию льда и воды к различным поверхностям и обсуждаем механизмы адгезии водных сред к твердым поверхностям. Отдельное внимание уделяется роли поверхностных сил и квази-жидкого водного слоя в адгезии льда к твердым поверхностям. Рассматриваются факторы, определяющие величину прочности адгезионного контакта к современным антиобледенительным покрытиям, и обсуждается ее температурная зависимость.

DOI: 10.31857/S002329122203003X

1. ВВЕДЕНИЕ

Адгезия, в наиболее широком смысле, может быть определена как количественная мера сопротивления разрыву контакта двух тел вдоль границы раздела [1]. Поскольку адгезия всегда является результатом межмолекулярных взаимодействий между двумя разнородными материалами, разделенными межфазной границей, то величина адгезии определяется как характером химической связи, так и физическими силами. Особый интерес вызывает изучение адгезионного контакта, возникающего за счет физических сил взаимодействия, таких, как вандерваальсовы силы, силы электрической природы и капиллярные силы. Именно такого рода силы ответственны за адгезию жидких и твердых водных сред к твердым поверхностям.

Для большого количества промышленных приложений адгезионные явления играют позитивную роль, определяя долговечность и эффективность контакта соединяемых элементов (см., например, [2]). В то же время часто возникает ситуация, когда высокая адгезия нежелательна. Например, для устройств, работающих в открытых атмосферных условиях, адгезия различных твердых или жидких сред, таких как органические и неорганические загрязнения, продукты биологической активности, а также жидкие и твердые водные осадки, приводит к нарушению штатных характеристик и нор-

мального функционирования таких устройств. Здесь можно упомянуть адгезию пылевых частиц к электрическим проводам линий электропередач и к поверхности изоляторов, которая приводит к резкому возрастанию токов утечки по изоляторам или к развитию коронного разряда даже при не очень большом напряжении на проводе. Еще один яркий пример связан с адгезией капель атмосферных осадков, являющихся водными растворами с различным рН и химическим составом, на металлические поверхности. При контакте таких капель с металлами и сплавами развиваются интенсивные коррозионные процессы, ведущие к разрушению конструкций и деградации их свойств. Наконец, к негативным последствиям, напрямую зависящим от адгезионных свойств, можно отнести накопление льда, снега и воды на открытых поверхностях. В аэрокосмической отрасли, а также при передаче электроэнергии, адгезия льда приводит не только к многомиллиардным экономическим издержкам, но, в ряде случаев, и к человеческим жертвам. Поэтому задачи, стоящие перед исследователями, работающими в области создания адгезионных соединений, и исследующих возможности получения поверхностей с минимальной адгезией к атмосферным осадкам, решаются различными методами.

Анализ адгезии водных жидких сред к твердым поверхностям упрощается тем, что процесс раз-

рыва контакта и образования новых поверхностей жидкость/газ и твердое тело/газ, как правило, термодинамически обратим. Это позволяет количественно характеризовать адгезию величиной работы адгезии. Качественно адгезия жидкости к поверхности может быть оценена по углу смачивания, который определяется межмолекулярными взаимодействиями в зоне трехфазного контакта. При этом углы смачивания, образуемые мениском жидкости с твердой поверхностью, могут быть использованы для расчета работы адгезии по уравнению Юнга–Дюпре [3–6].

Работа адгезии водных растворов к любым твердым поверхностям при комнатной температуре, как правило, довольно мала и изменяется в пределах от 0.16 Дж/м² до нуля. Наименьшие значения работы адгезии наблюдаются у супергидрофобных поверхностей, на которых капли водных сред имеют угол смачивания, близкий к 180°. На гидрофильных поверхностях с углом смачивания, близким к нулю, работа адгезии водной средой, в основном, определяется поверхностным натяжением водной среды, которое даже для концентрированных водных растворов поверхностно-инактивных веществ, как правило, не превышает 80 мН/м. Здесь нужно еще раз подчеркнуть, что работа адгезии характеризует затраты энергии именно на отрыв капли или мениска от поверхности. Если же рассматривать задачу движения капель вдоль поверхности, например при исследовании самопроизвольного удаления капель воды с твердой поверхности под действием силы тяжести или ветрового потока, то здесь определяющим физико-химическим фактором является гистерезис смачивания, т.е. разница между углами натекания и оттекания [7]. Чем ниже гистерезис смачивания, тем меньше пороговое значение касательной нагрузки, при котором начинается движение жидкости вдоль поверхности [7, 8].

Еще один способ оценки адгезии на границе твердой и жидкой сред, который активно развивается в последние годы, основан на измерении максимальной силы и силы отрыва сидящей капли с использованием электронных микровесов [8, 9].

На границе раздела двух твердых тел исследование и характеристика разрыва контакта оказывается гораздо более сложной задачей. Здесь, как и в случае контакта жидкости с твердым телом, основной вклад в величину адгезии дают поверхностные силы. В зависимости от природы соприкасающихся тел это могут быть как силы физической природы, например вандерваальсовы или электростатические взаимодействия, так и химической — водородные, ионные или ковалентные связи [1]. Поскольку химические силы очень короткодействующие, а радиус действия поверхностных сил физической природы составляет десятки, а иногда и сотни нанометров [10–12], т. е.,

часто сравним с характерным масштабом шероховатости поверхности, величина адгезии оказывается крайне чувствительна к шероховатости соприкасающихся тел. Кроме того, разрыв контакта твердых тел часто сопровождается большими диссипативными потерями энергии, связанными с локальным нагревом и пластическими деформациями вблизи границы раздела. Действие указанных факторов приводит к тому, что энергия, необходимая для разрыва контакта, оказывается зависящей от деталей конкретного процесса разделения тел. В этом случае работа адгезии, рассчитываемая в рамках приближения термодинамически обратимого процесса, должна рассматриваться как нижняя оценка энергии, затрачиваемой на разделение тел.

Трудности как в воспроизводимом измерении полной энергии, необходимой для разделения фаз, так и в аналитическом описании и интерпретации полученных данных, вызвали интерес к использованию силовых параметров адгезионного контакта, таких как прочность адгезионного контакта. В настоящее время прочность адгезионного контакта льда с твердой поверхностью, на практике, является основной характеристикой, определяющей накопление твердых водных осадков на такой поверхности. Исследования материалов, которые снижают адгезию льда и снега, активно ведутся на протяжении многих десятилетий и в последние годы переживают настоящий бум, связанный с появлением новых классов покрытий. К таким новым классам покрытий, демонстрирующих возможность удаления твердых водных осадков под действием собственного веса, ветра или вибраций [13–24], относятся супергидрофобные покрытия [14, 15, 25, 26], скользкие пористые покрытия с пропитками на основе водной или органической фазы [18–21], покрытия с низкой межфазной прочностью и межфазным проскальзыванием [13, 16], покрытия с низким модулем упругости на основе гидрогелей, органогелей, ионгелей и эластомеров [17, 22–24].

Исследования покрытий с низкой адгезией к твердым водным фазам показали, что величина прочности адгезионного контакта оказывается чувствительна к температуре окружающей среды и влажности, особенностям процесса замораживания, а также к методу измерения адгезионной прочности. В данном обзоре мы вкратце обсудим механизмы адгезии льда к твердым поверхностям, рассмотрим факторы, снижающие прочность адгезионного контакта к некоторым типам льдофобных поверхностей, обсудим влияние температуры кристаллизации капель и времени релаксации льда после кристаллизации воды на величину адгезии.

2. МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО: ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НА РАБОТУ АДГЕЗИИ

Мы начнем наше рассмотрение с наиболее простого случая, соответствующего контакту капли водной среды на гладкой, однородной и инертной по отношению к жидкости твердой подложке. Как было сказано выше, угол смачивания, образуемый мениском жидкости или поверхностью капли с поверхностью твердого тела, является мерой адгезии жидкости к твердой поверхности и определяется поверхностными силами, действующими на межфазных границах и в области трехфазного контакта. И хотя целенаправленное изменение адгезии жидкости в системе жидкость–твердое тело требует исследования и управления вкладами отдельных типов поверхностных сил, полное описание адгезии водных сред к тем или иным практически важным материалам может проводиться только на основе измерения угла смачивания и его поведения при изменении внешних условий. Таким образом, упрощение анализа адгезии жидкостей к твердым телам связано именно с возможностью использования легко измеримых в эксперименте интегральных характеристик трехфазного контакта.

Как отмечалось выше, для количественной оценки адгезии жидкости к гладкой поверхности используется величина работа адгезии W_{sl}^{smooth} , рассчитываемая на основе уравнения Юнга–Дюпре (1). При этом, как отмечалось в [12], предполагается нормальный к поверхности отрыв капли. Чтобы подчеркнуть характер отрыва жидкости от поверхности, в [12] было предложено ввести термин “практическая работа адгезии”. Как было показано в [3, 4], в этом случае в уравнении Юнга–Дюпре в качестве угла смачивания, следует использовать краевой угол оттекания, поскольку именно он характеризует поверхностные силы при квазиравновесном процессе отступления фронта жидкости по полностью или частично смоченной подложке:

$$W_{sl}^{smooth} = \sigma_{lv} (1 + \cos\theta_{sl(r)}^{smooth}). \quad (1)$$

Здесь σ_{lv} – поверхностное натяжение на границе жидкость–пар (которое определяется свойствами жидкости и поверхностными силами на межфазной границе жидкость–пар (так называемыми поверхностными силами первого рода [11, 27]), а $\theta_{sl(r)}^{smooth}$ – краевой угол оттекания, образованный жидким мениском и гладкой твердой поверхностью, индекс r указывает на угол оттекания. Этот краевой угол (или угол смачивания), в свою очередь, определяется свойствами всех трех фаз в зоне трехфазного контакта жидкость–пар–твердое тело. Соответственно, величина угла смачивания определяется поверхностными силами второго

рода [11, 27]. Она может быть рассчитана для любой трехфазной системы на основе подхода Фрумкина–Дерягина [11, 27, 28] с применением изотерм расклинивающего давления, если известна толщина пленки жидкости, сосуществующей с отступающим мениском. В общем случае, изотерма расклинивающего давления определяется вкладами вандерваальсовых, ионно-электростатических, стерических, структурных и др. сил в расклинивающее давление [11, 27–29].

Из уравнения (1) следует, что для уменьшения работы адгезии для конкретной жидкости необходимо таким образом изменить свойства трехфазной системы, чтобы повысить угол смачивания. Этого можно добиться различными путями. Так, относительно небольшой вариацией состава или pH жидкой фазы можно регулировать величину или даже изменить знак заряда поверхности на границе жидкость/газ или жидкость/твердое тело, с соответствующим изменением вклада электростатических сил в изотерму расклинивающего давления. Другим способом является химическая модификация подложки. Например, осаждение даже монослоя низкополярizable диэлектрика с низкой поверхностной энергией приводит к возрастанию угла смачивания за счет изменения вандерваальсовых и/или структурных/гидрофобных сил, а также к изменению потенциала поверхности.

Наконец, одним из самых эффективных методов управления работой адгезии является изменение морфологии поверхности подложки. Для шероховатых поверхностей с величиной шероховатости r , смачиваемых в гомогенном режиме Венцеля–Дерягина, эффективная площадь контакта между жидкостью и твердым телом возрастает в r раз при сохранении проекции эффективной площади на горизонталь (см. рис. 1а). Тогда работа по разрыву контакта по межфазной границе, при сохранении эффективной площади для границ жидкость – пар и твердое тело–жидкость, приведенная к единице площади проекции межфазной границы, записывается следующим образом:

$$W_{sl}^W = r\sigma_{lv} (1 + \cos\theta_{sl(r)}^{smooth}) = rW_{sl}^{smooth}. \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет собой уравнение Юнга–Дюпре для работы адгезии W_{sl}^W к шероховатой поверхности, смачиваемой в гомогенном режиме.

Поскольку по определению $r > 1$, из уравнения (2) следует, что шероховатость приводит к увеличению работы адгезии по сравнению с работой адгезии на гладкой поверхности, как для гидрофильных, так и для гидрофобных поверхностей при условии гомогенного режима смачивания. Однако, при некотором значении шероховатости гидрофобной поверхности гомогенный режим

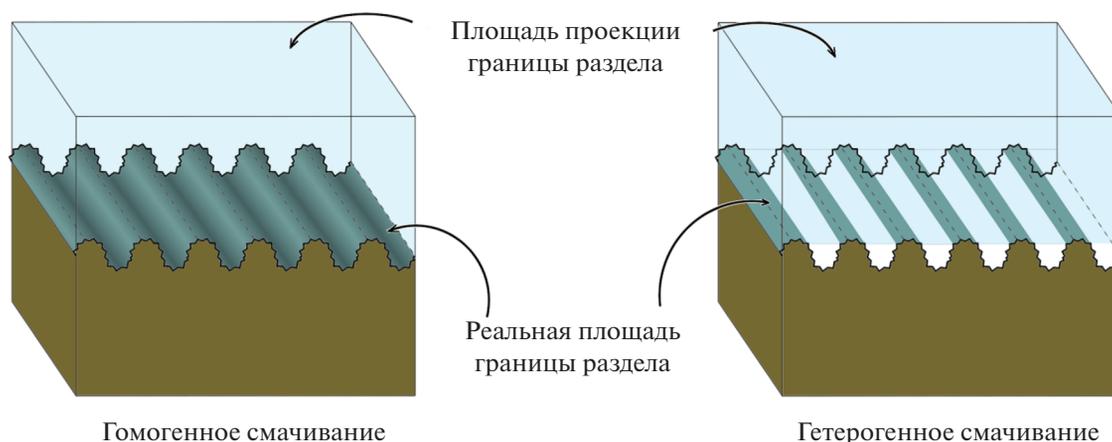


Рис. 1. Схематическое изображение смачивания шероховатой поверхности в гомогенном и гетерогенном режимах смачивания.

смачивания перестает быть термодинамически устойчивым и вместо него реализуется гетерогенный режим смачивания [30, 31]. В этом режиме реальная площадь границы раздела жидкость/твердое тело зависит не только от шероховатости, но и от доли смоченной площади (рис. 1б), и эффективный угол смачивания определяется уравнением Касси–Бакстера:

$$\cos\theta_{(r)}^{\text{эффект}} = r_l f \cos\theta_{sl(r)}^{\text{smooth}} + f - 1, \quad (3)$$

где f – отношение проекции площади подложки, смоченной жидкостью, к проекции всей подложки, а r_l – величина шероховатости площади твердого тела, смоченной жидкостью, угол $\theta_{sl(r)}^{\text{smooth}}$ имеет смысл локального угла оттекания, который должен определяться в зоне трехфазного контакта с элементом текстуры.

При гетерогенном режиме смачивания уравнение Юнга–Дюпре для работы адгезии, приведенной к единице площади проекции межфазной границы, модифицируется к виду:

$$W_{sl}^{\text{CB}} = r_l f \sigma_{lv} (1 + \cos\theta_{sl(r)}^{\text{smooth}}) = r_l f W_{sl}^{\text{smooth}}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что в общем случае работа адгезии к шероховатой поверхности, смачиваемой в гетерогенном режиме смачивания, может оказаться как больше, так и меньше, чем для гладкой поверхности. В то же время, для хорошо приготовленных супергидрофобных поверхностей доля смоченной площади, как правило, имеет порядок $f \approx 0.01–0.05$, а значение r_l не превышает 10 [32]. Таким образом, работа адгезии для супергидрофобных шероховатых поверхностей оказывается значительно меньше, чем для гладких, имеющих ту же кажущуюся площадь (площадь проекции межфазной границы) и тот же химический состав поверхностного слоя.

Особый интерес представляет оценка работы адгезии для капель воды к супергидрофобным поверхностям при низких отрицательных температурах. Это связано с оценкой возможности самопроизвольного удаления капель переохлажденной воды с поверхностей, имеющих отрицательную температуру и, следовательно, к понижению накопления льда. Исследования, проведенные в [33, 34] на супергидрофобных покрытиях на алюминии показали, что несмотря на то, что поверхностное натяжение воды с понижением температуры растет, а угол смачивания несколько падает, величина работы адгезии переохлажденной воды к исследованным супергидрофобным поверхностям меняется незначительно и остается на уровне $0.8–1.2$ мДж/м², что указывает на возможность самопроизвольного удаления таких капель с твердой поверхности воздушным потоком или вибрацией.

3. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ НА ВЕЛИЧИНУ АДГЕЗИИ ЛЬДА К ТВЕРДЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

3.1. Механизмы, определяющие адгезию льда

Поскольку для твердых тел времена, необходимые для установления равновесного состояния, на много порядков превышают времена установления равновесного контакта жидкость–твердое тело, создание и разрушение адгезионного контакта двух твердых сред, как правило, происходит в рамках термодинамически необратимого процесса. Именно поэтому особенности формы ледяного мениска в зоне трехфазного контакта определяются не только действием поверхностных сил и межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, не могут рассматриваться, как характеристика межфазных взаимодействий. Поэтому, для характери-

зации и управления адгезией необходимо рассматривать, с одной стороны, механические и термодинамические свойства контактирующих тел, с другой стороны, форму контактирующих тел в зоне межфазной границы.

Как и для случая контакта твердых тел с жидкостями, при контакте двух твердых тел работают как химические взаимодействия между молекулами контактирующих фаз, так и физические механизмы адгезии.

Например, при адгезии льда к твердым подложкам, химические механизмы, которые включают в себя как собственно химические реакции, так и водородные связи между гидроксильными группами льда и соответствующими молекулярными группами на поверхности, в значительной степени определяются химической природой подложки. Оценить вклад химических механизмов в энергию адгезии можно по плотности химически активных центров подложки и вкладу в свободную энергию Гиббса каждой связи. Экспериментальные исследования вклада ковалентных и водородных связей в адгезию льда к чистым металлическим поверхностям и покрытым самоорганизованными монослоями, к стеклу и полимерам [35–37] подтвердили факт значительного увеличения адгезии за счет химических взаимодействий между льдом и подложкой.

Что касается вклада физических механизмов в величину адгезии льда к твердым поверхностям, то тут основными являются вклады вандерваальсовых и электростатических сил.

Вклад вандерваальсовых сил в адгезию льда к твердым поверхностям определяется диэлектрическим контрастом: разницей диэлектрических проницаемостей контактирующих фаз как функций мнимой частоты $\epsilon(i\xi)$ [38, 39]. Численные расчеты для диэлектрических проницаемостей $\epsilon(i\xi)$ для льда и воды [40, 41], а также различных твердых тел [40, 42] показали высокий диэлектрический контраст льда и металлов, и гораздо меньший для льда и различных полимеров. Соответственно, вклад в энергию адгезии вандерваальсовых взаимодействий в случае льда на металлах оказывается выше, чем для льда на полимерных материалах [40]. Важно отметить, что хотя в целом дисперсионные взаимодействия считаются дальнедействующими, введение даже тонкой, толщиной в несколько нанометров, прослойки между фазами с существенно отличными диэлектрическими свойствами может приводить к значительному изменению межфазной энергии. Так, введение слоя низкополяризуемого диэлектрика между высокополяризуемыми средами, например, адсорбционного монослоя углеводов между льдом и металлом, может существенно ослабить величину

взаимодействия. В частности, этот подход лежит в основе многих методов снижения адгезии льда [43] и активно используется при нанесении жидких смазок-антиадгезивов [7, 44]. Однако, как правило, значительная величина эффекта достигается за счет одновременного снижения величины как вандерваальсовых, так и электростатических взаимодействий.

Вклад электростатических взаимодействий в адгезию льда к твердым поверхностям может быть связан с несколькими механизмами. В одной из первых работ, рассматривающих эти взаимодействия [45], обсуждался эффект поляризации твердой поверхности зарядами, находящимися во льду вблизи межфазной границы. Такая поляризация приводит к возникновению сил изображения между реальными зарядами и поляризованной границей. Природу зарядов в [45] связывали с захватом в решетку льда носителей положительного заряда во время кристаллизации воды. Указанный механизм заряжения был предсказан теоретически [46–48], а факт заряжения был подтвержден экспериментально [49, 50].

Избыточная энергия, связанная с силами изображения на межфазной границе лед-подложка, определяется как плотностью зарядов в решетке льда, так и разницей статических диэлектрических проницаемостей контактирующих фаз. Теоретический анализ показывает, что, как и в случае вандерваальсовых сил, вклад сил изображения будет максимален в случае контакта с металлами, поскольку диэлектрическая проницаемость металлов стремится к бесконечности и поэтому взаимодействие единичного заряда с поляризованной им идеальной металлической поверхностью эквивалентно взаимодействию с отраженным противозарядом. Напротив, при взаимодействии с низкополяризуемыми подложками, взаимодействие льда с поверхностью за счет сил изображения может оказаться не только очень малым, но и способствовать снижению адгезии при определенном соотношении диэлектрических проницаемостей фаз, разделенных межфазной границей.

Однако, совместное действие поверхностных сил различной природы может приводить к тому, что система лед/жидкая водная пленка/подложка оказывается более энергетически выгодна, чем непосредственный контакт льда с подложкой, а обогащение межфазной зоны поверхностными зарядами, ионами и примесями приводит к кратному увеличению толщины такого квазижидкого слоя воды на межфазной границе [51, 52].

В результате в реальных системах вклад сил изображения между зарядами во льду и поляризованной подложкой может быть существенно ослаб-

лен за счет формирования квазижидкого слоя воды между льдом и подложкой.

Диссоциация молекул воды в формирующемся квазижидком слое приводит к появлению свободных носителей зарядов, которые, в свою очередь, взаимодействуя со льдом и подложкой, формируют двойные электрические слои на каждой из межфазных границ. Например, на границе вода/воздух при нейтральных рН имеется преимущественная адсорбция гидроксидов [50]. Среди механизмов заряжения границы вода/лед можно выделить образование несвязанных гидроксидов в результате депротонирования молекул воды, адсорбцию ионов и несбалансированный захват ионов растущей границей льда [53]. Таким образом, образование жидкой или квазижидкой водной пленки между льдом и подложкой приводит к разнонаправленным эффектам [53–61]: с одной стороны, к дополнительному вкладу ионно-электростатических взаимодействий между границами лед/вода и вода/подложка, а с другой — к появлению экранирования вандерваальсовых сил и сил изображения за счет формирования двойных электрических слоев. Поскольку формирование квазижидкого водного слоя между льдом и твердой поверхностью оказывает существенное влияние на величину адгезии льда к различным поверхностям, мы рассмотрим причины появления квазижидкого слоя и механизм его влияния более подробно.

3.2. Квазижидкий слой на границе лед/воздух

Первые сообщения в научной литературе о существовании и свойствах водного слоя на поверхности льда при температурах слегка ниже тройной точки воды принадлежат Фарадею [62] и Томсону [63].

Как упоминалось выше, структура жидкого слоя вблизи поверхности раздела и, тем более, в пространственно-ограниченных системах, меняется под действием поверхностных сил [64, 65]. Это приводит к изменению плотности и к анизотропии тензора давления в приповерхностных слоях, и, как следствие, к сдвигу тройной точки T_p для материалов вблизи межфазных границ, в тонких прослойках, в объеме наночастиц. В зависимости от свойств жидкости, а именно, от характера доминирующих поверхностных сил, температура T_p может сдвигаться как в сторону более низких значений по отношению к величинам, характерным для объемных сред, приводя к появлению предплавленного слоя (как в случае со льдом), так и в сторону более высоких значений, приводя к предотверждению поверхностного слоя, как в случае со среднецепочечными углеводородами [66, 67]. Анализ, выполненный в [64], показал, что величина сдвига тройной точки на границе лед/воздух зависит от

соотношения поверхностных энергий лед/воздух и вода/воздух, а также плотности воды и льда в поверхностном слое. Теоретический анализ предсказывает, что повышение радиуса действия поверхностных сил, ожидаемое для водных фаз вблизи гидрофобной поверхности [68], должно вести к утолщению предплавленного слоя. Кроме того, зависимость поверхностных сил различной природы от температуры должна приводить и к температурной зависимости толщины квазижидкого слоя на поверхности [64, 65].

Альтернативный теоретический подход, развитый в [40], объясняет появление предплавленного слоя на основе анализа избыточной энергии, связанной с дисперсионными взаимодействиями в системе лед-водный слой- подложка. Эта энергия в присутствии водной прослойки оказывается ниже, чем для границы лед-подложка. Однако, важно отметить, что низкая точность диэлектрических проницаемостей в широком спектре частот не позволяет сделать однозначные количественные оценки: в зависимости от используемых наборов данных, эти подходы могут предсказывать как устойчивость толстого жидкого слоя, так и его термодинамическую невыгодность [40, 41, 69]. Тем не менее, в целом в литературе имеется консенсус о необходимости учета ионно-электростатических взаимодействий на заряженных границах предплавленного слоя в дополнение к расчету вандерваальсовых взаимодействий [40, 61].

Наконец, можно рассматривать появление квазижидкого слоя на границе льда, как результат многократного повышения вблизи поверхности концентрации дефектов кристаллической решетки льда, таких, как вакансии, межузельные дефекты и несвязанные гидроксиды, формирующиеся в результате депротонирования молекул воды [70]. Неоднородное распределение дефектов по нормали к поверхности и скачкообразный рост их концентрации в процессе повышения температуры от абсолютного нуля к тройной точке T_p , вызывает фазовый переход первого рода от льда к квазижидкому состоянию задолго до T_p .

Хотя начиная с работ Фарадея [62] и Томсона [63] многочисленные экспериментальные исследования и численные расчеты подтвердили существование квазижидкого слоя на границе льда с воздухом [71–80] и твердыми телами различной химической природы [81–103], физические механизмы, отвечающие за появление квазижидкого слоя и его свойства, по-прежнему активно обсуждаются в литературе.

3.3. Квазижидкий слой на границе лед/твердое тело

Толщина, ее изменение с температурой и свойства квазижидкого слоя на границе лед/подложка

непосредственно влияют на адгезию твердых водных сред к твердым поверхностям и поэтому должны быть рассмотрены более подробно. Наличие и свойства этого слоя исследовались широким спектром современных методов, таких как рентгеноструктурный анализ [81–83], ЯМР [84], рамановская спектроскопия [84], нейтронная дифракция [85], дифференциальная сканирующая калориметрия [86–88], термопорометрия [89], дилатометрия [90], нелинейная лазерная спектроскопия суммарных частот [84, 91, 92]. Основными объектами таких исследований были как квазижидкие прослойки на плоских подложках с различной геометрией поверхности и на гранях кристаллов льда, так и квазижидкие слои в микро- и нанопорах.

Значительное число работ было посвящено определению температур исчезновения квазижидкого слоя на подложках с разным смачиванием. Большое число экспериментальных данных, полученных для межфазной границы лед/оксид кремния, включает эксперименты с плоскими пластинами аморфного SiO_2 [83, 91, 92], с тонкими кварцевыми капиллярами [90], пористыми частицами [84], с пористыми материалами SBA15 и MCM-41, имеющими цилиндрические гексагонально упорядоченные поры [86–89, 93, 94]. Самая низкая температура появления квазижидкого слоя на границе воды и кремнезема была обнаружена ЯМР методами в нанопорах с диаметром 2–4 нм при -80°C [93, 94], при этом, для указанной температуры, толщина такого слоя была в интервале 0.35–0.54 нм. К сожалению, в этих работах не исследовалось влияние температуры на толщину пленки жидкости.

Калориметрические данные для фазовых переходов воды в гидрофильных порах SBA15 и MCM-41 материалов (диаметр пор от 2 до 12 нм) были получены разными авторами [88, 95] и хорошо воспроизводятся. В этих работах были получены следующие результаты. При охлаждении воды в поре, в зависимости от степени заполнения пор, наблюдается до четырех пиков выделения теплоты. Так, самый высокотемпературный пик (самый близкий к тройной точке) наблюдается при избытке воды и соответствует замерзанию воды снаружи пор. Второй пик соответствует кристаллизации воды в центральной части пор с сохранением пристеночной незамерзающей прослойки: этот пик наблюдается для достаточно широких пор (>5 нм) и степени заполнения пор более 60%. Интересно отметить, что температуры кристаллизации ядра пор соответствуют рассчитанным по уравнению Кельвина, если принять, что радиус кристаллизующейся части соответствует радиусу поры за вычетом толщины пристеночного незамерзающего слоя [96]. Было обнаружено, что при избытке воды пик выделения тепла сдвигается в

область более высоких температур. Вероятно, обнаруженный эффект связан с тем, что лед снаружи пор играет роль инициатора кристаллизации для воды внутри поры. Третий и четвертый пики, по-видимому, связанные с кристаллизацией предплавленного слоя, наблюдаются при температурах порядка -37°C (236 К) и -40°C (233 К), соответственно. Последовательная кристаллизация пристеночной прослойки может быть объяснена двумя различными механизмами. Первый связан с фазовым переходом квазижидкого слоя в метастабильное кристаллическое состояние, которое затем вновь претерпевает фазовый переход в стабильное состояние. В качестве промежуточного или финального фазового состояния может выступать тип льда I_{sd} (stacking disordered ice). Для свободной границы лед-пар имеются данные [97] о том, что для нанодисперсной воды кристаллическое состояние, соответствующее I_{sd} , является более стабильным, чем гексагональный лед I_h , однако для воды в порах достоверной информации по стабильности этой кристаллической модификации льда в литературе не представлено. Отметим, что переход в другие фазовые состояния льда, а именно в I_{III} , I_{IV} и I_V , с учетом развивающегося в процессе кристаллизации в порах давления, маловероятен.

Второе возможное объяснение наличия третьего и четвертого пиков заключается в механизме поверхностно-индуцированной послойной кристаллизации. При этом более широкий и высокий (при условии избытка воды) третий пик соответствует кристаллизации второго и последующих слоев, в то время как четвертый пик соответствует кристаллизации первого слоя с наиболее отличающимися свойствами. Последовательная послойная кристаллизация пристеночной прослойки хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [64, 65] и связана с изменением плотности и структуры воды под действием поверхностных сил, которые затухают по мере удаления от межфазной границы. Важно отметить, что при нагреве не наблюдается множества пиков выделения теплоты, что, по-видимому, указывает на одновременное плавление льда по всему объему пор.

Следует отметить качественное, но не количественное совпадение результатов ЯМР и калориметрических измерений, касающихся кристаллизации пристеночного квазижидкого слоя в порах. Хотя оба метода фиксируют несколько фазовых переходов, температуры кристаллизации, получаемые при ЯМР исследованиях, оказываются на 30–40 градусов ниже, чем определенные калориметрически. В то же время, измерения в различных экспериментах по кристаллизации воды в центрах пор хорошо согласуются между собой, а также с результатами, предсказываемыми уравне-

нием Кельвина при введении в это уравнение поправки на наличие незамерзающего слоя.

Для пористых частиц SiO_2 температурная зависимость толщины квазижидкого слоя тяжелой воды измерялась методом ^2H ЯМР [84]. Было показано, что для достаточно крупных пор размером 190 нм, квазижидкий слой появляется при температуре -25°C , при этом его толщина оказывается порядка одного монослоя. Повышение температуры до 2.5°C , что на 1.5°C ниже температуры плавления тяжелой воды, вызывает, по данным ЯМР, повышение толщины слоя до 1.5 нм. Температура появления квазижидкого слоя между единичным монокристаллом льда и плоским листом аморфного SiO_2 , измеренная методами рентгеноструктурного анализа, оказывается выше, около -17°C [83]. Приближение к температуре тройной точки тяжелой воды вызывает логарифмический рост толщины слоя, который достигает 5 нм для температуры на 0.1°C ниже тройной точки.

В целом, данные для пористого [84] и аморфного [83] оксида кремния хорошо согласуются между собой и показывают значительно более высокие температуры появления квазижидкого слоя, чем для мезопористого SiO_2 [86–89, 93, 94]. Следует отметить, что как большие толщины жидких пленок, так и значительно более низкие температуры их появления в нанометровых порах SBA15 и MCM-41, очевидно, связаны с перекрытием полей поверхностных сил от близкорасположенных стенок поры. Было показано, что подобное перекрытие играет значительную роль даже для неполярных жидкостей [100]. Ожидаемо, что для сильно поляризуемых жидкостей, таких как вода, перекрытие полей поверхностных сил будет определяющим образом влиять на свойства пристеночных слоев.

Важно отметить, что в обсуждаемых выше работах речь шла о не функционализированной поверхности кремнезема, который в отсутствие адсорбированных ПАВ является гидрофильным и имеет близкий к нулю угол смачивания. Для пористых кремниевых материалов с гидрофобной поверхностью [86] (фактически для таких материалов поверхностная группа $\text{Si}-\text{OH}$ заменяется $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) температура кристаллизации поверхностного слоя оказывается ниже, чем для гидрофильных пор того же диаметра, где диаметр определялся на основе изотерм адсорбции азота. Однако, влияние смачивания поверхности является неожиданно слабым. Смещение температуры появления квазижидкого слоя в область низких температур оказывается порядка 10 градусов для пор диаметром 2.5 нм и быстро падает с ростом ширины пор [86].

Появление квазижидкого слоя на границе раздела льда с гидрофильными материалами изучалось

и на примере глин. Для исследований использовались два типа минералов [81]. Это имеющий слоистую структуру и заряжающийся при контакте с водными средами вермикулит, а также каолинит, относящийся к группе водных силикатов алюминия и практически не приобретающий заряд в водных средах. В указанной работе не приводятся значения угла смачивания для использованных глин, однако в литературе имеются данные, указывающие на гидрофильность обоих минералов с углом смачивания порядка 30° [102]. Рентгеновская дифракция показала, что при слабом переохлаждении толщины квазижидкого слоя для границы с вермикулитом и каолинитом несколько больше, чем для границы с кремнеземом [83, 84]. Данные по зависимости толщины квазижидкого водного слоя от величины переохлаждения относительно температуры объемной кристаллизации воды на разных подложках представлены на рис. 2. Анализ данных, полученных разными авторами для различных пористых материалов, показывает хорошее согласие в поведении толщины квазижидкого слоя с температурой. Для всех представленных систем характерен логарифмический рост толщины при приближении к тройной точке.

Температурная зависимость толщины квазижидкого слоя для более гидрофобных материалов была изучена на примере углеродных материалов: внутри цилиндрических пор упорядоченных мезопористого углерода с разным радиусом пор [82] и на базальной плоскости отслоенного графита [85]. Как и в случае гидрофильных материалов, температура появления квазижидкого слоя оказалась значительно ниже температуры кристаллизации воды. Так, на границе лед/графит квазижидкий слой образуется при температуре выше -30°C . Внутри пор мезопористого углерода квазижидкий слой наблюдается уже при -73°C , при этом доля жидкой воды оказывается больше 20%, образуя, как предполагается в работе [82], пленки толщиной 0.68, 0.71 и 0.98 нм в порах с радиусами 3.2, 4.8 и 8.2 нм соответственно. Эти значения несколько выше, чем полученные для более гидрофильных покрытий.

Таким образом, полученные до настоящего времени данные по квазижидким слоям воды между твердым телом и льдом позволяют сделать вывод, что смачивание поверхности влияет как на толщину, так и на температуру появления слоя воды между льдом и подложкой. Так, для гидрофобных подложек толщина квазижидкого слоя оказывается больше, а температура предплавления ниже, чем для подложек с гидрофильными свойствами. Эти выводы согласуются и с данными для предплавления на границе лед/воздух [82], если рассматривать воздух как идеальную гидрофобную среду.

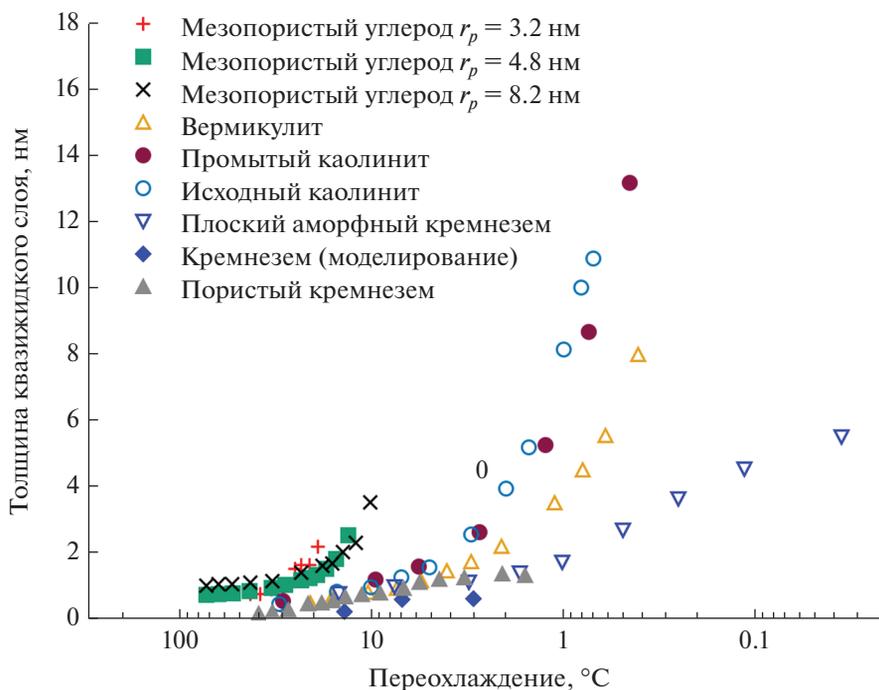


Рис. 2. Зависимость толщины квазижидкого слоя на границе лед/подложка или лед/пора от переохлаждения относительно температуры объемной кристаллизации. Данные для мезопористого углерода с различным радиусом пор r_p [82] и глин [81] (вермикулита и каолинита) были оценены по рентгеновской дифракции; для плоского кремнезема – экспериментально по рентгеновскому отражению [83] и моделированием методом молекулярной динамики [103]; для пористого кремнезема – из ЯМР исследований для тяжелой воды [84].

Из представленных выше данных следует, что при переохлаждениях, типичных для открытых атмосферных условий, квазижидкий слой воды существует как на границе лед/воздух, так и на границе лед/твердое тело. Таким образом, целесообразно оценить влияние предплавления на величину адгезии льда. Существование такой жидкой пленки позволяет предположить, что процесс разрушения адгезионного контакта может быть проведен в рамках термодинамически обратимого процесса через разрыв жидкого слоя. В этом случае величина работы адгезии может служить важным источником данных о величине и поведении поверхностных сил в такой трехфазной системе. Процесс разрушения контакта при наличии жидкой прослойки схематически показан на рис. 3. В начальном состоянии лед и подложка разделены квазижидким слоем воды толщиной h_0 с поверхностной энергией пленки σ_{swi} [11]:

$$\sigma_{swi} = \sigma_{sw} + \sigma_{wi} + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh, \quad (5)$$

где индексы s, w, i при σ соответствуют твердому телу, воде и льду, соответственно; $\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$ – избыточная энергия пленки, связанная с взаимодействием между льдом и подложкой через жидкую

прослойку; $\Pi(h)$ – расклинивающее давление в жидкой прослойке.

В конечном состоянии, после разрушения адгезионного контакта, поверхностная энергия системы равна сумме поверхностных энергий твердое тело/воздух σ_{swv} и лед/воздух σ_{iww} , где как лед, так и твердое тело могут быть покрыты тонкой квазижидкой пленкой воды.

Таким образом, для гладкой поверхности при наличии квазижидкого слоя воды, работа адгезии

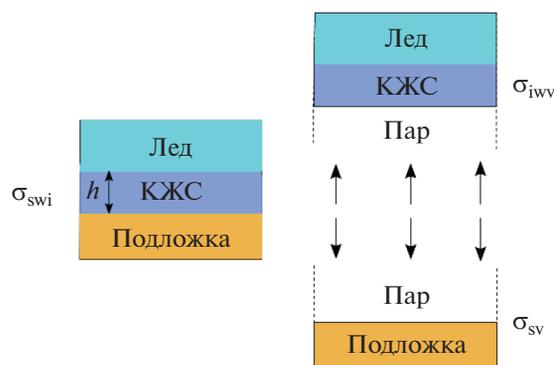


Рис. 3. Схема разрыва контакта лед–квазижидкий слой (КЖС)–подложка.

(при условии термодинамической обратимости процесса) может быть рассчитана как:

$$W_{swi} = \sigma_{sv} + \sigma_{iww} - \sigma_{sw} - \sigma_{wi} - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (6)$$

Используя уравнение Юнга для описания равновесия на межфазных границах твердое тело–объемная вода–пар и лед–объемная вода–пар, и полагая, что при сосуществовании льда с объемной водой на поверхности льда существует квазижидкий слой воды, т.е. $\sigma_{iv} \equiv \sigma_{iww}$, можно записать:

$$\sigma_{iv} \cos \theta_{iw} = \sigma_{iww} - \sigma_{iw}, \quad (7)$$

$$\sigma_{iv} \cos \theta_{sw} = \sigma_{sv} - \sigma_{sw}. \quad (8)$$

Тогда, используя уравнения (7) и (8) для работы адгезии льда к поверхности твердого тела при наличии квазижидкого слоя воды, уравнение (6) можно преобразовать в:

$$W_{swi} = \sigma_{wv} (\cos \theta_{iw} + \cos \theta_{sw}) - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (9)$$

Экспериментальные данные для углов смачивания льда переохлажденной водой θ_{iw} имеют широкий разброс значений от 0° до 12° [69, 104, 105]. Однако, для качественного анализа величины работы адгезии мы можем использовать аппроксимацию $\cos \theta_{iw} \approx 1$. Таким образом, мы можем записать, что:

$$\begin{aligned} W_{swi} &= \sigma_{wv} (1 + \cos \theta_{sw}) - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh = \\ &= W_{sw} - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнение (8) позволяет заключить, что работа адгезии льда к гладкой поверхности при наличии квазижидкого слоя отличается от работы адгезии переохлажденной воды к той же подложке на величину $-\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$. Для оценки интеграла

$\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$, который представляет собой избыточную энергию пленки воды между льдом и подложкой, можно использовать следующие соображения. Как обсуждалось ранее [11, 29], полное расклинивающее давление, а следовательно, и избыточная энергия в такой системе определяются вкладами разной природы. Помимо вандерваальсовых сил, значительную роль играют структурные и электростатические вклады, что подтверждается резким, на несколько порядков величины, ростом вязкости такой пленки, наблюдаемым в эксперименте [60, 106]. К сожалению, отсутствие точных данных для различных компонент расклиниваю-

щего давления не позволяет провести точные количественные расчеты рассматриваемого интеграла. Однако, качественная оценка интеграла в (10) может быть сделана на основе теории смачивания Дерягина–Фрумкина. Так, согласно этой теории, угол смачивания, образуемый каплей воды на твердой подложке в окружении льда $\theta_{sw(i)}$, связан с избыточной поверхностной энергией квазижидкой прослойки между льдом и твердой подложкой соотношением:

$$\cos \theta_{sw(i)} = 1 + \frac{1}{\sigma_{wv}} \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (11)$$

В некоторых работах [107] интуитивно предполагается, что $\theta_{sw(i)} \approx 90^\circ$, а $\cos \theta_{sw(i)} = 0$ в силу сходства физико-химических характеристик льда и воды.

Однако такое предположение неверно, поскольку вандерваальсовы силы в системах воздух/лед/подложка и воздух/вода/подложка значительно различаются из-за различий в спектрах динамической диэлектрической проницаемости льда и воды [40, 41]. Кроме того, как отмечалось выше, плотности заряда на границах раздела лед/подложка и вода/подложка могут значительно отличаться, и для льда в игру также включаются силы изобращения, что приводит к изменению электростатических сил при переходе от пленок льда к пленкам воды. Наконец, структурный вклад в устойчивость пленок воды может быть очень значительным. Однако, независимо от точной величины угла $\theta_{sw(i)}$, тот факт, что этот угол отличен от нуля, однозначно указывает на положительную величину члена $-\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$.

Таким образом, можно заключить, что энергия адгезии льда к твердому телу через квазижидкую водную прослойку превосходит аналогичную энергию адгезии воды к подложке и зависит от избыточной энергии взаимодействия льда с подложкой через прослойку воды.

Если толщина водной прослойки между твердым телом и льдом велика по сравнению с радиусом действия поверхностных сил, то их вкладом в уравнение (6) можно пренебречь, так как $\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh = 0$, и для разрыва адгезионного контакта в термодинамически обратимом процессе внутри жидкой прослойки требуется только энергия образования двух новых поверхностей вода–пар. При этом, если после разрыва на подложке также остается толстый слой воды, то учитывая, что в этом случае $\sigma_{swv} = \sigma_{wv} + \sigma_{sw}$, работа адгезии

переходит в работу по разрыву когезионного контакта $W_{swi} = 2\sigma_{wp}$.

Таким образом, исходя из представленного выше анализа, можно ожидать, что по мере приближения к тройной точке за счет утолщения предплавленного слоя работа адгезии на границе лед/твердое тело будет уменьшаться. Кроме того, наличие квазжидкого слоя существенно снижает диссипацию энергии на пластические деформации и нагрев при неравновесных процессах разрыва адгезионного контакта, поскольку разрыв по квазжидкой прослойке не требует большой энергии. Исчезновение же квазжидкого слоя приводит к скачкообразному росту адгезионной прочности. Например, в работе [108] было показано, что для шероховатого покрытия на основе частиц полиуретана с ковалентно пришитой диметилпропионовой кислотой в интервале от -15 до -53°C значение прочности адгезионного контакта льда к покрытию было порядка 27 кПа и слабо менялось с температурой. Однако дальнейшее понижение температуры от -53 до -60°C приводило к быстрому возрастанию прочности адгезионного контакта до 200 кПа. Исследование прочности адгезионного контакта льда на нормальный отрыв от гидрофильных [84] и гидрофобных [4, 21] подложек показало снижение адгезионной прочности для случаев, когда между льдом и подложкой формировался квазжидкий слой. При этом была показана зависимость измеряемой прочности контакта от температуры.

Что касается зависимости сдвиговой прочности адгезионного контакта от толщины квазжидкого слоя, то в литературе обсуждалось два возможных механизма снижения этой прочности на границе лед/твердое тело.

Когда толщина предплавленного слоя мала по сравнению с характерной высотой шероховатости поверхности, как было показано в [109], квазжидкая пленка играет роль смазки, облегчая движение вдоль поверхности. При этом важным фактором оказывается то, что при сдвиговой нагрузке на область межфазного контакта, приводящей к тангенциальному движению, происходит существенный локальный нагрев, приводящий к плавлению вершин выступов на поверхности льда и, следовательно, к утолщению квазжидкого слоя. В случае же, когда толщина жидкого слоя больше размера шероховатости, сдвиговые нагрузки на адгезионное соединение сопровождаются течением, и основную роль в адгезионной прочности начинают играть вязкие характеристики квазжидкого слоя [106].

Значительное снижение адгезионной прочности за счет наличия незамерзающего слоя жидкости на границе лед/твердое тело, с одной стороны, и непостоянство величины этого эффекта, его высокая чувствительность к температуре и шероховатости

поверхности, с другой, привели к развитию альтернативных родственных методов снижения адгезии. Тут можно выделить две группы таких методов, основанных на смазывающих свойствах жидких пленок на межфазной границе. К первой относится создание скользких пористых покрытий с пропиткой (slippery liquid infused porous surfaces, SLIPS) [20], где текстура поверхности пропитывается незамерзающей и нерастворимой в воде жидкостью до образования толстого слоя, сглаживающего шероховатость поверхности. Вторая группа методов использует образование слоя связанной воды за счет использования гидрогелей или гидрофильных полимерных щеток [21, 110], прибитых к подложке.

Другой чрезвычайно перспективный подход по снижению адгезионной прочности, который будет подробно рассмотрен в следующем разделе, основывается на текстурировании и гидрофобизации поверхности для установления гетерогенного режима смачивания и супергидрофобного состояния поверхности.

4. АДГЕЗИЯ ЛЬДА К СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

Недавние исследования показали, что адгезионная прочность льда на супергидрофобных покрытиях с низким гистерезисом смачивания и углами смачивания, превышающими 160° , оказывается значительно ниже, чем на гидрофобных поверхностях [15, 20, 25, 26, 111–114]. Как упоминалось выше, смачивание супергидрофобных поверхностей происходит в гетерогенном режиме, т.е. вода лишь частично смачивает текстуру подложки, а частично контактирует с воздушными пузырьками, захваченными в элементах текстуры. Чтобы количественно рассчитать адгезию к такой текстурированной поверхности, необходимо, с одной стороны, определить адгезионную прочность, приходящуюся на единицу площади контакта, а с другой – измерить истинную площадь адгезионного контакта, которая определяется как произведение доли смоченной площади f на величину шероховатости смоченной части поверхности r . Однако, измерение как площади, так и шероховатости смоченной поверхности, за исключением ряда специфических покрытий, является для супергидрофобных подложек весьма сложной задачей и, как правило, эти величины остаются неизвестными.

Поэтому обычно для характеристики адгезионных свойств супергидрофобных покрытий используют экспериментально измеренную прочность адгезионного контакта на единицу кажущейся площади (нормальной проекции реальной площади контакта). При этом, как показано в литературе [32, 115], истинная площадь адгезионного контакта мо-

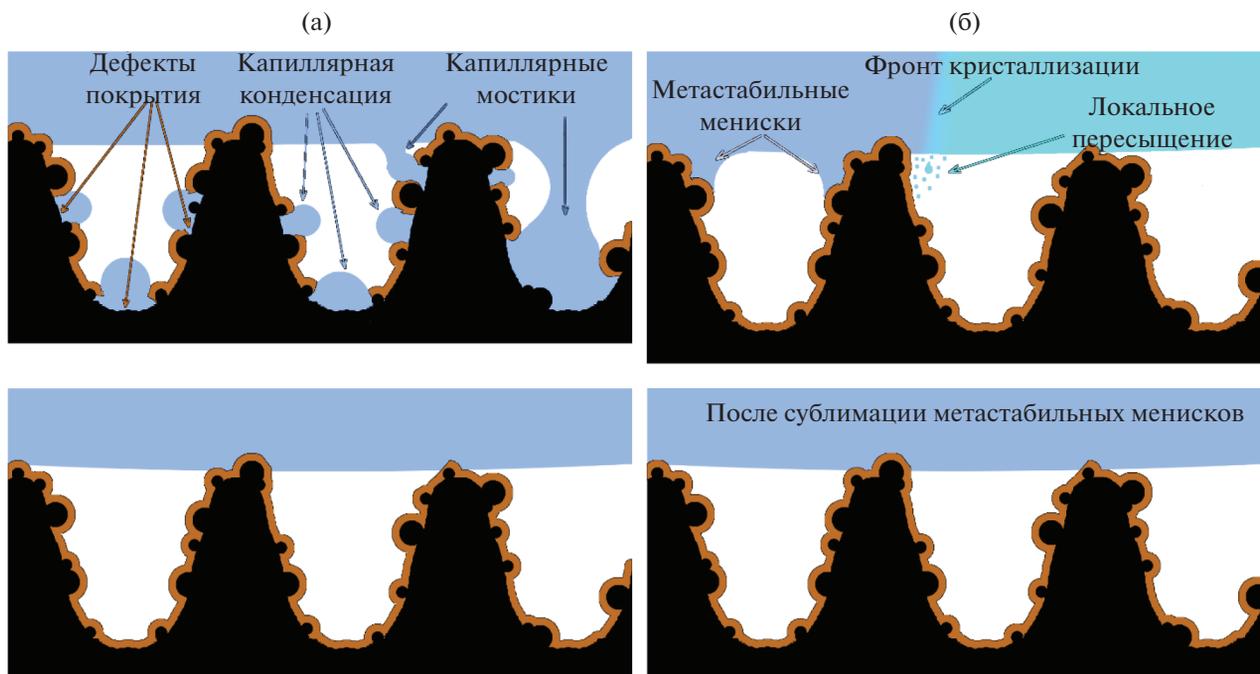


Рис. 4. (а) Смачивание супергидрофобного покрытия с дефектами (верхнее изображение) и без дефектов (нижнее изображение). (б) Образование метастабильных менисков в процессе кристаллизации воды (верхнее изображение) и их последующая сублимация (нижнее изображение).

жет оказаться порядка процентов от проекции кажущейся площади контакта ($f \sim 0.01-0.1$), в то время как для гладких гидрофобных покрытий и для шероховатых покрытий в гомогенном режиме смачивания $f = 1$. Поэтому ожидалось, что величина прочности адгезионного контакта льда, приведенная на единицу площади нормальной проекции кажущейся площади контакта, для супергидрофобных покрытий должна быть на 1–2 порядка ниже аналогичной величины для гладких покрытий с тем же химическим составом поверхностного слоя.

Однако, анализ экспериментальных данных показывает, что хотя адгезионная прочность контакта льда с поверхностью супергидрофобных покрытий и ниже таковой для гидрофобных гладких материалов, часто она оказывается существенно выше, чем ожидалось по величине реальной площади контакта, оцениваемой на основании эффективных углов смачивания покрытий водой. Кроме того, в некоторых случаях прочность адгезии льда к таким покрытиям с высокими углами смачивания и низким гистерезисом смачивания демонстрирует значения выше, чем для гладких гидрофобных подложек с тем же составом поверхностного слоя [116]. Три механизма могут быть ответственны за такое явление.

Первый связан с неоднородным распределением слоя гидрофобного агента по глубине шерохова-

того поверхностного слоя. Поскольку толщина шероховатого слоя у супергидрофобных покрытий, как правило, превышает 1 мкм, неудачно подобранный метод нанесения гидрофобизатора может приводить как к тому, что внутренние поверхности микро и нанопор остаются непокрытыми гидрофобным агентом, так и к слабой привязке гидрофобного агента к поверхности. При этом измерение начальных углов оттекания и натекания часто не позволяет выявить подобную неоднородность поверхностной энергии, поскольку характерное время измерения углов смачивания (несколько минут) может оказаться существенно меньше времени жизни метастабильного состояния, при котором дефекты смачивания остаются в сухом состоянии. Однако, эти дефекты адсорбции гидрофобного агента достаточно легко выявить при продолжительном погружении образца с супергидрофобным покрытием в водную среду или при продолжительном контакте со льдом [117, 118]. В процессе контакта с водной фазой происходит как десорбция молекул гидрофобного агента, так и капиллярная конденсация воды и льда в поры с дефектами в гидрофобном слое (рис. 4а), что, в свою очередь, приводит к увеличению истинной площади контакта льда и поверхности. В результате, площадь контакта и прочность адгезионного контакта могут оказаться значительно выше, чем для гладкой гидрофобной поверхности. Таким образом, кажущееся противоречие высокой адгезион-

ной прочности контакта льда с супергидрофобным покрытием для покрытий, которые проявляют лишь метастабильную супергидрофобность, может быть снято при должном предварительном тестировании устойчивости супергидрофобных покрытий.

Вторая возможная причина повышенной адгезионной прочности связана с особенностями процесса кристаллизации, а именно, с не зависящим от свойств подложки выделением тепла кристаллизации. Поскольку продолжительность фазового перехода жидкости, контактирующей с поверхностью, значительно меньше характерного времени установления температурного равновесия в системе, кристаллизацию можно рассматривать как квазиadiaбатический процесс, при котором выделение тепла приводит к локальному повышению температуры жидкости. Это явление было подтверждено в экспериментах [119–121] и приводит к кратковременному повышению давления паров вблизи мениска. По отношению к температуре шероховатой подложки пар оказывается пересыщенным, что приводит к неравновесной капиллярной конденсации и десублимации льда или инея, как на подложку, так и внутри пор текстуры под границей раздела жидкость–покрытие [26, 122] (рис. 4б.). Это, в свою очередь, приводит к увеличению адгезионной прочности, как за счет большей площади адгезионного контакта между подложкой и льдом, так и за счет взаимозацепления выступающих элементов текстуры и льда. Экспериментально образование метастабильных менисков наблюдалось в работах [26, 122], где было показано, что адгезионная прочность льда на пористой подложке, после кристаллизации при значительном переохлаждении, быстро падает в процессе выдержки за счет сублимации нестабильных ледяных мостиков из пор.

Как слабые льдофобные свойства дефектных супергидрофобных покрытий (рис. 4а), определяемые малой величиной барьера нуклеации льда на смачиваемых дефектах покрытия, так и десублимация льда в процессе кристаллизации воды (рис. 4б) приводят к значительному увеличению истинной площади контакта лед/подложка. При этом, чем выше супергидрофобные свойства у покрытия и, следовательно, выше барьер нуклеации [34], тем значительнее будет величина переохлаждения, при которой произойдет кристаллизация воды на подложке, и тем большее пересыщение паров на квазиadiaбатическом этапе будет достигнуто в момент кристаллизации. Так, если задержка кристаллизации сидящей капли приведет к кристаллизации при -5°C , величина локального пересыщения будет порядка 140%, однако, если высокие водоотталкивающие свойства подложки позволят переохладить каплю до -20°C , локальное пересыщение при кристаллизации окажется гораздо выше, достигая 460%.

Таким образом, даже супергидрофобные покрытия, демонстрирующие устойчивость гетерогенного режима смачивания по отношению к переохлажденной воде, могут во время кристаллизации за счет кратковременного пересыщения претерпевать переход к гомогенному контакту лед/подложка, характеризующемуся на порядки большей площадью реального контакта. В то же время, как было показано в [122], для супергидрофобных покрытий, демонстрирующих стойкость к длительному контакту с водными средами, десублимированная иней и капиллярно сконденсировавшаяся вода существуют в метастабильном состоянии и после перехода давления паров к равновесному состоянию спонтанно испаряются как из гало вокруг капли, так и из элементов текстуры. Хотя этот процесс занимает несколько часов, он приводит к уменьшению величины адгезионного контакта и может успешно использоваться при эксплуатации льдофобных покрытий [25].

Наконец, третий механизм, способствующий завышенным значениям прочности адгезионного контакта на супергидрофобных покрытиях, связан с деградацией покрытия в процессе циклических нагрузок кристаллизации–отрыв льда. Кристаллизация воды сопровождается увеличением объема, при этом давление, создаваемое кристалликами льда на элементы текстуры в частично закрытых порах, может достигать сотен атмосфер [123]. Низкая механическая прочность многих супергидрофобных покрытий может приводить к отрыву отдельных элементов текстуры с обнажением поверхности, не покрытой гидрофобным агентом. Поскольку во многих случаях (исключение составляют в основном полимерные материалы) исходный материал подложки гидрофилен, новообразовавшиеся дефекты также гидрофильны, и адгезия к ним существенно больше, чем адгезия к соседним участкам, сохранившим супергидрофобное состояние. В целом для образца после появления дефектов текстуры, имеет место значительное увеличение прочности адгезионного контакта с превышением ожидаемого значения для супергидрофобной поверхности. При этом после плавления льда на обнаженную поверхность под действием градиента поверхностной энергии диффундирует гидрофобный агент, приводя к самозалечиванию и восстановлению супергидрофобного состояния [124]. Как показали исследования [124], процесс самозалечивания достаточно длителен и требует дни для восстановления исходного супергидрофобного состояния. Таким образом, покрытие, демонстрирующее низкую адгезию к воде до и через значительное время после кристаллизации, может характеризоваться высокой адгезией к льду.

Остановимся теперь более подробно на влиянии квазижидкого слоя, формирующегося на межфаз-

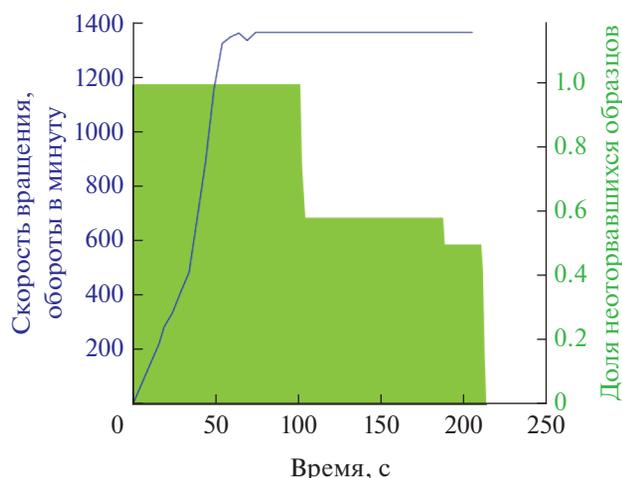


Рис. 5. Распределение во времени событий отрыва льда от супергидрофобных образцов (закрашенная область), в условиях воздействия постоянной малой сдвиговой нагрузки при температуре -5°C [26]. Кривая показывает режим установления постоянной частоты вращения образцов. Последовательный отрыв образцов в этом эксперименте происходил при величине сдвиговой прочности адгезионного контакта льда с образцами, равной 13.6 ± 0.1 кПа.

ной границе лед/супергидрофобное покрытие, на адгезию льда к супергидрофобной поверхности.

5. ВЛИЯНИЕ КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ НА ВЕЛИЧИНУ СДВИГОВОЙ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА

Для супергидрофобных поверхностей с иерархической шероховатостью толщина квазижидкого слоя при температурах значительно ниже нуля мала по сравнению с высотой текстуры поверхности. На участках контакта льда с твердой поверхностью нанорельеф с высотами, превышающими толщину квазижидкого слоя, создает энергетический барьер для скольжения льда относительно твердой поверхности по водному слою. В то же время, при непрерывном сдвиговом напряжении, даже незначительном по величине, взаимные смещения льда и твердого тела сопровождаются локальным плавлением выступающих участков льда и локальным увеличением толщины квазижидкого слоя. Последний фактор усиливает смазывающее действие квазижидкого слоя и приводит к снижению прочности сцепления льда с супергидрофобной поверхностью при сдвиге. В таких условиях, как было показано ранее [7], при длительном действии даже очень малых сдвиговых напряжений цилиндрический супергидрофобный образец медленно выскальзывал из ледяной муфты за счет последовательных процессов скольжения/плавления. О скольжении ледяной капли, находящейся под действием постоянно увеличивающегося напряжения

сдвига, сообщалось и в работе [125]. Наконец, роль квазижидкой прослойки при отрыве льда от поверхности при очень низких сдвиговых напряжениях, была недавно показана в работе [26]. В этой работе сдвиговая прочность адгезии льда к супергидрофобным образцам определялась центробежным методом. На первом этапе исследования в процессе непрерывного увеличения частоты вращения тщательно определялась наименьшая частота, приводящая к отрыву льда от супергидрофобных подложек при $T = -5^{\circ}\text{C}$. На следующем этапе устанавливалась частота вращения образцов со льдом, вдвое меньшая, чем значение, определенное на первом этапе, т.е. необходимое для мгновенного отрыва льда. Далее частота вращения, а значит и сдвиговое напряжение, приложенное ко льду, поддерживались постоянными. Было обнаружено, что, несмотря на низкую частоту вращения, с увеличением времени вращения образцы начинали отрываться от супергидрофобных подложек. Распределение моментов отрыва льда по времени вращения при постоянном сдвиговом напряжении показано на рис. 5. Оказалось, что адгезионный контакт лед/супергидрофобная поверхность нарушился в течение 3 мин вращения с постоянной частотой для 12 идентичных супергидрофобных образцов, одновременно участвующих в эксперименте. Наблюдающийся самопроизвольный отрыв льда при касательных напряжениях значительно меньше требуемых для мгновенного отрыва, можно рассматривать как подтверждение механизма скольжения льда по поверхности за счет наличия квазижидкого водного слоя.

Приведенный выше анализ позволяет заключить, что для супергидрофобных покрытий с малым количеством дефектов смачивания, малая истинная площадь контакта лед/подложка с одной стороны, и наличие более толстого по сравнению с гидрофильными подложками квазижидкого слоя на межфазной границе и внутри пор текстуры, облегчает удаление льда с поверхности. В частности, в рамках многолетних испытания таких покрытий в открытых атмосферных условиях [14, 15], было показано спонтанное удаление льда под действием гравитации, ветра и вибраций.

6. АДГЕЗИЯ ЛЬДА К СКОЛЬЗКИМ ПОКРЫТИЯМ С ПРОПИТКОЙ

Как отмечалось выше, к скользким покрытиям с пропиткой относятся три типа покрытий. К первому типу относятся покрытия, на которых формируется слой связанной воды [126] за счет использования гидрогелей или гидрофильных полимерных щеток [21, 110, 127] привитых к подложке. Поскольку температура кристаллизации связанной воды в таких слоях существенно ниже нуля,

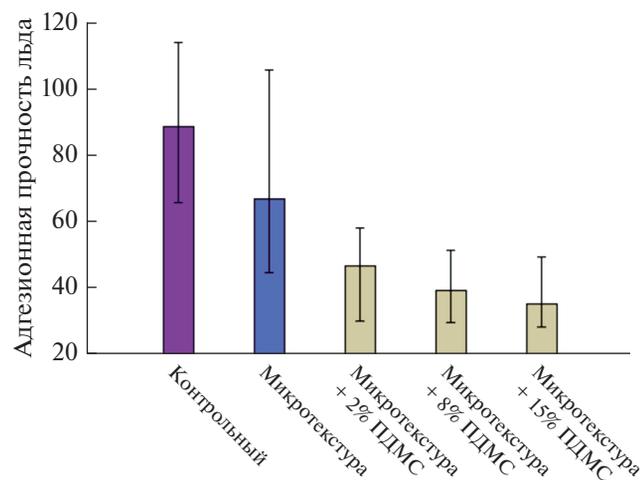


Рис. 6. Зависимость прочности адгезионного контакта к скользкому покрытию от количества полидиметилсилоксана (указано в весовых процентах), импрегнированного в поры текстуры [129].

то до тех пор, пока гидратирующий слой воды остается в жидком состоянии, он работает как смазка, облегчающая удаление твердых водных осадков под действием внешних факторов.

Ко второму, наиболее многочисленному по применению и составам компонентов покрытия, относятся скользкие пористые покрытия с пропиткой [20, 128], где текстура поверхности пропитывается не замерзающей до требуемых температур и нерастворимой в воде жидкостью до образования толстого слоя, сглаживающего шероховатость поверхности. В значительном числе случаев для повышения устойчивости жидкого слоя поверхность текстуры покрывается гидрофобным веществом до нанесения пропитки. В качестве пропитывающих жидкостей используют, как правило, масла, фторированные органические жидкости и вакуумные смазки различных составов [128]. На сегодняшний день, применение именно этого типа скользких покрытий для борьбы с обледенением изучено наиболее полно. Показано, что в зависимости от степени заполнения пористой текстуры пропиткой, от типа самой текстуры, ее химической природы, прочность адгезионного контакта при низких отрицательных температурах может меняться в широких пределах от 6 до 50 кПа на свежеприготовленных покрытиях [129, 130]. Пример одной из зависимостей прочности адгезионного состава к скользкому покрытию от количества полидиметилсилоксана, импрегнированного в поры текстуры, представлен на рис. 6.

При этом для поверхностей с эластомерной текстурой [13] были обнаружены два фактора, а именно, плотность поперечных связей и межфазное

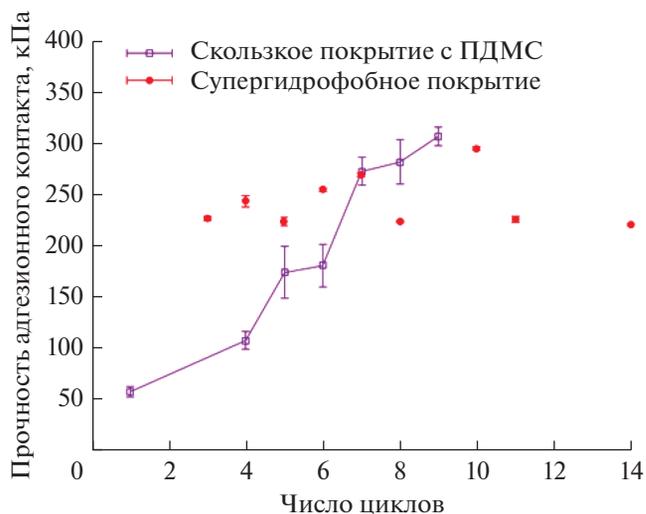


Рис. 7. Зависимость прочности адгезионного контакта льда с супергидрофобным покрытием и скользким покрытием с ПДМС пропиткой на алюминии в зависимости от количества циклов кристаллизации/отрыва льда. Пропитывающая жидкость между циклами не пополнялась.

проскальзывание, которые позволяют гибко управлять прочностью адгезионного контакта поверхностей со льдом. Было показано, что межфазное проскальзывание оказывает наибольшее влияние на адгезионную прочность льда к эластомерам с низкой плотностью поперечных связей. Именно для материалов с межфазным проскальзыванием были получены рекордные значения сдвиговой прочности адгезионного контакта 6 кПа при $T = -10^\circ\text{C}$.

Однако, как показали многочисленные исследования скользких покрытий [128], в том числе на металлах [25, 26], такие скользкие пропитанные жидкостями пористые поверхности очень недолговечны. К деградации таких покрытий при эксплуатации ведут следующие факторы. В первую очередь, это самопроизвольное стекание жидкой пропитки или ее удаление под действием внешних факторов, захват удаляющимся льдом или стекающими каплями воды, ведущие к снижению смазывающих свойств [128, 131–133]. Другой фактор, способствующий разрушению скользких пористых покрытий на основе смазывающей жидкости с низким поверхностным натяжением, состоит в механическом разрушении текстуры пористого покрытия под действием эффекта Ребиндера [25]. Суть явления заключается в том, что любая трещина или дефект, появляющийся в текстуре пористого слоя, начинает быстро расти благодаря низкой поверхностной энергии пропитывающей жидкости, контактирующей с трещиной и работающей как ПАВ для твердой текстуры. Поэтому при воздействии механических нагрузок, такие пористые покрытия с

пропиткой будут разрушаться существенно быстрее, чем, например, супергидрофобные покрытия с близкой морфологией поверхности. В свою очередь, деградация покрытий приведет к быстрому ухудшению противообледенительных свойств в целом, и росту прочности адгезионного контакта в частности.

Пример эволюции прочности адгезионного контакта льда с лазерно-текстурированными супергидрофобными покрытиями и такими же покрытиями, пропитанными полидиметилсилоксановой жидкостью, с увеличением числа циклов кристаллизации/отрыва льда при температуре -25°C показан на рис. 7. Хотя для свежeproпитанного скользкого покрытия сдвиговая прочность значительно ниже, чем для свежеприготовленного супергидрофобного покрытия, но уже через 6 циклов кристаллизации и отрыва льда от скользкого покрытия прочность адгезии становится значительно больше, чем для супергидрофобного покрытия. Заметим, что в последнем случае (для супергидрофобного покрытия), прочность контакта льда с покрытием остается практически постоянной на протяжении большого числа циклов кристаллизации льда и его последующего отрыва.

Наконец, следующий фактор, способствующий потере смазывающих свойств покрытия — это потеря устойчивости тонких смачивающих слоев смазки при ее частичном удалении с поверхности и из впадин рельефа. Недавно проведенные расчеты на основе теории вандерваальсовых сил [134] показали, что для определенных комбинаций диэлектрических свойств текстуры и пропитывающей жидкости, смачивающие пленки пропитки на поверхности элементов текстуры прорываются и происходит стягивание жидкости внутрь впадин рельефа с обнажением участков твердой поверхности. Такие участки, свободные от смазки, создают энергетические барьеры для движения воды и льда вдоль поверхности покрытия, т.е. снижают ее смазочные свойства.

Для устранения этих недостатков скользких покрытий недавно был предложен новый тип смазывающих покрытий с твердой смазкой [130], потенциально обладающий повышенной механической стабильностью и устойчивостью к обледенению. Однако требуются еще детальные исследования, чтобы подтвердить перспективность этого типа покрытий для долговечного снижения адгезии ко льду.

Рассмотрим теперь температурную зависимость адгезионной прочности льда для систем, где верхний слой текстуры пропитан слоем масла, или между льдом и поверхностью имеется толстый слой гидратированной воды. В первом случае толщина слоя масла определяется геометрическими пара-

метрами текстуры, количеством масла и изотермой расклинивающего давления пленки масла на поверхности, во втором — устойчивость и кристаллизация слоя гидратированной воды определяется химическими и водородными связями воды с функциональными группами гидрофильного полимера [19, 108, 110, 125, 135]. Для таких систем необходимо упомянуть два механизма, влияющих на сдвиговую прочность адгезионного контакта лед/жидкая прослойка/подложка. Во-первых, это наличие связанного с разницей в углах натекания и оттеkania неравномерного распределения капиллярных сил по периметру ледяного образца на подложке. Поскольку угол оттеkania ниже угла натекания, капиллярные силы оказываются дополнительным фактором, увеличивающим пороговое напряжение, требующееся для начала движения.

Вклад в сдвиговую адгезионную прочность со стороны капиллярных сил можно оценить как:

$$\tau_{\text{capillary}} = \sigma_{li} (P_{\text{rec}} \cos(\theta_{\text{rec}}) - P_{\text{adv}} \cos(\theta_{\text{adv}})) / S, \quad (12)$$

где P_{rec} , θ_{rec} , P_{adv} , θ_{adv} — периметр и угол оттеkania, периметр и угол натекания, соответственно, σ_{li} — поверхностное натяжение на границе лед/материал пропитки, а S — кажущаяся площадь контакта. Для грубой оценки сверху вклада гистерезиса угла смачивания в сдвиговую адгезионную прочность можно рассмотреть квадратный столбик льда площадью в 1 см^2 на покрытии с масляной пропиткой на основе супергидрофобной поверхности и руководствоваться следующими соображениями. Отношение реального к кажущемуся периметру примем порядка 10, $\theta_{\text{rec}} = 0$, $\theta_{\text{adv}} = 120^{\circ}$, $\sigma_{li} = 30 \text{ мН/м}$. Тогда для $\tau_{\text{capillary}}$ получим величину порядка 45 Па. Сравнение этой оценки капиллярного вклада с экспериментальными данными показывает, что вклад капиллярных сил, как правило, на 2–3 порядка ниже экспериментально измеряемой величины прочности адгезионного контакта.

Второй механизм связан с переходом от внешнего трения в режиме граничной смазки к режиму смешанного трения, включающему гидродинамическую компоненту трения в жидкой пленке. В последнем случае, для объяснения порогового значения сдвигового напряжения, измеряемого в экспериментах по сдвиговой адгезионной прочности, необходимо привлекать гипотезу о вязко-пластичном поведении пленки масла или слоя гидратированной воды. Такая трактовка, впервые предложенная в работе [106], учитывает наличие порогового значения начала течения жидкости, впоследствии была развита рядом авторов [136–139]. В частности, подход по оптимизации передачи касательных напряжений к образцу для более подробного изучения механических свойств жидкости обнаружил твердообразное поведение тонких пленок жидкой воды и вязких алка-

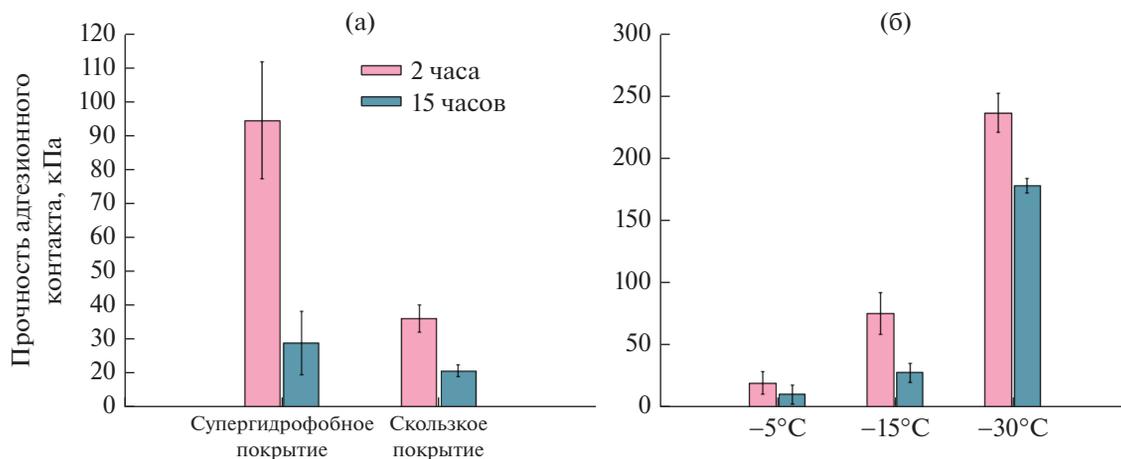


Рис. 8. (а) Прочность адгезионного контакта льда к супергидрофобному и скользкому покрытиям на алюминии в зависимости от времени выдержки после кристаллизации [26]. (б) Прочность адгезионного контакта льда к супергидрофобному покрытию при различных температурах в зависимости от времени выдержки [26].

нов. Низкие величины порогового напряжения сдвига для льда, контактирующего с супергидрофобной подложкой, пропитанной силиконовым маслом [19, 25] и для слоя гидратированной воды, зажато между льдом и полиуретаном [108], обнаруженные в эксперименте, хорошо согласуются с гипотезой о наличии порога течения переохлажденной жидкости, как механизма, ответственного за сдвиговую адгезионную прочность льда при наличии толстой жидкой прослойки на границе раздела. Действительно, измеренные величины адгезионной прочности оказываются порядка десятков кПа и в широком интервале температур плавно растут по мере уменьшения температуры, что, по-видимому, связано с уменьшением толщины квазижидкого слоя и увеличением его вязкости. Однако, в случае квазижидкого слоя на полиуретане, где исследовались и очень низкие температуры, наблюдался резкий рост величины адгезии в интервале от -50 до -65°C с последующим выходом на плато. Такое поведение может быть объяснено сначала переходом трения в режим смазки и потом в режим сухого трения при полном или частичном исчезновении квазижидкого слоя.

7. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ОБЛАСТИ МЕЖФАЗНОГО КОНТАКТА ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА

Для многих практических приложений противообледенительных покрытий большое значение имеет изменение во времени величины прочности адгезионного контакта льда к покрытию при нахождении льда на поверхности длительное время. Такое изменение может происходить по целому

ряду причин. С одной стороны, быстрая кристаллизация льда сопровождается накоплением различных дефектов в поверхностном слое и приводит к временному повышению как поверхностной энергии льда [140], так и межфазной энергии на границе лед/твердое тело. Последующая выдержка льда при температуре кристаллизации с установлением однородной температуры по всему объему льда ведет к медленной релаксации неравновесной структуры поверхностного и межфазного слоев. При этом, из-за достаточно высокого давления паров надо льдом, релаксация структуры поверхностного слоя должна проходить быстрее, чем межфазного. Такая релаксация может вызывать изменение прочности адгезионного контакта. Данные, полученные в работе [141], позволили автору сделать вывод о небольшом росте прочности адгезионного контакта нержавеющей стали со льдом при длительной выдержке/старении образцов при отрицательных температурах. Такое возрастание прочности контакта со льдом при автор связал с упорчением межфазного слоя за счет снижения концентрации дефектов структуры льда. Данные работы [142], также полученные при $T = -10^\circ\text{C}$, указывают на отсутствие значимого влияния времени релаксации на прочность адгезионного контакта льда с гладкими гидрофильной и гидрофобизованной поверхностями алюминиевого сплава при временах релаксации 15 часов. Напротив, старение контакта между шероховатой поверхностью и льдом приводит к очень значительному снижению прочности адгезионного контакта [25, 26] как для супергидрофобных так и для скользких пористых поверхностей, пропитанных вакуумной смазкой Критокс.

На гистограмме, представленной на рис. 8а, показаны значения прочности адгезионного контакта для супергидрофобного и скользкого покрытия с

Критоксом при отрыве столбика льда от образцов через два часа выдержки при температуре $T = -15^{\circ}\text{C}$. Для сравнения также представлены данные для тех же образцов, выдержанных после кристаллизации льда в течение 15 часов при температуре -15°C . Физический механизм наблюдающегося снижения прочности адгезионного контакта при длительной выдержке при постоянной температуре после кристаллизации воды связан с явлением, обсуждавшимся выше. Так, процесс кристаллизации переохлажденной капли воды может быть условно разделен на две стадии. Первая, с длительностью несколько секунд, соответствует квази-адиабатическому процессу, в котором тепло кристаллизации при формировании зародышей льда идет на одновременный нагрев капли и на повышение давления паров вокруг капли [119, 120, 122]. Перегретый по отношению к шероховатой подложке пар приводит к десублимации льда внутри текстуры под каплей или столбиком льда (см. рис. 4б). На втором этапе фронт кристаллизации распространяется внутри капли и теплообмен между каплей, окружающей средой и подложкой способствует выравниванию температуры в системе. При этом весь процесс кристаллизации для капель объемом 5–30 мкл занимает от 30 до 90 секунд. Из-за десублимации льда в элементы текстуры и в гало вокруг капли или ледяного столбика возрастает эффективная площадь контакта льда с покрытием, приводящая к росту адгезии льда к поверхности.

Поскольку образовавшиеся внутри текстуры и вокруг капли ледяные мениски сформировались на этапе перегрева паров вокруг капли, после установления однородного поля температур в системе такие мениски оказываются метастабильными. Выдержка образцов покрытия в контакте со льдом при постоянной температуре будет сопровождаться сублимацией льда из ледяных менисков и гало, как процессом, приводящим к снижению свободной энергии системы. Несмотря на достаточно высокое давление паров над льдом, как было показано в [122], такой процесс сублимации оказывается очень длительным. Поскольку он приводит к снижению эффективной площади контакта лед/образец, одновременно падает и прочность адгезионного контакта, что подтверждается данными, представленными на рис. 8а.

Прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобному покрытию, полученные при разных температурах кристаллизации и двух временах выдержки льда после кристаллизации, представлены на рис. 8б. Анализ этих данных показывает, что в соответствии с вышеописанным механизмом, понижение температуры кристаллизации приводит к большему пересыщению пара при кристаллизации воды. Отметим, что пересыщение паров определяется относительно температуры подложки. Это, в

свою очередь, способствует более значительному возрастанию адгезии, по сравнению со значением, соответствующим более равновесному состоянию системы через 15 часов релаксации межфазного слоя. Таким образом, представленные здесь данные подчеркивают необходимость указания времени выдержки льда после его формирования до момента отрыва одновременно с самой величиной прочности адгезионного контакта.

8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА НА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ПОКРЫТИЯХ

Хотя адгезионная прочность контакта лед/твердое тело измерялась различными методами [143–157] с 1930-х годов [141], долгое время оставался невыясненным вопрос о температурной зависимости этой характеристики. Экспериментальные исследования в этой области до недавнего времени не позволяли сделать достоверные выводы о характере температурной зависимости в силу ряда причин. Во-первых, точность измерения и статистическая достоверность получаемых результатов были не очень высоки, поскольку используемые ранее установки позволяли работать в одном эксперименте с одним или парой образцов. Большая длительность эксперимента по измерению прочности адгезионного контакта, как на отрыв, так и на сдвиг, сильно ограничивала возможности экспериментаторов по накоплению данных. Данные, полученные различными методами и на разных установках, даже для однотипных покрытий иногда отличаются в разы. Кроме того, температура и условия кристаллизации воды являются определяющими факторами для структуры, плотности и механических свойств образовавшегося льда [158]. В то же время, чтобы оценить способность материала к самопроизвольной или под действием внешнего воздействия очистки ото льда для широкого интервала условий эксплуатации, необходимо исследовать температурную зависимость адгезионной прочности в соответствующем интервале температур.

Анализ проблемы показывает, что в общем случае зависимость адгезионной прочности контакта льда с твердыми поверхностями от температуры связана с целым рядом факторов, такими как плотность и распределение поверхностных и объемных напряжений во льду, температурная зависимость отдельных типов поверхностных сил, которые, в свою очередь, определяют углы смачивания и толщину квазижидкого водного слоя на границе льда. Имеющиеся в литературе данные дают несколько противоречивые результаты по зависимости адгезии от температуры [143, 159]. Большая часть дан-

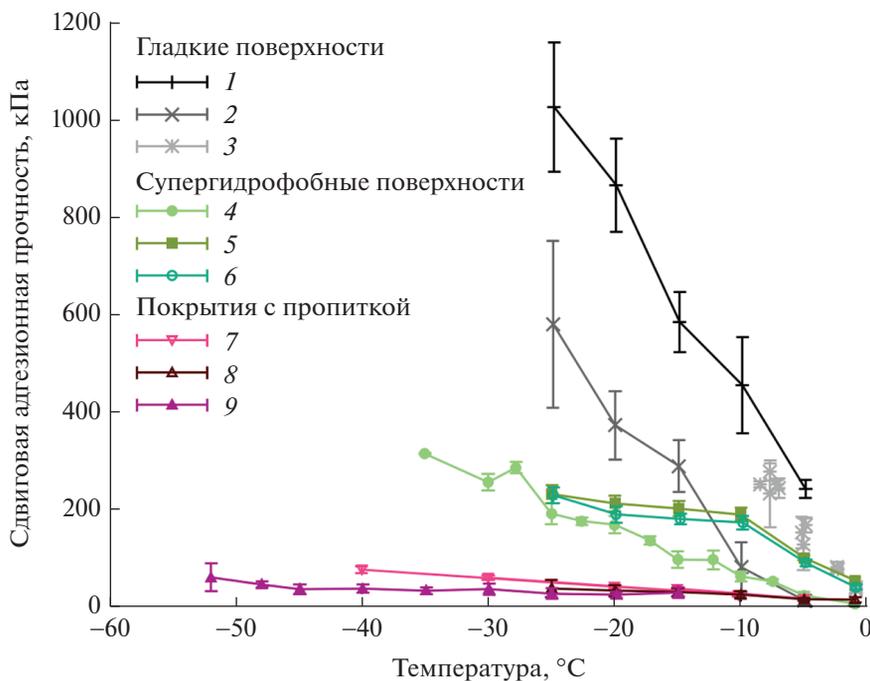


Рис. 9. Температурные зависимости сдвиговой адгезионной прочности контакта лед/подложка для: 1 – полированного кремнезема [84], 2 – гидрофобизованной двуокиси кремния [110], 3 – гидрофобизованного алюминия [142], 4, 5, 6 – супергидрофобные покрытия на алюминии, гидрофобизованном различными фтороксисиланами [19, 26] и полидиметилсилоксаном [19], 7 – покрытие на супергидрофобном полидиметилсилоксане, пропитанное силиконовым маслом [19], 8 – покрытие на супергидрофобном алюминии, пропитанное фторорганическим маслом [26], 9 – композитное покрытие на основе диметилпропионовой кислоты и полиуретана с водным квазижидким слоем [108]. Для покрытий с пропиткой, перед каждым испытанием пропитывающая жидкость пополнялась.

ных свидетельствует о снижении прочности адгезионного контакта по мере приближения температуры к тройной точке воды. В обзоре [143], собравшем данные из множества источников, было высказано предположение, что для металлов (см. рис. 34 и 35 в [143]) характерен экспоненциальный рост адгезионной прочности по мере снижения температуры. Однако, как обсуждалось выше, сравнение данных, полученных в разных экспериментах, а тем более лабораториях, зачастую некорректно. Свидетельством этого является как разброс на порядок величин адгезионной прочности, так и чрезвычайно низкий коэффициент корреляции $R < 0.35$ для зависимостей, полученных из сборных данных. Результаты, полученные в рамках одной серии экспериментов по исследованию температурных зависимостей сдвиговой адгезионной прочности льда к гладким поверхностям гидрофильного диоксида кремния и гидрофобизованного алкилдиметилалкоксисиланами алюминия, говорят скорее в пользу линейной зависимости [84, 125, 160]. Определенность в этом вопросе, как для полированного гидрофильного и гидрофобизованного алюминия, так и для супергидрофобного и скользкого пропитанного вакуум-

ным маслом пористого алюминиевого образцов, дали недавние работы, в которых была набрана большая статистика для измеренной адгезионной прочности для широкого интервала температур [26, 142]. Так, было показано, что в интервале от -1 до -20°C воспроизводимо проявляется линейная зависимость адгезионной прочности от температуры.

Некоторые примеры температурного изменения прочности адгезионного контакта прозрачного льда с подложкой, полученные для супергидрофобных подложек, приготовленных различными методами текстурирования и функционализированных различными гидрофобными молекулами, представлены на рис. 9.

Что касается абсолютных значений, полученных в разных лабораториях для различных супергидрофобных покрытий, то для прозрачного льда при -10°C прочность адгезионного контакта меняется в широких пределах от 9 кПа для текстурированного тефлона [114], 50–70 кПа для силиконовой резины и алюминия, текстурированных лазером и гидрофобизированных фтороксисиланами

[15, 26], до 200 кПа для анодированного алюминия с монослоем фтороксисилана [157].

Как следует из представленных на рисунке и других литературных данных о величине прочности адгезионного контакта лед/покрытие с пропиткой, эти покрытия, сразу после внесения жидкости в пористую структуру, демонстрируют самую низкую прочность адгезионного контакта со льдом, по сравнению с другими типами противообледенительных покрытий. Так, по данным работы [161], при температуре -34°C для материала с пропиткой из магнитной жидкости (при приложении магнитного поля) величина прочности адгезионного контакта составляет всего 2 Па. На различных покрытиях с масляной пропиткой характерная величина прочности адгезионного контакта при температурах $-0-15^{\circ}\text{C}$ составляет 1–40 кПа [18, 26, 162–164]. Однако, подходить к анализу этих данных следует с большой осторожностью. Действительно, ко всем проблемам, характерным для измерения адгезионной прочности на твердых поверхностях, для покрытий с пропиткой добавляются факторы, подробно обсужденные выше и вносящие неопределенность в состояние поверхности. Таким образом, практическое значение полученных низких величин адгезионной прочности остается неясным: обнадеживающие результаты лабораторных испытаний могут не проявиться при реальных условиях эксплуатации без частых и дорогостоящих операций повторного заполнения пористой текстуры смазывающей жидкостью.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом обзоре мы проанализировали механизмы адгезии жидких и твердых водных сред к твердым поверхностям и обсудили влияние смачиваемости этих поверхностей на адгезионные явления. Представленный анализ показал, что адгезия жидкой воды к подложкам в основном определяется характером смачивания. В то же время анализ механизмов адгезии льда к тем же поверхностям показывает более сложное поведение. Толщина квазижидкого водного слоя, спонтанно образующегося на границе лед/твердое тело, оказывается одной из ключевых величин, определяющих прочность адгезионного контакта и работу адгезии к подложке. Отмечено многоплановое влияние гидрофобности поверхностного слоя подложки на снижение адгезии. С одной стороны, это изменение величины поверхностных сил, ответственных за адгезию, включая вандерваальсовы и электростатические силы изображения. С другой стороны, это расширение интервала существования квазижидкого слоя в область отрицательных температур и увеличение толщины квазижидкого слоя

по сравнению с таковым на негидрофобизованных подложках. Кроме того, нанесение слоя гидрофобного агента, например фторорганической природы, способствует улучшению трибологических свойств поверхности, а значит, также приводит к увеличению эффективности удаления льда с поверхности. Также на многочисленных литературных примерах показано, что для химически и механически устойчивых супергидрофобных поверхностей дополнительным фактором, облегчающим отрыв снега и льда, является на один–два порядка меньшая площадь реальной границы раздела подложка/твердая водная среда.

В то же время, представленные здесь данные и анализ показали, что требуется дополнительная работа по созданию новых типов противообледенительных покрытий, для которых особый характер взаимодействия со льдом будет приводить к самопроизвольному отрыву льда и снега под действием гравитационной или ветровой нагрузки даже при очень низких отрицательных температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13011).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deryagin, B.V., Krotova, N.A., Smilga, V.P. *Adhesion of Solids*; Springer US: Boston, MA, 1978, ISBN 978-1-4615-8191-8.
2. Aronovich, D.A., Boinovich, L.B. Structural Acrylic Adhesives: A Critical Review. In *Progress in Adhesion and Adhesives*; 2021, V. 6. P. 65–122.
3. Gao, L., McCarthy, T.J. Wetting 101°F . *Langmuir*. 2009, 25, 14105–14115, <https://doi.org/10.1021/la902206c>
4. Meuler, A.J., Smith, J.D., Varanasi, K.K., Mabry, J.M., McKinley, G.H., Cohen, R.E. Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010, 2, 3100–3110. <https://doi.org/10.1021/am1006035>
5. Drelich, J.W., Boinovich, L., Chibowski, E., Della Volpe, C., Hołysz, L., Marmur, A., Siboni, S. Contact Angles: History of over 200 Years of Open Questions. *Surf. Innov.* 2020, 8, 3–27. <https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007>
6. Voitchovsky, K., Kuna, J.J., Contera, S.A., Tosatti, E., Stellacci, F. Direct Mapping of the Solid–Liquid Adhesion Energy with Subnanometre Resolu-

- tion. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 401–405.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.67>
7. Boinovich, L.B., Emelyanenko, A.M. Anti-Icing Potential of Superhydrophobic Coatings. *Mendeleev Commun.* 2013, 23, 3–10.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002>
 8. He, Z., Vågnes, E.T., Delabahan, C., He, J., Zhang, Z. Room Temperature Characteristics of Polymer-Based Low Ice Adhesion Surfaces. *Sci. Rep.* 2017, 7, 42181.
<https://doi.org/10.1038/srep42181>
 9. Sun, Y., Jiang, Y., Choi, C.-H., Xie, G., Liu, Q., Drelich, J.W. Direct Measurements of Adhesion Forces for Water Droplets in Contact with Smooth and Patterned Polymers. *Surf. Innov.* 2017, 1–52.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00049>
 10. Klimchitskaya, G., Mohideen, U., Mostepanenko, V. The Casimir Force between Real Materials: Experiment and Theory. *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81, 1827.
 11. Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M. *Surface Forces*, Springer US: Boston, MA, 1987, ISBN 978-1-4757-6641-7.
 12. Mittal, K. Adhesion Measurement: Recent Progress, Unsolved Problems, and Prospects. In *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings*, Mittal, K., Ed., ASTM International: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1978, pp. 5-5–13 ISBN 978-0-8031-0272-9.
 13. Golovin, K., Kobaku, S.P.R., Lee, D.H., DiLoreto, E.T., Mabry, J.M., Tuteja, A. Designing Durable Icephobic Surfaces. *Sci. Adv.* 2016, 2, e1501496,
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1501496>
 14. Boinovich, L.B., Emelyanenko, A.M., Emelyanenko, K.A., Modin, E.B. *Modus Operandi* of Protective and Anti-Icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings. *ACS Nano* 2019, 13, 4335–4346,
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
 15. Emelyanenko, A.M., Boinovich, L.B., Bezdomnikov, A.A., Chulkova, E.V., Emelyanenko, K.A. Reinforced Superhydrophobic Coating on Silicone Rubber for Longstanding Anti-Icing Performance in Severe Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017, 9, 24210–24219,
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
 16. Golovin, K., Dhyani, A., Thouless, M.D., Tuteja, A. Low-Interfacial Toughness Materials for Effective Large-Scale Deicing. *Science.* 2019, 364, 371–375.
<https://doi.org/10.1126/science.aav1266>
 17. Urata, C., Nagashima, H., Hatton, B.D., Hozumi, A. Transparent Organogel Films Showing Extremely Efficient and Durable Anti-Icing Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021, 13, 28925–28937.
 18. Coady, M.J., Wood, M., Wallace, G.Q., Nielsen, K.E., Kietzig, A.-M., Lagagné-Labarthe, F., Ragogna, P.J. Icephobic Behavior of UV-Cured Polymer Networks Incorporated into Slippery Lubricant-Infused Porous Surfaces: Improving SLIPS Durability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 2890–2896.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
 19. Barthwal, S., Lee, B., Lim, S.-H. Fabrication of Robust and Durable Slippery Anti-Icing Coating on Textured Superhydrophobic Aluminum Surfaces with Infused Silicone Oil. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 496, 143677.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143677>
 20. Kreder, M.J., Alvarenga, J., Kim, P., Aizenberg, J. Design of Anti-Icing Surfaces: Smooth, Textured or Slippery? *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 15003.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>
 21. Chen, D., Gelenter, M.D., Hong, M., Cohen, R.E., McKinley, G.H. Icephobic Surfaces Induced by Interfacial Nonfrozen Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017, 9, 4202–4214.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
 22. Zhuo, Y., Chen, J., Xiao, S., Li, T., Wang, F., He, J., Zhang, Z. Gels as Emerging Anti-Icing Materials: A Mini Review. *Mater. Horiz.* 2021.
 23. He, Z., Wu, C., Hua, M., Wu, S., Wu, D., Zhu, X., Wang, J., He, X. Bioinspired Multifunctional Anti-Icing Hydrogel. *Mater.* 2020, 2, 723–734.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.017>
 24. Liu, F., Wang, Z., Pan, Q. Intelligent Icephobic Surface toward Self-Deicing Capability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 792–799.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04570>
 25. Boinovich, L.B., Chulkova, E.V., Emelyanenko, K.A., Domantovsky, A.G., Emelyanenko, A.M. The Mechanisms of Anti-Icing Properties Degradation for Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces under Shear Stresses. *J. Colloid Interface Sci.* 2022, 609, 260–268.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.169>
 26. Boinovich, L.B., Emelyanenko, K.A., Emelyanenko, A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature Dependence and the Stability of Ice Adhesion Strength. *J. Colloid Interface Sci.* 2022, 606, 556–566.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.030>
 27. Boinovich, L., Emelyanenko, A. Wetting and Surface Forces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011, 165, 60–69.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.002>
 28. Churaev, N.V., Sobolev, V.D. Prediction of Contact Angles on the Basis of the Frumkin–Derjaguin Approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995, 61, 1–16.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00257-Q](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00257-Q)
 29. Boinovich, L.B. Long-Range Surface Forces and Their Role in the Progress. *Russ. Chem. Rev.* 2007, 76, 471–488.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>
 30. Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not to Be? *Langmuir* 2003, 19, 8343–8348.

31. Boinovich, L., Emelyanenko, A. Principles of Design of Superhydrophobic Coatings by Deposition from Dispersions. *Langmuir*. 2009, 25, 2907–2912.
32. Boinovich, L.B., Emelyanenko, A.M. The Behaviour of Fluoro- and Hydrocarbon Surfactants Used for Fabrication of Superhydrophobic Coatings at Solid/Water Interface. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 481, 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.003>
33. Chulkova, E.V., Emelyanenko, A.M., Emelyanenko, K.A., Boinovich, L.B. Parameters of Supercooled Droplets of Water and Aqueous Solutions of Chlorides of Alkali Metals in the Temperature Range of +25 to –19°C. *Russ. J. Phys. Chem. A* 2020, 94, 564–569.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420030061>
34. Boinovich, L., Emelyanenko, A.M., Korolev, V.V., Pashinin, A.S. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay. *Langmuir*. 2014, 30, 1659–1668.
35. Sonwalkar, N., Sunder, S.S., Sharma, S.K. Ice/Solid Adhesion Analysis Using Low-Temperature Raman Microprobe Shear Apparatus. *Appl. Spectrosc.* 1993, 47, 1585–1593.
<https://doi.org/10.1366/0003702934334606>
36. Petrenko, V.F., Peng, S. Reduction of Ice Adhesion to Metal by Using Self-Assembling Monolayers (SAMs). *Can. J. Phys.* 2003, 81, 387–393.
<https://doi.org/10.1139/p03-014>
37. Matsumoto, K., Tsubaki, D., Sekine, K., Kubota, H., Minamiya, K., Yamanaka, S. Influences of Number of Hydroxyl Groups and Cooling Solid Surface Temperature on Ice Adhesion Force. *Int. J. Refrig.* 2017, 75, 322–330.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.12.007>
38. Lifshitz, E.M., Hamermesh, M. The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. In *Perspectives in Theoretical Physics*, Elsevier, 1992, pp. 329–349 ISBN 978-0-08-036364-6.
39. Dzyaloshinskii, I.E., Lifshitz, E.M., Pitaevskii, L.P. The General Theory of van Der Waals Forces. *Adv. Phys.* 1961, 10, 165–209.
<https://doi.org/10.1080/00018736100101281>
40. Wilen, L.A., Wettlaufer, J.S., Elbaum, M., Schick, M. Dispersion-Force Effects in Interfacial Premelting of Ice. *Phys. Rev. B* 1995, 52, 12426–12433.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.12426>
41. Fiedler, J., Boström, M., Persson, C., Brevik, I., Corkery, R., Buhmann, S.Y., Parsons, D.F. Full-Spectrum High-Resolution Modeling of the Dielectric Function of Water. *J. Phys. Chem. B*. 2020, 124, 3103–3113.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00410>
42. Moazzami Gudarzi, M., Aboutalebi, S.H. Self-Consistent Dielectric Functions of Materials: Toward Accurate Computation of Casimir–van Der Waals Forces. *Sci. Adv.* 2021, 7, eabg2272.
43. Saleema, N., Farzaneh, M., Paynter, R.W., Sarkar, D.K. Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011, 25, 27–40.
<https://doi.org/10.1163/016942410X508064>
44. Menini, R., Farzaneh, M. Advanced Icephobic Coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011, 25, 971–992.
<https://doi.org/10.1163/016942410X533372>
45. Ryzhkin, I.A., Petrenko, V.F. Physical Mechanisms Responsible for Ice Adhesion. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6267–6270.
<https://doi.org/10.1021/jp9632145>
46. Ryzhkin, I.A., Petrenko, V.F. Proton Ordering in Ice at an Ice–Metal Interface. *J. Exp. Theor. Phys.* 2005, 101, 317–321.
<https://doi.org/10.1134/1.2047797>
47. Sugimoto, T., Aiga, N., Otsuki, Y., Watanabe, K., Matsumoto, Y. Emergent High-Tc Ferroelectric Ordering of Strongly Correlated and Frustrated Protons in a Heteroepitaxial Ice Film. *Nat. Phys.* 2016, 12, 1063–1068.
<https://doi.org/10.1038/nphys3820>
48. Ryzhkin, I.A. Not Obeying the Rules. *Nat. Phys.* 2016, 12, 996–997.
<https://doi.org/10.1038/nphys3853>
49. Takahashi, T. Electric Surface Potential of Growing Ice Crystals. *J. Atmospheric Sci.* 1970, 27, 453–462.
[https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1970\)027<0453:ESPOGI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1970)027<0453:ESPOGI>2.0.CO;2)
50. Beattie, J.K., Djerdjev, A.M., Warr, G.G. The Surface of Neat Water Is Basic. *Faraday Discuss* 2009, 141, 31–39.
<https://doi.org/10.1039/B805266B>
51. Wettlaufer, J. Impurity Effects in the Premelting of Ice. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 82, 2516.
52. Mitsui, T., Aoki, K. Fluctuation Spectroscopy of Surface Melting of Ice with and without Impurities. *Phys. Rev. E* 2019, 99, 010801.
53. Inagawa, A., Harada, M., Okada, T. Charging of the Ice/Solution Interface by Deprotonation of Dangling Bonds, Ion Adsorption, and Ion Uptake in an Ice Crystal As Revealed by Zeta Potential Determination. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 6062–6069.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12435>
54. Kallay, N., Čakara, D. Reversible Charging of the Ice–Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 232, 81–85.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7193>
55. Nikola Kallay, Tajana Preočanin, Davor Kovačević, Johannes Lützenkirchen, Emil Chibowski Electrostatic Potentials at Solid/Liquid Interfaces. *Croat. Chem. Acta* 2010, 83, 357–370.
56. Čop, A., Kallay, N. Surface Potential of Ice in Aqueous Electrolyte Solutions. In *Trends in Colloid and Interface Science XVII*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 83–85. ISBN 978-3-540-20073-4.

57. Lee, A.J., Rick, S.W. Characterizing Charge Transfer at Water Ice Interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 3199–3203.
<https://doi.org/10.1021/jz301411q>
58. Bryk, Haymet Profiles of Electrostatic Potential across the Water-Vapor, Ice-Vapor and Ice-Water Interfaces. *Condens. Matter Phys.* 2016, 19, 13607.
<https://doi.org/10.5488/CMP.19.13607>
59. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, Academic Press: San Diego, 2000, ISBN 978-0-12-460523-7.
60. Lecadre, F., Kasuya, M., Harano, A., Kanno, Y., Kurihara, K. Low-Temperature Surface Forces Apparatus to Determine the Interactions between Ice and Silica Surfaces. *Langmuir.* 2018, 34, 11311–11315.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01902>
61. Thiyam, P., Fiedler, J., Buhmann, S.Y., Persson, C., Brevik, I., Boström, M., Parsons, D.F. Ice Particles Sink below the Water Surface Due to a Balance of Salt, van Der Waals, and Buoyancy Forces. *J. Phys. Chem. C.* 2018, 122, 15311–15317.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02351>
62. Faraday, M. On Certain Conditions of Freezing Water. A Discourse. In *Experimental Researches In Chemistry And Physics.*, 2003, p. 264 ISBN. 978-0-203-21069-7.
63. James Thomson III. Note on Professor Faraday's Recent Experiments on "Regelation." *Proc. R. Soc. Lond.* 1862, 11, 198–204.
<https://doi.org/10.1098/rspl.1860.0041>
64. Boinovich, L., Emelyanenko, A. To the Problem of First Order Phase Transition at the Fluid–Fluid Interface. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2007, 300, 321–326.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.031>
65. Boinovich, L., Emelyanenko, A. Shift of Triple Point in Confined Systems with Curved Interfaces. *Mol. Phys.* 2009, 107, 1745–1753.
<https://doi.org/10.1080/00268970903048776>
66. Sloutskin, E., Bain, C.D., Ocko, B.M., Deutsch, M. Surface Freezing of Chain Molecules at the Liquid–Liquid and Liquid–Air Interfaces. *Faraday Discuss* 2005, 129, 339–352.
<https://doi.org/10.1039/B405969G>
67. Gang, O., Wu, X.Z., Ocko, B.M., Sirota, E.B., Deutsch, M. Surface Freezing in Chain Molecules. II. Neat and Hydrated Alcohols. *Phys. Rev. E* 1998, 58, 6086–6100.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6086>
68. Boinovich, L.B., Emelyanenko, A.M. Forces Due to Dynamic Structure in Thin Liquid Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, 96, 37–58.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00074-4)
69. Elbaum, M., Schick, M. Application of the Theory of Dispersion Forces to the Surface Melting of Ice. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66, 1713–1716.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1713>
70. Ryzhkin, I.A., Ryzhkin, M.I., Sinitsyn, V.V., Klyuev, A.V. Model of a Surface Liquid-Like Layer of Ice. *JETP Lett.* 2017, 106, 760–764.
<https://doi.org/10.1134/S0021364017230114>
71. Golecki, I., Jaccard, C. Intrinsic Surface Disorder in Ice near the Melting Point. *J. Phys. C Solid State Phys.* 1978, 11, 4229–4237.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/20/018>
72. Döppenschmidt, A., Butt, H.-J. Measuring the Thickness of the Liquid-like Layer on Ice Surfaces with Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 2000, 16, 6709–6714.
<https://doi.org/10.1021/la990799w>
73. Petrenko, V.F. Study of the Surface of Ice, Ice/Solid and Ice/Liquid Interfaces with Scanning Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6276–6281.
<https://doi.org/10.1021/jp963217h>
74. Dosch, H., Lied, A., Bilgram, J.H. Glancing-Angle X-Ray Scattering Studies of the Premelting of Ice Surfaces. *Surf. Sci.* 1995, 327, 145–164.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)00801-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)00801-9)
75. Maeno, N., Nishimura, H. The Electrical Properties of Ice Surfaces. *J. Glaciol.* 1978, 21, 193–205.
<https://doi.org/10.3189/S0022143000033402>
76. Mazzega, E., del Pennino, U., Loria, A., Mantovani, S. Volta Effect and Liquidlike Layer at the Ice Surface. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 1028–1031.
<https://doi.org/10.1063/1.432311>
77. Furukawa, Y., Yamamoto, M., Kuroda, T. Ellipsometric Study of the Transition Layer on the Surface of an Ice Crystal. *J. Cryst. Growth.* 1987, 82, 665–677.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(87\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(87)80012-X)
78. Sazaki, G., Zepeda, S., Nakatsubo, S., Yokomine, M., Furukawa, Y. Quasi-Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Are Made up of Two Different Phases. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012, 109, 1052–1055.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1116685109>
79. Slater, B., Michaelides, A. Surface Premelting of Water Ice. *Nat. Rev. Chem.* 2019, 3, 172–188.
<https://doi.org/10.1038/s41570-019-0080-8>
80. Dash, J.G., Fu, H., Wettlaufer, J.S. The Premelting of Ice and Its Environmental Consequences. *Rep. Prog. Phys.* 1995, 58, 115–167.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/58/1/003>
81. Li, H., Bier, M., Mars, J., Weiss, H., Dippel, A.-C., Gutowski, O., Honkimäki, V., Mezger, M. Interfacial Premelting of Ice in Nano Composite Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 3734–3741.
<https://doi.org/10.1039/C8CP05604H>
82. Morishige, K. Influence of Pore Wall Hydrophobicity on Freezing and Melting of Confined Water. *J. Phys. Chem. C.* 2018, 122, 5013–5019.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00538>
83. Engemann, S., Reichert, H., Dosch, H., Bilgram, J., Honkimäki, V., Snigirev, A. Interfacial Melting of Ice in Contact with SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 205701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.205701>
84. Liljebblad, J.F.D., Furó, I., Tyrode, E.C. The Premolten Layer of Ice next to a Hydrophilic Solid Surface:

- Correlating Adhesion with Molecular Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, *19*, 305–317. <https://doi.org/10.1039/C6CP05303C>
85. Gay, J.-M., Suzanne, J., Dash, J.G., Fu, H. Premelting of Ice in Exfoliated Graphite, a Neutron Diffraction Study. *J. Cryst. Growth* 1992, *125*, 33–41. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90317-C](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90317-C)
86. Deschamps, J., Audonnet, F., Brodie-Linder, N., Schoeffel, M., Alba-Simionesco, C. A Thermodynamic Limit of the Melting/Freezing Processes of Water under Strongly Hydrophobic Nanoscopic Confinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12*, 1440–1443. <https://doi.org/10.1039/B920816J>
87. Schreiber, A., Ketelsen, I., Findenegg, G.H. Melting and Freezing of Water in Ordered Mesoporous Silica Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, *3*, 1185–1195. <https://doi.org/10.1039/b010086m>
88. Findenegg, G.H., Jähnert, S., Akcakayiran, D., Schreiber, A. Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores. *ChemPhysChem*. 2008, *9*, 2651–2659. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800616>
89. Endo, A., Yamamoto, T., Inagi, Y., Iwakabe, K., Ohmori, T. Characterization of Nonfreezable Pore Water in Mesoporous Silica by Thermoporometry. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 9034–9039. <https://doi.org/10.1021/jp8016248>
90. Бардасов, С.А., Соболев, В.Д., Чураев, Н.В. Зависимость толщин незамерзающих прослоек воды от кривизны поверхности частиц кремнезема и температуры. *Коллоидный Журнал* 1991, *53*, 996–1002.
91. Wei, X., Miranda, P.B., Zhang, C., Shen, Y.R. Sum-Frequency Spectroscopic Studies of Ice Interfaces. *Phys. Rev. B*. 2002, *66*, 085401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085401>
92. Yamaguchi, S., Suzuki, Y., Nojima, Y., Otsu, T. Perspective on Sum Frequency Generation Spectroscopy of Ice Surfaces and Interfaces. *Chem. Phys.* 2019, *522*, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.03.005>
93. Schmidt, R., Hansen, E.W., Stoecker, M., Akporiaye, D., Ellestad, O.H. Pore Size Determination of MCM-51 Mesoporous Materials by Means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ Adsorption, and HREM. A Preliminary Study. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 4049–4056. <https://doi.org/10.1021/ja00119a021>
94. Hansen, E.W., Stöcker, M., Schmidt, R. Low-Temperature Phase Transition of Water Confined in Mesopores Probed by NMR. Influence on Pore Size Distribution. *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 2195–2200. <https://doi.org/10.1021/jp951772y>
95. Takamuku, T., Yamagami, M., Wakita, H., Masuda, Y., Yamaguchi, T. Thermal Property, Structure, and Dynamics of Supercooled Water in Porous Silica by Calorimetry, Neutron Scattering, and NMR Relaxation. *J. Phys. Chem. B*. 1997, *101*, 5730–5739. <https://doi.org/10.1021/jp9631238>
96. Christenson, H.K. Confinement Effects on Freezing and Melting. *J. Phys. Condens. Matter* 2001, *13*, R95.
97. Lupi, L., Hudait, A., Peters, B., Grünwald, M., Gotchy Mullen, R., Nguyen, A.H., Molinero, V. Role of Stacking Disorder in Ice Nucleation. *Nature*. 2017, *551*, 218–222. <https://doi.org/10.1038/nature24279>
98. Boinovich, L.B., Emel'yanenko, A.M. Surface-Induced Shift of Melting/Freezing Temperatures at Interfaces between Two Semi-Infinite Media. *Russ. Chem. Bull.* 2007, *56*, 14–19. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0003-6>
99. Boinovich, L.B., Emel'yanenko, A.M. Triple Point in Spatially Limited Systems: Small Particles and Pores. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010, *46*, 403–410. <https://doi.org/10.1134/S2070205110040027>
100. Boinovich, L.B. Boundary Layers and Surface Forces in Pure Nonaqueous Liquids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019, *44*, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.10.002>
101. Williams, R., Goodman, A.M. Wetting of Thin Layers of SiO₂ by Water. *Appl. Phys. Lett.* 1974, *25*, 531–532. <https://doi.org/10.1063/1.1655297>
102. Kholodov, V.A., Milanovskiy, E.Y., Konstantinov, A.I., Tyugai, Z.N., Yaroslavtseva, N.V., Perminova, I.V. Irreversible Sorption of Humic Substances Causes a Decrease in Wettability of Clay Surfaces as Measured by a Sessile Drop Contact Angle Method. *J. Soils Sediments* 2018, *18*, 1327–1334. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1639-3>
103. Uchida, S., Fujiwara, K., Shibahara, M. Structure of the Water Molecule Layer between Ice and Amorphous/Crystalline Surfaces Based on Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B*. 2021, *125*, 9601–9609. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03763>
104. Knight, C.A. Experiments on the Contact Angle of Water on Ice. *Philos. Mag.* 1971, *23*, 153–165, <https://doi.org/10.1080/14786437108216369>
105. Thiévenaz, V., Jossierand, C., Séon, T. Retraction and Freezing of a Water Film on Ice. *Phys. Rev. Fluids* 2020, *5*, 041601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.041601>
106. Barer, S.S., Churaev, N.V., Derjaguin, B.V., Kiseleva, O.A., Sobolev, V.D. Viscosity of Nonfreezing Thin Interlayers between the Surfaces of Ice and Quartz. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, *74*, 173–180. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90180-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90180-0)
107. Bahadur, V., Mishchenko, L., Hatton, B., Taylor, J.A., Aizenberg, J., Krupenkin, T. Predictive Model for Ice Formation on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* 2011, *27*, 14143–14150.
108. Dou, R., Chen, J., Zhang, Y., Wang, X., Cui, D., Song, Y., Jiang, L., Wang, J. Anti-Icing Coating with an Aqueous Lubricating Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014, *6*, 6998–7003. <https://doi.org/10.1021/am501252u>

109. Budnevich, S.S., Derjaguin, B.V. On the Slip of Solids on Ice. *Prog. Surf. Sci.* 1994, *45*, 262–276. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0079-6816(94)90059-0)
110. Heydari, G., Tyrode, E., Visnevskij, C., Makuska, R., Claesson, P.M. Temperature-Dependent Deicing Properties of Electrostatically Anchored Branched Brush Layers of Poly(Ethylene Oxide). *Langmuir*. 2016, *32*, 4194–4202. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00671>
111. Janjua, Z.A., Turnbull, B., Choy, K.-L., Pandis, C., Liu, J., Hou, X., Choi, K.-S. Performance and Durability Tests of Smart Icephobic Coatings to Reduce Ice Adhesion. *Appl. Surf. Sci.* 2017, *407*, 555–564. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.206>
112. Nguyen, T.-B., Park, S., Lim, H. Effects of Morphology Parameters on Anti-Icing Performance in Superhydrophobic Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2018, *435*, 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.137>
113. Idriss, H., Guselnikova, O., Postnikov, P., Kolska, Z., Haušild, P., Čech, J., Lyutakov, O., Švorčík, V. Versatile and Scalable Icephobization of Airspace Composite by Surface Morphology and Chemistry Tuning. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020, *2*, 977–986. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01185>
114. Vazirinasab, E., Maghsoudi, K., Jafari, R., Momen, G. A Comparative Study of the Icephobic and Self-Cleaning Properties of Teflon Materials Having Different Surface Morphologies. *J. Mater. Process. Technol.* 2020, *276*, 116415. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116415>
115. Boinovich, L., Emelyanenko, A.M. The Analysis of the Parameters of Three-Phase Coexistence in the Course of Long-Term Contact between a Superhydrophobic Surface and an Aqueous Medium. *Chem. Lett.* 2012, *41*, 1241–1243. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.1241>
116. Chen, J., Liu, J., He, M., Li, K., Cui, D., Zhang, Q., Zeng, X., Zhang, Y., Wang, J., Song, Y. Superhydrophobic Surfaces Cannot Reduce Ice Adhesion. *Appl. Phys. Lett.* 2012, *101*, 111603. <https://doi.org/10.1063/1.4752436>
117. Kulinich, S.A., Honda, M., Zhu, A.L., Rozhin, A.G., Du, X.W. The Icephobic Performance of Alkyl-Grafted Aluminum Surfaces. *Soft Matter* 2015, *11*, 856–861. <https://doi.org/10.1039/C4SM02204A>
118. Boinovich, L., Emelyanenko, A.M., Pashinin, A.S. Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties under Continuous Contact with Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010, *2*, 1754–1758. <https://doi.org/10.1021/am100241s>
119. Jung, S., Tiwari, M.K., Poulidakos, D. Frost Halos from Supercooled Water Droplets. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012, *109*, 16073–16078. <https://doi.org/10.1073/pnas.1206121109>
120. Alizadeh, A., Yamada, M., Li, R., Shang, W., Otta, S., Zhong, S., Ge, L., Dhinojwala, A., Conway, K.R., Bahadur, V., et al. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces. *Langmuir*. 2012, *28*, 3180–3186. <https://doi.org/10.1021/la2045256>
121. Yin, L., Xia, Q., Xue, J., Yang, S., Wang, Q., Chen, Q. In Situ Investigation of Ice Formation on Surfaces with Representative Wettability. *Appl. Surf. Sci.* 2010, *256*, 6764–6769. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.086>
122. Boinovich, L., Emelyanenko, A.M. Role of Water Vapor Desublimation in the Adhesion of an Iced Droplet to a Superhydrophobic Surface. *Langmuir*. 2014, *30*, 12596–12601. <https://doi.org/10.1021/la503447f>
123. Zaleski, A., Florensky, B. On Some Basic Prerequisites for Testing Stone Building Materials for Frost Resistance. *Proc. Inst. Geol. Sci. Acad. Sci. USSR* 1952, *146*, 39–50.
124. Sataeva, N.E., Boinovich, L.B., Emelyanenko, K.A., Domantovsky, A.G., Emelyanenko, A.M. Laser-Assisted Processing of Aluminum Alloy for the Fabrication of Superhydrophobic Coatings Withstanding Multiple Degradation Factors. *Surf. Coat. Technol.* 2020, *397*, 125993. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>
125. Höhne, S., Hoch, C., Böhm, C., Winkler, R., Bittrich, E., Uhlmann, P. A New Measuring System for the Determination of the Ice Adhesion Strength on Smooth Surfaces. *Langmuir*. 2020, *36*, 4465–4476. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03791>
126. Wolfe, J., Bryant, G., Koster, K.L. What Is 'Unfreezable Water', How Unfreezable Is It and How Much Is There? *CryoLetters*. 2002, *23*, 157–166.
127. Lee, H., Alcaraz, M.L., Rubner, M.F., Cohen, R.E. Zwitter-Wettability and Antifogging Coatings with Frost-Resisting Capabilities. *ACS Nano*. 2013, *7*, 2172–2185.
128. Peppou-Chapman, S., Hong, J.K., Waterhouse, A., Neto, C. Life and Death of Liquid-Infused Surfaces: A Review on the Choice, Analysis and Fate of the Infused Liquid Layer. *Chem. Soc. Rev.* 2020, *49*, 3688–3715.
129. Yeong, Y.H., Wang, C., Wynne, K.J., Gupta, M.C. Oil-Infused Superhydrophobic Silicone Material for Low Ice Adhesion with Long-Term Infusion Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016, *8*, 32050–32059.
130. Donadei, V., Koivuluoto, H., Sarlin, E., Niemelä-Anttonen, H., Varis, T., Vuoristo, P. The Effect of Mechanical and Thermal Stresses on the Performance of Lubricated Icephobic Coatings during Cyclic Icing/Deicing Tests. *Prog. Org. Coat.* 2022, *163*, 106614.
131. Niemelä-Anttonen, H., Koivuluoto, H., Tuominen, M., Teisala, H., Juuti, P., Haapanen, J., Harra, J., Stenroos, C., Lahti, J., Kuusipalo, J., et al. Icephobicity of Slippery Liquid Infused Porous Surfaces under Multiple Freeze-Thaw and Ice Accretion-Detachment Cycles. *Adv. Mater. Interfaces* 2018, *5*, 1800828. <https://doi.org/10.1002/admi.201800828>

132. Subramanyam, S.B., Rykaczewski, K., Varanasi, K.K. Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces. *Langmuir* 2013, 29, 13414–13418.
133. Goodband, S.J., Armstrong, S., Kusumaatmaja, H., Voitchovsky, K. Effect of Ageing on the Structure and Properties of Model Liquid-Infused Surfaces. *Langmuir*. 2020, 36, 3461–3470.
134. Emelyanenko, K.A., Emelyanenko, A.M., Boinovich, L.B. Disjoining Pressure Analysis of the Lubricant Nanofilm Stability of Liquid-Infused Surface upon Lubricant Depletion. *J. Colloid Interface Sci.* 2022.
135. Chen, J., Dou, R., Cui, D., Zhang, Q., Zhang, Y., Xu, F., Zhou, X., Wang, J., Song, Y., Jiang, L. Robust Prototypical Anti-Icing Coatings with a Self-Lubricating Liquid Water Layer between Ice and Substrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013, 5, 4026–4030. <https://doi.org/10.1021/am401004t>
136. Derjaguin, B.V., Bazarov, U.B., Zandanova, K.T., Budaev, O.R. The Complex Shear Modulus of Polymeric and Small-Molecule Liquids. *Polymer* 1989, 30, 97–103, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90389-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90389-3)
137. Derjaguin, B.V., Bazarov, U.B., Lamazhapova, Kh.D., Tsidypov, B.D. Shear Elasticity of Low-Viscosity Liquids at Low Frequencies. *Phys. Rev. A* 1990, 42, 2255–2258. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.2255>
138. Badmaev, B., Dembelova, T., Damdinov, B., Markarova, D., Budaev, O. Influence of Surface Wettability on the Accuracy of Measurement of Fluid Shear Modulus. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2011, 383, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.036>
139. Noirez, L., Baroni, P. Identification of a Low-Frequency Elastic Behaviour in Liquid Water. *J. Phys. Condens. Matter* 2012, 24, 372101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/37/372101>
140. Епифанов, В.П., Глазовский, А.Ф. Акустические характеристики как индикатор особенностей движения льда в ледниках. *Криосфера Земли* 2010, 14, 42–55.
141. Work, A.H. A Statistical Analysis of Impact Ice Adhesion Strength Data Acquired with a Modified Lap Joint Test. In Proceedings of the AIAA AVIATION 2020 FORUM, 2020, p. 2801.
142. Чулкова, Е.В., Емельяненко, К.А., Емельяненко, А.М., Бойнович, Л.Б. Исследование Прочности Адгезионного Контакта Льда На Поверхностях с Различным Смачиванием. *Коллоидный Журнал* 2022, 84.
143. Work, A., Lian, Y. A Critical Review of the Measurement of Ice Adhesion to Solid Substrates. *Prog. Aerosp. Sci.* 2018, 98, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.03.001>
144. Rønneberg, S., Zhuo, Y., Laforte, C., He, J., Zhang, Z. Interlaboratory Study of Ice Adhesion Using Different Techniques. *Coatings* 2019, 9, 678. <https://doi.org/10.3390/coatings9100678>
145. Schulz, M., Sinapius, M. Evaluation of Different Ice Adhesion Tests for Mechanical Deicing Systems., June 15 2015, pp. 2015-01–2135.
146. Kasaii, M.R., Farzaneh, M. A Critical Review of Evaluation Methods of Ice Adhesion Strength on the Surface of Materials. In Proceedings of the 23rd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Volume 3, ASME/EDC: Vancouver, British Columbia, Canada, January 1 2004, pp. 919–926.
147. Rønneberg, S., He, J., Zhang, Z. The Need for Standards in Low Ice Adhesion Surface Research: A Critical Review. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2020, 34, 319–347. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1679523>
148. Laroche, A., Grasso, M.J., Dolatabadi, A., Bonaccorso, E. Tensile and Shear Test Methods for Quantifying the Ice Adhesion Strength to a Surface. In *Ice Adhesion*, Mittal, K.L., Choi, C. -H., Eds., Wiley, 2020, pp. 237–284. ISBN 978-1-119-64052-3.
149. Bleszynski, M., Clark, E. Current Ice Adhesion Testing Methods and the Need for a Standard: A Concise Review. *Standards*. 2021, 1, 117–133, <https://doi.org/10.3390/standards1020011>
150. Mirshahidi, K., Alasvand Zarasvand, K., Luo, W., Golovin, K. A High Throughput Tensile Ice Adhesion Measurement System. *HardwareX*. 2020, 8, e00146. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00146>
151. Regulagadda, K., Gerber, J., Schutzius, T.M., Poulikakos, D. Microscale Investigation on Interfacial Slippage and Detachment of Ice from Soft Materials. *Mater. Horiz.* 2022. <https://doi.org/10.1039/D1MH01993G>
152. Laforte, C., Beisswenger, A. Icephobic Material Centrifuge Adhesion Test. *Proc. 11th Int. Workshop Atmospheric Icing Struct.* 2005.
153. Гольдштейн, Р.В., Епифанов, В.П. К измерению адгезии льда к другим материалам. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета* 2011, 2, 28–40.
154. Tetteh, E., Loth, E. Reducing Static and Impact Ice Adhesion with a Self-Lubricating Icephobic Coating (SLIC). *Coatings*. 2020, 10, 262. <https://doi.org/10.3390/coatings10030262>
155. Yeong, Y.H., Millionis, A., Loth, E., Sokhey, J., Lambourne, A. Atmospheric Ice Adhesion on Water-Repellent Coatings: Wetting and Surface Topology Effects. *Langmuir*. 2015, 31, 13107–13116. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02725>
156. Psarski, M., Pawlak, D., Grobelny, J., Celichowski, G. Relationships between Surface Chemistry, Nanotopography, Wettability and Ice Adhesion in Epoxy and SU-8 Modified with Fluoroalkylsilanes from the Vapor Phase. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 479, 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.082>
157. Boinovich, L.B., Zhevnenko, S.N., Emel'yanenko, A.M., Gol'dshtein, R.V., Epifanov, V.P. Adhesive Strength of the Contact of Ice with a Superhydrophobic Coating. *Dokl.*

- Chem.* 2013, *448*, 71–75.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813020079>
158. Petrovic, J.J. Review Mechanical Properties of Ice and Snow. *J. Mater. Sci.* 2003, *38*, 1–6.
<https://doi.org/10.1023/A:1021134128038>
159. Work, A. The Measurement of the Adhesion of Glaze Ice., University of Louisville, 2018.
160. Smith, J.G., Whol, C.J., Kreeger, R.E., Palacios, J., Hernandez, M. Effects of Hydrogen Bonding and Molecular Chain Flexibility of Substituted N-Alkyldimethylsilanes On Impact Ice Adhesion Shear Strength. 2020.
161. Irajizad, P., Hasnain, M., Farokhnia, N., Sajadi, S.M., Ghasemi, H. Magnetic Slippery Extreme Icephobic Surfaces. *Nat. Commun.* 2016, *7*, 13395.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13395>
162. Liang, Z.-H., Wu, S.-L., Liu, C., Yang, H.-C., Darling, S.B., Xu, Z.-K. When SLIPS Meets TIPS: An Endogenous Lubricant-Infused Surface by Taking the Diluent as the Lubricant. *Chem. Eng. J.* 2021, *425*, 130600.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130600>
163. Bottone, D., Donadei, V., Niemelä, H., Koivuluoto, H., Seeger, S. Coral-like Silicone Nanofilament Coatings with Extremely Low Ice Adhesion. *Sci. Rep.* 2021, *11*, 20427.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-98215-1>
164. Yuan, Y., Wang, L., Liu, G., Liao, R. Fabrication of Ultralow Ice-Adhesion Slippery Liquid Infused Porous Surfaces on Aluminum Alloy (7075-T651). *Coatings.* 2020, *10*, 1025.
<https://doi.org/10.3390/coatings10111025>

УДК 535.42:535.343

ДИФРАКЦИЯ И ОСЛАБЛЕНИЕ СВЕТА В МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ С НИЗКИМ МЕЖФАЗНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ

© 2022 г. К. В. Ерин¹, *, С. С. Бельх¹¹Северо-Кавказский федеральный университет, Физико-технический факультет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

*e-mail: exiton@inbox.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 11.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Исследованы эффекты дифракции и ослабления света в магнитных эмульсиях с низким межфазным натяжением на основе масла гидросистем АМГ-10 при воздействии магнитного и гидродинамического полей. Предложена интерпретация эффектов на основе известного в оптике дисперсных систем приближения аномальной дифракции. При анализе поворота дифракционной картины во вращающейся эмульсии учтены особенности вращательной подвижности жидких микрокапель. Расчеты по такой модели позволили получить согласующуюся с экспериментом нелинейную зависимость угла поворота дифракционной картины от скорости вращения эмульсии.

Ключевые слова: магнитные эмульсии, ослабление света, дифракция, деформация микрокапель

DOI: 10.31857/S0023291222030041

ВВЕДЕНИЕ

Магниточувствительные эмульсии были синтезированы на рубеже к 70–80-х годов XX века [1]. Первоначально они предназначались для визуализации магнитных записей и контроля качества магнитных головок [2]. В последнее время спектр применения подобных систем существенно расширился за счет развития микрофлюидики [3] и биомедицинских технологий [4]. С использованием магниточувствительных эмульсий предложены методы измерения вязкости и поверхностного натяжения жидкостей [5], определения содержания метилового спирта [6] и др.

Обычно выделяют два типа магнитных эмульсий, исходя из величины межфазного натяжения между каплей и окружающей дисперсионной средой [7]. Это различие в значительной степени определяет физические механизмы эффектов, наблюдающихся в магнитных эмульсиях при воздействии внешнего поля. В магнитных эмульсиях на водной основе межфазное натяжение высокое, деформация капель в поле затруднена, но при этом легко образуются различного рода агрегативные структуры. При малом межфазном натяжении, что обычно бывает при диспергировании магнитной жидкости на углеводородной основе в различных маслах, капли легко могут менять форму в поле даже небольшой напряженности. Наиболее известны подобные эмульсии, полученные путем смешивания магнитной жидкости на основе керосина с гидрав-

лическим маслом АМГ-10. Исследованию магнитных, реологических и электрофизических свойств таких эмульсий, а также структурным образованиям в них посвящен ряд исследований [8–10]. Деформированные капли создают в дисперсионной системе анизотропию, приводящую, в том числе и к оптическим эффектам [11].

Магнитные эмульсии чрезвычайно чувствительны к магнитному полю даже самой малой напряженности (оптические эффекты в них можно наблюдать в полях, начиная с 300–500 А/м). В связи с этим, оптические свойства магнитных эмульсий представляют существенный интерес как с чисто научной, так и с практической точек зрения. В статье [12] исследовалась дифракция света на микроскопических каплях магнитной жидкости во вращающемся магнитном поле. Авторами [12] теоретический анализ движения одиночной капли распространен на случай систем микрокапель. При этом во вращающемся магнитном поле обнаружен режим нестационарного вращения, а также сложная S-образная деформация микрокапель. В [13] обнаружен эффект изменения прозрачности в магнитных эмульсиях в продольном магнитном поле, величиной которого можно управлять магнитным полем. Этот эффект делает магнитные эмульсии перспективными материалами для магнитоуправляемых оптических элементов. В настоящей работе мы приводим результаты исследования эффекта дифракционного рассеяния света в маг-

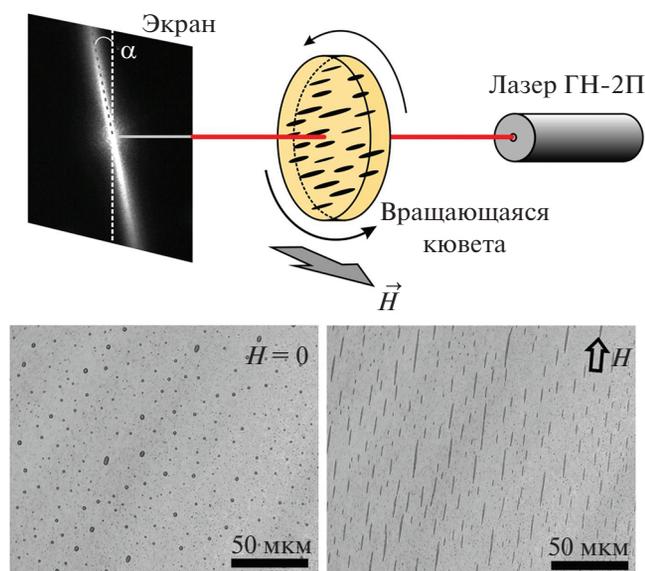


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования дифракционного рассеяния и ослабления света в магнитных эмульсиях и фотографии микрокапель магнитной эмульсии.

нитных эмульсиях с низким межфазным натяжением, синтезированных на основе масла гидросистем АМГ-10.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эмульсии для экспериментальных исследований синтезировались с использованием магнитной жидкости типа магнетит в керосине (производитель – НИПИ Газпереработки, г. Краснодар, Россия) с объемной концентрацией твердой фазы около 5%, намагниченностью насыщения $M_s = 24.4$ кАм, начальной магнитной восприимчивостью при комнатной температуре $\chi = 1.5$ и размером частиц в диапазоне 8–20 нм. Намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость определялись из кривой намагничивания, измеренной на вибрационном магнитометре LakeShore Cryotronics VSM 7000 series в лаборатории магнитных наноматериалов СКФУ. Распределение частиц по размерам было определено методом динамического рассеяния света с помощью спектрометра Photocor Complex. Эмульсия магнитной жидкости в авиационном масле гидросистем АМГ-10 изготавливалась путем продавливания магнитной жидкости через тонкий капилляр и последующего механического перемешивания. Стабильность системы в значительной степени достигалась за счет вязкости масла и близости значений плотности масла и магнитной жидкости. Объемная концентрация магнитной жидкости в образцах эмульсий составляла от 2 до 7%, а размер капель находился в пределах 1–7 мкм. На

рис. 1 приведены фотографии микрокапель магнитной эмульсии при воздействии магнитного поля и в его отсутствие. Величина межфазного натяжения в эмульсии оценивалась по деформации сравнительно крупной капли под действием магнитного поля и составила $\sigma \approx 10^{-6}$ Н/м [14].

Для исследования оптических эффектов в магнитных эмульсиях использовалась оптическая установка (рис. 1), состоящая из гелий-неонового лазера с длиной волны излучения 633 нм. Изображение дифракционной картины регистрировалось КМОП-матрицей фотоаппарата с разрешением 4272×2848 пикселей. Обработка изображений производилась с помощью специализированного программного обеспечения ImageJ. Регистрация прошедшего через образец света производилась при помощи фотоэлектронного умножителя ФЭУ-27, подключенного к цифровому запоминающему осциллографу AURIS-B423. В этом случае экран демонтировался. Магнитное поле создавалось катушками Гельмгольца, установленными так, чтобы вся кювета находилась в области однородного поля. Ток в цепи катушек создавался источником питания АКТАКОМ АТН-2335 с компьютерным управлением, что позволяло создавать поля с напряженностью до 9 кА/м. Для исследований дифракции света при воздействии гидродинамического поля использовался метод вращающейся кюветы [15]. В этом случае кювета для образца представляла собой стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 35 мм и высотой 1 мм, закрепленный на фторопластовой трубке, приводимой во вращение электродвигателем постоянного тока с помощью ременной передачи. Диапазон частот вращения составлял 9–200 об./мин. Луч лазера направлялся строго по оси вращения кюветы.

Исследования спектров пропускания магнитной эмульсии производились с помощью спектрального эллипсометра ЭЛЛИПС-1891 в режиме спектрофотометра в диапазоне длин волн 400–1050 нм.

Изменение прозрачности магнитной эмульсии под действием поля оценивали по значению величины $\delta T = (T_H - T_0)/T_0$, где $T_H = I_H/I_0^i$ – прозрачность системы при воздействии поля и $T_0 = I_0/I_0^i$ в его отсутствие соответственно (I_0^i – интенсивность света, падающего на кювету). Связь между оптической плотностью эмульсии и прозрачностью можно интерпретировать на основе закона Бугера-Ламберта:

$$T_{0,H} = \exp(-2.3D_{0,H}), \quad (1)$$

где D_H и D_0 – оптическая плотность системы в магнитном поле и без него соответственно. В приближении однократного рассеяния оптическую плотность можно выразить через сечение ослабления

света частицей (σ_e), концентрацию частиц (N) и длину пути света l :

$$D = 0.43\sigma_e N l. \quad (2)$$

Поскольку точное определение числовой концентрации микрокапель в магнитной эмульсии затруднительно, а параметр δT зависит от нее сложным образом, то для сопоставления результатов эксперимента с оптическими моделями рассчитывалось относительное изменение оптической плотности:

$$\delta D = \frac{1}{D_0} \lg \left(\frac{1}{\delta T + 1} \right). \quad (3)$$

В ряде работ [16, 17] этот параметр используется для описания эффекта изменения прозрачности в дисперсных системах (ориентационного турбидиметрического эффекта). Он удобен тем, что при неизменной концентрации частиц определяется только соотношением сечений ослабления света вследствие ориентации частиц полем или, как в нашем случае, вытяжением микрокапель вдоль направления поля:

$$\delta D = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (4)$$

Отметим, что параметры δT и δD имеют противоположные знаки, т.е. при увеличении прозрачности системы в поле $\delta T > 0$, $\delta D < 0$, а при уменьшении $-\delta T < 0$, $\delta D > 0$.

Воздействие магнитного поля приводит к существенному изменению прозрачности магнитной эмульсии (рис. 2). Наиболее выраженный эффект изменения прозрачности (относительное изменение прозрачности δT достигает 25–30%) достигается в магнитном поле, направленном вдоль луча света (так называемом продольном поле). При этом величинной изменения прозрачности можно управлять не только величиной напряженности поля, но и его ориентацией относительно луча света. Спектры пропускания магнитной эмульсии при воздействии поля и при его отсутствии подобны. Изменения максимума пропускания, приходящегося на 760–780 нм, нами обнаружено не было, в отличие от данных [18], в которых было показано изменение цвета структурированного магнитного коллоида при воздействии поля. Эффект изменения прозрачности имеет выраженное насыщение при напряженности магнитного поля свыше 5 кА/м. Для света с длиной волны менее 550 нм магнитная эмульсия практически непрозрачна, что обуславливает ее характерный желто-коричневый цвет.

Эксперимент по определению влияния времени воздействия магнитного поля на эффект изменения оптической плотности проводили следующим образом. Величина и знак параметра изменения оптической плотности δD измерялись при воздействии импульсов магнитного поля напря-

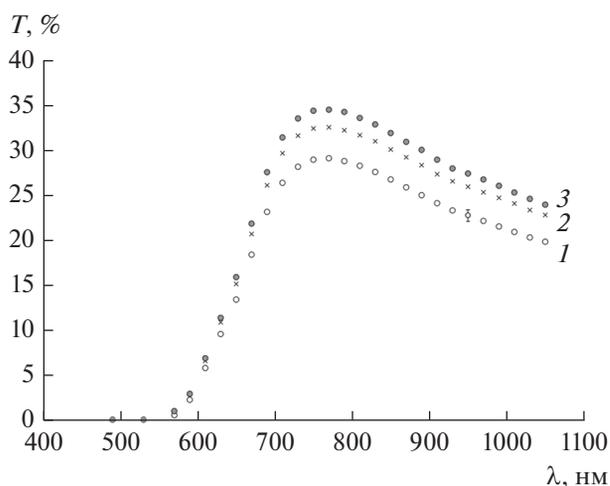


Рис. 2. Спектры пропускания магнитной эмульсии в продольном магнитном поле различных напряженностей (1 – $H = 0$, 2 – $H = 1.5$ кА/м, 3 – $H = 3$ кА/м).

женностью $H = 4.5$ кА/м длительностью 12 секунд с периодом следования 40 с. Магнитное поле было как продольной, так и поперечной конфигурации. В импульсном магнитном поле кривая изменения эффекта достаточно типична для электро- и магнитооптических эффектов и состоит из трех участков: нарастания эффекта (I), области близкой к насыщению (II) и релаксации после выключения поля (III) (рис. 3). При этом релаксация эффекта для определенного диапазона размеров частиц может носить немонотонный характер с переходом величины эффекта через нуль. Установлено, что при последовательном воздействии импульсов магнитного поля величина и знак изменения оптической плотности меняются. На рис. 3 показаны два изменения оптической плотности в импульсном поле третьего импульса (общее время действия поля 36 с) и после многократного воздействия импульсов. Под действием первых нескольких импульсов поля оптическая плотность системы в продольном поле увеличивается, затем величина эффекта уменьшается, а после воздействия поля в течение примерно 100 с знак эффекта меняется на противоположный. Аналогичный результат наблюдается и в поперечном поле, но знак эффекта меняется в этом случае с отрицательного на положительный. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты изменения оптического эффекта от продолжительности экспозиции в продольном и поперечном полях. Отметим, что релаксация оптического эффекта в магнитных эмульсиях может меняться немонотонным образом (рис. 3, кривая I). Ранее мы обсуждали причины такой немонотонности в агрегированных магнитных коллоидах [19] и магнитных эмульсиях [20].

При воздействии магнитного поля, перпендикулярного направлению распространения света,

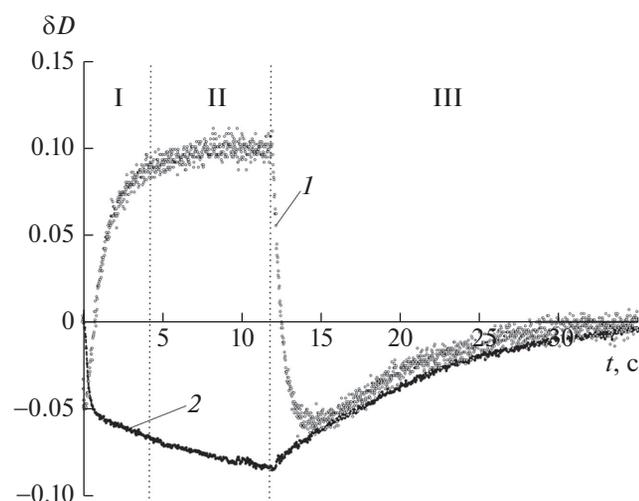


Рис. 3. Эффект изменения оптической плотности в магнитной эмульсии в импульсном магнитном поле (1 — отклик на действие третьего импульса (36 с после включения поля), 2 — после многократного действия импульсов (120 с после включения поля).

в магнитных эмульсиях возникает выраженный эффект дифракции света на вытянутых иглообразных микрокаплях. Дифракционная полоса ориентирована в направлении, перпендикулярном длинным осям вытянутых микрокапель. Поскольку капли имеют различные размеры, а также расположены в эмульсии хаотично, то дифракционная картина представляет собой полосу без выраженных максимумов и минимумов, характерных для строго упорядоченных структур (дифракционных решеток). Дифракционная картина в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением принципиально не отличается описанной нами ранее картины в магнитной эмульсии на водной основе с высоким межфазным натяжением [7]. Дополнительное действие гидродинамических сил во вращающейся эмульсии приводит к отклонению осей капель от направления магнитного поля, в результате чего дифракционная полоса поворачивается относительно первоначального направления. На рис. 5 представлены фотографии дифракционной картины, возникающей при прохождении света через образец магнитной эмульсии при различных напряженностях магнитного поля и скоростях вращения кюветы. Угол отклонения зависит как от скорости вращения кюветы, так и от напряженности магнитного поля. На рис. 6 и 7 показаны зависимости угла поворота полосы от частоты вращения кюветы при постоянной напряженности магнитного поля и угла поворота от напряженности поля при постоянной скорости вращения.

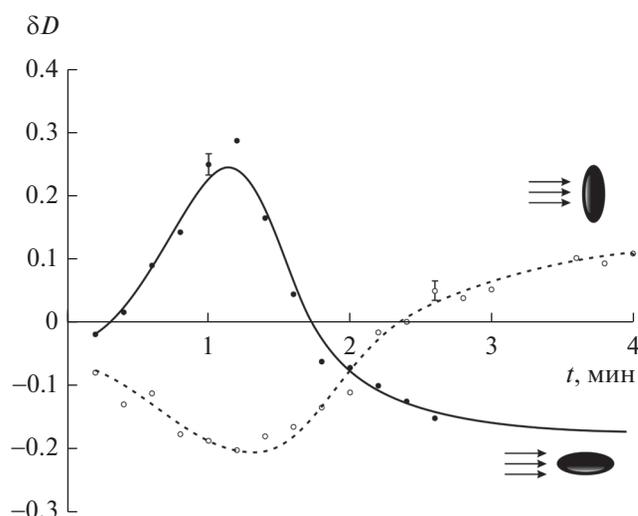


Рис. 4. Зависимость амплитуды эффекта изменения оптической плотности от длительности действия поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация оптических эффектов в магнитных эмульсиях возможна с использованием, так называемого приближения аномальной дифракции. Приближение было сформулировано Ван де Хюлстом [21, 22]. Это приближение справедливо для частиц, существенно крупнее длины волны света, но при этом оптически “мягких”, т.е. таких, у которых показатель преломления мало отличается от окружающей среды, $x = 2\pi r_0/\lambda \gg 1$ и $|m - 1| \ll 1$, где $m = n/n_0$. Оба условия выполняются для микрокапель магнитной эмульсии, так как у исследованных нами образцов на основе АМГ-10 $x \approx 10 - 50$, а $|m - 1| = 0.06$.

Рассмотрим рассеяние света в приближении аномальной дифракции на вытянутой сфероидальной частице со значениями длинной и короткой полуосей a и b (рис. 8). Сечение ослабления света микрокапель в приближении аномальной дифракции можно записать как [23]:

$$\sigma_e = S(p, \alpha)Q(\rho), \quad (5)$$

где $S(p, \alpha)$ — площадь тени, зависящая от степени вытянутости микрокапли ($p = a/b$) и ее ориентации по отношению к свету, а $Q(\rho)$ — фактор эффективности ослабления света. Выражение для $Q(\rho)$ поглощающей частицы (показатель преломления капель использованной нами магнитной жидкости для длины волны 633 нм составляет $n_{mf} = 1.57 - 0.02i$) приведено в [22]:

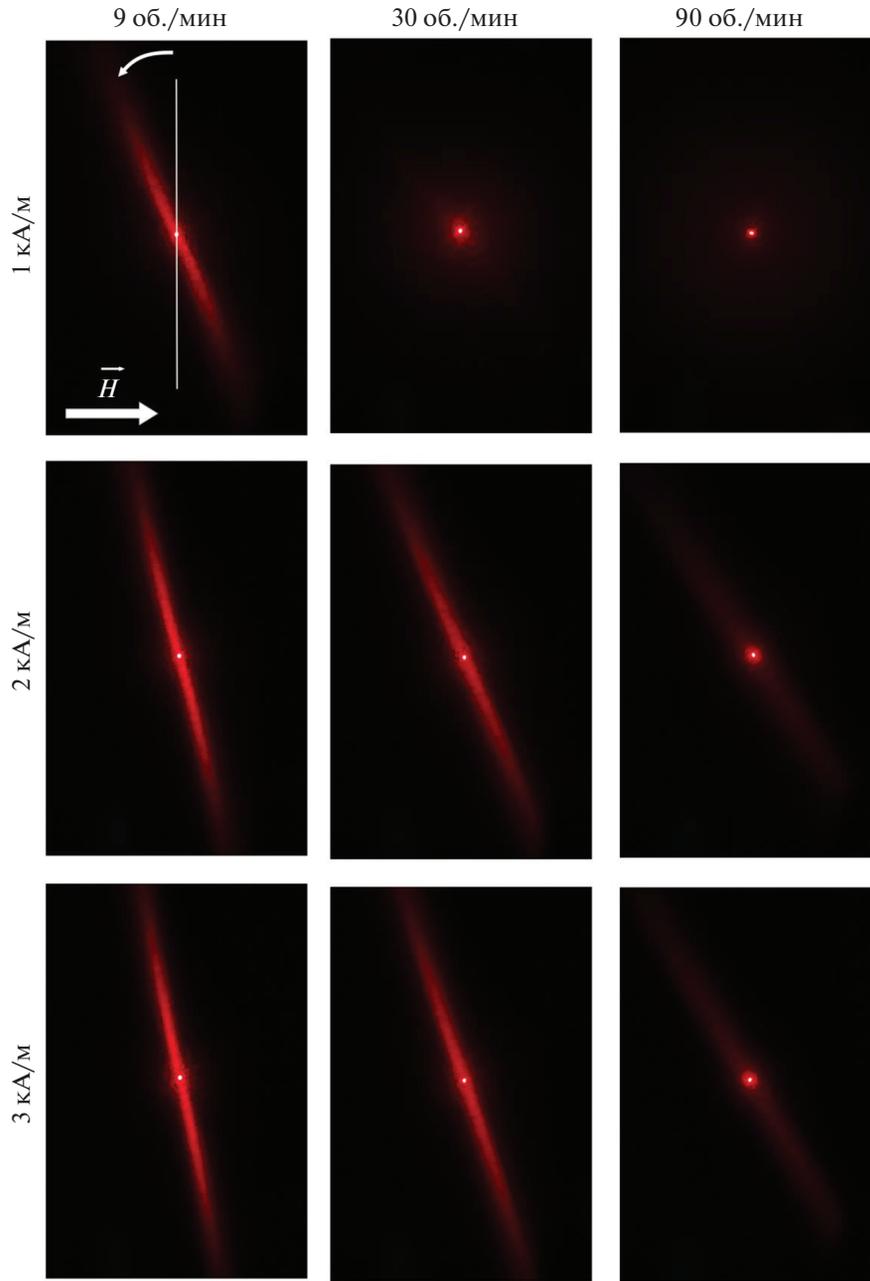


Рис. 5. Фотографии дифракционных полос при различных напряженностях магнитного поля и частотах вращения кюветы.

$$Q(\rho) = 2 - 4 \exp(-\rho \operatorname{tg} \beta) \frac{\cos \beta}{\rho} \times \\ \times \left(\sin(\rho - \beta) + \frac{\cos \beta}{\rho} \cos(\rho - 2\beta) \right) + 4 \left(\frac{\cos \beta}{\rho} \right)^2 \cos 2\beta.$$

Здесь $\operatorname{tg} \beta = \frac{\operatorname{Im}(m)}{\operatorname{Re}(m) - 1}$. Параметр ρ носит название фазового сдвига и для сфероида, ориентированного под углом α к падающему свету, рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{4\pi r_0}{\lambda} \frac{m - 1}{\sqrt[3]{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \alpha}}. \quad (6)$$

Тогда, с учетом (4), (5) и простых геометрических соображений, можно получить выражение для сечения ослабления света:

$$\sigma_e = \pi r_0^2 Q(\rho) \sqrt[3]{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \alpha}. \quad (7)$$

Использование приближения аномальной дифракции позволяет объяснить большинство осо-

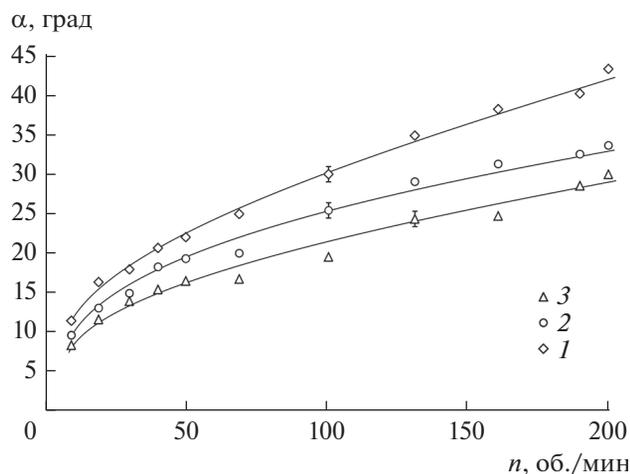


Рис. 6. Зависимости угла поворота дифракционной картины от частоты вращения кюветы при воздействии магнитного поля при различных напряженностях внешнего магнитного поля (1 – 3 кА/м, 2 – 4.5 кА/м, 3 – 6 кА/м).

бенностей эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях под действием магнитного поля. В частности, расчеты по формулам (4)–(7) показывают, что при изменении радиуса r_0 эквивалентного объема микрокапли свыше 1.5–2 мкм знак эффекта изменения оптической плотности меняется на противоположный. Так для системы микрокапель с радиусом эквивалентного объема $r_0 = 1$ мкм при вытяжении вдоль направления распространения света величина $\delta D = 0.1$, т.е. при воздействии поля эмульсия становится менее прозрачной, чем в отсутствие поля. Однако при увеличении радиуса до $r_0 = 2$ мкм величина относительного изменения оптической плотности становится отрицательной $\delta D = -0.4$, т.е. прозрачность системы при включении поля возрастает. При ориентации микрокапель поперек направления распространения света относительное изменение оптической плотности также меняет знак с ростом размера микрокапель, но с отрицательного при относительно малых размерах ($r_0 < 2$ мкм) на положительный для более крупных частиц. Необходимо отметить, что переход знака эффекта через нуль происходит при несколько отличающихся значениях радиуса эквивалентного объема для частиц различно ориентированных по отношению к лучу света. Это очень хорошо согласуется с экспериментом (рис. 4). Таким образом, изменение формы оптического отклика магнитной эмульсии при длительном воздействии поля (рис. 3) можно интерпретировать частичной коалесценцией микрокапель, сопровождающейся увеличением их среднего размера до 4–6 мкм. Также расчеты в приближении аномальной дифракции позволяют объяснить необычную для коллоидных

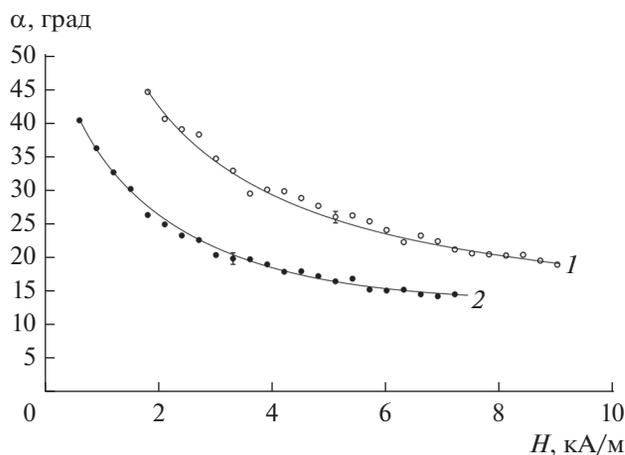


Рис. 7. Зависимость угла поворота дифракционной картины от напряженности постоянного магнитного поля при различных частотах вращения кюветы (1 – 40 об./мин, 2 – 100 об./мин).

систем немонотонную релаксацию эффектов при включении и выключении поля. Эту особенность можно объяснить тем, что для микрокапель определенных размеров максимальная или минимальная величина оптического эффекта может достигаться не в случае сферической или максимально вытянутой формы микрокапли, а в некотором промежуточном состоянии. Такая немонотонная релаксация наблюдается в эксперименте для образца со сравнительно малым средним размером капель (рис. 3, кривая 1). Подробнее о возможных механизмах релаксации магнитооптического эффекта в магнитных эмульсиях мы сообщали в [20, 24].

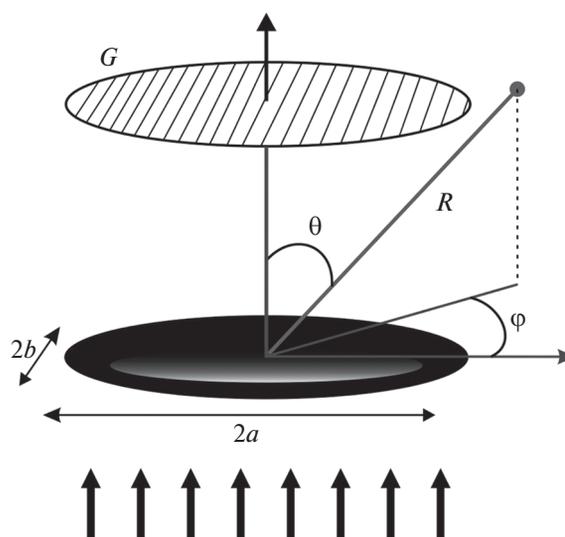


Рис. 8. Геометрия аномальной дифракции света на вытянутой микрокапле.

Приближение аномальной дифракции может быть использовано и для интерпретации дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях. Интенсивность света в любой точке экрана (рис. 8), удаленной на расстояние R и задаваемой углами θ, ϕ , может быть записана [22, 23] как:

$$I(\theta, \phi) = I_0^i \frac{G^2}{\lambda^2 R^2} |D(\theta, \phi)|^2, \quad (8)$$

где I_0^i – интенсивность падающего света, $G = \pi b a$ – площадь тени эллипсоида, ориентированного большей осью перпендикулярно к падающему свету. Параметр $D(\theta, \phi)$ совпадает с известным из теории дифракции Фраунгофера параметром, описывающим дифракцию на отверстии эллиптической формы:

$$D(\theta, \phi) = \frac{\lambda^2}{\pi^2} \frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin\theta \cos\phi\right) \sin\left(\frac{\pi b}{\lambda} \sin\theta \sin\phi\right)}{a \sin\theta \cos\phi \quad b \sin\theta \sin\phi}. \quad (9)$$

Расчеты по формулам (8) и (9) показывают дифракционную картину, вполне согласующуюся с экспериментом. Полоса дифракционного рассеяния на сильно вытянутых полидисперсных частицах ориентирована в направлении, перпендикулярном их длинным осям. Если предположить, что в процессе вытяжения объем микрокапель эмульсии не меняется, то параметры сфероида a и b могут быть выражены через радиус сферы эквивалентного объема r_0 и соотношение осей $p = a/b$ ($a = r_0 \sqrt[3]{p^2}$ и $b = r_0 \sqrt[3]{p^{-1}}$).

Воздействие гидродинамических сил со стороны вращающейся жидкости приводит к повороту вытянутой микрокапли на некоторый угол α и, соответственно, повороту дифракционной полосы на такой же угол [25]. Равновесное положение микрокапли может быть в этом случае найдено исходя из баланса моментов магнитных сил T_m и сил вязкого трения T_h [2, 25, 26].

Момент гидродинамических сил, возникающих в жидкости с градиентом скорости течения, определяется угловой скоростью вращения $\omega = 2\pi n$:

$$T_h = \frac{\omega}{B}, \quad (10)$$

где B – вращательная подвижность микрокапли. Сложность заключается в том, что подвижность жидкой микрокапли может существенно отличаться от известного выражения для твердой вытянутой частицы [26]:

$$B = \frac{3}{6\eta_2 V_0} \frac{a^2 N_a + b^2 N_b}{a^2 + b^2}, \quad (11)$$

где N_a и N_b – размагничивающие факторы вдоль длинной и короткой осей сфероида, η_2 – вязкость окружающей частицы среды, V_0 – объем сфероида.

Особенности определения вращательного трения для жидких капель рассмотрены в работах [26, 27], в которых показано, что наиболее существенное отличие во вращательных подвижностях жидкой и твердой капель наблюдается в случае, когда капля имеет незначительную вытянутость. Это связано с характером движения жидкости внутри капли при ее вращении. Для оценки движения жидкости в капле в [26] предложено использовать параметр завихренности $\zeta(p)$. С учетом этого параметра вращательная подвижность жидкой микрокапли имеет вид:

$$B = \frac{3}{6\eta_2 V_0} \frac{a^2 N_a + b^2 N_b}{a^2 + b^2 + 2ab \zeta(p)/\omega}. \quad (12)$$

Параметр внутрикапельной завихренности, выраженный в единицах угловой скорости $\zeta(p)/\omega$, зависит в общем случае от вытянутости капли и соотношения вязкостей сред внутри η_1 и снаружи η_2 капли. В предельных случаях сильно вытянутой (с эксцентриситетом $e \rightarrow 1$) и практически сферической капли (при $e \rightarrow 0$) параметр внутрикапельной завихренности имеет вид:

$$\zeta(p)/\omega = \begin{cases} e^4 \left(\frac{1}{8} + \frac{\eta_1}{6\eta_2} \right) - 1, & e \rightarrow 0 \\ \frac{8\sqrt{1-e^2}}{\ln(1-e)} \frac{\eta_2}{\eta_1 + \eta_2}, & e \rightarrow 1 \end{cases}.$$

Для произвольных значений вытянутости в [26] приведены численные решения для параметра $\zeta(p)/\omega$. Для сильно вытянутой капли завихренностью движения жидкости внутри капли можно пренебречь $\zeta(p)/\omega \approx 0$, и капля ведет себя как твердый сфероид таких же размеров. Аналогичный результат для сфероидов получается при условии $\eta_1/\eta_2 \gg 1$, но уже при достаточно слабой вытянутости $p > 1.5$. При этом для исследуемых нами систем вязкости магнитной жидкости и масла АМГ-10 близки, т.е. $\eta_1/\eta_2 \approx 1$. В этом случае для микрокапель, близких по форме к сферическим (это реализуется либо в случае слабых полей, либо при значительном отклонении оси капли от направления поля), требуется учет внутрикапельной завихренности. С учетом этого выражение для момента сил вязкого трения, действующего на жидкую вытянутую каплю, имеет вид:

$$T_h = \frac{4\eta V_0 \omega (1 + p^2 + 2p \zeta(p)/\omega)}{1 + 2p^2 N_a - N_a}, \quad (13)$$

т.е. момент гидродинамических сил зависит не только от скорости вращения окружающей каплю среды, но и от степени вытянутости, причем гораздо более сложным образом, чем имеет место в случае твердой частицы (11).

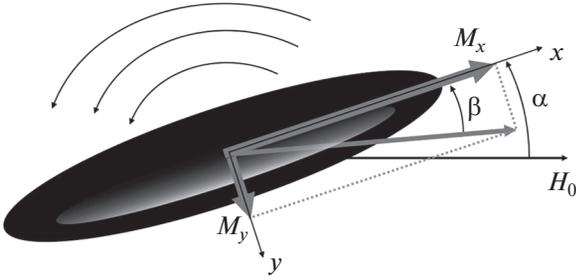


Рис. 9. Вытянутая микрокапля магнитной эмульсии в магнитном поле и вращающейся дисперсионной среде.

Выражение для момента магнитных сил имеет вид [2]:

$$T_m = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 V_0 \chi^2 H^2 |1 - 3N_a|}{(1 + \chi N_a)(2 + \chi - \chi N_a)} \sin 2\alpha. \quad (14)$$

Здесь χ – начальная магнитная восприимчивость, H – напряженность внешнего магнитного поля, α – угол между длинной осью сфероида и направлением поля. Как видно из формул (9), (13) и (14) соотношение осей сфероида p является ключевым параметром, определяющим как его ориентацию во вращающейся жидкости, так и интенсивность дифракционного рассеяния. При этом необходимо отметить, что при отклонении сфероида от направления поля под действием гидродинамических сил будет меняться форма микрокапли. Равновесная форма капли может быть определена исходя баланса сил магнитного давления и поверхностного натяжения [28] или из минимума свободной энергии, включающей магнитостатическую и поверхностную энергии [11, 29]. Численные расчеты по этим подходам дают практически идентичные результаты степени вытянутости капли вплоть до напряженностей полей 3.5–4 кА/м. Рассмотрим вытянутую в магнитном поле микрокаплю, которую гидродинамические силы вращающейся жидкости поворачивают на некоторый угол относительно направления поля (рис. 9). Компоненты намагниченности микрокапли вдоль и поперек ее длинной оси можно записать в виде:

$$M_x = \frac{\chi V_0 H \cos \alpha}{1 + \chi N_a}, \quad M_y = \frac{\chi V_0 H \sin \alpha}{1 + \chi N_b}.$$

Соотношение между углом отклонения оси капли от направления поля α и углом между осью капли и направлением ее намагничивания β можно записать в виде:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1 + \chi N_a}{1 + \chi N_b} \operatorname{tg} \alpha. \quad (15)$$

Из (15) видно, что для несферической капли $N_a < N_b$ направление намагниченности откло-

няется от направления поля на угол $\alpha - \beta$. Для сферической капли $N_a = N_b$ и из (15) логично следует, что $\alpha = \beta$, т.е. направление намагниченности совпадает с направлением поля. Оценки зависимости $\alpha - \beta = f(\alpha)$ показывают ее немонотонный характер с максимумом, смещающимся в область больших углов с ростом напряженности поля. Свободную энергию капли с межфазным натяжением γ , эксцентриситетом e , отклоненной от направления поля на угол α , можно записать в виде:

$$W = 2\pi r_0^2 \gamma^3 \sqrt{1 - e^2} \left[1 + \frac{\operatorname{arcsin} e}{e \sqrt{1 - e^2}} \right] - \frac{1}{2} \mu_0 V_0 H^2 \left[\frac{\chi \cos^2 \alpha}{1 + \chi N_a} + \frac{\chi \sin^2 \alpha}{1 + \chi N_b} \right]. \quad (16)$$

Путем численного решения уравнения $dW/de = 0$ при условии $d^2W/de^2 > 0$ можно получить зависимость эксцентриситета (или соотношения осей капли) от угла ее отклонения от направления поля заданной напряженности. Результаты расчета представлены на рис. 10 в сопоставлении с экспериментальными данными. Рис. 10 подтверждает простые физические соображения о том, что при отклонении от направления поля у вытянутой микрокапли уменьшается соотношение осей. В этом случае компонента намагниченности, перпендикулярная длинной оси, увеличивается, растет величина магнитного давления вдоль этого направления, что приводит к уменьшению соотношения осей. Используя рассчитанную таким образом функцию $p = f(\alpha)$ и условие равенства моментов магнитных сил и сил вязкого трения $T_m = T_h$ (формулы 13 и 14), была получена зависимость угла отклонения микрокапли от скорости вращения кюветы, показанная сплошной линией на рис. 11. Из рис. 11 видно, что расчет в целом подтверждает обнаруженную экспериментально нелинейную зависимость угла поворота микрокапли от скорости вращения. Ранее этот факт интерпретировался разрушением микрокапель в магнитной жидкости в процессе увеличения скорости вращения [15]. На рис. 12 показано сопоставление зависимости угла отклонения от напряженности магнитного поля при постоянной скорости вращения. В данном случае расчет хорошо описывает ход экспериментальной зависимости на качественном уровне (рис. 7), хотя точного соответствия экспериментальным данным и не наблюдается. Различие между экспериментом и расчетом может быть объяснено не учтенной в расчетах полидисперсностью эмульсии, а также сложными S-образными деформациями концов вытянутых микрокапель при высоких скоростях вращения, о которых сообщалось в [12]. Отметим, что близкая по форме нелинейная зависимость угла поворота дифракционной картины от скорости вращения кюветы наблюдалась нами

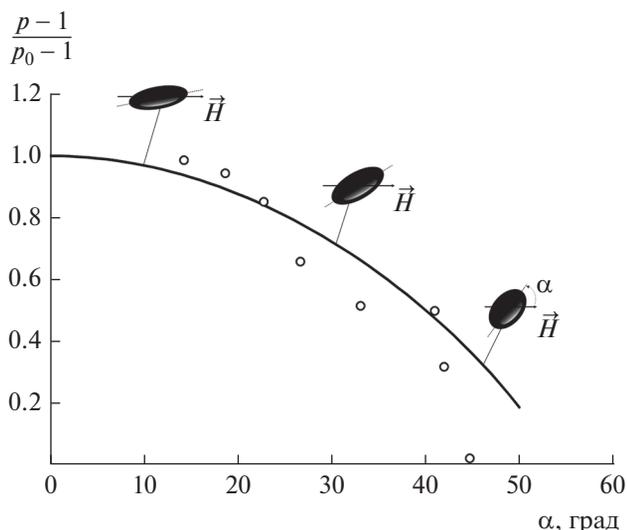


Рис. 10. Зависимость соотношения осей сфероида от угла отклонения его большой оси от направления поля (точки – эксперимент, кривая – расчет для микрокапли с $r_0 = 2$ мкм и $H = 3$ кА/м).

также и для магнитной эмульсии на водной основе [7]. Существенным отличием эффекта в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением являются существенно большие углы отклонения вытянутых микрокапель от направления поля при тех же скоростях вращения кюветы.

ВЫВОДЫ

Деформация капель магнитной эмульсии в магнитном поле создает в эмульсии ориентированную структуру, в которой наблюдаются ярко выраженные эффекты дифракционного рассеяния света. Магнитное поле также изменяет прозрачность эмульсии без изменения спектра пропускания. Величиной и знаком изменения прозрачности можно управлять как направлением приложенного поля, так и длительностью его воздействия. Интерпретация как эффектов ослабления света при различных ориентациях внешнего поля по отношению к лучу света, так и дифракционного рассеяния, построенная на основе приближения аномальной дифракции дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, в том числе и с учетом частичной коалесценции микрокапель магнитной эмульсии при длительном воздействии поля. Это позволяет использовать магнитные эмульсии с низким межфазным натяжением в качестве нейтральных фильтров с тонкой регулировкой светопропускания магнитным полем.

Исследование дифракционных картин, возникающих при прохождении света через магнитные эмульсии, позволяет не только качественно оце-

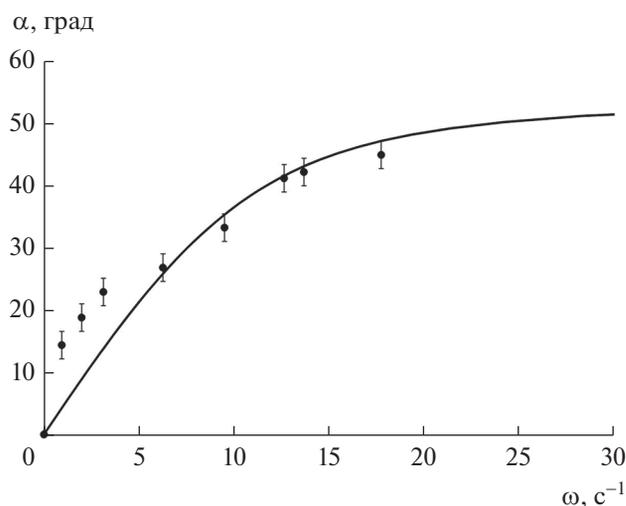


Рис. 11. Зависимость угла поворота дифракционной картины от угловой скорости вращения кюветы (точки – эксперимент, кривая – расчет для $r_0 = 2$ мкм и $H = 3$ кА/м).

нить структурное состояние таких систем, но и определять параметры микрокапель и их изменение под действием магнитного и гидродинамического полей. При интерпретации дифракционных эффектов, возникающих во вращающейся магнитной эмульсии, необходимо учитывать особенности вращательной подвижности жидких микрокапель. Это позволяет добиться хорошего согласия с экспериментальными данными без привлечения гипотез о разрушении микрокапель при вращении. Эффект дифракции на вытянутых микрокаплях может быть использован в магнитооптических

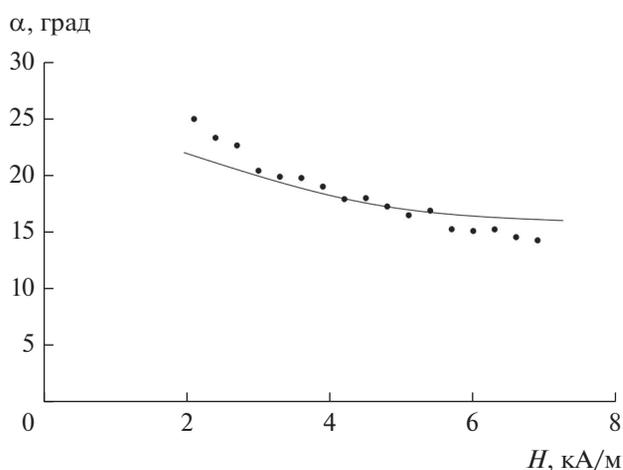


Рис. 12. Зависимость угла поворота дифракционной картины от напряженности поля при постоянной угловой скорости вращения кюветы (точки – эксперимент, кривая – расчет для $r_0 = 2$ мкм и $\omega = 4.2$ с⁻¹).

датчиках для определения ориентации и напряженности магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России на выполнение научно-исследовательских работ (проект № 0795-2020-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Romankiw L.T. and Briachift N.Y.* U.S. Patent 3981844, 1976.
2. *Диканский Ю.И.* Эффекты взаимодействия частиц и структурно-кинетические процессы в магнитных коллоидах: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ставрополь, 1999. 305 с.
3. *Torres-Diaz I. and Rinaldi C.* // *Soft Matter*. 2014. V. 10. P. 8584.
4. *Dailey J.P., Phillips J.P., Li C., Riffle J.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 194. P. 140.
5. *Backholm M., Vuckovac M., Schreier J., Latikka M., Hummel M., Linder M. B., Ras R.H.A.* // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 6300.
6. *Mahendran V., Philip J.* // *Sensors and Actuators*. 2013. V. B 185. P. 488.
7. *Ерин К.В., Белых С.С.* // *Колл. журн.* 2020. Т. 82. № 6. С. 689.
8. *Диканский Ю.И., Нечаева О.А., Закинян А.Р.* // *Колл. журн.* 2006. Т. 68. № 2. С. 161.
9. *Диканский Ю.И., Нечаева О.А., Закинян А.Р., Константинова Н.Ю.* // *Колл. журн.* 2007. Т. 69. № 6. С. 737.
10. *Zakinyan A.R., Dikansky Y.I.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 431. P. 103.
11. *Ерин К.В., Куникин С.А.* // *Опт. и спектр.* 2008. Т. 104. № 2. С. 319.
12. *Sandre O., Browaeys J., Perzynski R., Bacri J.-C., Cabuil V., and Rosensweig R.E.* // *Physical Review E*. 1999. V. 59. P.1736.
13. *Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V.* // *Journal of Optical Technology*. 2021. V. 88. № 3. P. 158.
14. *Закинян А., Диканский Ю.* Магнитные и электрические свойства магнитных эмульсий. Саарбрюккен—Москва: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 146 с.
15. *Skibin Yu.N. and Chekanov V.V.* // *Magnetohydrodynamics*. 1979. V. 15. No. 1. P. 15.
16. *Оптическая биомедицинская диагностика. Т. 1 / Перевод под ред. В.В. Тучина. М.: Физматлит, 2006. С. 36.*
17. *Khlebtsov N.G., Melnikov A.G., Bogatyrev V.A.* // *Colloid and Surface A*. 1999. V. 148. № 1–2. P. 17.
18. *Jianping Ge, Yongxing Hu, Yadong Yin* // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 1.
19. *Ерин К.В.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 2. С. 333.
20. *Белых С.С., Ерин К.В.* // *Опт. и спектр.* 2021. Т. 129. № 9. С. 1166.
21. *Лопатин В.Н., Приезжев А.В. Анонасенко А.Д. и др.* Методы светорассеяния в анализе водных дисперсных биологических сред. М.: Физматлит, 2004. 384 с.
22. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: ИИЛ, 1961. 536 с.
23. *Yerin C., Belykh S.* // *IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58(2). 4600704.
24. *Belykh S.S., Yerin C.V.* // *Magnetohydrodynamics*. 2018. V. 54. № 1–2. P. 5.
25. *Yerin C.V., Belykh S.S.* // *AIP Advances*. 2022. V. 12 (3). 035329.
26. *Морозов К.И.* // *ЖЭТФ*. 1997. Т. 112, Вып. 4 (10). С. 1340.
27. *Engel A., Lebedev A.V., Morozov K.I.* // *Zeitschrift für Naturforschung*. 2003. V. 58a. P. 703.
28. *Afkhami S., Tyler A., Renardy Y., Renardy M., St Pierre T., Woodward R., Riffle J.S.* // *J. Fluid Mech.* 2010. V. 663. P. 358.
29. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 387 с.

УДК 541.64:547.995

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ЙОД–ЙОДИД КАЛИЯ¹

© 2022 г. В. А. Ломовской¹, *, Н. А. Абатурова¹, Н. Ю. Ломовская¹, Т. Б. Галушко¹¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Путем сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследован диссипативный α -процесс релаксации в пленках поливинилового спирта (ПВС) и в супрамолекулярной композитной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС–I₂–KI. Показано, что структурные изменения в образцах поливинилового спирта, происходящие при введении йода, вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, релаксационная спектроскопия, стеклование, супрамолекулярная структура, нанокompозит

DOI: 10.31857/S0023291222030089

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области супрамолекулярной химии вызывают значительный интерес и в последнее время интенсивно развиваются [1]. Соединения включения – класс веществ, занимающий промежуточное положение между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Эти соединения интересны как с практической, так и с теоретической точки зрения.

В частности, известно такое соединение включения, которое формируется в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) с йодом в составе комплекса ПВС–I₂–KI. Соединения включения в системе ПВС–йод формируются при внедрении молекул одного индивидуального химического вещества в свободные имеющиеся или образующиеся полости. Такие структуры можно называть нанокompозитами. Рядом авторов был сделан вывод о нековалентном характере взаимодействия входящих в состав структуры компонентов [2–4].

Как показали исследования методом мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей, компьютерного моделирования для кристаллической структуры комплекса ПВС–йод, полийодные цепочки йода формируются внутри каналов, образуемых закручивающимися в спираль макромолекулами ПВС. Скоординированный анализ данных рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции, введение структурного беспорядка в ранее предложенные модели регулярной структуры синтетического полимера позволили сделать вывод о способе образовании структуры ПВС–I₂–KI.

Наблюдается несколько стадий образования структуры. Сначала образуется неупорядоченная структура упаковки ионов ПВС–йод (форма I), а затем она развивается в форму (II) с более или менее регулярно упакованными слоями ПВС–йод, достигая наконец структуры формы (III) с равномерно расположенными слоями ПВС–йод [5].

Установлено, что процесс формирования кристаллической структуры ПВС–йод происходит по мере обезвоживания студнеобразной системы ПВС–йод. Упорядоченные области образуются при удалении молекул воды, внедренных между полимерными цепями и препятствующих структурообразованию [6–8]. Цвик М.М. нашел, что на одну молекулу I₂ приходится 24 мономерных звена ПВС, и это составляет 2 витка спирали [9].

Йод, включенный в макромолекулу полимера, обнаруживает высокий антимикробный эффект. Подобные системы могут представлять интерес как антисептические лекарственные препараты широкого спектра направленного воздействия на живой организм человека и животных [10].

Цель нашего исследования изучить влияние внедрения молекул йода в ПВС и остаточной воды

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222030089 для авторизованных пользователей.

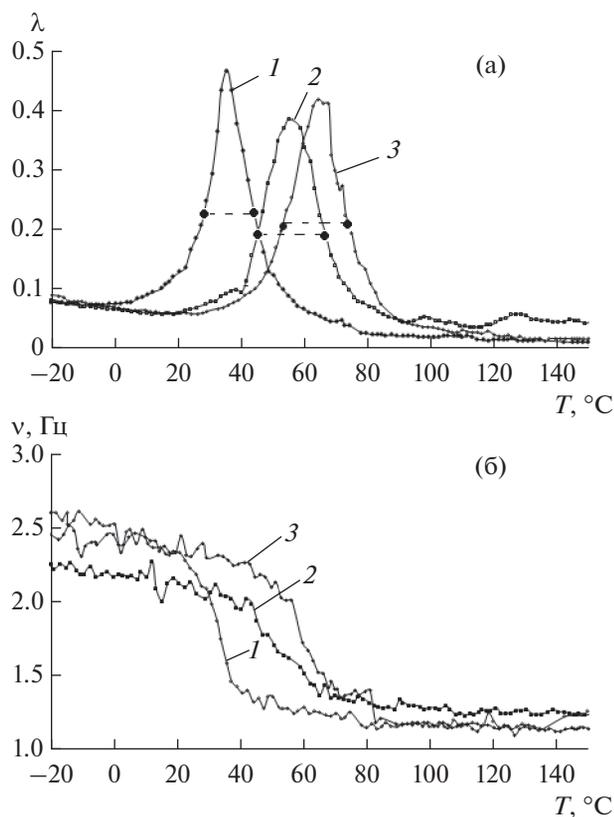


Рис. 1. Спектры внутреннего трения (а) $\lambda = f(T)$ и температурно-частотные зависимости (б) $\nu = f(T)$ образцов ПВС в процессе трех циклов измерения 1,2,3 – последовательно. Точками и пунктиром отмечена полувысота λ .

в системе на образование упорядоченных областей в процессе формирования супрамолекулярной нанокompозитной структуры и на диссипативный процесс, связанный с температурным размягчением сегментов макромолекул.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовался поливиниловый спирт марки Mowiol Kuraray Specialities Europe со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой 68×10^3 Да. Раствор полимера готовили из предварительно набухшей в дистиллированной воде навески с последующим нагреванием в течение нескольких часов до 90°C при тщательном перемешивании. Пленки для исследования готовили путем полива 8% раствора на стеклянную подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре до постоянного веса с конечным содержанием воды $\sim 4\text{--}5\%$. Из приготовленных пленок толщиной 0.4 мм вырезали полоски размером 65×5 мм и пропитывали их спиртовым раствором йода в присутствии йодида калия в течение 2 часов. При этом получались студнеобразные образцы, которые

подвергались последующему досушиванию с термощкафу при 40°C в течение часа. Содержание влаги в них составляло $\sim 4\text{--}7\%$. Механические свойства подготовленных таким образом образцов исследовали на горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих колебаний в диапазоне температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ с шагом нагрева в 1°C , как подробно описано в работе [11]. Таким образом были получены спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$. Принцип работы прибора изложен в статье [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В представленной работе путем сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследован диссипативный α -процесс релаксации в пленках ПВС и в супрамолекулярной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС– I_2 –KI. Для каждого образца было проведено по три цикла измерений логарифмического декремента затухания (обозначенного λ) $\lambda = f(T)$, и температурной зависимости частоты колебательного процесса (обозначенного ν) $\nu = f(T)$, возбужденного в твердом материале, в диапазоне температур от -150°C до $+150^\circ\text{C}$. После каждого цикла измерения определялась потеря влаги в исследуемом образце, после чего он снова подвергался нагреванию в приборе. На рис. 1 и 2 (а, б) показаны спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для индивидуальногo ПВС и для композитной супрамолекулярной системы ПВС– I_2 –KI. Для наглядности на рисунках, представляющих спектры внутреннего трения, выделена только область проявления α -пика релаксации от -20°C (полный спектр в интервале температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ представлен в доп. материалах).

Очевидно, что α -процесс релаксации, проявляемый на спектрах внутреннего трения в виде интенсивного диссипативного процесса, а на температурно-частотных зависимостях в виде дефекта модуля [13, 14], претерпевает существенные изменения при модификации пленок ПВС введением йода в присутствии йодида калия. Эти явления обусловлены изменениями физико-химических свойств материала и отчетливо проявляются в увеличении ширины ΔT непрерывного спектра времен релаксации, как приведено, после математических вычислений в таблицах (табл. 1, 2).

Первоначально содержание остаточной воды в исследуемых пленках до первого цикла измерения составляло приблизительно $4\text{--}7\%$.

При повторных измерениях спектров внутреннего трения в ходе нагревания до 120°C содержание воды в образцах уменьшалось до 4 и 0.5%, температура $T_{\text{отмmax}}$ смещалась в сторону повышения

(табл. 1, 2). Кроме того, ширина α -пика значительно увеличивалась в образцах ПВС–I₂–KI калия при каждом последующем цикле (рис. 2а). Подобное расширение пика диссипативных потерь свидетельствует о расширении непрерывного спектра времени релаксации, увеличении Δt при определении этой величины на уровне $\lambda_{\max}/2$ и, соответственно релаксационной микро неоднородности в структурной подвижности элементов данного процесса при их стремлении к возврату в положение механического и термодинамического равновесия. Такая неоднородность, в свою очередь, обусловлена структурированием макромолекул ПВС в присутствии введенного в систему йода при удалении влаги из пленок ПВС в процессе повторных нагреваний в ходе эксперимента до 120°C. По данным рентгеновской спектроскопии и компьютерного моделирования известно, что ПВС образует кристаллические комплексы с ионами йода, в которых линейные ионы I₃ превращаются в столбчатые массивы и связываются с соседними цепями ПВС плоско-зигзагообразной конформации посредством переноса заряда между ОН группами и I₃ ионами. Эти процессы происходят именно при удалении воды, молекулы которой внедряясь между полимерными цепями препятствуют их упорядочиванию. В пленке, состоящей из чистого ПВС, мы не наблюдаем эффекта существенного расширения области проявления α -пика релаксации (рис. 1а, табл. 1).

Наиболее широкий спектр времен релаксации характерен для системы ПВС–I₂–KI в третьем цикле измерения (табл. 2.).

Математическая постановка

Расчет физико-химических характеристик наблюдаемого процесса в рамках феноменологического модельного представления о возникновении локальных диссипативных явлений на спектрах внутреннего трения проведен исходя из модели стандартного линейного тела [15]. Данная модель позволяет описать пик потерь, налагаемый на фон спектра $\lambda = f(T)$ с использованием дифференциального уравнения [16] в виде:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta} \sigma = \left[(G_1 + G_2) i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta} \right] \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (1)$$

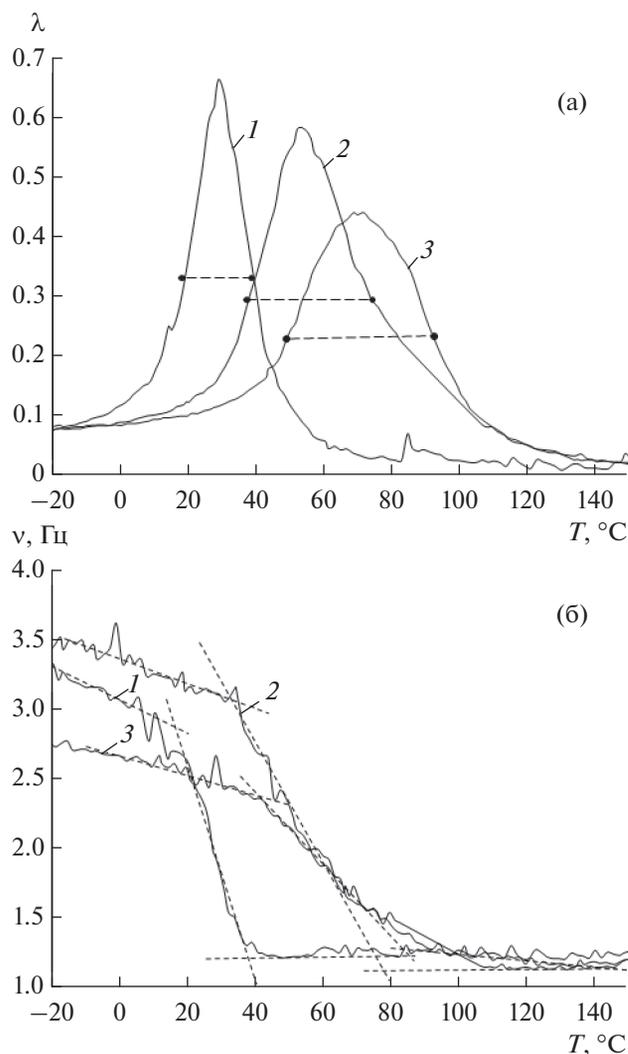


Рис. 2. Спектры внутреннего трения (а) $\lambda = f(T)$ и температурно-частотные зависимости (б) $v = f(T)$ образцов ПВС–I₂–KI калия в процессе трех циклов измерения 1,2,3 – последовательно. Точками и пунктиром отмечена полувысота λ . Пересечение пунктирных линий на рисунке (б) обозначает точки v_H и v_K для процессов α -релаксации.

где σ – напряжения, возникающие в исследуемой системе, G_1 и G_2 – модуль сдвига подсистемы, вызывающей появление пика потерь на спектре $\lambda = f(T)$ и агрегатной формообразующей подсистемы.

Таблица 1. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные физико-химические и физико-механические характеристики для образцов, приготовленных из ПВС

Цикл нагрева	Содержание воды в образце вес. %	$T_{\alpha \max}$, °C	λ_{\max}	$\tau_{\alpha \max}$, с	ΔT при $\lambda = \lambda_{\max}/2$	v_H	v_K	ΔG	U_{α} , кДж/моль	Δt , с
1	4.5	36	0.46	0.101	15	2.3	1.2	0.73	60.88	0.15
2	4	55	0.44	0.102	21	2.4	1.25	0.73	64.81	0.20
3	0.5	65	0.42	0.105	21	2.3	1.2	0.73	66.69	0.19

Таблица 2. Физико-химические и физико-механические характеристики для образцов ПВС, пропитанных спиртовым раствором йода, в составе комплекса I₂-KI

Цикл нагрева	Содержание воды в образце вес. %	T _{αmax} , °C	λ _{max}	τ _{αmax} , с	ΔT при λ = λ _{max} /2	v _н	v _к	ΔG	U _α , кДж/моль	Δτ, с
1	7	29	0.66	0.07	19	3.0	1.2	0.84	58.6	0.12
2	4	53	0.59	0.07	38	3.16	1.2	0.86	63.2	0.23
3	0.5	70	0.44	0.09	44	2.6	1.2	0.79	67.2	0.43

мы вызывающей повышение фона диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ соответственно; η – вязкость исследуемой полимерной подсистемы, вызывающей появление пика потерь; ω – круговая частота колебательного процесса, вызываемого в исследуемой системе.

Решение данного дифференциального уравнения для затухающего колебательного процесса приводит к соотношению вида:

$$\lambda_i = 2\lambda_{\max} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где λ_i и λ_{\max} – текущее и максимальное значение логарифмического коэффициента затухающего колебательного процесса; $\tau = \frac{\eta}{G_1}$ – время релаксации подсистемы, вызывающей появление пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$.

Из соотношения (2) следует, что текущее по температуре λ_i достигает своего максимума в пике потерь при таком значении температуры, при котором выполняется следующее условие:

$$\lambda_i = \lambda_{\max}, \quad \text{при } \omega\tau = 1, \quad (3)$$

где время релаксации есть функция температуры, т.е.

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (4)$$

U – энергия активации диссипативного процесса; $\tau_0 \sim 5 \times 10^{-12}$ с – теоретическое значение предэкспоненциального коэффициента, характеризующего колебательный процесс релаксирующей частицы на дне потенциальной ямы.

Учитывая связь частоты ω с частотой затухающего колебательного процесса ν в виде $\omega = 2\pi\nu$, соотношение (3) позволяет определить время релаксации τ_{\max} в пике локальных диссипативных потерь по соотношению вида:

$$2\pi\nu\tau_{\max} = 1 \rightarrow \tau_{\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T = T_{\max})}. \quad (5)$$

Рассчитанные по соотношению (5) дискретные значения времени α -релаксации для изучаемых систем (табл. 1, 2) показывают некоторое увеличение $\tau_{\alpha \max}$ с проведением трех циклов измерений.

Энергию активации данного процесса возможно определить из Аррениусовской зависимости времени релаксации τ от температуры (соотношение (4)) с учетом (5) в виде

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha \max}}{\tau_0}. \quad (6)$$

Величина энергии активации U_{α} увеличивается для системы ПВС–йод в зависимости от циклов термообработки коррелируя по изменению с изменениями величины $T_{\alpha \max}$ и τ_{\max} (табл. 2) и изменением массы остаточной воды в структуре исследуемой системы.

Таким образом, теоретический анализ пиков локальных диссипативных потерь, обнаруженных на спектрах внутреннего трения, позволяет рассмотреть влияние введения в ПВС молекул йода и рассчитать физико-химические характеристики полученных супрамолекулярных композитных структур.

Кроме того, может быть качественно дана оценка степени релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации в системе ПВС–I₂–KI, как в зависимости от наличия в структуре молекул йода, так и от трехкратного повторения эксперимента.

Физико-механические характеристики системы ПВС–I₂–KI определяются из экспериментальных температурных зависимостей частоты возбужденного в исследуемой системе (рис. 2б).

Именно эти физико-механические характеристики позволяют выявить упругую и неупругую реакцию исследуемой системы на внешнее воздействие, выводящее все структурно-кинетические элементы системы из состояния механического и термодинамического равновесия.

Кроме того, трехкратное нагревание исследуемой системы в процессе эксперимента, позволяет определять изменения температурных интервалов и соотношения упругого и вязкоупругого состояния системы.

В динамическом режиме внешнего воздействия связь между частотой колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, геометрическими характеристиками исследуемого образца и модулем сдвига материала, из которого состоит

исследуемый образец, определяется в виде следующего соотношения [12]:

$$v = \frac{1}{4} \left[G \frac{I_a}{I(I_s + 2I)} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где G – модуль сдвига материала; I_a – полярный момент инерции поперечного сечения образца; I_s – полярный момент инерции образца; I – полярный момент инерции колебательной системы устройства; l – длина образца.

В первом приближении температурными изменениями геометрических характеристик исследуемого образца можно пренебречь ввиду относительной малости их изменений относительно первоначальных значений.

В этом случае соотношение (7) может быть представлено в виде:

$$G \approx k_1 v^2, \quad (8)$$

где $k_1 = \frac{I_a}{16l(I_s + 2I)}$ – постоянный коэффициент.

Температурная зависимость модуля сдвига $G(T)$ должна быть линейной (для образца в кристаллическом состоянии) и повышение температуры на 100 градусов соответствует снижению модуля G на 2–4% [17].

В этом случае и частота v является функцией температуры, т.е. $v = f(T) = v(T)$ и будет изменяться пропорционально температурному изменению модуля $G(T)$, т.е.

$$G(T)k_2 \equiv v^2(T)k_1, \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – постоянные коэффициенты.

В безразмерной относительной форме соотношение (9) может быть представлено в виде:

$$\frac{k_2 G_i(T_i)}{k_2 G_0(T_0)} = \frac{k_1 v_i^2(T_i)}{k_1 v_0^2(T_0)} \Rightarrow \Delta G(T) \approx \Delta v^2(T), \quad (10)$$

где $G_i(T_i)$ и $v_i^2(T_i)$ – текущее по температуре T_i значение модуля сдвига G_i и квадрата частоты v_i^2 ; $G_0(T_0)$ и $v_0^2(T_0)$ – начальные значения при выбранной температуре T_0 .

Таким образом, температурное изменение частоты v колебательного процесса, возбужденного в исследуемом образце, позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига G материала, из которого изготовлен исследуемый образец.

Однако, экспериментальные данные (рис. 1, 2) показывают, что в определенных температурных интервалах, где на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 1, 2a) наблюдаются пики диссипативных потерь, частота v (рис. 1, 2б) на температурной зависимости $v = f(T)$, а следовательно и значения модуля G отклоняются от пропорциональной температурной

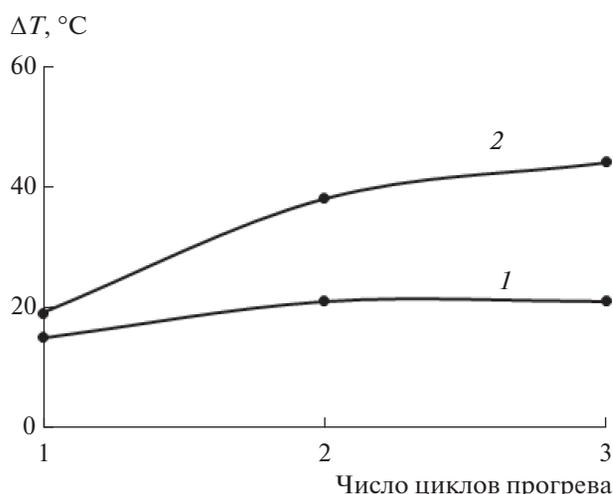


Рис. 3. Температурная область проявления α-пика релаксации ΔT на высоте $\lambda/2$ в процессе трех циклов измерения для образцов ПВС (кривая 1) и для композиционной структуры ПВС-I₂-KI (кривая 2).

зависимости. Это отклонение или дефект модуля определяется в виде:

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{v_0^2(T_0) - v_i^2(T_i)}{v_0^2(T_0)}. \quad (11)$$

Рассчитанные величины $\Delta G(T)$ для системы ПВС-I₂-KI (табл. 1, 2) показывают повышенные значения по сравнению с чистым ПВС при одновременном расширении температурного интервала ΔT на половине высоты пика потерь $\lambda = \lambda_{\max}/2$ (рис. 3).

Повышение значений ΔT также качественно указывает на увеличение релаксационной микро неоднородности диссипативного α-процесса при увеличении циклов термообработки.

Для количественного описания увеличения релаксационной микро неоднородности процесса необходимо рассчитать изменение непрерывного спектра времен релаксации $H(\tau)$ исходя из полученных физико-химических и физико-механических характеристик процесса в данной системе. Расчет $H(\tau)$ возможно провести несколькими методами:

1 – расчет температурной зависимости времени релаксации по арренисовскому соотношению (4) и определение величины абсолютного времени релаксации Δt , соответствующего интервалу температур ΔT для пика потерь на спектре $\lambda = f(T)$;

2 – определение вида функции, описывающей температурное изменение дефекта модуля и используемой в качестве ядра релаксации в уравнении наследственной вязкоупругости Больцмана-Вольтерра;

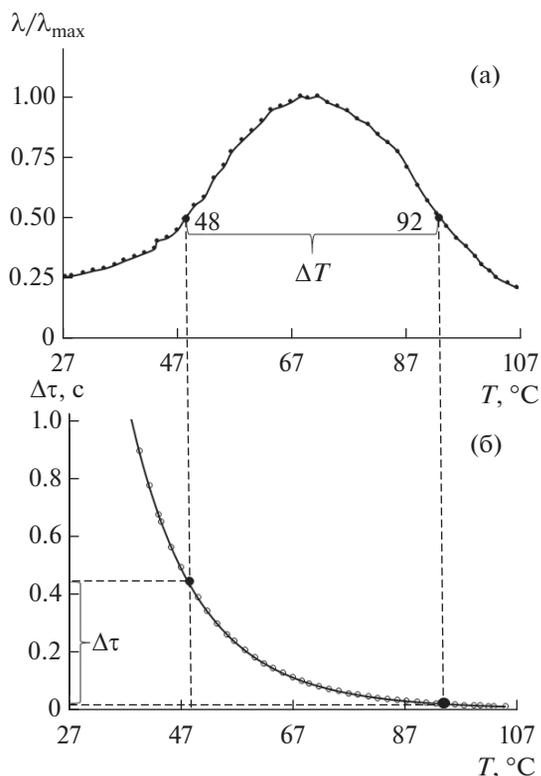


Рис. 4. Приведенный спектр внутреннего трения (а) и спектр времен релаксации (б) в α -пик при третьем цикле измерения образца композитной системы ПВС–I₂–KI. Схематически показано определение ΔT на полувысоте α -пика.

3 – теоретический расчет приведенных зависимостей для различных значений ширины непрерывного спектра времени релаксации $H(\tau)$ и сопоставление этих кривых с экспериментальными данными.

Во втором и третьем случае требуется определение аналитического вида функции релаксации, удовлетворяющей требованиям ее применения в динамическом режиме в широком частотном диапазоне внешних воздействий, выводящих структурные элементы исследуемой системы из равновесного состояния.

В данной работе рассмотрен первый случай. Рассчитано $\Delta\tau = f(\Delta T)$ для системы чистый ПВС и ПВС–I₂–KI с различным числом циклов термообработки (табл. 1, 2). На рис. 4 показан пример определения релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации по приведенным спектрам внутреннего трения (а) и температурной зависимости времени релаксации (б) для третьего цикла нагрева образца ПВС–I₂–KI на полувысоте α -пика $\lambda/2$. Результаты проведенных расчетов можно видеть в табл. 1, 2 и на рис. 5. Обнаружено значительное расширение области времен релаксации $\Delta\tau$, для

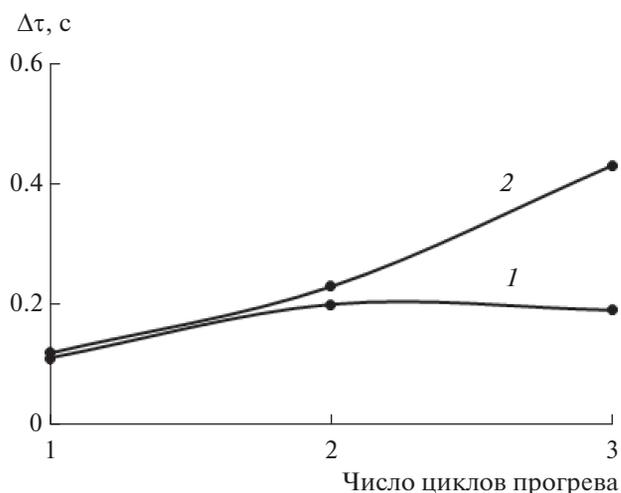


Рис. 5 Изменение времени релаксации $\Delta\tau$ для ПВС (кривая 1) и для системы ПВС–I₂–KI (кривая 2) в процессе трех циклов измерения.

системы, содержащей йод, тогда как для пленки из чистого ПВС мы не наблюдаем увеличение $\Delta\tau$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты и математические расчеты количественно показывают расширение $\Delta\tau$ спектра времени релаксации с каждым циклом термообработки, т.е. циклическое температурное воздействие на систему ПВС–I₂–KI приводит к структурным изменениям в этой системе. Структурные изменения вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. // Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998.
2. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. // Высокомолекулярные соединения включения. Киев.: Наукова думка, 1982. С. 192.
3. Година Д.А., Файерман Г.П. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. № 4. С. 945.
4. Божко Н.Н., Столяров В.П., Волков В.В., Назаров В.Г. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 35.
5. Tashiro Kohji, Kusaka Katsuhiro, Yamamoto Hiroko, et al. // Macromolecules. 2020. V. 53. № 15. P. 6656.
6. Tashiro Kohji, Kitai Hideyuki, Munirah Siti Saharin, Shimaizu Akira, and Takahiko Ito // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 2138.
7. Zhang Rui, Zhang Qianlei, Ji Youxin et al. // Soft Matter. 2018. V. 1. № 13. P. 2546.

8. Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г., Волков В.В., Амаронтов С.В., Дембо К.А. // Высокомолек. соединения А. 2011. Т. 53. № 9. С. 1537.
9. Zwick M.M. // J. Appl. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 9. № 7. P. 2393.
10. Dorota Kida, Olimpia Gładysz, Małgorzata Szulc, Jacek Zborowski, Adam Junka, Maciej Janeczek, Anna Lipińska, Aleksandra Skalec, and Bożena Karolewicz // Polymers. 2020. V. 12. P. 1271.
11. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A., Galushko T.B. // Polymer Science Series A. 2018. T. 60. № 3. С. 284.
12. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B. // Mechanics of Composite Materials. 2020. T. 56. № 1. С. 27.
13. Ломовской В.А. // Научное приборостроение. 2019. Т.29. № 1. С. 33.
14. Lomovskoy V.A., Nekrasova N.V., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Abaturova N.A., Galushko T.B., Gorbunov M.A. // Mechanics of Composite Materials. 2020. V. 56. № 5. P. 685.
15. Механизмы внутреннего трения в твердых телах // Всесоюзное совещание АН СССР Отд. Физико-химии и технологии неорганических материалов. Под ред. Тавадзе Ф.Н., Постников В.С., Гордиенко Л.К. . М.: Наука, 1976. С. 256
16. Гольдберг И.И. // Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание) М.: Химия. 1970. С. 192.
17. Физическая энциклопедия М.: Научное издательство “Большая Российская энциклопедия” 1992. Т. 3. С. 176–177.

УДК 544.032+544.77.025.5+539.20

ЭВОЛЮЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В МИКРОПОРОШКАХ ПРИ ИХ ТЕМПОРАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2022 г. В. И. Савенко*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия***e-mail: visavenko@rambler.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 10.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

В рамках стохастической динамической модели процесса механической обработки металлических микропорошков в шаровой планетарной мельнице получены теоретические темпоральные (изменяющиеся во времени) зависимости параметрических характеристик логарифмически нормальных функций распределения частиц по их размерам для ряда металлов, принадлежащих к группам IIА, IIIВ, IVА и VIА таблицы Менделеева. На основе решений кинетического уравнения Фоккера-Планка-Колмогорова теоретически рассчитаны вариации во времени наиболее информативных моментов указанных функций распределения. Показано, что предложенная методика обладает достаточными прогностическими возможностями для правильного предсказания временного поведения основных статистических характеристик канонических ансамблей вышеперечисленных порошковых систем, а также для темпорального гранулометрического анализа состава этих систем при их механообработке в шаровых мельницах.

Ключевые слова: металлический микропорошок, шаровая планетарная мельница, функция распределения частиц по размерам, кинетическое уравнение Фоккера-Планка-Колмогорова

DOI: 10.31857/S0023291222030107

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, металлические и полуметаллические порошки являются исходным сырьем для многих промышленных металлургических технологий [1, 2]. Такие технологии включают, как правило, стадию механической обработки (механоактивацию) порошковых материалов в мельницах различного типа [3]. Механообработка используется, в частности, для получения заранее заданных гранулометрических характеристик порошка, которые существенно зависят от физико-химических условий и продолжительности процесса [4–19].

В научной литературе опубликовано достаточное количество исследований, в которых этому вопросу уделяется должное внимание [4–10, 14, 17, 19]. Однако в большинстве из них рассматриваются лишь конкретные порошковые системы, а анализ временного поведения статистических характеристик этих систем (канонических ансамблей микрочастиц) носит узкоспециальный и эмпирический характер. Такой подход не позволяет заранее предсказать влияние условий механической обработ-

ки порошковых материалов в каждом новом случае и, в частности, оптимизировать длительность процесса, и/или заранее выбрать подходящую среду.

Исключением в массиве таких исследований является цикл работ В.П. Малышева с сотрудниками (см. [20,21] и др.). В статьях, опубликованных этой группой, изложены результаты теоретических разработок вероятностно-статистической модели, которая описывает кинетику процесса измельчения руд и обладает немалыми прогностическими возможностями. Такая модель позволяет успешно предсказывать временные изменения фракционного состава статистического канонического ансамбля упруго-хрупких частиц при их механообработке в мельницах различного типа. Однако физико-механические характеристики обрабатываемого материала, а, следовательно, и вероятностные параметры, определяющие гранулометрический состав отдельных фракций и межфракционные кинетические переходы в таком ансамбле, предполагаются в данной модели не зависящими от времени механообработки. Такая

модель не может служить для описания процесса механической обработки металлических микропорошков, если этот процесс включает пластическую моду изменения формы и/или объема микрочастиц. Влияние такой моды на процесс механообработки микропорошка зачастую приводит к заметному изменению физико-механических характеристик материала микрочастиц в этом процессе. Указанное обстоятельство, в свою очередь, может вызвать радикальные изменения динамики и режимов механообработки такого микропорошка.

Ранее в работе [22] для успешного решения вышеупомянутых проблем была предложена простейшая математическая анзац-модель (эвристическое кинетическое уравнение) процесса механообработки металлических и полуметаллических микропорошковых материалов, включающая в рассмотрение пластическую деформацию микрочастиц, а также учитывающая динамический и стохастический факторы процесса. Модель позволила на основе знания физико-химических, кинематических и граничных условий процесса механообработки описать и/или заранее предсказать вариации во времени статистических характеристик функций распределения микропорошковых частиц по их объемным, и/или линейным размерам. В рамках этой модели на основе анализа массива экспериментальных данных, полученных авторами [22], было установлено, что во всех случаях механической обработки металлических и полуметаллических микропорошков в шаровых планетарных мельницах статистические функции, описывающие распределения частиц по размерам в этих микропорошках, принадлежат к группе логнормальных (логарифмических гауссовых) функций [23].

В данной работе для достижения той же цели использован иной, более общий и универсальный подход. В основе этого подхода лежит получение и анализ решений кинетического уравнения Фоккера-Планка-Колмогорова (ФПК) [24–28], которое описывает темпоральное поведение соответствующих логнормальных функций распределения при заданных граничных и начальных условиях процесса механообработки микропорошков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментально-теоретический анализ с применением уравнения ФПК базировался на результатах экспериментов по механообработке микропорошков металлов и полуметаллов, принадлежащих к ПА, ППВ, IVA и VIA группам таблицы Менделеева, которые были опубликованы ранее в работе [22]. Для полного понимания изложенных в данном сообщении новых результатов и выводов здесь необходимо напомнить, что в эксперимен-

тах, описанных в [22] использовали следующие кристаллические микропорошки промышленного производства: алюминий марки АСД-4 (средний объемно-взвешенный линейный размер (диаметр) частиц $d_v = 20\text{--}30$ мкм), вольфрам ПВ-2 ($d_v = 10\text{--}20$ мкм), гафний ГФМ ($d_v = 10\text{--}20$ мкм), магний МПФ-4 ($d_v = 150\text{--}250$ мкм), никель ПНК-УТ3 ($d_v = 8\text{--}15$ мкм), титан ПТМ-1 ($d_v = 50\text{--}60$ мкм), цирконий ИМП ($d_v = 10\text{--}20$ мкм), а также аморфный бор Б-99В ($d_v = 2\text{--}4$ мкм).

Механообработка микропорошков проводилась в лабораторной планетарно-центрифужной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Мелющими телами служили изготовленные из сплава ШХ-15 шары диаметром 6 мм и общей массой $M = 100$ г. Масса порошковой пробы в индивидуальном эксперименте составляла $m = 10$ г. Круговая скорость вращения цилиндрических барабанов вокруг собственных осей – $\Omega = 1820$ об/мин, круговая скорость орбитального вращения цилиндрических барабанов-контейнеров (круговая скорость водила) составляла $\omega = 1090$ об/мин, частота этого вращения $\nu_0 = \omega/2\pi = 169$ рад/мин. Продолжительность механообработки t индивидуальной порошковой пробы фиксировалась во временном интервале от 3 до 21 мин (в некоторых случаях – до 50 мин). В качестве размольной среды использовали очищенный неполярный гексан.

Гранулометрические характеристики микропорошков определяли с помощью жидкофазного (в среде пропанола) трехлазерного дифрактометрического анализатора высокого разрешения Microtrac S3500. Для разрушения агрегатов слабосвязанных микрочастиц, образующихся в порошковом материале в результате его “слеживания”, проводилось предварительное ультразвуковое вибрационное диспергирование уже загруженных в рабочий объем анализатора порошковых проб в течение 3–6 мин.

Для каждой исследованной порошковой пробы были построены интегральные и дифференциальные функции распределения микрочастиц по размерам и определены их статистические моменты, зависящие от длительности t механообработки: средний объемно-взвешенный диаметр $\langle d_v \rangle \equiv mv(t)$, средний поверхностно-взвешенный диаметр $\langle d_s \rangle \equiv ma(t)$, средний численно-взвешенный диаметр $\langle d_n \rangle \equiv mn(t)$, а также стандартное среднеквадратичное отклонение $sd(t) = D(t)^{0.5}$, где $D(t)$ – дисперсия функции распределения. Вычисляли также медиану функций распределения $Dia(t)$, а также асимметрию $ski(t)$ и эксцесс $kg(t)$ этих функций [23]. В рамках модели сферических микрочастиц рассчитывали удельную поверхность порошка $cs(t)$.

Элементарные вероятностно-статистические пролегомены теории.

Рассмотрим одномодальную двухпараметрическую интегральную функцию распределения логарифмически нормального вида $LN(x, \mu, \sigma^2)$ [23]:

$$LN(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times \int_0^x \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln y - \mu}{\sigma}\right)^2\right] dy = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{Erf}\left[\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right], \quad (1)$$

со случайной безразмерной переменной $x > 0$, количественно характеризующей индивидуальную микрочастицу (ее приведенный объем $x = v/v_0$, или приведенный диаметр $x = d/d_0$). Здесь величины v_0 и d_0 – заранее выбранные масштабирующие единицы объема и диаметра микрочастиц.

Функция $LN(x, \mu, \sigma)$ содержит два безразмерных параметра, изменяющихся в следующих пределах: $-\infty < \mu < +\infty$ и $\sigma > 0$. Соответствующая ей дифференциальная функция $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ (плотность вероятности фиксации конкретного значения переменной x такого распределения) имеет следующий вид:

$$\ln N(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - \mu)^2/2\sigma^2}. \quad (2)$$

Наиболее информативными статистическими характеристиками (моментами) этого распределения являются: математическое ожидание (среднее значение) случайной переменной:

$$E[x] = \langle x \rangle = \exp(\mu + 0.5\sigma^2), \quad (3)$$

медиана этого распределения: $\operatorname{Dia}[x] = e^\mu$, его мода: $\operatorname{Mo}[x] = \exp(\mu - \sigma^2)$ и дисперсия $D[x]$:

$$D[x] = [\exp(\sigma^2) - 1] \exp(2\mu + \sigma^2). \quad (4)$$

Начальные моменты k -того порядка указанной функции распределения рассчитываются по общей формуле

$$E[x^k] = \exp(k\mu + 0.5k^2\sigma^2), \quad k \in [N]. \quad (5)$$

В работе [22] для описания временного изменения объема любой микрочастицы, находящейся в микропорошковом ансамбле при его механообработке, было получено обобщенное стохастически-динамическое уравнение Ланжевена в безразмерных переменных:

$$du(\tau)/d\tau = \alpha qu(\tau) + b[u(\tau)]^{2/3} + \beta \Delta u(\tau). \quad (6)$$

Таковыми переменными в выражении (6) являются: безразмерное время $\tau = v_0 t$ и безразмерный объем $u(\tau) = v_i(\tau)/v_{i0}$, где v_{i0} – реальный микрообъем некоторой случайно выбранной i -той порошковой микрочастицы перед механообработкой (т.е. при $\tau = 0$), а $v_i(\tau)$ есть ее микрообъем в

момент времени τ ; наконец $\Delta u = \Delta v_i(\tau)/v_{i0}$, где $\Delta v_i(\tau)$ – флуктуирующая (стохастическая) добавка к микрообъему $v_i(\tau)$ выбранной i -той микрочастицы, зафиксированная в момент времени τ . При этом предполагается, что при темпоральных (зависящих от времени) изменениях этой добавки в общем случае выполняются условия Винеровского типа: 1) $\langle \Delta v_i(\tau) \rangle = 0$ и 2) $[\langle \Delta v_i(\tau_1) \cdot \Delta v_i(\tau_2) \rangle]^{1/2} = \Phi_0 \delta(\tau_1 - \tau_2)$ [26, 27]. В последнем соотношении величина Φ_0 – не зависящая от времени механообработки τ характеристика стохастического процесса, имеющая размерность объема $[m^3]$ и носящая название интенсивности Ланжевеновского источника, а $\delta(\tau_1 - \tau_2)$ – дельта-функция Дирака.

Коэффициентами в уравнении (6) являются следующие безразмерные комплексы и критерии подобия: комплекс $\alpha = Mv_1/mv_0 > 0$, где v_1 – частота успешного (т.е. приводящего к изменению объема микрочастицы) квазирегулярного ударного воздействия инструмента (шаров) на выбранную микрочастицу; комплексный критерий Иоффе-Давиденкова-Фридмана (ИДФ): $q = f(\tau_p/\tau_s) = (1 - \tau_p/\tau_s)$, где τ_p – предел текучести материала этой микрочастицы, а τ_s – предел его прочности; Напомним здесь, что знак критерия ИДФ определяет вид разрушения материала микрочастицы (или характер изменения ее объема): хрупкий (при $q < 0$), или пластический (при $q > 0$) [29–31].

Комплекс b и симплекс β также являются безразмерными критериями подобия процесса [32–35] и выражаются, соответственно, в виде $b = \{v_2 \gamma / [\lambda(v_{i0})^{1/3} v_0]\} > 0$ и $\beta = (v_3/v_0) > 0$. Здесь v_2 – частота успешных (результативных) взаимных столкновений двух индивидуальных микрочастиц ансамбля между собой, обусловленных перемешиванием микропорошка при вращении мельницы и приводящих к их слипанию; γ – поверхностная энергия материала микрочастицы; λ – нормирующий множитель, характеризующий максимально возможную энергонапряженность упругого контакта микрочастиц $[Дж/м^3]$, или $[Н/м^2]$; v_3 – основная частота в частотном спектре стохастического силового воздействия на микрочастицу. В соответствии с общепринятой формулировкой Ланжевеновского стохастического процесса $v_3 \gg v_1$ и $v_3 \gg v_2$.

Результаты статистического анализа и их обсуждение.

Темпоральную (зависящую от времени) эволюцию среднего значения линейного размера микрочастиц $\langle x(\tau) \rangle$ и дисперсии $D(\tau) = [\operatorname{sd}(\tau)]^2$ функции распределения $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц по их линейным размерам $x = (u/\theta)^{1/3}$, а также контемпо-

ральные изменения моментов этой функции более высокого порядка – асимметрию $sk(\tau)$ и эксцесс $kg(\tau)$, можно выявить, применяя методику Г. Хакена [27], основанную на использовании синтеза уравнения ФПК и модифицированного соотношения (6). Такой синтез применительно к рассматриваемой задаче в рамках Винеровского приближения имеет вид:

$$\frac{df(x, \mu, \sigma)}{d\tau} = -\frac{\partial}{\partial x} [k(x)f(x, \mu, \sigma)] + \beta\Phi_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, \mu, \sigma). \quad (7)$$

В этом уравнении дифференциальная функция распределения $f(x, \mu, \sigma) \equiv \ln N(x, \mu, \sigma)$ по-прежнему определяется уравнением (2), а функционал $k(x) = [dx(\tau)/d\tau] = [\alpha qx + b + \beta\Phi(\tau)/x^2]/3$ представляет собой модифицированную сумму динамических и стохастического членов в обобщенном уравнении Ланжевена (6), переменная x в которых является безразмерным диаметром микрочастицы. Первый член уравнения (7) после знака равенства называется переносным, второй – диффузионным.

Дифференцируя левую и правую части уравнения (7) соответственно, по времени τ и линейному размеру микрочастиц $x(\tau)$, поделив затем результат на функцию $f(x, \mu, \sigma)$, появляющуюся в качестве сомножителя в каждом члене уравнения после такого дифференцирования, можно получить новое дифференциальное уравнение, содержащее степени переменной x вплоть до четвертой. Приравнявая члены, содержащие одинаковые степени x в левой и правой частях этого уравнения, нетрудно найти соответствующие выражения для характеристик $d\mu/d\tau$ и $d\sigma/d\tau$. Их интегрирование в условиях, когда переносный член в уравнении (7) преобладает, приводит к временным зависимостям параметров $\mu(\tau)$ и $\sigma(\tau)$. В нулевом приближении по переменной x они имеют следующий вид: $\mu(\tau) = \mu_0 + (2\alpha q\tau/3)$ и $\sigma(\tau) = \sigma_0 \exp(-\alpha q\tau/3)$. При этом выражения для среднего значения распределения $\langle x(\tau) \rangle$ и его дисперсии $D(\tau)$ принимают следующую форму:

$$\langle x(\tau) \rangle = -b/(\alpha q) + (3/\alpha q) \times \exp\{[(2\alpha q\tau/3) + \mu_0] + 0.5\sigma_0^2 \exp(-2\alpha q\tau/3)\}, \quad (8.a)$$

$$D(\tau) = \{\exp[\sigma_0^2 \exp(-2\alpha q\tau/3)] - 1\} \times \exp\{(4\alpha q\tau/3 + 2\mu_0) + \sigma_0^2 \exp(-2\alpha q\tau/3)\}. \quad (8.б)$$

Детальный анализ этих соотношений показывает, что ход временных зависимостей $\langle x(\tau) \rangle$ и $sd = [D(\tau)]^{0.5}$ определяется в общем случае не только знаком и величиной управляющего параметра $q(\tau)$, но также величиной параметра $\sigma_0^2 > 0$ (или величиной параметра μ_0 с учетом его знака).

Кроме того, в большинстве случаев при анализе темпорального поведения величины $\langle x(\tau) \rangle$ следует также обращать внимание на зависимость асимптотики решений (8.a) от предельных значений параметрического комплекса $(2\alpha|q\tau)/3$. Действительно, при выполнении левостороннего предельного условия $\tau \ll \tau_{cr3} = 3/(2\alpha|q)$, т.е. при достаточно малых временах механообработки τ можно разложить обе экспоненты, присутствующие в выражении (8a), в ряд Тейлора, ограничиваясь при этом лишь первыми двумя его членами. Тогда после элементарных преобразований получим:

$$\langle x(\tau) \rangle = -\frac{b}{\alpha q} + \frac{3}{\alpha q} \left\{ \exp\left(\mu_0 + \frac{\sigma_0^2}{2}\right) \left[1 + \frac{1}{3} \alpha q \tau (2 - \sigma_0^2) \right] \right\}. \quad (9)$$

Теперь очевидно, что для того, чтобы при условии $\tau \ll \tau_{cr3}$ осуществлялся процесс измельчения порошковых микрочастиц, необходимо и достаточно, чтобы $\sigma_0^2 > 2$ при любом знаке критерия q . Минимальное значение $\langle x(\tau) \rangle_{min}$, которое может быть достигнуто в таком процессе, определяется величиной τ_{cr3} .

В то же время при $\tau \geq \tau_{cr3}$ измельчение порошковых микрочастиц может смениться их агломерацией, если с самого начала механообработки соблюдается условие $q = \text{const} > 0$ (см. ниже).

Если же по-прежнему выполняются условия: $\tau \ll 3/(2\alpha|q)$, но $\sigma_0^2 < 2$, то с самого начала механообработки микропорошка при росте безразмерного времени τ будет наблюдаться процесс агломерации микрочастиц. При достаточно большом значении τ_{cr3} этот процесс может закончиться финальным образованием единственной мегачастицы, имеющей массу $m = \sum_i m_i$. Однако это возможно лишь при условии, что общая масса m микропорошка не слишком велика.

В противоположном предельном случае, когда $\tau \gg 3/(2|q)$ следует вернуться к анализу исходного решения (8.a). При этом оказывается, что независимо от величины параметра $\sigma_0^2 > 2$ при $q > 0$ это решение предсказывает агломерацию порошковых микрочастиц, а при $q < 0$ – их измельчение до отрицательных размеров, что физически бессмысленно. Фактически речь здесь может идти лишь об измельчении микрочастиц до атомных размеров.

Эти выводы уточняют и дополняют предварительное заключение о влиянии знака управляющего параметра $q(\tau)$ на ход процесса механообработки, которое было сделано при анализе предложенной ранее эвристической анзац-модели процесса (см. работу [22]). Однако вывод о том, что при $\tau \gg 3/(2|q)$ и $q < 0$ возможно измельчение микрочастиц до атомных размеров, не только не соот-

ветствует заключению, полученному при анализе анзац-модели, но также противоречит результатам многочисленных экспериментов (см. [22] и список цитируемых в ней источников). В действительности это противоречие легко разрешается, если принять во внимание то обстоятельство, что в рассматриваемом теоретическом варианте характеристика $q(\tau)$ не может быть константой процесса. В реальном процессе механообработки первоначальный режим измельчения микропорошка, характеризуемый значением $q(\tau) < 0$, при достаточно больших временах механообработки τ (т.е. при малых значениях $\langle x(\tau) \rangle \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ м) прекращается из-за смены знака $q(\tau) < 0$ благодаря задействованию сверхпластичной моды деформирования материала микрочастиц [5].

Обобщая результаты вышеприведенного анализа, можно заключить, что темпоральная граница τ_{cr3} между режимами агломерации и измельчения частиц микропорошков в общем случае – при анализе процесса механообработки на основе уравнения ФПК, определяется не только знаком критерия q , но также и численным значением нового критерия подобия – безразмерного комплекса $\tau_{cr3} \approx 3/(2\alpha|q|)$. В реальном временном масштабе t [мин] эта граница определяется соотношением $t_{cr3} = \tau_{cr3}/v_0 \approx 3m/[2v_1M(1 - \tau_p/\tau_s)]$. В экспериментах, описанных в [22], при механообработке металлических микропорошков в шаровой планетарной мельнице в большинстве случаев выполнялись следующие условия: $(m/M) = 0.1$, $(\tau_p/\tau_s) \approx 1.01 - 1.1$ и $q = -0.01 - 0.1$. Тогда $t_{cr3} \approx (1.5 - 15)/v_1$. Найденный ранее в работе [22] диапазон возможных значений частоты $v_1 \approx 1.26 - 2.5$ мин⁻¹ позволяет теперь получить интервальную оценку граничного значения $t_{cr3} \approx 0.6 - 12$ мин. Эта оценка не зависит от частоты v_0 и по порядку величины совпадает с многочисленными экспериментальными данными, ранее полученными при механообработке различных металлических микропорошковых систем [22].

Обратимся теперь к анализу временного поведения дисперсии $D(\tau)$ соответствующих распределений (см. определение (4)). При выполнении принятого ранее условия $\tau \ll \tau_{cr3} \approx 3/(2\alpha|q|)$ можно опять разложить входящие в выражение (8.б) для дисперсии D первую и третью экспоненты, содержащие член $\exp(\sigma^2)$, в ряд Тейлора с точностью до 3-его члена разложения. При этом для дисперсии $D(\tau)$ получается следующее выражение (при $q < 0$):

$$D(\tau) = \left(-\frac{3}{\alpha|q|} \right)^2 \left\{ \left[\sigma_0^2 \left(1 + \frac{2\alpha|q|\tau}{3} \right) \right] \times \exp \left[-\frac{4\alpha|q|\tau}{3} + 2\mu_0 + \sigma_0^2 \left(1 + \frac{2\alpha|q|\tau}{3} \right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Очевидно, что экспоненциальный множитель в этом выражении будет уменьшаться с течением времени лишь в том случае, когда выполняется условие $\frac{4\alpha|q|\tau}{3} > \sigma_0^2 \frac{2\alpha|q|\tau}{3}$, или $\sigma_0^2 < 2$, как это уже потребовалось ранее при анализе поведения величины $\langle x(\tau) \rangle$ для варианта, при котором $\tau \gg \tau_{cr3}$ и $q < 0$ (т.е. при измельчении порошковых микрочастиц). В то же время множитель $\sigma_0^2 \left(1 + \frac{2\alpha|q|\tau}{3} \right)$, стоящий перед экспонентой в соотношении (10), будет при увеличении времени τ механообработки неограниченно возрастать. Таким образом, при возрастании времени τ в пределах $0 < \tau < \tau_{cr3}$ между указанными множителями будет осуществляться конкуренция. Следовательно, при некотором значении $0 < \tau_{max} < \tau_{cr3}$ дисперсия D должна достичь своего экстремального значения $D_{max}(\tau_{max})$. Этот экстремум в данном случае является максимумом, который действительно наблюдается на опыте (см. рис. 1, график зависимости величины $sd(t) = [D(t)]^{0.5}$ от реального времени эксперимента t [мин]). Временное местоположение этого максимума определяется двумя общеизвестными условиями: $\partial D(\tau_{max})/\partial \tau = 0$ и $\partial^2 D(\tau_{max})/\partial \tau^2 < 0$. Подставляя в эти соотношения выражение (10) для функции $D(\tau)$, несложно найти уравнение, связывающее τ_{max} с начальным параметром σ_0^2 логнормального распределения $f(x, \mu, \sigma) = \ln N(x, \mu, \sigma)$. Это уравнение имеет следующий вид:

$$\tau_{max} = [(3/2)(1 - \sigma_0^2)] / [(\sigma_0^2 - 2)\alpha|q|]. \quad (11)$$

где по-прежнему $\alpha = v_1M/v_2m$. Естественное условие $\tau_{max} > 0$ позволяет дать интервальную оценку теоретически возможным значениям параметра σ_0^2 : $1 < \sigma_0^2 < 2$. При этом для реального времени t [мин] имеет место очевидное равенство $t_{max} = \tau_{max}/v_0$.

Для конкретизации результатов решения общей задачи в качестве типичного примера ограничимся пока анализом случая механообработки вольфрамового микропорошка.

Подставляя в найденное выражение для t_{max} соотношение (11) и экспериментальные значения входящих в него параметров задачи: $m/M = 0.1$, $|q| \approx 0.02$ при $q < 0$, $v_0 = 169$ мин⁻¹, а также вычисленное в работе [22] для процесса механообработки вольфрамового микропорошка значение $v_1 = 2.5$ мин⁻¹, можно получить следующее выражение для t_{max} :

$$t_{max} = [m/(Mv_1|q|)](1 - \sigma_0^2) / (\sigma_0^2 - 2) = 20.8(1 - \sigma_0^2) / (\sigma_0^2 - 2). \quad (12)$$

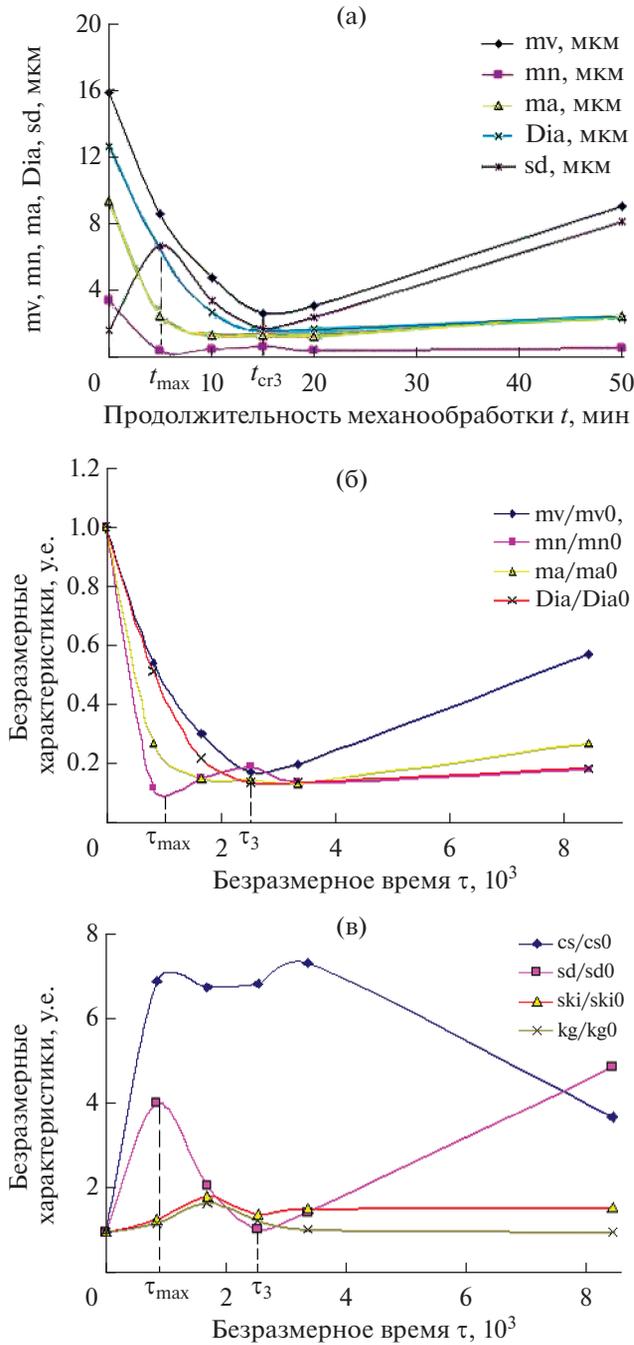


Рис. 1. Темпоральные зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового вольфрама по их объемно-взвешенным линейным размерам при механической обработке порошка в гексане: (а) – в размерных, (б) и (в) – в безразмерных переменных. По оси абсцисс отложено безразмерное время τ , связанное с реальным временем t соотношением $\tau = v_0 t$.

Далее по экспериментально найденному для микропорошкового вольфрама значению $t_{\max} = 4.5\text{--}5.0$ мин (см. рис. 1, график функции $sd(t)$), при помощи соотношения (12) можно найти то фиксированное значение параметра $\sigma_0^2 > 0$, которое этот параметр должен принимать при наличии

максимума, наблюдаемого на графике $sd(t)$. Расчет показывает, что в этом случае $\sigma_0^2 = 1.62 \pm 0.03$.

Найденное значение параметра σ_0^2 , обеспечивающее наличие t_{\max} при наблюдаемом в экспериментах с вольфрамовым микропорошком значении $t_{\max} = (4.5\text{--}5.5)$ мин, позволяет получить со-

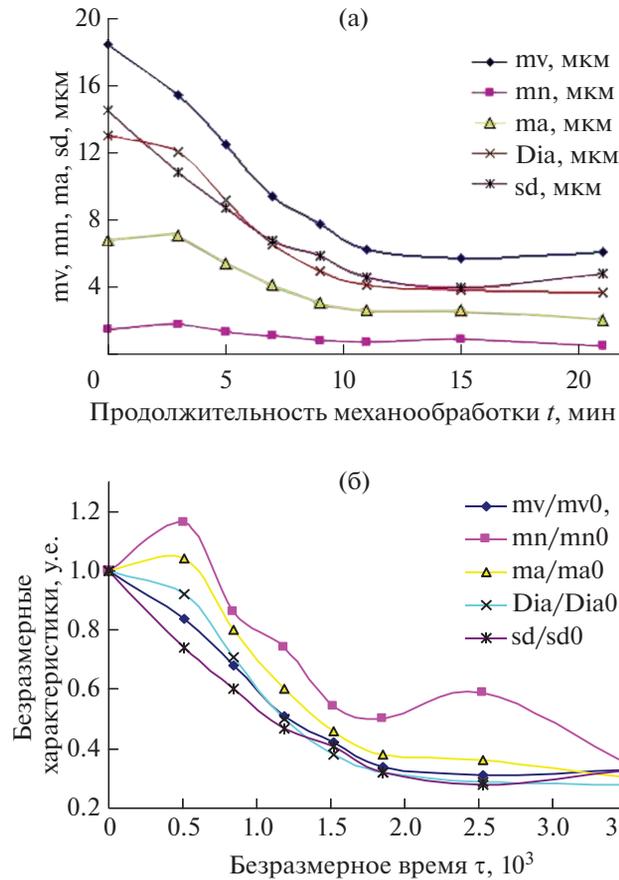


Рис. 2. Темпоральные зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового гафния по их объемно-взвешенным линейным размерам при механообработке в гексане: (а) – в размерных, (б) – в безразмерных переменных. Отложенное по оси абсцисс безразмерное время τ по-прежнему связано с реальным временем t соотношением $\tau = v_0 t$.

ответствующую оценку параметра μ_0 для данного случая. Действительно, при выполнении общего условия нормировки $\langle x_{i0} \rangle = 1$ и вытекающего из него соотношения $\mu = \{\ln[(\alpha q + b)/3] - \sigma_0^2/2\}$, для значения $\sigma_0^2/2 = 0.81$ имеем: $\mu_0 = -7.71 \pm 0.02$. При этом расчете были использованы следующие, полученные на опытной основе, оценочные значения параметров процесса измельчения порошкового вольфрама: $\alpha q/3 \cong -5 \times 10^{-4}$ при $q \cong -0.02$. и $b/3 = v_1 \gamma / [3\lambda v_0 (v_{i0})^{1/3}] = 1.5 \times 10^{-3}$ (при экспериментально определенных нами значениях $(v_{i0})^{1/3} = 16$ мкм и известных значениях величин $\lambda \approx \sigma_s = 10^9$ Н/м², и $\gamma \approx 2.5$ Дж/м² для вольфрама [36])

Оценки параметров σ_0^2 и μ_0 дифференциальной функции распределения $\ln N(x, \mu_0, \sigma_0^2)$, рассчитанные для других исследованных нами металлических микропорошков показывают, что область возможных изменений этих параметров во всех

рассмотренных случаях ограничивается следующими неравенствами: $1 < \sigma_0^2 < 2$ и $-8 \leq \mu_0 \leq -5$.

При столь широком интервале возможных значений σ_0^2 и μ_0 величина t_{\max} оказывается не всегда доступной для экспериментального наблюдения. Например, при достаточно большом, но теоретически допустимом значении $\sigma_0^2 = 1.9$ величина $t_{\max} \approx 53$ мин, и при ограничении продолжительности механообработки величиной $t \leq 21$ мин перегиб на темпоральном графике $sd(t)$ наблюдаться не будет.

С другой стороны, в достаточно часто встречающихся случаях, (например, при механообработке микропорошкового гафния) величина $t_{\max} \leq 1-2$ мин. В таких случаях обнаружить максимум на временной зависимости $sd(t)$ экспериментально также не удастся (см. график зависимости $sd(t)$ на рис. 2а и 2б).

Зафиксированный с временным шагом $\Delta t \approx 2-3$ мин темпоральный график для этой характеристики будет сразу меняться во времени симбатно

(т.е. качественно одинаково) изменениям среднего значения $\langle x(t) \rangle$ (см. рис. 2б). При этом расчеты показывают, что возможное уменьшение значения t_{\max} на порядок (с 1 мин до 0.1 мин) слабо влияет на значениях параметров σ_0^2 и μ_0 логнормальной функции распределения.

Здесь также уместно отметить, что величина t_{\max} формально не будет зависеть от значения μ_0 , если параметр μ_0 является функцией заранее найденного аргумента σ_0^2 , как это было принято при приведении ранее выполненных вычислений.

Поскольку начальные моменты более высокого порядка согласно определению (5) связаны со средним значением $\langle x(\tau) \rangle$ (первым начальным моментом при $k = 1$) степенными показателями k , их временные зависимости будут симбатно повторять временно поведение первого начального момента (см. [22], рис. 7, 9–11).

Возвращаясь к рассмотрению уравнения (7), следует отметить, что в тех случаях, когда условия механообработки микропорошка таковы, что в этом уравнении преобладает диффузионный член, оно становится стандартным уравнением одномерной диффузии. Тогда из его решения следует равенство $\langle |x(\tau)| \rangle = (\beta |\Phi_0| \tau)^{0.5}$, которое также является следствием известной формулы Эйнштейна-Смолуховского для броуновского движения. (см. например, монографии [28, 37]). При преобладании диффузионного члена в решении уравнения (7) указанное равенство в большей мере соответствует эксперименту, нежели полученное в работе [22] общее решение (13) эвристического уравнения (6):

$$u(\tau) = \{[(1 + b/\alpha q) \exp(\alpha q \tau/3)] - b/\alpha q\}^3 + \beta (\text{sign} \Phi_0) |\Phi_0|, \quad (13)$$

которое в таких условиях может сводиться лишь к линейному по времени τ соотношению $\langle |x(\tau)| \rangle = \beta |\Phi_0| \tau$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментально-теоретического анализа процессов механообработки однокомпонентных микропорошков, изложенные в работе [22], а также в данном сообщении, свидетельствуют о принципиальных различиях в темпоральном поведении разнотипных микропорошков в указанных процессах. Эти различия обусловлены не только возможным несовпадением граничных и начальных условий процесса механообработки. Они коренятся главным образом в динамике изменения физико-химических свойств порошковых материалов и размольных сред. Отсюда происходят различия и в стохастически-динамическом инструментарии, применяемом для темпорального

описания механоактивационных процессов, и в конкретизации составляющего его основу математического аппарата, пригодного для решения поставленной задачи.

Также совершенно очевидно, что методические подходы и приемы, предложенные в работе [22] и в данной работе, не ограничиваются приведенными примерами однокомпонентных порошковых систем. Такие подходы можно успешно использовать для разработки моделей, пригодных для прогнозирования темпоральной эволюции гранулометрических характеристик иных, более сложных и практически гораздо более важных, многокомпонентных микропорошковых систем. Сказанное относится, в первую очередь, к таким композиционным микропорошковым системам, как полиметаллические, металлоуглеродные, или металлополимерные микропорошковые смеси, потребность в прогнозировании темпорального поведения которых в настоящее время особенно актуальна.

Одним из преимуществ предлагаемой методики является ее универсальность. Применение ее в каждом конкретном случае позволяет решать как прямую, так и обратную задачи механообработки микропорошков.

Прямая задача механообработки состоит в прогнозировании темпорального поведения микропорошковой системы по заранее известным, наперед заданным энергосиловым параметрам процесса механообработки и микроструктурным характеристикам материала микрочастиц. К таким характеристикам относятся, в первую очередь, предел текучести, предел прочности, коэффициенты деформационного упрочнения и температурного разупрочнения, поверхностная энергия микропорошкового материала и т.п. Для прогнозирования темпорального поведения микропорошка необходимо также знание физико-химических и реологических характеристик заданной размольной среды.

Решение обратной задачи механообработки заключается в определении вышеуказанных характеристик материала микрочастиц и размольной среды по известному, экспериментально наблюдаемому темпоральному поведению гранулометрических характеристик анализируемой порошковой системы. Это не менее важная практическая задача, решение которой позволяет достаточно быстро разработать эффективную технологию промышленного производства соответствующих изделий.

ВЫВОДЫ

В рамках подхода, базирующегося на стохастическом уравнении Фоккера-Планка-Колмогорова, найдены решения, определяющие темпоральные вариации параметров $\sigma(t)$ и $\mu(t)$ логнормальных

функций распределения частиц по размерам, которые полностью описывают процесс механообработки микропорошков ряда металлов IIА, IIIВ, IVА и VIА групп таблицы Менделеева в шаровой планетарной мельнице. Показано, что по найденным в рамках ФПК-подхода значениям параметрических характеристик σ_0^2 и μ_0 соответствующих логнормальных функций распределения для вышеупомянутых металлических порошков можно рассчитать зависимости от времени основных начальных и центральных моментов указанных функций: среднее значение $E[x^1] = \langle x(\tau) \rangle$, $D(\tau) = [\text{sd}(\tau)]^2$, а также темпоральные зависимости моментов более высокого (k -того) порядка $E[x^k] = \exp(k\mu + 0.5k^2\sigma^2)$, $k \in [N]$. Обнаружено, что ход темпоральных зависимостей вышеназванных моментов определяется в общем случае не только знаком и величиной критерия ИДФ $\equiv q(\tau)$, но также численным значением параметра $\sigma_0^2 > 0$ (или численным значением параметра μ_0 с учетом его знака). Показано, что временная граница между режимами агломерации и измельчения частиц микропорошков в общем случае — при анализе процесса механообработки на основе уравнения ФПК, определяется не только знаком критерия ИДФ, но также и численным значением нового темпорального критерия подобия — безразмерного комплекса $\tau_{cr3} \approx 3/(2\alpha|q|)$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.А. Ключеву, Н.Н. Лознецовой и Ю.П. Топорову за помощь в приготовлении порошковых материалов, а также А.И. Малкину за финансовую поддержку этой работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. German R.M. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2005.
2. V International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, FBMТ-2018. Book of Abstracts / Ed. by Lyakhov N., Šepelák V., Shakhhtshneider T., Dudina D. Novosibirsk: IPC NSU-Publishing, 2018.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Аввакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
4. Сметкин А.А., Ярмонов А.И. // Проблемы современных материалов и технологий. Вестник ПГТУ. 2001. № 7. С. 48.
5. Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 13.
6. Иванов Н.В., Ломаева С.Ф., Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 59.
7. Ломаева С.Ф. // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 3. С. 9.
8. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П. // Материаловедение. 2010. № 5. С. 48.
9. Богатырева Е.В., Ермилов А.Г., Свиридова Т.А., Савина О.С., Подшибякина К.В. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 877.
10. Дорофеев Р.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 710.
11. Григорьев О.К., Крячко Л.А., Бега Н.Д., Лантев А.В., Головкова М.Е., Роженко Н.Н., Берсудский Е.И. // Электронная микроскопия и прочность материалов. 2013. № 19. С. 115.
12. Peng T., Chang I. // J. Powder Technology. 2015. V. 284. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.039>
13. Kuzina A.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016. V. 57. № 7. P. 710. <https://doi.org/10.3103/S1067821216070129>
14. Стрелецкий А.Н., Борунова А.Б., Колбанев И.В., Сивак М.В., Долгобородов А.Ю. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 2. С. 100.
15. Jalili F., Zhiani M., Kamali S. // Intern. Journ.of Hydrogen Energy. 2018. V. 43, № 46. P. 21187. DOI: 2018.09.202 <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE>
16. Pragatheeswaran A., Ravi R., Bakshi S.R. // Advanced Powder Technology. 2019. V. 30. № 11. P. 2759. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.08.023>
17. Малкин А.И., Ключев В.А., Рязанцева А.А., Савенко В.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 703. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19060115>
18. Nguyen T.H., Nguyen B.M., Konyukhov Yu.V., Vvedenskaya V.V., Vasiliev A.A. // Materials Science. Power Engineering. 2020. V. 26. № 3. P. 90. <https://doi.org/10.18721/JEST.26307>
19. Малкин А.И., Алиев А.Д., Ключев В.А., Савенко В.И., Ширяев А.А., Рязанцева А.А. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 4. С. 451. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040079>
20. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Макашева А.М., Зубрина Ю.С. // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 33.
21. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Y.S. // Am. J. Phys. Chem. 2015. V. 4. № 6. P. 42.
22. Савенко В.И., Ключев В.А., Малкин А.И. Гранулометрия металлических микропорошков, обработанных в шаровой планетарной мельнице // Колл. ж. 2022. Т. 84. № 1. С.84. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010116>
23. Balakrishnan N. and Chen W.W.S. Handbook of Tables for Order Statistics from Lognormal Distributions with Applications. Amsterdam: Kluwer. 1999.
24. Белавин А.А., Кулаков А.Г., Тарнопольский Г.М. Лекции по теоретической физике. М.: МЦНМО. 2015.

25. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Springer. 2004.
26. *Stepanov S.S.* Stochastic World. (Series: Mathematical Engineering). Springer. 2013.
27. *Haken H.* Sinergetics. Introduction and advanced topics. Berlin: Springer. 2004.
28. *Ефремов Ю.С.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Юрайт. 2019.
29. *Иоффе А.Ф.* Избранные труды. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов. Л.: Наука. 1974.
30. *Давиденков Н.Н.* Избранные труды. В 2-х т. / Отв. ред. Г.С. Писаренко. Киев: Институт проблем прочности АН УССР. 1981.
31. *Фридман Я.Б.* Механические свойства металлов. В двух частях. Издание 3-е, переработанное и дополненное. М.: Машиностроение. 1974.
32. *Гухман А.А.* Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа. 1973.
33. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. 10-е стереотипное издание. М.: Наука. 1987.
34. *Архипов В.А., Коноваленко А.И.* Практикум по теории подобия и анализу размерностей. Томск: Издательский Дом ТГУ. 2016
35. *Иванов И.Е., Ерещенко В.Е.* Методы подобия физических процессов: М.: МАДИ. 2015.
36. *Физические величины. Справочник* / Под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991.
37. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Том 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС. 2003.

КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ИСПАРЕНИЕ МАЛОЙ КАПЛИ ЖИДКОСТИ НА ПЛОСКОЙ ПОДЛОЖКЕ: АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ В БИПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

© 2022 г. О. А. Савенко¹, П. В. Лебедев-Степанов^{1, 2} *

¹Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук, Ленинский проспект 59, Москва, 119333 Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Каширское шоссе 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: lebstep.p@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Исследование испаряющейся капли жидкости, нанесенной на плоскую поверхность, имеет большое значение для физико-химических, технических и медицинских приложений. Предложены новые аналитические выражения для плотности пара, плотности потока испарения и полного потока испарения в единицу времени для медленно испаряющейся малой осесимметричной капли, установленной на плоскую подложку с произвольным значением контактного угла в диапазоне от 0 до 180°. При выводе использовалось известное в электростатике решение уравнения Лапласа для плоского клина, преобразованное методом инверсии на сфере в решение для линзы в биполярных координатах. Новые выражения математически эквивалентны формулам в тороидальных координатах, предложенным ранее [Yu. O. Popov, Phys. Rev. E. 71 (2005), 036313], однако плотность потока испарения в биполярных координатах имеет более простую форму однократного интеграла от комбинации элементарных функций, что дает преимущества с вычислительной точки зрения. Предложено также новое выражение плотности потока испарения в *полярных координатах* и выполнены графические построения зависимости плотности потока испарения от полярного угла при разных значениях контактного угла капли.

DOI: 10.31857/S0023291222030119

ВВЕДЕНИЕ

Испаряющаяся на плоской подложке капля жидкости – важный объект как теоретического моделирования (динамика испарения, гидродинамика, самоорганизация растворенного вещества и др.) [1–4], так и многочисленных приложений (технологии печати, функционализированные покрытия, медицинская диагностика и т.д.) [5–12]. Можно выделить три основные задачи при описании испаряющейся капли раствора: [13–14]: 1) испарение растворителя с поверхности капли в окружающий воздух (внешняя задача), 2) гидродинамические течения в объеме капли (внутренняя задача), 3) динамика частиц (молекулярных или коллоидных) в капле с учетом межчастичных взаимодействий, взаимодействия частица-поверхность, частица-растворитель. Первая из этих задач, испарение, имеет первостепенное значение, поскольку является исходной движущей силой процесса самоорганизации вещества в капле.

Равновесная форма капли на плоской подложке, характерный размер которой (высота) много меньше капиллярной постоянной $\lambda_c = \sqrt{\eta/\rho g}$ (η – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения), приблизительно описывается шаровым сегментом [14]. Капиллярная постоянная для большинства жидкостей имеет порядок нескольких мм.

Согласно Дж.К. Максвеллу, медленное (квазистационарное) испарение капли жидкости в воздушную среду определяется диффузией пара с поверхности капли в окружающий воздух. При этом концентрация пара n описывается уравнением Лапласа

$$\nabla^2 n = 0, \quad (1)$$

причем концентрация пара на поверхности капли удовлетворяет условию $n = n_s$, где n_s – концентрация насыщенного пара (которая в модели Максвелла считается много меньшей, чем концентрация молекул воздуха), а вдали от капли

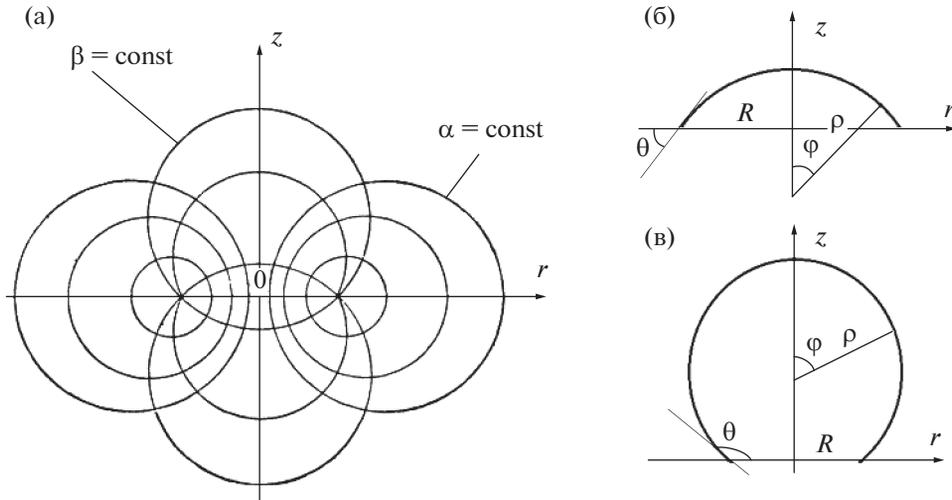


Рис. 1. (а) Тороидальные координаты (α, β) . Геометрия капель с контактными углами $\theta < 90^\circ$ (б) и $\theta > 90^\circ$ (в).

концентрация пара принимает некоторое асимптотическое значение $n = n_\infty$. В данной модели также предполагается, что температурные градиенты, связанные с испарением, пренебрежимо малы.

Такая постановка задачи позволяет воспользоваться электростатической аналогией. Действительно, электростатический потенциал проводящей (металлической) поверхности постоянен, а вне поверхности, где нет зарядов, удовлетворяет уравнению Лапласа.

Используя общее решение электростатической задачи, предложенное в монографии Н.Н. Лебедева [15], Р.Д. Диган с соавторами [1], Х. Хью и Р. Ларсон [16], а также О.Ю. Попов [2], воспользовавшись аналогией с электростатикой, получили выражение для концентрации пара в пространстве около капли в тороидальных координатах (α, β) (рис. 1а):

$$n(\alpha, \beta) = n_\infty + (n_s - n_\infty) \sqrt{2(\text{ch}\alpha - \cos\beta)} \times \int_0^\infty \frac{\text{ch}\theta\tau \text{ch}(2\pi - \beta)\tau}{\text{ch}\pi\tau \text{ch}(\pi - \theta)\tau} P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) d\tau, \quad (2)$$

где θ – контактный угол (рис. 1б, 1в), $P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) = \frac{2}{\pi} \text{ch}\pi\tau \int_0^\infty \frac{\cos t\tau}{2(\text{ch}t + \text{ch}\alpha)} d\tau$ – сферическая функция Лежандра [2, 15]. Тороидальные координаты (α, β) связаны с цилиндрическими координатами r и z (рис. 1б и 1в) в соответствии с формулами

$$r = \frac{R \text{sh}\alpha}{\text{ch}\alpha - \cos\beta}, \quad z = \frac{R \sin\beta}{\text{ch}\alpha - \cos\beta}. \quad (3)$$

Заметим, что в случае капли с контактным углом, большим 90° (рис. 1в), преобразование (3) не является однозначным: может существовать два

значения z для одного и того же r на поверхности капли. Поэтому более удобно использовать полярные координаты (ρ, φ) , в которых такой неоднозначности не возникает.

Плотность потока испарения (среднее количество молекул, покидающее единицу площади поверхности капли за единицу времени в направлении, нормальном к поверхности в данной точке) при этом определяется формулой [2]

$$J(\alpha) = D \frac{n_s - n_\infty}{R} \times \left[\frac{\sin\theta}{2} + \sqrt{2}(\text{ch}\alpha + \cos\theta)^{3/2} \times \int_0^\infty \frac{\text{ch}\theta\tau}{\text{ch}\pi\tau} \text{th}[(\pi - \theta)\tau] P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) \tau d\tau \right], \quad (4)$$

где D коэффициент диффузии пара в окружающем воздухе. Здесь тороидальная координата α изменяется в интервале значений от 0 (вершина капли) до ∞ (контактная линия).

Аналитическое решение для интегральной скорости испарения капли (количество молекул, покидающее каплю в единицу времени) предложено О.Ю. Поповым [2]

$$W = \pi R D (n_s - n_\infty) \times \left[\frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \text{ch}2\theta\tau}{\text{sh}2\pi\tau} \text{th}[(\pi - \theta)\tau] d\tau \right]. \quad (5)$$

Оно получено интегрированием потока (4) по поверхности капли. Наряду с этим, широко используется приближенная формула, предложенная Р. Пикнеттом и Р. Бэксеном [17]

$$W = 2\pi D (n_s - n_\infty) C = 2\pi r D (n_s - n_\infty) g(\theta), \quad (6)$$

где “емкость” капли $C = g(\theta)\rho$ определяется формулой

$$g(\theta) = 0.6366\theta + 0.09591\theta^2 - 0.06144\theta^3, \quad 0 \leq \theta \leq 0.175;$$

$$g(\theta) = 0.00008957 + 0.6333\theta + 0.1160\theta^2 - 0.08878\theta^3 + 0.01033\theta^4, \quad 0.175 \leq \theta \leq \pi. \quad (7)$$

Ошибка приближения (7) не превышает 0.2%.

Из (4) следует, что плотность потока испарения пленки в виде диска радиуса R , лежащей на плоской поверхности, определяется формулой

$$J(r) = D \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{2D(n_s - n_\infty)}{\pi R} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-1/2}. \quad (8)$$

Интегрируя поток (8) по кругу радиуса R , получаем полную скорость испарения:

$$W = 4DR(n_s - n_\infty). \quad (9)$$

Результат (9) был получен другим способом Н.А. Фуксом [18].

Для полусферы ($\theta = 0.5\pi$) имеем $W = 2\pi D \times (n_s - n_\infty)\rho$ (здесь ρ – радиус шарового сегмента, отвечающий капле (рис. 1б, 1в), а для сферы, установленной на подложку ($\theta = \pi$), скорость испарения дается формулой $W = 4\pi D(n_s - n_\infty)\rho \ln 2$.

Существует еще одно аналитическое решение задачи (1), опирающееся на формулу Г.М. Макдональда для электростатического потенциала плоского проводящего клина [19] и метод инверсии на сфере Дж.К. Максвелла [20], позволяющий преобразовать решение для клина в решение, соответствующее проводящей линзе. Этот путь в общем виде был рассмотрен Г.А. Гринбергом в монографии [21]. В препринте [22] одним из авторов этой статьи данный подход впервые применен к задаче об испаряющейся капле с учетом электростатической аналогии, а также опубликован в материалах Droplets 2021 [23].

В следующей части представлен вывод выражения для потока испарения капли в биполярных координатах. Показано, что этот поток можно выразить как явную функцию полярного угла φ (рис. 1б, 1в), имеющую вид однократного интеграла от выражения, состоящего только из элементарных функций, тогда как выражение (4) представляет фактически двукратный интеграл (с учетом интегрального представления функции Лежандра), зависящий от тороидальной координаты α , неудобной для непосредственного использования и требующей пересчета в цилиндрическую систему по уравнениям (3).

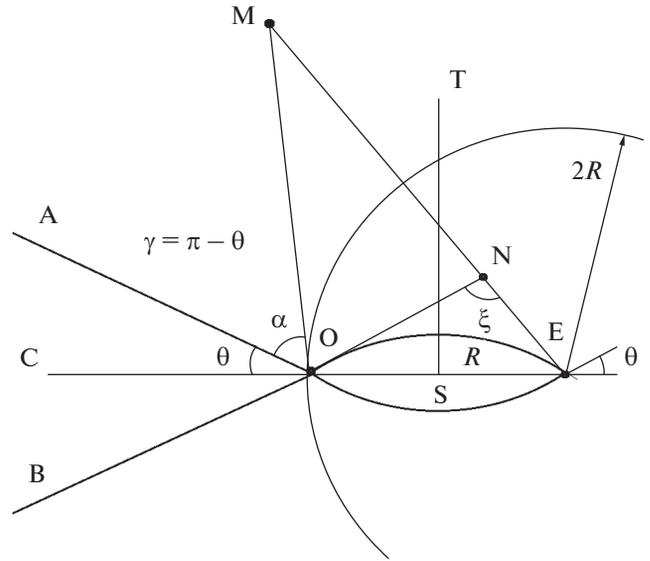


Рис. 2. Проводящий клин АОВ, преобразуемый инверсией в проводящую линзу ОЕ.

ПОТОК ИСПАРЕНИЯ В БИПОЛЯРНЫХ И ПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

Рассмотрим следующую задачу электростатики. Пусть АО и ВО две пересекающиеся проводящие плоскости, перпендикулярные плоскости рис. 2. Они образуют клин с внутренним углом 2θ . Заряд e помещен в точку Е, находящуюся на расстоянии $2R$ от ребра клина О на продолжении биссектрисы угла АОВ. Требуется найти потенциал. Точка М характеризуется цилиндрическими координатами $(r, \alpha, 0)$ с центром в точке О, где $r = |OM|$, а полярный угол отсчитывается от луча ОА вправо. Ось z проходит нормально плоскости данного рисунка. Потенциал проводящей поверхности постоянен, и его можно принять равным нулю. Требуется найти потенциал ϕ вне клина в произвольной точке (r, α, z) . Согласно Г.М. Макдональду, решение имеет вид [19]:

$$\phi(r, \alpha, z) = \frac{e}{4\gamma\sqrt{Rr}} \times \int_{\eta}^{\infty} \left[\frac{\text{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma}}{\text{ch} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \cos \frac{\pi(\alpha - \gamma)}{2\gamma}} - \frac{\text{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma}}{\text{ch} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \cos \frac{\pi(\alpha + \gamma)}{2\gamma}} \right] \times \frac{d\zeta}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\eta}}, \quad (10)$$

где $\text{ch} \eta = \frac{4R^2 + r^2 + z^2}{4Rr}$, $\gamma = \pi - \theta$.

Учитывая, что из геометрии имеет место соотношение $\alpha = \gamma - \xi$ (см. рис. 2), так что $\cos \frac{\pi(\alpha - \gamma)}{2\gamma} =$

$= \pm \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma}$, выражение (10) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \phi(r, \alpha, z) = & \frac{e}{2\gamma\sqrt{Rr}} \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \times \\ & \times \int_{\eta}^{\infty} \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} \left(\cosh^2 \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \right)^{-1} \times \\ & \times \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\eta}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Сделаем преобразование инверсии относительно центра в точке E для сферы радиусом $2R$. В результате преобразования получена линза OE, геометрия которой показана на рис. 2. Потенциал отраженной системы (эквипотенциальной линзы) в отраженной точке N с координатами $(r', \alpha', 0)$, где $r' = |ON|$, α' – угол AON определяется выражением

$$\psi(r', \alpha', 0) = -\frac{e}{2R} + \frac{2R}{|EN|} \phi(r, \alpha, 0). \quad (12)$$

По определению

$$|EN| \cdot |EM| = 4R^2, \quad (13)$$

где $2R$ – радиус сферы, в которой точка M отражается в точку N.

Учитывая (11), получаем

$$\begin{aligned} \psi(r', \alpha', 0) = & V - \frac{V}{|EN|} \frac{2R^{1.5}}{\gamma\sqrt{r}} \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \times \\ & \times \int_{\eta}^{\infty} \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \right)^{-1} \times \\ & \times \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\eta}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $V = -\frac{e}{2R}$.

Введем биполярные координаты (ξ, ω) с центрами в точках O и E (рис. 2), так что точка N имеет координаты:

$$\xi = \angle ONE, \quad \omega = \ln \frac{|ON|}{|EN|}. \quad (15)$$

Уравнение (13) переписывается в виде

$$\frac{|EN|}{2R} = \frac{2R}{|EM|}. \quad (16)$$

Отсюда следует, что треугольники OME и NOE подобны: один угол общий, две стороны пропорциональны. Тогда $\angle MOE = \xi$. Следовательно

$$\alpha = \gamma - \xi \text{ и } r = 2Re^{\omega}. \quad (17)$$

По теореме косинусов

$$\frac{1}{|EN|^2 r} = \frac{\operatorname{ch}\omega - \cos\xi}{4R^3}. \quad (18)$$

Если $z = 0$, то $\operatorname{ch}\eta = \frac{4R^2 + r^2}{4Rr} = \operatorname{ch}\rho$ (19)

отсюда $\eta = \pm\omega$.

С учетом этого потенциал определяется выражением

$$\begin{aligned} \psi(\omega, \xi) = & V - \frac{2V}{\gamma} (\operatorname{ch}\omega - \cos\xi)^{1/2} \cos \frac{\pi\xi}{2\gamma} \times \\ & \times \int_{\omega}^{\infty} \left(\operatorname{ch} \frac{\pi\zeta}{\gamma} - \cos \frac{\pi\xi}{\gamma} \right)^{-1} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\omega}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Поверхностная плотность заряда на поверхности линзы

$$\sigma = -\frac{\operatorname{ch}\omega - \cos\xi}{R} \frac{\partial\psi(\omega, \xi)}{\partial\xi}. \quad (21)$$

Подчеркнем, что области определения потенциала (20) и поверхностной плотности заряда (21) отличаются: первый определен во всем пространстве вне линзы и на ее поверхности, а вторая – только на поверхности линзы.

Обозначим как P произвольную точку на поверхности линзы (рис. 3). По аналогии с точкой N на рис. 2, см. формулу (15), она характеризуется биполярными координатами (ξ, ω) с центрами в точках O и E:

$$\xi = \angle OPE, \quad \omega = \ln \frac{|OP|}{|EP|}. \quad (22)$$

Угол ξ на поверхности линзы имеет одну и ту же величину для всех точек дуги окружности с данным контактным углом θ . Рассматривая равнобедренный треугольник OQS (рис. 3), легко показать, что на поверхности линзы равенство (17) приобретает вид:

$$\xi = \gamma, \text{ где } \gamma = \pi - \theta. \quad (23)$$

Принимая во внимание формулы (20)–(22), получаем

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & \frac{\pi V}{2(\pi - \theta)^2 R} (\operatorname{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \\ & \times \int_{\omega}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}} \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\omega}}, \end{aligned} \quad (24)$$

или

$$\sigma(\omega) = \frac{V}{(\theta - \pi)R} (\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \frac{d \operatorname{sech} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} \quad (25)$$

Имеют место следующие соотношения для φ , ω и ξ (рис. 3):

$$r = \frac{R \operatorname{sh}\omega}{\text{ch}\omega - \cos\xi}, \quad (26)$$

$$z = \frac{R \sin\xi}{\text{ch}\omega - \cos\xi}, \quad (27)$$

$$\text{ch}\omega = \frac{\sin^2\theta}{\cos\varphi - \cos\theta}, \quad (28)$$

$$\omega(\varphi) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \cos(\theta + \varphi)}{1 - \cos(\theta - \varphi)}, \quad \text{где } \varphi \in [0, \theta]. \quad (29)$$

Используя (26)–(29), можно определить координату ω , соответствующую произвольной точке P, характеризуемой полярным углом φ на поверхности сегмента. Тогда поверхностная плотность заряда в данной точке поверхности сегмента может быть определена по формуле (24). Таким образом, можно найти явную зависимость σ от φ (рис. 1б, 1в):

$$\sigma(\varphi) = \frac{\pi V}{(\pi - \theta)^2 R \cos\varphi - \cos\theta} \times \int_{\varphi}^{\theta} \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos\beta - \cos\theta)^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos\varphi - \cos\beta}} \quad (30)$$

Полный заряд на выпуклой поверхности сегмента дается формулой

$$Q = 2\pi R^2 \int_1^{\infty} \frac{\sigma \operatorname{sh}\omega}{(\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^2} d\omega, \quad (31)$$

откуда

$$Q = \frac{\pi^2 R V}{(\pi - \theta)^2} \int_{\omega=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sh}\omega}{\sqrt{\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta)}} \times \left[\int_{\omega}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\text{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)} \sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} d\zeta \right] d\omega. \quad (32)$$

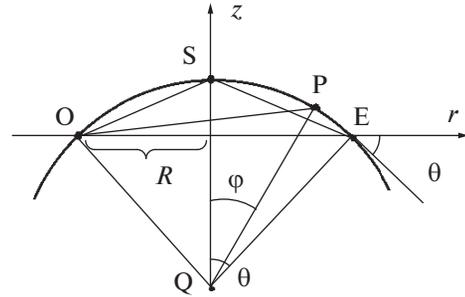


Рис. 3. Геометрия сферического сегмента, отвечающая верхней части линзы OE (см. также рис. 2) с заданным контактным углом θ .

Потенциал проводящей линзы $\psi(\omega, \xi)$, определяемый формулой (20), вне линзы удовлетворяет уравнению Лапласа, а на поверхности линзы принимает постоянное значение. Таким образом, такой потенциал формально является решением задачи (1) с учетом замены $\psi(\omega, \xi)$ на $n(\omega, \xi)$. Используя эту аналогию, можно применить уравнение (20) для описания плотности пара

$$n(\omega, \xi) = n_S - \frac{2(n_S - n_{\infty})}{\pi - \theta} \times (\text{ch}\omega - \cos\xi)^{1/2} \cos \frac{\pi\xi}{2(\pi - \theta)} \quad (33)$$

$$\times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \left(\text{ch} \frac{\pi\zeta}{(\pi - \theta)} - \cos \frac{\pi\xi}{(\pi - \theta)} \right)^{-1} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)} d\zeta}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}}.$$

Плотность потока испарения, отвечающая формуле (4), может быть записана с учетом выражений (24), (25) и (30)

$$J(\omega) = \frac{D(n_S - n_{\infty})}{(\pi - \theta)R} (\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \frac{d \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} \quad (34)$$

Или, переходя из биполярных в полярные координаты,

$$J(\varphi) = \frac{\pi D(n_S - n_{\infty})}{(\pi - \theta)^2 R} \frac{\sin^3\theta}{\cos\varphi - \cos\theta} \times \int_{\varphi}^{\theta} \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos\beta - \cos\theta)^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos\varphi - \cos\beta}} \quad (35)$$

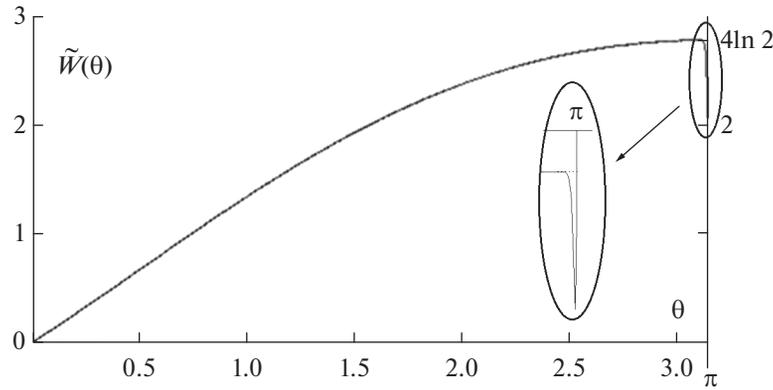


Рис. 4. Графики безразмерной скорости испарения капли (39), вычисленные по формулам Попова (5), Пикнетта и Бэксона (6), а также по новой формуле (36). Вплоть до области около $\theta = \pi$ три графика неразличимы. На врезке дана увеличенная область вблизи $\theta = \pi$, где сплошной линией, резко спадающей от значения $4\ln 2$ до значения 2, представлен график (5), а не имеющий такой особенности пунктир соответствует формулам (6) и (36).

Интегральная скорость испарения, соответствующая формулам (5)–(7), представляющая собой интеграл от плотности потока пара по поверхности капли, имеет вид

$$W = \frac{\pi^2 R D (n_s - n_\infty)}{(\pi - \theta)^2} \int_0^\infty \frac{\text{sh } \omega}{\sqrt{\text{ch } \omega - \cos(\pi - \theta)}} \times \left[\int_\omega^\infty \frac{\text{sh } \frac{\pi \zeta}{2(\pi - \theta)}}{\text{ch}^2 \frac{\pi \zeta}{2(\pi - \theta)}} \frac{d\zeta}{\sqrt{\text{ch } \zeta - \text{ch } \omega}} \right] d\omega \quad (36)$$

Уравнение (35) удобно переписать в виде

$$J(\varphi) = \frac{D(n_s - n_\infty)}{R} f(\varphi), \quad (37)$$

где

$$f(\varphi) = \frac{\pi}{(\pi - \theta)^2} \frac{\sin^3 \theta}{\cos \varphi - \cos \theta} \times \int_\varphi^\theta \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos \beta - \cos \theta)^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos \varphi - \cos \beta}} \quad (38)$$

Напомним, что в этих формулах R – радиус круга, который занимает капля на подложке. Иногда (в случае контактных углов больше 90°) бывает удобнее использовать радиус сегмента, описывающего кривизну поверхности капли: $\rho = R/\sin \theta$.

Таким образом, формула (35) дает поток испарения капли как явную функцию полярного угла

φ (рис. 3), что с вычислительной точки зрения является принципиальным преимуществом этой формулы по сравнению с применявшимся ранее аналитическим выражением (4).

ОБСУЖДЕНИЕ

Введем безразмерную скорость испарения капли в соответствии с формулой

$$\tilde{W}(\theta) = \frac{W(\theta)}{\pi D (n_s - n_\infty) \rho}, \quad (39)$$

и сравним скорости испарения, вычисленные полным в диапазоне контактных углов $\theta \in [0, \pi]$ по формулам Попова (5), Пикнетта и Бэксона (6), а также по формуле (36), впервые предложенной в [22].

Рис. 4 показывает, что три указанные формулы во всем диапазоне изменения контактного угла дают тождественный результат с точностью до погрешности расчета, за исключением узкой области около контактного угла $\theta \rightarrow \pi$ на самом краю области определения, где формула Попова имеет разрыв, не имеющий физического смысла.

Действительно, формула Пикнетта и Бэксона при $\theta = \pi$ дает (рис. 4)

$$\tilde{W}(\pi) = 4\ln 2, \quad (40)$$

как и должно быть согласно точному решению, приведенному в [17]. Формула Попова (5) при $\theta = \pi$ дает

$$\tilde{W}_P(\pi) = 2, \quad (41)$$

что является ложным результатом. Однако на небольшом расстоянии от $\theta = \pi$ в сторону меньших контактных углов (рис. 4) формула Попова имеет правильное значение

$$\lim_{\theta \rightarrow \pi^-} \tilde{W}_P(\theta) = 4\ln 2, \quad (42)$$

совпадающее с (40).

Причина такого поведения формулы (5) связана, очевидно, не с исходной математической моделью, поскольку формулы (6) и (36), основанные той же самой модели, ведут себя плавно вблизи $\theta = \pi$, а с процедурой интегрирования плотности потока (4). Действительно, для получения формулы (5) из (4) необходимо найти интеграл $\int_1^\infty (x + \cos\theta)^{-1/2} P_{-1/2+i\tau}(x) dx$. Попов в своей работе [2], где впервые опубликована формула (5), использует решение (2.17.1.10), приведенное в справочнике [24]. Можно убедиться, что применение указанного решения для взятия вышеприведенного интеграла происходит с нарушением указанных в [24] условий применимости. Это делает формулу (5) в целом не вполне корректной, хотя, как показывают непосредственные расчеты, практически пригодной в широком диапазоне контактных углов, не слишком близких к π .

Таким образом, формула Попова имеет ограничение в применимости со стороны больших контактных углов, и ее область определения должна быть скорректирована исключением области $\theta \rightarrow \pi$ из области определения: $\theta \in [0, \pi]$. Численный расчет по формуле (36) при этом вполне соответствует расчету по выражению (6) во всем диапазоне контактных углов, однако нельзя не признать, что с практической точки зрения формула (6) гораздо удобнее, чем (36).

Дополнительная проверка новых формул может быть проведена расчетом асимптотической плотности потока испарения в пределе $\theta \rightarrow 0$, отвечающем приближению теории смазки (lubrication approximation). При этом уравнение (38) имеет вид

$$f(\varphi) \approx \frac{2\theta}{\pi} (\theta^2 - \varphi^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (43)$$

или, с учетом $r \approx r\varphi$ и $R \approx R\theta$, где r – цилиндрическая координата, отвечающая данному полярному φ (рис. 1), получаем

$$J(r) \approx \frac{2D(n_s - n_\infty)}{\pi R} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-1/2}, \quad (44)$$

т.е. в точности имеет место соотношение (8), как должно быть в соответствии с формулой (4).

Графики функции (38) для различных значений краевых углов θ , представлены на рис. 5. Поведение этой функции определяет зависимость плотности потока испарения (35) от полярного угла φ , который указан на рис. 1б и 1в. Вид этих кривых эквивалентен соответствующим выражениям [1, 2, 16], но имеет другое формальное представление $J(\varphi)$, более удобное для построения.

Действительно, уравнение (35) содержит явную зависимость плотности потока от полярного угла φ , тогда как формула (4), предлагаемая

О.Ю. Поповым и соавторами, имеет вид $J(\alpha)$ и пересчитывается по формулам (3) в функцию $J(\alpha(r))$, зависящую от цилиндрической координаты r . Это приводит к неоднозначности значений потока в капле с контактным углом, большим 90° , что очевидно из рис. 1б: одному и тому же r могут отвечать две разные точки на поверхности, характеризующиеся двумя разными значениями полярного угла φ .

Поведение плотности потока испарения при контактных углах, меньших 90° , вблизи края капли заслуживает специального обсуждения. Согласно формулам (4) и (3357), дающим эквивалентные результаты, плотность потока испарения на краю капли имеет бесконечное значение. Это следует также и из формулы (44). Данная особенность является интегрируемой, т.е. интеграл плотности потока по поверхности капли при этом имеет конечное значение, что, в частности, удостоверяется рис. 4. Однако, наличие указанной математической особенности плотности потока, полученной в диффузионном приближении, указывает на ограничения этого приближения с физической точки зрения.

Действительно, согласно молекулярно-кинетической теории, максимальная плотность потока испарения при данной температуре лимитируется скоростью испарения с единицы площади поверхности капли в вакуум, определяемой уравнением Герца–Кнудсена:

$$J_{\max} = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (45)$$

где $p_s = n_s k_B T$ – давление насыщенного пара, k_B – постоянная Больцмана, T – температура поверхности капли, m – масса молекулы пара.

Из этих же соображений можно оценить минимальный размер капли, который можно рассматривать в диффузионном приближении. Приравняем поток испарения сферической капли радиуса R в газе среднего давления, а именно, величину $W = 4\pi R_0 D n_s$ [14, 18], среднему потоку вещества той же капли, покидающему ее в единицу времени в силу теплового движения молекул на границе капли и окружающей среды $W' = 4\pi R_0^2 J_{\max}$.

Отсюда получаем выражение для критического радиуса (при котором скорость диффузионного испарения сравнялась бы со скоростью испарения в вакуум):

$$R_0 = D \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}. \quad (46)$$

С учетом того, что коэффициент диффузии пара в воздухе

$$D \propto \tilde{\nu} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (47)$$

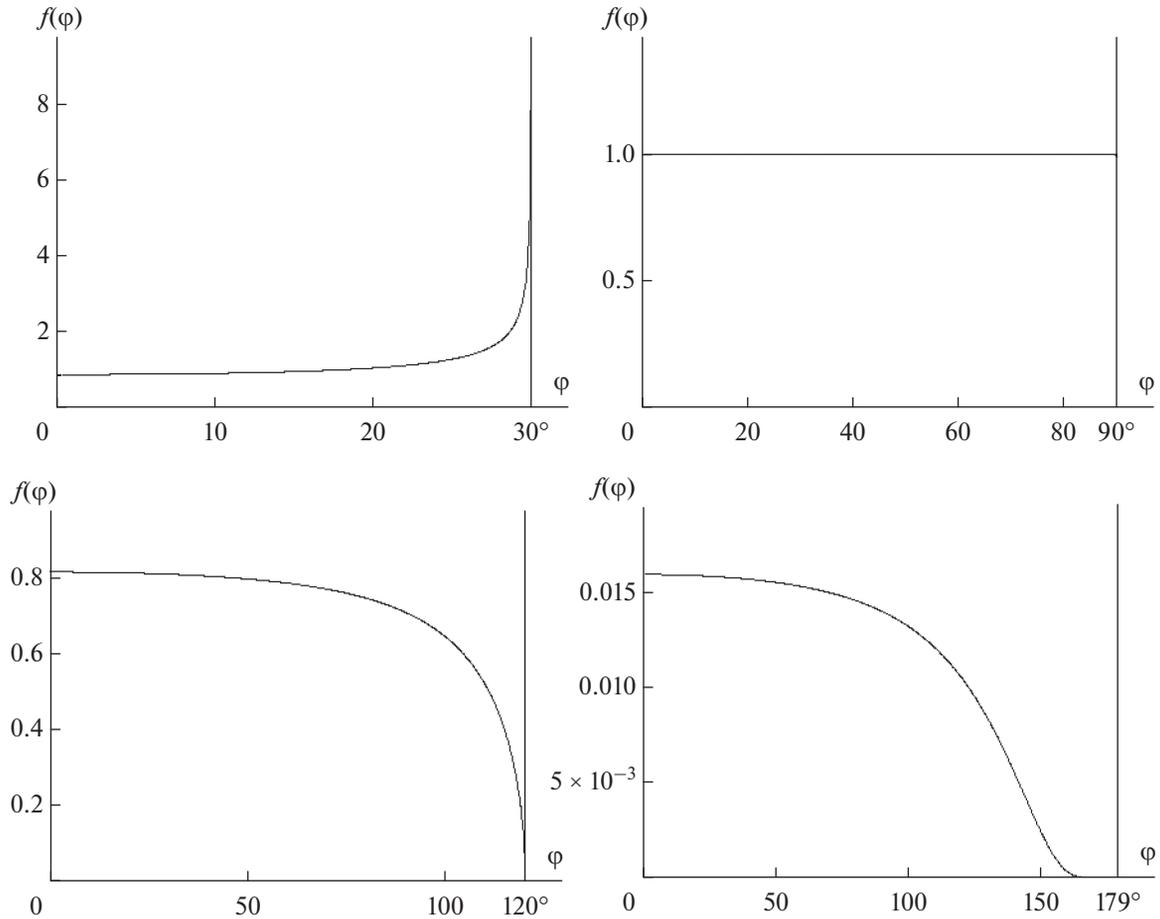


Рис. 5. Графики функции $f(\varphi)$, определяемой формулой (38), при различных значениях контактного угла ($\theta = 30^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 179^\circ$) описывают безразмерную плотность потока испарения с поверхности капли в зависимости от полярного угла φ , который изменяется в пределах от 0° до θ .

где \tilde{l} — средняя длина свободного пробега молекулы пара в воздухе, оценка радиуса приобретает вполне ожидаемый вид: $R_0 \propto \tilde{l}$. Очевидно, что диффузионное приближение справедливо при медленном испарении: $W \ll W'$, т.е. при размерах, много больших чем длина свободного пробега. Отсюда для минимальной длины усреднения в диффузионном приближении L будем иметь:

$$L \gg \tilde{l}. \tag{48}$$

Практически речь идет о длинах, больших 1 мкм. Эта величина устанавливает, в частности, и порядок минимальной дистанции отступа от края капли, на которой плотность потока испарения с поверхности капли при краевом угле, меньшем 90° , в диффузионном приближении все еще имеет достоверные значения.

Строго говоря, обсуждаемая модель применима для капель простых медленно испаряющихся жидкостей, форму которых можно описать шаровым сегментом, т.е. достаточно малых по сравне-

нию с капиллярной постоянной, но и достаточно больших по сравнению с длиной свободного пробега молекулы пара в окружающем воздухе. Описание каплей меньшего размера нарушает диффузионное приближение и требует учета кинетических эффектов [18, 25]. Высокие скорости испарения могут нарушать условие квазистационарности, а также делают необходимым учет температурных градиентов, связанных с теплообменом между каплями и окружающей средой. Наличие высоких градиентов температуры может привести к возникновению термокапиллярных потоков Марангонни [26, 27], влияющих как на теплообмен, так и на форму капли. Рассмотрение бинарных и более сложных растворов жидкостей [28], применение поверхностно активных веществ, модифицирующих свойства поверхности капли [29], требует учета диффузионных, тепловых и конвективных процессов в объеме капли и в окружающей воздушной среде.

ВЫВОДЫ

Предложены новые аналитические выражения для плотности пара, плотности потока испарения и полного потока испарения в единицу времени для квазистационарно медленно испаряющейся малой осесимметричной капли на плоской подложке с произвольным значением контактного угла в рамках приближения малости температурных градиентов во всех частях системы. При выводе использовалось известное в электростатике решение уравнения Лапласа для плоского клина, преобразованное методом инверсии на сфере в решение для линзы в биполярных координатах. Новые выражения математически эквивалентны формулам в тороидальных координатах, предложенным ранее, однако плотность потока испарения в биполярных координатах имеет более простую форму однократного интеграла от комбинации элементарных функций, что дает преимущества с вычислительной точки зрения.

Проведена валидация новых формул путем сравнения скорости испарения (36) с ранее предложенными аналогами, а также установлена асимптотика плотности потока испарения (35) при малых контактных углах. Показана эквивалентность новых формул их аналогам.

Новые выражения справедливы для капли с любым контактным углом в диапазоне $\theta \in [0, \pi]$. Показано, что плотность потока испарения, выведенную в биполярных координатах, можно выразить как явную функцию полярного угла φ (рис. 1б, 1в), имеющую вид однократного интеграла от выражения, состоящего только из элементарных функций, тогда как ранее предложенное выражение (4) представляет фактически двукратный интеграл (с учетом интегрального представления для функции Лежандра $P_{-1/2+\tau}(\sin \alpha)$), зависящий от тороидальной координаты α , неудобной для непосредственного использования и требующей пересчета в цилиндрическую систему.

Таким образом, для исследования плотности потока испарения более удобно использовать новую формулу (35), чем ее аналог (4). Однако если говорить об интегральной скорости испарения, то формула Пикнетта и Бэксона (6), являясь очень точной аппроксимацией аналитического решения, имеет преимущества перед ее аналитическими аналогами (5) и (36), оставаясь непревзойденной в практически значимых расчетах интегральной скорости испарения.

Вклады авторов: П.В. Лебедев-Степанов – вывод основных соотношений и асимптотики, О.А. Савенко – численные расчеты и построение графиков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Phys. Rev. E 2000, V. 62. P. 756.
2. Popov Yu.O. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 036313.
3. Brutin D., Starov V. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 558.
4. Schnall-Levin M., Lauga E., Brenner M.P. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 4547.
5. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Yu. Yu., Choudhury M.D., Dutta T. // Phys. Rep. 2019. V. 804. P. 1.
6. Talbot E.L., Yow H.N., Yang L., Berson A., Biggs S.R., Bain C.D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 3782.
7. Gambaryan-Roisman T. // Eng Math. 2012. V. 73. P. 39.
8. Hamadeh L., Imran S., Bencsik M., Sharpe G.R., Johnson M.A., Fairhurst D.J. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 3313.
9. Lebedev-Stepanov P.V., Buzoverya M.E., Vlasov K.O., Potekhina Yu.P. // J. of Bioinformatics and Genomics. 2018. V. 4. P. 1.
10. Kolegov K., Barash L. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2020. V. 285. P. 102271.
11. Hoath S.D. Fundamentals of Inkjet Printing. The Science of Inkjet and Droplets. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2016.
12. Kokmaczyk M.O., Bodrova N.B., Baumgartner S. // Coll. and Surf. B: Biointerfaces. 2021. V. 208. P. 112092.
13. Lebedev-Stepanov P., Vlasov K. // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 432. P. 132.
14. Лебедев-Степанов П.В. Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2015.
15. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: Физматгиз, 1963.
16. Hu H., Larson R.G.J. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1334.
17. R. G. Picknett, R. Bexon, J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 61. P. 336.
18. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
19. Macdonald H.M. // Proc. Lond. Math. Soc. 1895. V. S.1-26(1), P. 156.
20. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism. V. 1. Oxford: Clarendon Press, 1873.
21. Гринберг Г.А. Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
22. Lebedev-Stepanov P. // arXiv:2103.15582v3. 2021.

23. *Lebedev-Stepanov P.* // Proc. 5th Int. Conf. on Droplets. Darmstadt. 2021. P. 231.
24. *Prudnikov A.P., Brychkov Y.A., Marichev O.I.* Integrals and Series. V. 3. London: Gordon and Breach, 1986.
25. *Vlasov V.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021.V. 178. P 121597.
26. *Hu H., Larson R.G.J.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 14. P.
27. *Lebedev-Stepanov P., Kobelev A., Efimov S.* // Proc. Int. Symposium "Interfacial Phenomena and Heat Transfer" (IPHT 2016). МАТЕС Web of Conferences. 2016. V. 84. P. 22(1–4).
28. *Бородулин Ю.В., Летушко В.Н., Низовцев М.И., Стерлягов А.Н.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 251.
29. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 107.

УДК 539.6:539.3:544.72

СЛАБАЯ АДГЕЗИЯ МЕЖДУ КОНТАКТИРУЮЩИМИ ШЕРОХОВАТЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МИКРО/НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

© 2022 г. В. Б. Световой¹, *, И. А. Солдатенков²¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН,
Ленинский проспект, д. 31-4, Москва, 119071 Россия²Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, РАН,
проспект Вернадского, д. 101-1, Москва, 119526 Россия

*e-mail: svetovoy@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Залипание отдельных элементов микроэлектромеханических систем является серьезной проблемой, которая может проявляться на этапе изготовления или эксплуатации таких устройств. Для контроля этого процесса исследуется равновесное расстояние и энергия адгезии между поверхностями с нормальным распределением шероховатости. Обсуждаются характеристики исследуемых материалов, необходимые для расчетов, такие, как диэлектрические функции, шероховатость, пластические свойства материалов, а также кратко изложено базовое уравнение баланса сил. Проведены детальные расчеты для системы Si–Au в воздухе. Показано, что пластические свойства золота очень слабо влияют на энергию адгезии как функцию расстояния, но играют заметную роль для установления равновесного расстояния между поверхностями. Дальнедействующие дисперсионные силы доминируют в энергии адгезии для шероховатости со среднеквадратичным отклонением более 1 нм, поэтому энергия может быть рассчитана в рамках теории Лифшица.

Ключевые слова: дисперсионные силы, шероховатость, энергия адгезии, контактная задача, равновесное расстояние

DOI: 10.31857/S0023291222030120

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире заметную роль играют микроэлектромеханические системы (МЭМС), которые встречаются во многих бытовых приборах (например, смартфонах), химических и биологических лабораториях. Развитие микротехнологий приводит к тому, что расстояния между отдельными элементами МЭМС становятся настолько малыми, что при изготовлении или функционировании этих систем заметную роль начинают играть дисперсионные силы (ДС) (силы ван-дер-Ваальса и Казимира). Спонтанное залипание [1, 2] отдельных элементов МЭМС выводит их из строя и является серьезным препятствием для более широкого распространения этих систем. Особенностью ДС является то, что их невозможно “выключить” как, например, капиллярные или электростатические силы, поскольку природа ДС связана с фундаментальными свойствами электромагнитного поля (квантовыми флуктуациями) [3]. По этой причине контроль ДС и глубокое понимание их природы приобретает особое значение.

Поскольку ДС играют заметную роль на расстояниях, не превышающих 100 нм, то дополнительное осложнение в анализ взаимодействия твердых тел вносит шероховатость поверхностей, которая может быть сравнима с такими расстояниями. Действительно, подложки, которые используются в микротехнологии, обычно очень гладкие (среднеквадратичное отклонение шероховатости 0.2–0.3 нм), но функциональные материалы, наносимые на подложку в виде покрытий, могут иметь значительную шероховатость, которая определяется процессом их нанесения. Чаще всего пики шероховатости описываются нормальным (гауссовым) распределением [4, 5]. Однако имеется немало свидетельств того, что шероховатость покрытий описывается негауссовым распределением и характеризуется значительным числом пиков, существенно превышающих среднеквадратичное отклонение [6–8].

При контактном взаимодействии шероховатых тел, ДС и другие поверхностные силы обуславливают существование энергии адгезии между поверх-

ностями тел. Расчету этой энергии и равновесного расстояния между контактирующими шероховатыми телами посвящено много работ. Впервые концепция энергии адгезии использовалась в известных моделях Джонсона, Кендалла, Робертса [9] и Дерягина, Муллера, Топорова [10] для описания контактного взаимодействия гладких тел. Строгая формулировка контактной проблемы в присутствии межмолекулярных сил предполагает существование некоторого зазора между контактирующими телами, который обеспечивает равновесие между деформационными и межмолекулярными силами на контакте (самосогласованный по Дерягину подход [11]). Этот подход развивался в ряде более поздних работ [12–14]. В классической модели шероховатого контакта Гринвуда и Вильямсона [15] поверхность описывается ансамблем упругих пиков с одинаковой кривизной вершин и случайной высотой. Фуллер и Тэйбор [16] учли влияние адгезии на контакт и показали, что адгезия становится важным фактором при малых нагрузках. Позже модель одиночных пиков была обобщена на случай поверхностей с фрактальной топографией [17, 18] и, в частности, было предложено описание контакта для самоподобной шероховатости [5, 19]. Было установлено, что даже для тел, находящихся в состоянии, близком к контакту, шероховатость дает заметный вклад в силу взаимодействия между телами [6, 8].

Следует отметить, что предложенные ранее теории обычно применимы для энергий адгезии $\sim 0.1 \text{ Дж/м}^2$, подразумевают нормальное распределение шероховатости и упругие деформации поверхности. Однако для материалов, фактически используемых в МЭМС, подобные условия нарушаются. Действительно, типичные значения энергии адгезии оказываются на три порядка меньше вышеуказанной ($\lesssim 100 \text{ мкДж/м}^2$) [20, 21], при том, что адгезия по-прежнему играет ключевую роль при контакте. Столь низкие значения энергии адгезии связаны с тем, что при изготовлении МЭМС отсутствует внешняя нагрузка, что приводит к заметно большему расстоянию между поверхностями при контакте. Кроме того, важную роль играет шероховатость и тщательный контроль капиллярных сил. Как указывалось выше, используемые в МЭМС покрытия часто имеют негауссовую шероховатость со значительным числом высоких пиков [6, 7, 22], которые необратимо деформируются при контакте (пластическое течение или хрупкое разрушение).

Модель адгезионного контакта, способная адекватно описать контакт шероховатых поверхностей, созданных с помощью микротехнологий, была предложена в работах [23, 24]. В настоящей работе кратко формулируются базовые принципы этой модели, и основное внимание уделяется расчету равновесного расстояния между контактирующими поверхностями с нормальной функцией распре-

деления шероховатости по высотам при отсутствии внешней нагрузки. Кроме того, проводится анализ поверхностного и дальнедействующего вкладов в энергию адгезии для различных среднеквадратичных отклонений шероховатости. Показано, что малый поверхностный вклад в энергию адгезии позволяет надежно вычислять эту энергию, используя для ДС хорошо разработанную теорию Лифшица [3, 25, 26].

Работа организована следующим образом. В Разделе 2 формулируется проблема и обсуждаются ее основные составляющие, такие, как действующие силы, шероховатость поверхностей, пластические деформации пиков шероховатости. Кратко описано основное уравнение баланса сил, позволяющее решить проблему. В Разделе 3 приводится решение задачи контакта гладкой поверхности кремния и шероховатой поверхности напыленного слоя золота. Вычислены равновесные расстояния между телами при контакте и энергии адгезии для разных среднеквадратичных шероховатостей.

2. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ И ПОДХОДЫ К ЕЕ РЕШЕНИЮ

Рассмотрим две шероховатые параллельные пластины, вступающие в механический контакт. Пластины могут быть сделаны из разных или одинаковых материалов. Эту проблему можно упростить, если учесть, что пики шероховатости на разных пластинах не совпадают, поэтому задачу эффективно можно свести к контакту гладкой твердой пластины и упругой пластины с эффективной шероховатостью равной сумме топографий каждой пластины [27]. Схематически исходная и эффективная конфигурации пластин показаны на рис. 1а и 1б соответственно. Шероховатая пластина имеет эффективный модуль упругости, а ее пластические свойства определяются самым мягким материалом. Номинальная поверхность пластины определена как средняя плоскость, а расстояние между пластинами h определено как расстояние между средними плоскостями.

2.1. Сила между гладкими поверхностями

Шероховатость приводит к тому, что локальный зазор между пластинами заметно варьируется. Когда локальное расстояние стремится к нулю, силы притяжения, обусловленные дисперсионным взаимодействием, должны смениться отталкиванием, связанным с перекрытием электронных облаков. Условием равновесия тел при контакте является равенство притягивающих и отталкивающих сил. Для элементов МЭМС характерное равновесное расстояние составляет $h \sim 10 \text{ нм}$, поэтому слабое дисперсионное взаимодействие, действующее на большой площади, уравнивает сильное

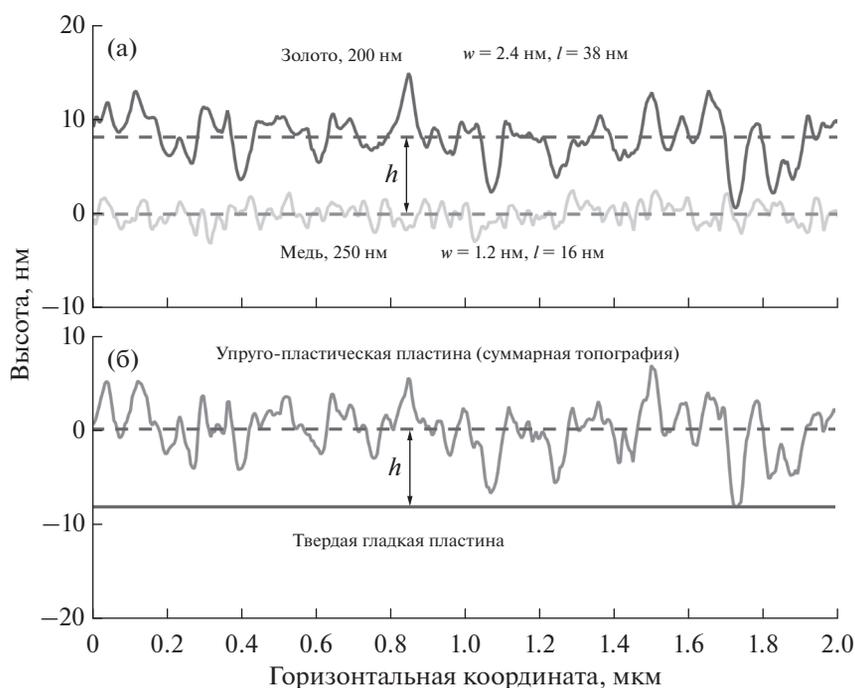


Рис. 1. (а) Исходная конфигурация: шероховатое покрытие из золота (толщина 200 нм, темная кривая) приближается к шероховатому покрытию из меди (толщина 250 нм, светлая кривая). Штриховыми линиями показаны положения средних плоскостей для каждого покрытия. Указаны среднеквадратичные отклонения шероховатостей и корреляционные длины (по данным [7 и 22]). (б) Эффективная конфигурация: упруго-пластическая пластина с эффективной шероховатостью приближается к твердой и гладкой пластине.

отталкивание, действующее в местах локального контакта с малой площадью.

Несколько упрощая реальную ситуацию, представим силу между параллельными гладкими пластинами, приходящуюся на единицу площади, как обобщение закона взаимодействия Леннарда-Джонса на объемные тела:

$$P(h) = P_L(h) \left[1 - \left(\frac{h_c}{h} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где $P_L(h)$ – ДС, вычисленная по теории Лифшица, h_c – равновесное расстояние между гладкими поверхностями без приложения внешних сил. Строго говоря, уравнение (1) справедливо, пока расстояние h сравнимо с h_c , а $P_L(h)$ сводится к силе ван-дер-Ваальса $P_L(h) = -A_H/6\pi h^3$, где A_H – константа Гамакера. Однако, поскольку отталкивающая компонента в (1) быстро убывает с увеличением h , соотношение (1) можно использовать для произвольных расстояний. Упрощение состоит в том, что на расстояниях порядка h_c мы свели поверхностные силы лишь к дисперсионным и отталкивающим. Реальная ситуация может оказаться более сложной, особенно для полимерных материалов, но (1) можно применять для большинства микротехнологических материалов

в атмосфере. Кроме того, как будет показано выше, для шероховатых поверхностей вклад малых расстояний в полную энергию адгезии достаточно мал. Следует отметить, что при нормальных атмосферных условиях на поверхности тел может адсорбироваться тонкий слой воды, который способен сильно изменить энергию адгезии. В МЭМС устройствах такие эффекты стараются исключить, чему способствует малая площадь реального контакта между телами. Низкие энергии адгезии, наблюдаемые, например, в [20, 21], свидетельствуют о незначительной роли капиллярных сил пока тела разделены расстояниями порядка 10 нм.

Ввиду неаддитивности ДС [6, 26], формулу (1), строго говоря, нельзя использовать для вычисления силы между шероховатыми поверхностями. Однако в нашем случае можно воспользоваться приближением Дерягина [28], предполагающим вычисление силы между локально плоскими участками. Справедливость этого приближения основана на том, что длина корреляции шероховатости l (половина характерного расстояния между пиками на рис. 1а) заметно больше, чем равновесное значение h , поэтому профиль шероховатой поверхности можно считать плавным.

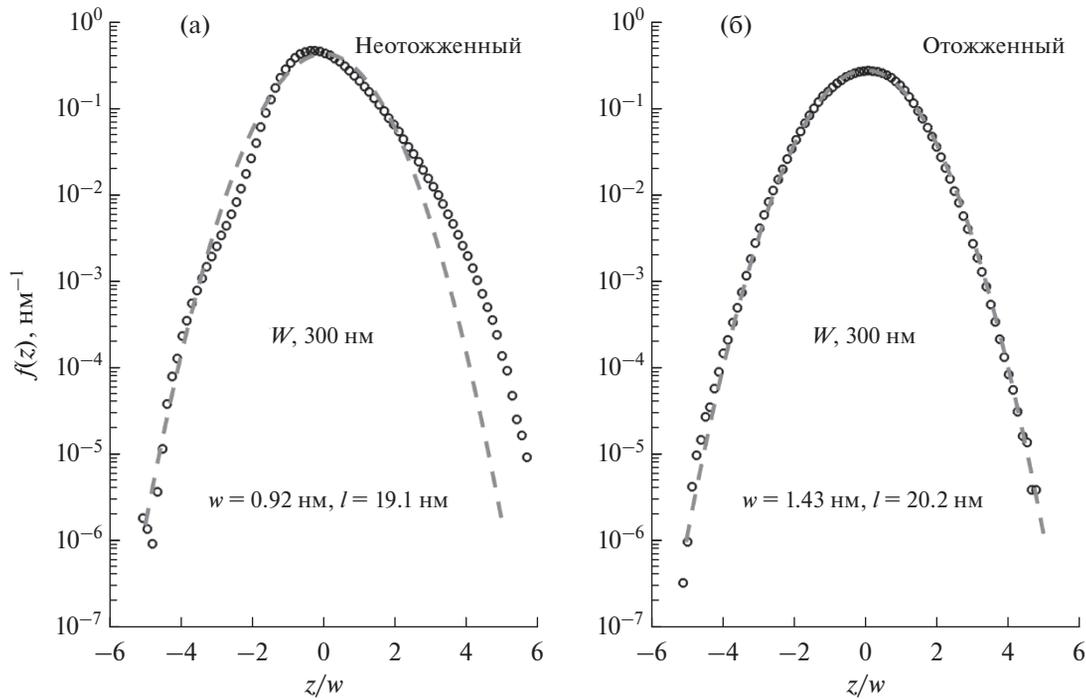


Рис. 2. Функции распределения пикселей по высотам (кружки), полученные из АСМ сканов вольфрамовых покрытий [7]. Штриховые кривые показывают нормальные распределения с таким же среднеквадратичным отклонением шероховатости w . (а) Пленка, напыленная на Si подложку при комнатной температуре. (б) Такая же пленка, но отожженная после напыления при температуре $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 30 минут.

2.2. Шероховатость напыленных слоев в МЭМС

Для вычисления силы с помощью формулы (1) необходимо задать шероховатость поверхности. Наиболее детальная информация о шероховатости может быть получена с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Изображения (сканы) поверхности, полученные на АСМ, позволяют представить реальную шероховатость как набор колонн с высотой z_{ij} и поперечным сечением, равным квадрату размера пикселя, где индексы i и j задают положение пикселя на плоскости. Вершина каждой колонны считается плоской. При этом высоты z_{ij} можно отсчитывать от средней плоскости. Каждый пиксель представляет собой локально плоскую поверхность, для которой применима формула (1). В результате силу между гладкой и шероховатой пластинами можно вычислить как сумму по всем пикселям.

Может оказаться удобным представлять шероховатую поверхность как функцию распределения пикселей по высотам $f(z)$, которая задает вероятность обнаружить пиксель с высотой z в интервале dz . Как пример, на рис. 2а и 2б показаны функции распределения для пленок из вольфрама, напыленного на кремниевую подложку магнетронным способом. Исходные АСМ сканы были получе-

ны в [7] по площади 20×20 мкм² с разрешением 4096 пикселей на линию. На левом рисунке функция распределения показана для пленки, напыленной на подложку при температуре $T = 25^\circ\text{C}$, а на правом – для образца, отожженного после напыления в течение 30 мин при температуре $T = 600^\circ\text{C}$. Для сравнения показаны также нормальные распределения

$$f_n(z) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \exp\left(-z^2/2w^2\right), \quad (2)$$

отвечающие такому же значению w среднеквадратичного отклонения шероховатости. Как можно видеть из рисунка, для пленки, напыленной на холодную подложку, количество высоких пиков гораздо больше, чем предсказывается нормальным распределением. В случае же отожженного образца, распределение пиков по высотам хорошо согласуется с нормальным. Аналогичная ситуация наблюдается для пленок из Au и SiO₂, а для пленок из Pt и Cu наблюдается даже большее число высоких пиков. Поскольку контакт поверхностей осуществляется по высоким пикам, это обстоятельство может существенно влиять на оценку адгезии между пластинами.

2.3. Деформации высоких пиков

Если две поверхности вступают в контакт без внешней нагрузки, т.е. под действием притягивающих ДС, то высокие пики могут деформироваться пластически, причем такие деформации значительно превышают упругие. Действительно, предположим, что на площади L^2 имеется один самый высокий пик с поперечной площадью l^2 и высотой $h \sim 10$ нм. На таких расстояниях ДС вида (1) имеет порядок $P(h) = 10^4 - 10^5$ Па. Давление на одиночный пик будет составлять $P(h)(L/l)^2 \sim 10 - 100$ ГПа, если для оценки выбрать $L = 20$ мкм и характерную корреляционную длину $l = 20$ нм. При столь высоких давлениях практически все материалы будут подвержены пластическим или хрупким деформациям. Ниже мы рассматриваем лишь пластические деформации, которые становятся существенными, когда давление превышает предел текучести для данного материала P_f . Высокие пики будут деформироваться пластически до тех пор, пока полная площадь контакта (по многим пикам) не вырастет настолько, что давление станет равным P_f .

Следует отметить, что величина упругой деформации для неполимерных материалов мала по сравнению с пластическими деформациями. Действительно, упругую деформацию пика высоты h можно оценить как $\delta h = (P_f/E)h$, где E — модуль Юнга. Для неполимерных материалов, используемых в МЭМС, $E \sim 100$ ГПа, поэтому $\delta h/h = 10^{-3} - 10^{-2}$, что в абсолютных величинах составляет $\delta h = 0.01 - 0.1$ нм. В силу малости упругих деформаций мы будем ими пренебрегать, считая основные деформации пластическими.

Как указывалось выше, шероховатость представляется набором колонн с поперечным сечением равным квадрату размера пикселя АСМ. Это справедливо до тех пор, пока колонны не начинают деформироваться. Каждый пик состоит из нескольких колонн и деформацию пика, вообще говоря, нельзя свести к деформации составляющих его колонн. В работе [29] было показано, что пики шероховатости покрытия из напыленного золота наилучшим образом описываются половиной сфероида. Вопрос о пластических деформациях сфероида анализировался численно в [24], где было показано, что представление пиков в виде набора колонн адекватно описывает реальную ситуацию, если в контакте принимает участие несколько и более пиков. Это условие нарушается только для очень маленьких номинальных площадей L^2 (меньше 1 мкм²). Отметим, что похожая модель шероховатого контакта рассматривалась в работе [30], где, однако, не учитывались пластические дефор-

мации. Для мягких материалов такая модель является адекватной, но для материалов, используемых в МЭМС, она может приводить к заметно заниженным значениям энергии адгезии. В отличие от нашей работы, в [30] силы притяжения уравновешивались распределенными в объеме упругими силами отталкивания. Эти упругие силы генерируются поверхностным отталкиванием, связанным с перекрытием электронных облаков (параметр h_c в (1)), поэтому такие подходы эквивалентны (см., например [14]).

2.4. Уравнение баланса сил

В этом разделе представлен краткий вывод уравнения баланса сил между контактирующими пластинами, одна из которых принимается гладкой, а другая — шероховатой [24]. Пусть h_0 представляет собой расстояние (равновесное) между пластинами, находящимися в состоянии статического равновесия под действием притягивающих и отталкивающих сил вида (1) (схематическое представление контакта показано на рис. 3). В местах прямого контакта пика локальное расстояние достигает некоторого минимального значения h_{0c} , которое должно быть меньше, чем h_c , поскольку ДС здесь обеспечивают положительное контактное давление. В рассматриваемом случае пластического деформирования пиков это давление должно совпадать с пределом текучести, поэтому величина h_{0c} определяется из уравнения

$$P(h_{0c}) = P_f, \quad (3)$$

левая часть которого вычисляется по формуле (1).

Относительную площадь пиков, которые находятся в прямом контакте с гладкой пластиной, можно представить в виде:

$$R(h_0) = \int_{h_{0p}}^{\infty} dz f(z), \quad h_{0p} = h_0 - h_{0c}. \quad (4)$$

Отметим, что эта величина совпадает с долей площади, занимаемой пикселями АСМ изображения с высотой больше h_{0p} . Уравнение баланса сил можно тогда записать в следующем виде

$$\int_{-\infty}^{h_{0p}} dz f(z) P(h_0 - z) = -P_f R(h_0). \quad (5)$$

Интеграл в левой части равенства (5) представляет собой силу притяжения, просуммированную по всем пикселям с локальным расстоянием $h_0 - z$, а выражение в правой части (5) — отталкивающую силу (с обратным знаком), совпадающую с произведением контактного давления P_f на соответствующую долю площади контакта $R(h_0)$. Отметим, что использование бесконечных пределов в (4) и (5)

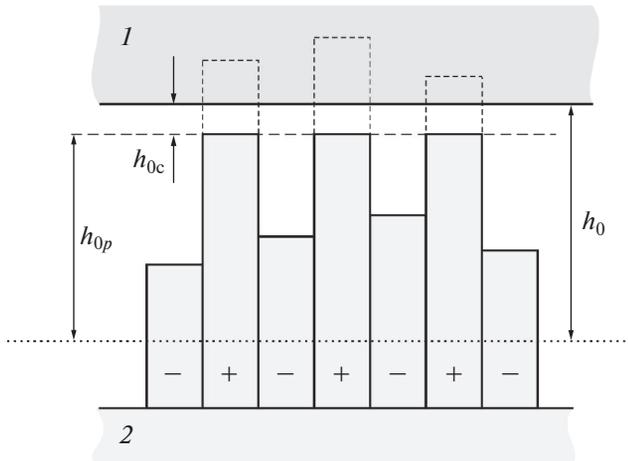


Рис. 3. Схематическое представление контакта гладкой (1) и шероховатой (2) пластин в модели колонн. Указаны расстояния, с которыми оперирует модель. Часть колонн, показанных штриховыми линиями, деформируются пластически (помечены знаком “+”). Колонны, помеченные знаком “-”, не вступают в контакт. Средняя плоскость шероховатой пластины показана пунктирной горизонтальной линией.

оправдывается быстрым затуханием функции $f(z)$ на бесконечности.

Рассмотрим пластины, расположенные на расстоянии h , и определим работу

$$W(h) = \int_h^\infty dx P(x), \quad (6)$$

которую нужно совершить, чтобы развести эти пластины на бесконечность.

Тогда энергию адгезии между пластинами можно представить как [24]

$$\Gamma(h_0) = - \int_{-\infty}^{h_0} dz f(z) W(h_0 - z) - R(h_0) W(h_{0c}), \quad (7)$$

причем расстояния h_{0c} и h_0 находятся из уравнений (3) и (5). Равенство (7) позволяет найти величину энергии адгезии, располагая известной зависимостью $P(h)$ и функцией $f(z)$ распределения шероховатости по высотам.

3. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО РАССТОЯНИЯ ПРИ КОНТАКТЕ И ЭНЕРГИИ АДГЕЗИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ Si–Au

Энергия адгезии и равновесное расстояние между пластинами представляют значительный практический интерес. В работе [24] уравнения (5) и (7) применялись для анализа ситуации в случае металлических покрытий, напыленных на холодную подложку. Как указывалось выше, такие покрытия содержат заметно больше высоких пиков

шероховатости, чем предсказывается нормальным распределением. Важным следствием этого факта является то, что энергия адгезии слабо зависит от поверхностных сил, действующих на расстояниях порядка или менее 1 нм [23, 24]. Кроме того, она практически не зависит от пластических характеристик материала, в отличие от равновесного расстояния.

При напылении на горячую подложку или при отжиге напыленных пленок, статистика шероховатости хорошо описывается нормальным распределением [7]. Дальнейшие расчеты посвящены именно этому случаю с использованием описанной выше модели. Представляет интерес проследить за относительным вкладом контактного взаимодействия в энергию адгезии, а также выяснить влияние среднеквадратичного отклонения шероховатости на энергию адгезии и равновесное расстояние.

3.1. Входные параметры задачи

Рассмотрим взаимодействие шероховатого покрытия из золота и гладкой кремниевой пластины. Для такого покрытия, варьируя время его напыления, можно получить шероховатость с существенно различными значениями среднеквадратичного отклонения [22]. Диэлектрические свойства золота и кремния детально изучены в широком диапазоне частот электромагнитного поля, что необходимо для надежного расчета ДС по теории Лифшица. Кроме того, имеется ряд работ, в которых экспериментально исследуются пластические свойства золота на наноуровне.

Сила. Для расчета ДС по теории Лифшица необходимо знать диэлектрические функции материалов на мнимой оси частот [3]. Эти функции не могут быть непосредственно измерены, но могут быть вычислены по мнимой части диэлектрической функции на действительных частотах с помощью соотношения Крамерса–Кронига. Диэлектрическая функция кремния в широком диапазоне частот может быть взята из справочника [31]. Однако для золота диэлектрическая функция в этом справочнике описывается на основе данных из разных литературных источников. В качестве альтернативы следует указать работу [32], в которой свойства напыленных золотых пленок с разными толщинами исследовались эллипсометрическими методами в диапазоне длин волн от 0.14 до 33 мкм. В дальнейшем используются оба этих источника. На рис. 4а показаны диэлектрические функции Si и Au как функции мнимой частоты $\omega = i\zeta$. Отметим, что разные литературные источники приводят к несколько отличающимся диэлектрическим функциям, что связано с разными условиями приготовления образцов. Дисперсионная сила между гладкими параллельными пластинами вычисляется по формуле Лифшица [3]. Хотя процедура вычисления не вполне тривиальная, она де-

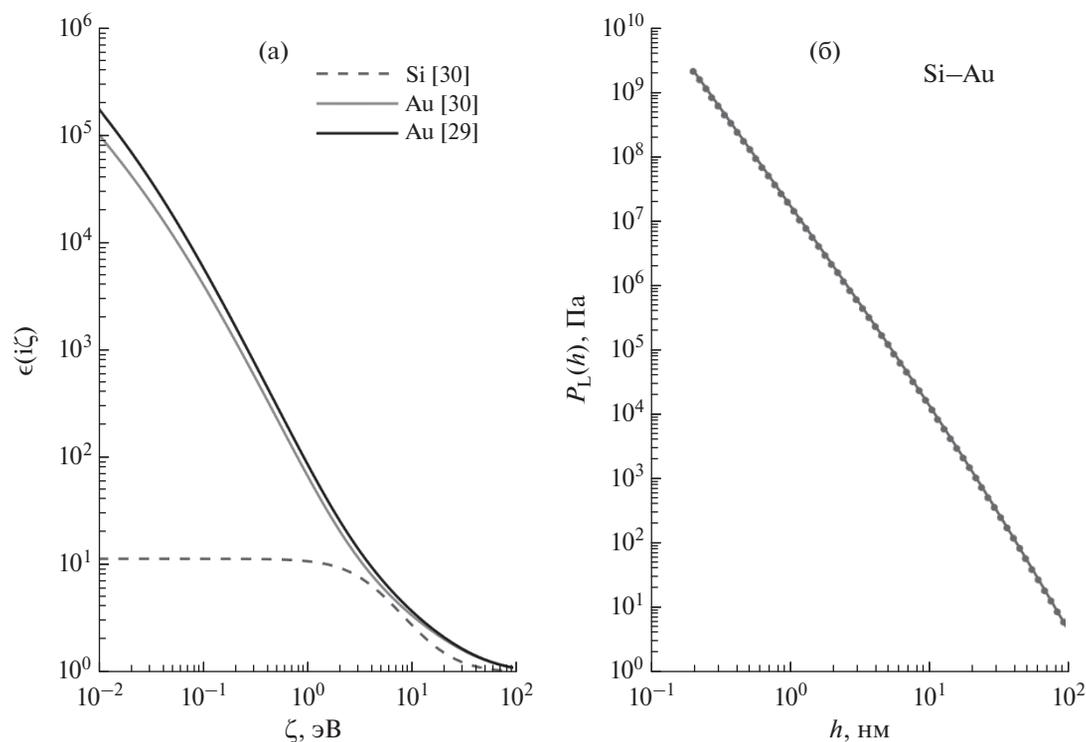


Рис. 4. (а) Диэлектрические функции взаимодействующих материалов на мнимых частотах. Указаны источники исходных данных (на действительных частотах). (б) Сила как функция расстояния между параллельными гладкими пластинами кремния и золота, рассчитанная по формуле Лифшица. Сплошная кривая отвечает диэлектрической функции золота согласно [31], а кривая, показанная кружками, — согласно [32].

тально описана в литературе (см., например, [33, 34]). Результаты расчета ДС с диэлектрическими функциями золота, взятыми из разных источников, показаны на рис. 4б. Как видно, значения ДС, вычисленные по данным для золота из [31] (сплошная кривая) и из [32] (кружки) отличаются не более чем на 4%.

Минимальное расстояние. Равновесное расстояние h_c между гладкими поверхностями присутствует в качестве параметра в формуле (1), которая получается путем суммирования межмолекулярных взаимодействий, исходя из парного потенциала Леннарда-Джонса:

$$u_{LJ}(r) = -4\epsilon_0 \left[(\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12} \right], \quad (8)$$

где ϵ_0 — энергетический параметр, а σ — размер молекулы. Поскольку ДС не являются аддитивными, то константа Гамакера не может быть получена из попарного суммирования молекулярных взаимодействий и должна вычисляться по теории Лифшица. С другой стороны, когда молекулы образуют сплошную среду, эффективные диаметры молекул изменяются незначительно. По этой причине параметр σ имеет прямой смысл и может быть выбран так, как это принято в молекулярной динамике. Таким обра-

зом, суммирование межмолекулярных взаимодействий приводит к выражению

$$h_c = (2/15)^{1/6} \sigma. \quad (9)$$

Для взаимодействия двух различных молекул 1 и 2 в молекулярной динамике используется правило Лоренца: $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$. В нашем случае для кремния используется значение $\sigma_{Si} = 0.392$ нм, а для золота — $\sigma_{Au} = 0.293$ нм [35], поэтому для взаимодействия Si–Au находим по формуле (9): $h_c = 0.245$ нм.

Предел текучести. Этот параметр не поддается точному определению и может заметно варьироваться в зависимости от способа приготовления материала. Необходимо отметить, что здесь речь идет о пластических свойствах наноразмерных пиков шероховатости, для которых предел текучести P_f заметно отличается от объемного материала [36]. Как указывалось выше, для контакта Si–Au следует использовать свойства золота, как более мягкого материала. Для наноразмерных образцов золота напряжение — деформация была измерена в целом ряде работ [37–40]. Предел текучести оказался весьма чувствительным к деталям наноструктуры образца, что позволяет дать

для этого предела лишь грубую оценку: $P_f \approx 1$ ГПа, с точностью 50%. Подобная оценка характерна для масштабов ~ 100 нм. Отметим, что указанное значение P_f в несколько раз выше предела текучести объемного золота.

Шероховатость. Расчеты проводились для нормального распределения шероховатости. Это подразумевает, что покрытия из золота были напылены на горячую подложку или отожжены после напыления. В этом случае шероховатость вполне описывается функцией распределения пикселей изображения АСМ по высотам вида (2) и характеризуется среднеквадратичным отклонением w .

3.2. Равновесное расстояние при контакте

Уравнение баланса сил (5) позволяет найти равновесное расстояние между телами и выражает равенство притягивающих и отталкивающих сил. Для дальнейшего рассмотрения представляется целесообразным разложить притягивающую силу на поверхностную и дальнедействующую составляющие следующим образом. Несколько условно, к поверхностным силам мы отнесем силы, действующие на локальных расстояниях менее $h_s = 1$ нм. До тех пор, пока $h_s \sim 1$ нм, конкретное значение этой величины не сильно влияет на результат. Тогда уравнение (5) можно представить следующим образом:

$$\int_{h_s}^{\infty} dx f(h_0 - x) P(x) + \int_{h_{0c}}^{h_s} dx f(h_0 - x) P(x) = -P_f R(h_0), \quad (10)$$

где в качестве переменной интегрирования выбрано локальное расстояние $x = h_0 - z$. Здесь первый член слева, который обозначим как P_a , описывает дальнедействующую составляющую притягивающей силы, а второй – поверхностную составляющую, которую обозначим через P_{sa} . Таким образом, полную притягивающую силу можно представить в виде разложения $P_a = P_{la} + P_{sa}$. Отметим, что в нашем случае обе составляющие P_{la} и P_{sa} обусловлены ДС, однако в P_{sa} формально можно включить и другие поверхностные силы.

На рис. 5а полная притягивающая сила показана сплошной темной кривой, а отталкивающая сила показана для трех разных значений предела текучести P_f (светлые кривые). Составляющая P_a тоже зависит от величины P_f , но эта зависимость очень слабая, поскольку проявляется только через параметр h_{0c} (для $P_f = 1.0$ ГПа имеем $h_{0c} = 0.225$ нм) и поэтому практически незамет-

на на графике. Точки пересечения светлых кривых с темной соответствуют равновесным значениям h_0 . Естественно, что с уменьшением предела текучести равновесное расстояние между пластинами уменьшается. На рис. 5б показана доля поверхностной составляющей P_{sa} в полной силе притяжения для трех различных значений среднеквадратичного отклонения w шероховатости. Для малых величин w эта доля весьма значительна (37% для $w = 1.5$ нм) и заметно уменьшается с увеличением w . Здесь равновесные значения расстояния и поверхностной составляющей также показаны светлыми штриховыми линиями. На врезке можно видеть зависимость равновесного расстояния от величины w . Это расстояние плавно растет от $3w$ до $5w$ с увеличением w . Следует отметить, что равновесное расстояние оказывается чувствительным к точному значению предела текучести P_f , что было отмечено и для распределения с избытком высоких пиков [23, 24].

Обращает на себя внимание, что поверхностная составляющая ДС дает ощутимый вклад в полную силу притяжения, хотя среднее расстояние между поверхностями значительно превышает область действия этих сил. Причина состоит в том, что из-за шероховатости имеются области, где локальное расстояние сравнимо с h_{0c} и локальная сила достигает очень больших значений (порядка 1 ГПа). Роль поверхностных сил ограничивается малой площадью таких областей. В этом отношении шероховатость с нормальным распределением заметно отличается от шероховатости с избытком высоких пиков, для которой равновесное расстояние больше, а площадь контакта меньше [23, 24].

3.3. Энергия адгезии

Энергия адгезии определена равенством (7). Так же, как и для ДС, здесь целесообразно выделить поверхностный и дальнедействующий вклады:

$$\Gamma = \Gamma_l + \Gamma_s, \quad (11)$$

$$\Gamma_l(h_0) = -\int_{h_s}^{\infty} dx f(h_0 - x) W(x),$$

$$\Gamma_s(h_0) = -\int_{h_{0c}}^{h_s} dx f(h_0 - x) W(x) - R(h_0) W(h_{0c}).$$

Отметим, что здесь, в отличие от разложения ДС (предыдущий раздел), поверхностный вклад включает также и вклад $R(h_0) W(h_{0c})$ от прямого контакта пика. В разложении (10) это не имело смысла, поскольку привело бы значительному взаимному сокращению членов в поверхностной составляющей.

На рис. 6а показана энергия адгезии Γ как функция среднего расстояния между пластинами

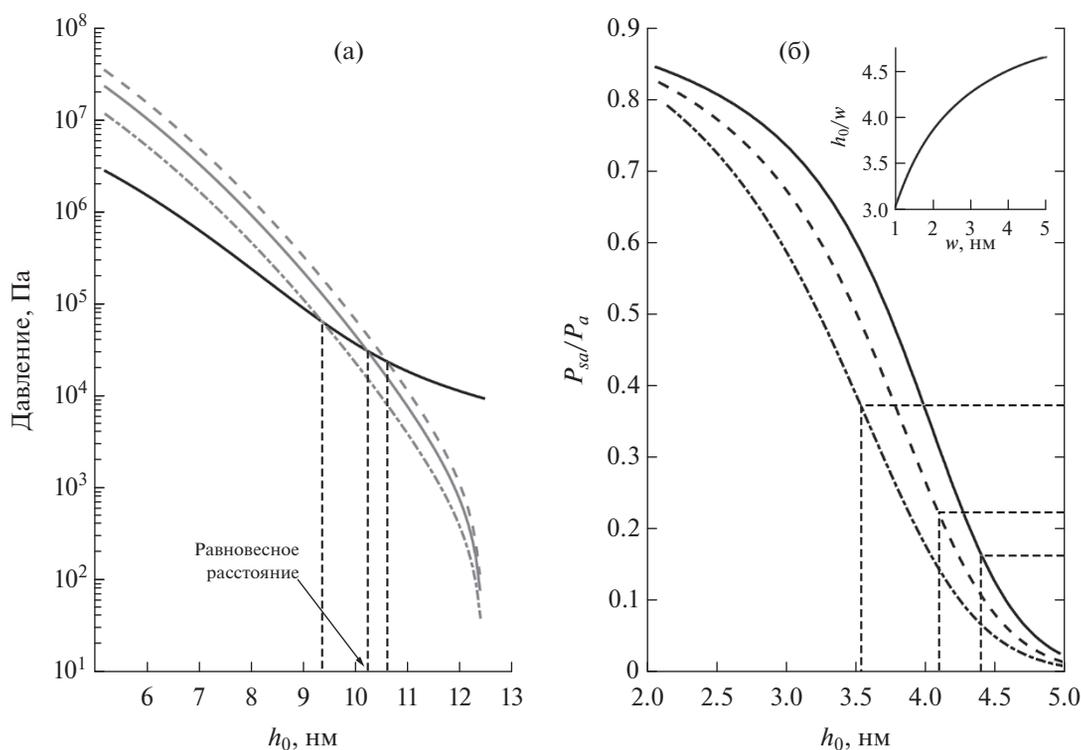


Рис. 5. (а) Определение равновесного расстояния h_0 для $w = 2.5$ нм. Темная кривая показывает полную притягивающую силу. Светлые кривые показывают отталкивающую силу для трех значений предела текучести золота $P_f = 1.5$ ГПа (штриховая), $P_f = 1.0$ ГПа (сплошная) и $P_f = 0.5$ ГПа (штрихпунктирная). Тонкие штриховые линии указывают на равновесные значения h_0 . (б) Доля поверхностной составляющей в полной притягивающей силе для трех значений w : 1.5 нм (штрихпунктирная), 2.5 нм (штриховая) и 3.5 нм (сплошная). Светлые штриховые линии показывают равновесные значения для $P_f = 1.0$ ГПа. На врезке представлена зависимость относительного равновесного расстояния от среднеквадратичного отклонения w .

для среднеквадратичного отклонения $w = 2.5$ нм. Важно, что величина Γ очень слабо зависит от предела текучести P_f . Неопределенность этого параметра в интервале $P_f = 0.5$ – 1.5 ГПа на графике показана узкой серой полоской с уменьшающейся шириной. Как видно, эта неопределенность гораздо меньше, чем для силы (рис. 5а). Причина столь слабой зависимости в том, что предел текучести P_f появляется в уравнении (11) только через расстояние h_{0c} на прямом контакте пика, которое меняется очень слабо. Аналогичное поведение отмечалось в работе [23], где анализировалась статистика шероховатости с избыточным количеством высоких пиков. Штриховая кривая на рис. 6а описывает поверхностный вклад в энергию адгезии согласно (11).

Хотя кривая $\Gamma(h_0)$ очень слабо зависит от предела текучести P_f , влияние этого параметра на равновесное значение h_0 является ощутимым. Тонкие штриховые линии на рис. 6а показывают положение равновесных расстояний на кривой $\Gamma(h_0)$ для

трех значений $P_f = (0.5, 1.0, 1.5)$ ГПа. Этим значениям отвечают равновесные расстояния $h_0 = (9.36, 10.24, 10.62)$ нм и энергии адгезии $\Gamma = (117.7, 77.9, 67.7)$ мкДж/м², соответственно, причем поверхностный вклад в энергию адгезии составляет $\Gamma_s = (20.0, 5.0, 2.6)$ мкДж/м². Следует отметить, что относительный поверхностный вклад в энергию адгезии остается малым, но растет с уменьшением предела текучести и среднеквадратичного отклонения шероховатости — это объясняется увеличением относительной площади реального контакта $R(h_0)$.

На рис. 6б показаны зависимости равновесных Γ и Γ_s от среднеквадратичного отклонения w шероховатости (темные сплошная и штриховая кривые, относящиеся к левой вертикальной оси). На интервале изменения w от 1 до 5 нм энергия адгезии уменьшается от 1750 до 9.6 мкДж/м². Поверхностный вклад в энергию адгезии при этом убывает еще быстрее — от 643 до 0.2 мкДж/м². Для среднеквадратичного отклонения порядка 1 нм

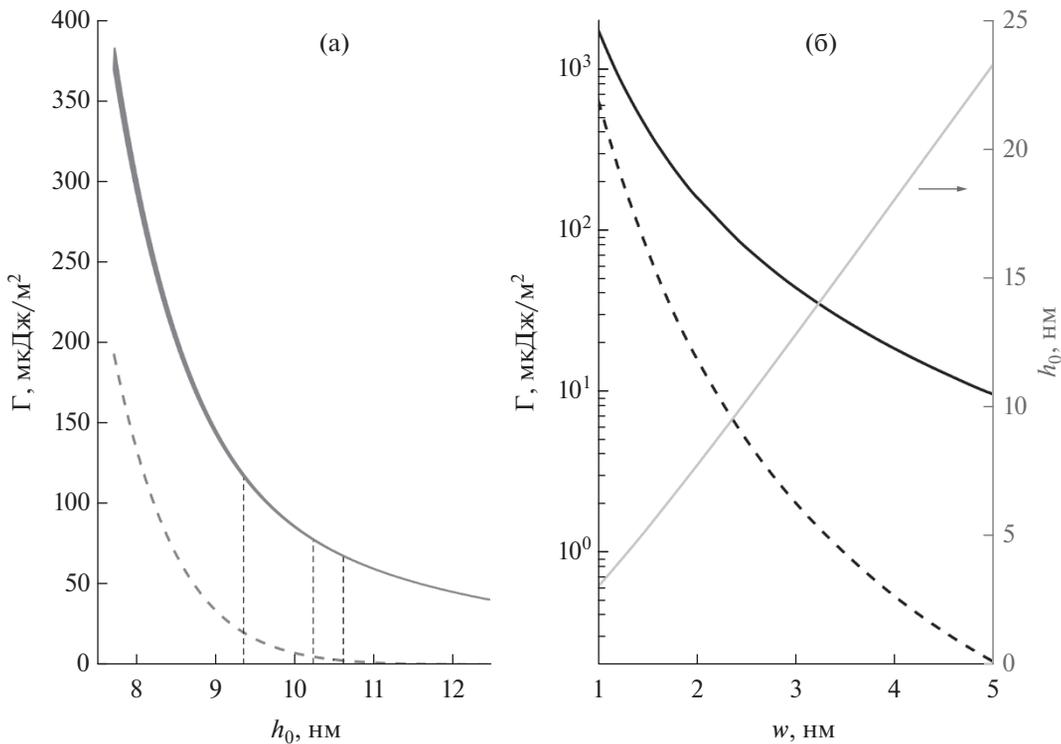


Рис. 6. (а) Энергия адгезии как функция расстояния между пластинами для $w = 2.5$ нм. Серая полоса с уменьшающейся шириной показывает полную энергию Γ . Ширина полосы соответствует изменению энергии при вариации предела текучести P_f от 0.5 до 1.5 ГПа. Штриховая кривая представляет величину Γ_s . Тонкие штриховые линии отмечают положение равновесных расстояний для $P_f = (0.5, 1.0, 1.5)$ ГПа. (б) Левая ось – энергия адгезии как функция среднеквадратичного отклонения w шероховатости. Сплошная и штриховая темные кривые соответствуют величинам Γ и Γ_s . Правая ось – равновесное расстояние между пластинами как функция величины w .

роль поверхностного вклада оказывается значительной. Светлая кривая относится к правой вертикальной оси и показывает равновесное значение h_0 как функцию величины w . Эта функция проявляет незначительную нелинейность: отношение h_0/w растет от 3.04 до 4.67 с ростом w .

3.4. Обсуждение результатов

Одним из результатов данной работы является выявление слабой зависимости энергии адгезии от предела текучести. Рассмотрение было выполнено для золота, которое является мягким металлом. Для материалов с более высоким пределом текучести эта зависимость будет еще более слабой. Поскольку предел текучести, как указывалось выше, не поддается точному определению, слабая зависимость энергии адгезии от него является важным выводом. Фактически это означает, что для данной пары материалов (в нашем случае Si–Au) зависимость $\Gamma(h_0)$ описывается некоторой универсальной кривой, причем равновесное состояние адгезии представляется точкой на этой кривой. Измерить величину Γ значительно проще,

чем определить равновесное расстояние ~ 10 нм между телами при контакте, поэтому такую универсальную кривую можно использовать для определения равновесного расстояния h_0 .

Еще один важный результат данной работы заключается в том, что поверхностный вклад в адгезию является небольшим и можно даже утверждать, что для реальных шероховатостей он пренебрежимо мал. Здесь следует отметить, что расчеты были проведены для упрощенной модели поверхностных сил, которая, тем не менее, воспроизводит правильный порядок величин. До тех пор, пока можно считать, что $\Gamma_s \ll \Gamma$, кривую $\Gamma(h_0)$ можно рассчитать по теории Лифшица, для которой методика расчета хорошо разработана.

Данный результат имеет первостепенное значение для измерения ДС на расстояниях порядка 10 нм. Трудностью таких экспериментов является определение абсолютного расстояния [41, 42], поскольку даже точность ± 1 нм приводит к ошибке в ДС около 30%. Однако для определения абсолютного расстояния целесообразно использовать расчетную кривую $\Gamma(h_0)$, т.к. измеряя величину Γ ,

можно определить значение h_0 с точностью, заметно превышающей 1 нм. Этот метод можно использовать для недавно предложенного эксперимента [43], в котором сила измеряется по форме тонкой упругой балки, один конец которой жестко фиксирован на некоторой высоте, а другой удерживается на подложке за счет адгезии без приложения внешних сил.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены расчеты энергии адгезии и равновесного расстояния между гладкой поверхностью кремниевой пластины и шероховатым покрытием из золота, напыленного на кремниевую подложку, в предположении, что поверхностная шероховатость описывается нормальным распределением. Это дополняет анализ, проделанный в работах [23, 24], где использовалась статистика шероховатости с избыточным количеством высоких пиков. Подобные допущения отвечают реальным условиям изготовления и функционирования МЭМС.

Как показали расчеты, для нормального распределения наблюдается похожее поведение системы, однако имеется ряд количественных отличий. Например, для нормального распределения равновесное расстояние между телами при контакте меньше, а энергия адгезии больше, чем для статистики с избыточным количеством высоких пиков. Зависимость энергии адгезии от предела текучести очень слабая, как и в случае статистики с избыточным количеством высоких пиков. В энергии адгезии доминирует дальнедействующее дисперсионное взаимодействие, хотя роль поверхностного вклада становится заметной для малых шероховатостей. Методы расчета, использованные в данной работе, могут быть непосредственно перенесены на другие материалы (кроме мягких полимерных материалов).

Проведенный анализ имеет практическую ценность для контроля эффекта залипания в МЭМС. Результаты работы планируется использовать и для эксперимента по измерению ДС на расстояниях порядка 10 нм [43], что позволит заметно улучшить точность измерений.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 20-19-00214.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tas N., Sonnenberg T., Jansen H., Legtenberg R., Elwenspoek M.* // *J. Micromech. Microeng.* 1996 V. 6. № 4. P. 385.
2. *Maboudian R., Howe R.T.* // *J. Vacuum Sci. Technol.* B. 1997. V. 15. P. 1.
3. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* // Статистическая физика. Часть 2. М.: Наука, 1978.

4. *Krim J., Palasantzas G.* // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1995. V. 9. P. 599.
5. *Persson B.* // *Surf. Sci. Rep.* 2006. V. 61. P. 201.
6. *Svetovoy V.B., Palasantzas G.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 216. P. 1–19.
7. *Muravyeva T.I., Uvarov I.V., Naumov V.V., Palasantzas G., Svetovoy V.B.* // *Phys. Rev. B.* 2021 V. 104. P. 035415.
8. *Broer W., Palasantzas G., Knoester J., Svetovoy V.B.* // *Europhys. Lett.* 2011. V. 95. P. 30001.
9. *Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D.* // *Proc. R. Soc. A.* 1971. V. 324. P. 301.
10. *Derjaguin B., Muller V., Toporov Y.J.* // *Colloid Interface Sci.* 1975. V. 53. P. 314.
11. *Muller V., Yushchenko V., Derjaguin B.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 77. P. 91.
12. *Attard P., Parker J.L.* // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 46. P. 7959.
13. *Greenwood J.* // *Philos. Mag.* 2009. V. 89. P. 945.
14. *Soldatenkov I.* // *J. Appl. Math. Mech.* 2012. V. 76. P. 597.
15. *Greenwood J.A., Williamson J.B.P.* // *Proc. R. Soc. A.* 1966. V. 295. P. 300.
16. *Fuller K.N.G., Tabor D.* // *Proc. R. Soc. A.* 1975. V. 345. P. 327.
17. *Whitehouse D.J., Archard J.F., Tabor D.* // *Proc. R. Soc. A.* 1970. V. 316. P. 97.
18. *Bush A., Gibson R., Thomas T.* // *Wear.* 1975. V. 35. P. 87.
19. *Persson B.N.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 125502.
20. *Knapp J.A., de Boer M.P.* // *J. Microelectromech. Syst.* 2002. V. 11. P. 754.
21. *DelRio F.W., de Boer M.P., Knapp J.A., Reedy E.D., Clews P.J., Dunn M.L.* // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. p. 629.
22. *van Zwol P.J., Svetovoy V.B., Palasantzas G.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 235401.
23. *Soldatenkov I.A., Palasantzas G., Svetovoy V.B.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 104. P. L121404.
24. *Soldatenkov I.A., Stepanov F.I., Svetovoy V.B.* // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105. P. 075401.
25. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 94.
26. *Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* УФН. 1961. Т. 73. № 3. С. 381.
27. *Greenwood J.A., Tripp J.H.* // *Proc. Inst. Mech. Eng.* 1970. V. 185. P. 625.
28. *Derjaguin B.* // *Kolloid-Zeitschrift.* 1934. V. 69. P. 155–164.
29. *Broer W., Palasantzas G., Knoester J., Svetovoy V.B.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 155410.
30. *Parsons D.F., Walsh R.B., Craig V.S.J.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 164701.
31. *Handbook of Optical Constants of Solids.* Ed. by Palik E.D. New York: Academic Press, 1995. P. 804.
32. *Svetovoy V.B., von Zwol P.J., Palasantzas G., De Hosson J.Th.M.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 035439.
33. *Lambrecht A., Reynaud S.* // *Eur. Phys. J. D.* 2000. V. 8. P. 309.
34. *Klimchitskaya G.L., Mohideen U., Mostepanenko V.M.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. P. 1827.
35. *Munàò G., Correa A., Pizzirusso A., Milano G.* // *Eur. Phys. J. E.* 2018. V. 41. P. 38.

36. *Hahn E.N., Meyers M.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 646. P. 101.
37. *Kim J.-Y., Greer J.R.* // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 5245.
38. *Sedlmayr A., Bitzek E., Gianola D. S., Richter G., Mönig R., Kraft O.* // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3985.
39. *Wang J., Sansoz F., Huang J., Liu Y., Sun S., Zhang Z., Mao S. X.* // Nat. Commun. 2012. V. 4. P. 1742.
40. *Islam A.A., Klassen R.J.* // J. Mater. Res. 2017. V. 32. P. 3507.
41. *van Zwol P.J., Palasantzas G., van de Schootbrugge M., De Hosson J.T.M.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 054101.
42. *Sedighi M., Svetovoy V.B., Palasantzas G.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 085434.
43. *Svetovoy V.B., Postnikov A.V., Uvarov I.V., Stepanov F.I., Palasantzas G.* // Phys. Rev. Applied. 2020. V. 13. P. 064057.

УДК 541.12:532.5+544.638

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ. КАПИЛЛЯРНО-ОСМОТИЧЕСКИЙ И ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТЫ

© 2022 г. А. Н. Филиппов*

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

В рамках термодинамики неравновесных процессов, на основе ранее предложенной автором ячеечной модели заряженного пористого слоя, вычислены капиллярно-осмотический и обратноосмотический коэффициенты ионообменной мембраны, рассматриваемые как кинетические коэффициенты матрицы Онзагера. Предполагается, что мембрана состоит из упорядоченной совокупности полностью пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Аналитически решены краевые задачи для определения капиллярно-осмотического и обратноосмотического коэффициентов такой мембраны в случае граничного условия Кувабары на поверхности ячейки. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров системы от своих равновесных значений при наложении внешних полей. Исследованы различные частные случаи полученных точных аналитических формул, в том числе бинарного симметричного электролита и идеально-селективной мембраны. Показано, что для рассматриваемой ячеечной модели ионообменной мембраны нарушается принцип взаимности Онзагера – найденные перекрестные кинетические коэффициенты не равны между собой. Нарушение связывается с тем обстоятельством, что принцип взаимности работает только для систем в рамках линейной термодинамики необратимых процессов, для которых обобщенные потоки равны нулю при отличных от нуля термодинамических силах.

DOI: 10.31857/S0023291222030053

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

	Латинские символы	h	Толщина мембраны
a	Радиус частицы	$m = \mu^i / \mu^o$	Отношение вязкостей жидкости в среде Бринкмана и чистой жидкости
b	Радиус ячейки		
d	Толщина ДЭС	$m_0 = 1 - \gamma^3$	Макроскопическая пористость мембраны
k	Константа Бринкмана	L_{ij}	Кинетические коэффициенты матрицы Онзагера
$k_D = \mu^o / k$	Удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Бринкману	r	Радиальная координата
C	Концентрация электролита	R	Универсальная газовая постоянная
C_0	Эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита	T	Абсолютная температура
D, D_0	Коэффициент диффузии, характерный коэффициент диффузии	p	Давление
I	Плотность потока подвижных зарядов (плотность электрического тока)	$p_0 = RTC_0$	Характерное осмотическое давление
J	Плотность диффузионного потока	$Pe = \frac{aU_0}{D_0}$	Число Пекле
j	Безразмерная плотность диффузионного потока	$R_b = \sqrt{\mu^o / k} = \sqrt{k_D}$	Радиус Бринкмана (ширина зоны фильтрации в пористой среде)
F_0	Постоянная Фарадея		

$s^2 = a^2 k / \mu^i$	Безразмерный параметр
$s_0^2 = ms^2 = a^2 / R_b^2$	Безразмерный параметр
$U_0 = ap_0 / \mu^o$	Характерная скорость фильтрации
U	Плотность потока растворителя (воды)
\mathbf{v}	Вектор скорости
Z_{\pm}	Зарядовые числа ионов (без знака)

Греческие символы

$\gamma = a/b$	Безразмерный параметр
$\delta = d/a$	Безразмерная толщина ДЭС
∇	Оператор градиента
ϵ_0 и ϵ	Диэлектрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость среды
μ^o	Вязкость чистой жидкости
μ^i	Вязкость жидкости в среде Бринкмана
μ	Химический потенциал
μ_0	Стандартный химический потенциал
ϕ	Электрический потенциал
$-\rho_V$	Объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета (катионообменника)
$\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$	Обменная емкость ионитового зерна (абсолютная величина)
$\sigma = \frac{\rho_V}{F_0 C_0}$	Безразмерная обменная емкость
$\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^o D_+}{k_D RT}$	Характерная обменная емкость
Φ_i	Градиенты внешних сил, действующих на ячейку и мембрану

Индексы

“1”	Указывает на физическую величину отклонения от ее равновесного значения
“e”	Указывает на равновесное значение
“o”	Указывает на величину, относящуюся к жидкой оболочке ячейки
“I”	Указывает на величину, относящуюся к пористой частице в ячейке
~	Тильда указывает на безразмерную величину
“1” и “2”	Указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке

m	Указывает на величину, относящуюся к мембране
\pm	Указывает на величину, относящуюся к катионам/анионам

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования концентрированных дисперсных систем, в том числе мембран широко и эффективно применяется ячеечный метод, подробно изложенный Хаппелем и Бреннером в их известной монографии [1]. Ячеечная модель, например, ионообменной мембраны предполагает, замену реальной системы хаотически расположенных зерен ионита периодической решеткой одинаковых пористых заряженных сфер, заключенных в концентрические сферические оболочки, заполненные электролитом и образующие пористый слой. В ячеечном методе воздействие соседних частиц учитывается с помощью задания специальных граничных условий на поверхности жидкой оболочки. При этом предполагается, что градиенты действующих на пористый слой внешних сил совпадают с локальными градиентами на ячейке. Преимущество описанного подхода состоит в том, что все входящие в уравнения переноса через пористый слой величины – термодинамические потоки и силы можно непосредственно измерить в экспериментах. В работе [2] была построена ячеечная модель ионообменной мембраны, поставлена и решена в общем виде задача нахождения кинетических коэффициентов, а также впервые получена точная алгебраическая формула для гидродинамической проницаемости L_{11} заряженной мембраны. Впоследствии с помощью разработанной в [2] модели были определены электроосмотическая проницаемость L_{12} и удельная электропроводность L_{22} катионообменной мембраны, а в работе [3] – диффузионная проницаемость L_{33} , а также электродиффузионный коэффициент L_{23} . Предложенная ячеечная модель была успешно верифицирована на экспериментальных данных, полученных для литой перфторированной мембраны МФ-4СК и ее модификаций нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами платины и железа в водных растворах HCl, а также экструзионной мембраны МФ-4СК на ряде 1:1 электролитов (HCl, NaCl, KCl, LiCl, CsCl). Для определения физико-химических и геометрических параметров модели был создан специальный алгоритм и программа в вычислительной среде Mathematica® с целью одновременной оптимизации по экспериментальным зависимостям удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

В данном исследовании в качестве независимых термодинамических сил, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выберем градиенты

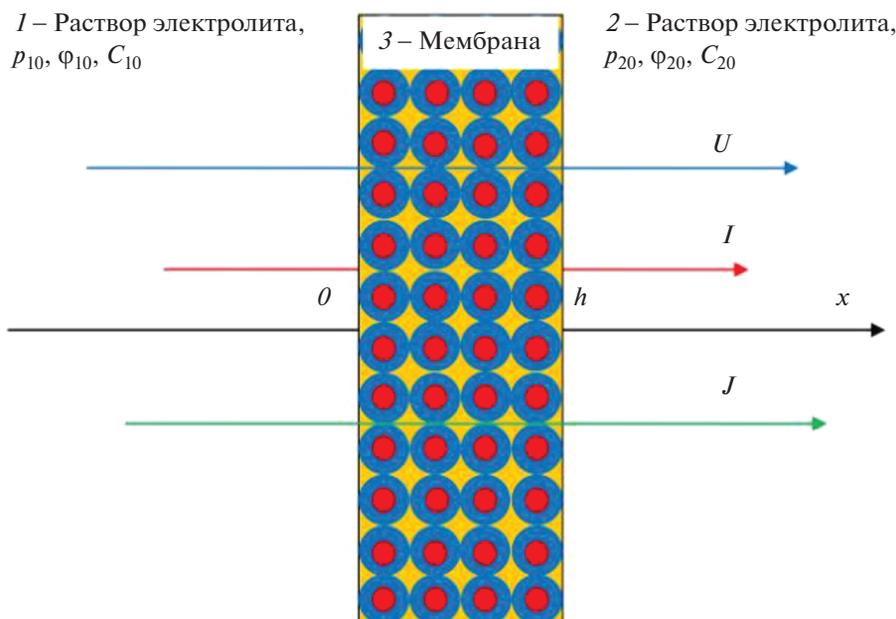


Рис. 1. Мембранная ячейка для исследования неравновесных процессов: 1 и 2 – отдающая и принимающая камеры, 3 – мембрана.

давления, электрического потенциала и химического потенциала $\mu(C) = \mu_0 + RT \ln(C/C_0)$, соответственно: $\Phi_1 = \nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, $\Phi_2 = \nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$, $\Phi_3 = \nabla \mu(C) \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$. Здесь C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, μ_0 – стандартный химический потенциал, h – толщина мембраны, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, а индексы “1” и “2” указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором бинарного электролита (рис. 1). Для корректного вывода формул для кинетических коэффициентов, связанных с наличием перепада концентраций на мембране, в отличие от работы [2], вместо градиента концентрации здесь используется градиент химического потенциала, как и в работе [3].

В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, возьмем плотности потоков: U – растворителя (воды, например), I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения в случае изотермических процессов могут быть записаны в виде следующей системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} U = -(L_{11} \nabla p + L_{12} \nabla \varphi + L_{13} \nabla \mu), \\ I = -(L_{21} \nabla p + L_{22} \nabla \varphi + L_{23} \nabla \mu), \\ J = -(L_{31} \nabla p + L_{32} \nabla \varphi + L_{33} \nabla \mu). \end{cases} \quad (1)$$

В соответствии с принципом взаимности Онзагера, матрица кинетических коэффициентов должна быть симметричной: $L_{ik} = L_{ki}$ ($i \neq k$). Однако, как будет показано ниже, это свойство в нашем случае перестает быть справедливым. Здесь мы будем обсуждать вычисление капиллярно-осмотического L_{13} и обратноосмотического L_{31} коэффициентов ионообменной мембраны, которые могут быть найдены по формулам, вытекающим из (1):

$$L_{13} = - \left. \frac{U}{\nabla \mu} \right|_{\nabla p=0, \nabla \varphi=0}, \quad (2a)$$

$$L_{31} = - \left. \frac{J}{\nabla p} \right|_{\nabla \mu=0, \nabla \varphi=0}. \quad (2б)$$

Соотношения (2) означают, что корректное измерение коэффициента L_{13} возможно только при отсутствии перепадов давления и электрического потенциала и заданном постоянном перепаде химического потенциала $\mu_{20} - \mu_{10} \approx h \nabla \mu = \text{const}$ на мембране, а коэффициента L_{31} – при отсутствии перепадов химического и электрического потенциалов и заданном постоянном перепаде давления $p_{20} - p_{10} \approx h \nabla p = \text{const}$.

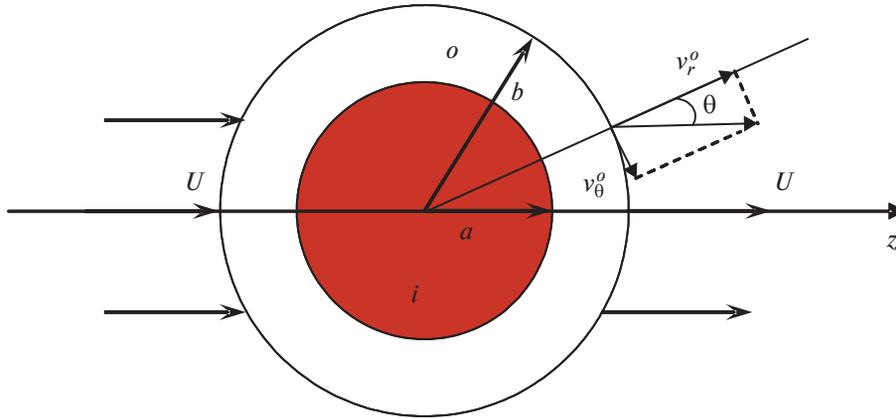


Рис. 2. Единичная ячейка мембраны: *o* – внешняя область (раствор электролита), *i* – внутренняя область (заряженная пористая частица).

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем моделировать заряженную мембрану периодической решеткой пористых заряженных сферических частиц одного и того же радиуса *a*, заключенных в жидкие сферические оболочки радиуса *b*, который выбирается таким образом, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле частиц в дисперсной системе:

$$\gamma^3 = (a/b)^3 = 1 - m_0, \tag{3}$$

где *m*₀ – макроскопическая пористость, зависящая от способа упаковки пористых частиц в заряженном слое (мембране) – рис. 2.

Математическая постановка задачи дана в работе [2] и здесь для краткости не повторяется. Обозначения переменных и параметров полностью совпадают с таковыми в статье [2]. Для удобства читателя список основных обозначений представлен в начале статьи. Движение несжимаемой жидкости (электролита) во внешней области (*a* < *r* < *b*) описывается векторным дифференциальным уравнением Стокса при малых числах Рейнольдса (“ползущее течение”), дополненным пространственной электрической силой. Движение жидкости во внутренней области (*0* ≤ *r* < *a*) подчиняется векторному дифференциальному уравнению Бринкмана [4], осложненному такой же пространственной электрической силой. Традиционно “жидкость Бринкмана” предполагается несжимаемой [5]. Электрический потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона внутри и вне частиц, а для плотности потоков ионов используется представление Нернста–Планка. При этом в системе отсутствуют источники и стоки зарядов, а задача рассматривается в стационарной постановке. Пусть, как и ранее в работе [2], ρ_v – объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета. Для определенности при-

ем заряд частицы отрицательным (моделируем катионообменную мембрану), тогда $\rho_v > 0$. Для удобства анализа используем те же безразмерные переменные и величины, что и в статье [2]:

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= r/a, \quad \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/U_0, \quad \tilde{p} = p/p_0, \quad \tilde{\sigma}_{r\theta} = \sigma_{r\theta}/p_0, \\ \tilde{\sigma}_{rr} &= \sigma_{rr}/p_0, \quad \tilde{C}_{\pm} = C_{\pm}/C_0, \quad \tilde{\Phi} = \frac{\Phi F_0}{RT}, \\ \mathbf{j}_{\pm} &= \frac{\mathbf{J}_{\pm}}{U_0 C_0}, \quad v_{\pm} = D_0/D_{\pm}, \quad v_{m\pm} = D_0/D_{m\pm}, \tag{4} \\ \text{Pe} &= \frac{aU_0}{D_0}, \quad \sigma = \frac{\rho_v}{F_0 C_0}, \quad p_0 = RTC_0, \\ U_0 &= ap_0/\mu^o, \quad \delta = d/a, \quad m = \mu^i/\mu^o, \\ s^2 &= a^2 k/\mu^i, \quad s_0^2 = ms^2 = a^2/R_b^2, \end{aligned}$$

где $R_b = \sqrt{\mu^o/k}$ – характерная толщина фильтрационного слоя (радиус Бринкмана), *D*₀ – масштаб

коэффициентов диффузии, $d = \left(\frac{C_0 F_0^2}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right)^{-1/2}$ – деба-

евский радиус, *Pe* – число Пекле, *F*₀ – постоянная Фарадея. В дальнейшем тильда над безразмерными переменными будет для удобства опущена. Предполагая дебаевский радиус исчезающее малым по сравнению с радиусом частицы, двойные электрические слои (ДЭС) эффективно заменим скачками электрического потенциала и концентраций ионов при переходе через геометрическую межфазную границу *r* = 1 [2, 3]. При отсутствии внешних сил Φ_i (*i* = 1, 2, 3) каждая ячейка мембраны находится в состоянии равновесия с окружающим ее покоящимся раствором электролита, т.е. скорости и плотности потоков ионов в этом состоянии равны нулю. При этом в системе устанавливаются равновесные распределения concentra-

ций ионов $C_{e\pm}^o$, $C_{e\pm}^i$ и электрического потенциала ϕ_e^o , ϕ_e^i . Задача нахождения равновесных концентраций и потенциала была решена в работе [2] – см. формулы (28)–(32). Предполагая, что наложение внешнего поля приводит к малому отклонению искомого функций от их равновесных значений, и линеаризуя все уравнения и граничные условия краевой задачи на ячейке по этим малым отклонениям (имеют нижний индекс 1), приходим к справедливым всюду в ячейке уравнениям Лапласа для неизвестных потенциала и эквивалентной неравновесной концентрации электролита $C_1 = Z_+ C_{1+} = Z_- C_{1-}$ [2]:

$$\Delta\phi_1 = 0, \quad \Delta C_1 = 0. \quad (5)$$

Общее решение уравнений (5) представлено в работе [2]:

$$\phi_1^o = \left(G^o r + \frac{H^o}{r^2} \right) \cos\theta, \quad C_1^o = \left(L^o r + \frac{M^o}{r^2} \right) \cos\theta \quad (6)$$

при $1 < r \leq 1/\gamma$,

$$\phi_1^i = G^i r \cos\theta, \quad C_1^i = L^i r \cos\theta, \quad (7)$$

при $0 \leq r < 1$,

где константы интегрирования $G^{o,i}$, $L^{o,i}$, H^o , M^o подлежат определению из граничных условий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНО-ОСМОТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Сформулируем сначала граничные условия на единичной ячейке для этой краевой задачи. Линеаризация условий равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазной границе позволяет записать [2, 3]:

$$C_1^o = \alpha^o (\phi_1^i - \phi_1^o), \quad C_1^i = \alpha^i (\phi_1^i - \phi_1^o) \quad \text{при } r = 1, \quad (8)$$

где обозначено

$$\alpha^o = \frac{Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{Z_+ + Z_-}{\sigma} \beta_+ \beta_-, \quad (9)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{\exp(\mp Z_{\pm} \phi_e^i)}{\gamma_{\pm}},$$

а γ_{\pm} , $\gamma_m = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ – коэффициенты равновесного распределения ионов и молекул электролита в зерне ионита (геле), ϕ_e^i – равновесный безразмерный электрический потенциал в нем, который находится из уравнения $\beta_+ - \beta_- = \sigma$ [2].

На межфазной границе $r = 1$ должны выполняться условия равенства радиальных составляющих потоков ионов, которые приводят к следующей системе уравнений относительно неизвестных констант (см. (43а) в [2]):

$$\text{Re}u_{11}(\beta_+ - 1) = \frac{L^i + Z_+ \beta_+ G^i}{v_{m+}} - \frac{L^o - 2M^o + Z_+ (G^o - 2H^o)}{v_+}, \quad (10)$$

$$\text{Re}u_{11}(\beta_- - 1) = \frac{L^i - Z_- \beta_- G^i}{v_{m-}} - \frac{L^o - 2M^o - Z_- (G^o - 2H^o)}{v_-}.$$

Здесь, с учетом вида общего решения для радиальной компоненты скорости u_1 , обозначено

$$u_{11} \equiv \frac{u_1|_{r=1}}{\cos\theta}. \quad (11)$$

Ячеечный градиент давления Φ_1 был ранее определен как $\nabla p = -F/V$, где $V = 4\pi b^3/3$ – объем ячейки, а $F = -4\pi B a \mu^o U_0$ – сила, действующая со стороны жидкости на пористую заряженную частицу [1, 2], что приводит к формуле

$$\Phi_1 = \nabla p = 3B\gamma^3 \frac{\mu^o U_0}{a^2}. \quad (12)$$

Ячеечный градиент электрического потенциала Φ_2 был определен в [3]:

$$\nabla\phi = \frac{RT}{aF_0} \frac{\phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - \phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}. \quad (13)$$

Аналогично работе [3] введем ячейный градиент химического потенциала Φ_3 на ячейке:

$$\nabla\mu(C) = \frac{RTZ_0}{a} \frac{C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}, \quad (14)$$

где $Z_0 = (Z_+ + Z_-)/Z_+ Z_-$. При вычислении капиллярно-осмотического коэффициента L_{13} , как это следует из (2а), градиенты электрического потенциала и давления на мембране должны отсутствовать, а градиент химического потенциала быть постоянным,

$$\Phi_3 = \frac{RTZ_0}{a} \text{const}_3. \quad (15)$$

Первое условие $\Phi_2 = 0$ с учетом (13) приводит к обнулению электрического потенциала на поверхности ячейки:

$$\phi_1^o = 0 \quad \text{при } r = 1/\gamma. \quad (16)$$

Подставляя общее решение (6) для потенциала в уравнение (16), имеем

$$G^o = -\gamma^3 H^o. \quad (17)$$

Второе условие $\Phi_1 = 0$ с учетом (12) дает $B = 0$, что позволяет из системы алгебраических уравнений (45а) и (47а), полученной в работе [2] при задании на поверхности ячейки условия Кувабары (отсутствия завихренности), определить часть констант, необходимых для построения решения гидродинамической задачи – см. соотношения (23), (24) в [2]:

$$A = B = D = E = 0, \quad C = F = -\frac{\sigma G^i}{ms^2} = u_{11}. \quad (18)$$

Третье условие (15) с учетом (14) дает граничное условие на концентрацию:

$$C_1^o \Big|_{r=1/\gamma} = \frac{\text{const}_3}{\gamma} \cos\theta, \quad (19)$$

которое при подстановке в (6) приводит к соотношению

$$L^o = \text{const}_3 - \gamma^3 M^o. \quad (20)$$

Граничные условия (8), (17) и (19) с учетом вида решений (6) и (7) приводят к двум алгебраическим уравнениям для констант интегрирования:

$$\begin{aligned} G^i &= \frac{\text{const}_3}{\alpha^o} + (1 - \gamma^3)(H^o + M^o/\alpha^o), \\ L^i &= \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (\text{const}_3 + (1 - \gamma^3)M^o). \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя (17), (18), (20) и (21) в систему (10), находим явные выражения для постоянных H^o , M^o :

$$H^o = -\frac{3\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} h^o, \quad M^o = -\frac{\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} m^o, \quad \text{где}$$

$$\begin{aligned} h^o &= \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right), \\ m^o &= (1 - \gamma^3) \left(\alpha^i \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \alpha^o \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ (2 + \gamma^3) \left(\frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} + \alpha^i \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{\alpha^o}{v_+ v_-} (Z_+ + Z_-) \right), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= (2 + \gamma^3)(1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left(\frac{1}{\alpha^o} \left(\frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} \right) + \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ \frac{(Z_+ + Z_-)(2 + \gamma^3)^2}{v_- v_+} + \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left((1 - \gamma^3) \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + \right. \\ &\left. + (2 + \gamma^3) \left(\frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь и далее обозначено:

$$\begin{aligned} \delta_{\pm} &= \frac{Z_{\pm} \beta_{\pm}}{v_{m\pm}} \pm \frac{\sigma \text{Pe} (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}, \\ v &= \frac{Z_+ v_- + Z_- v_+}{v_+ - v_-}, \quad Z = \frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-}. \end{aligned} \quad (24)$$

Капиллярно-осмотический коэффициент L_{13} (2а) найдем как отношение ячеечной скорости фильтрации U к ячеечному градиенту химического потенциала (14):

$$\begin{aligned} L_{13} &= -\frac{U}{\Phi_3} = -\frac{aU}{RTZ_0 \text{const}_3} = \\ &= -\frac{au_{11}U_0}{RTZ_0 \text{const}_3} = \frac{a\sigma G^i U_0}{s_0^2 RTZ_0 \text{const}_3}, \end{aligned} \quad (25)$$

где $u_{11} = U/U_0$ – безразмерная скорость фильтрации, значение которой находится из соотношений (18), (21)–(24):

$$u_{11} = -\frac{\sigma G^i}{ms^2} = -\frac{\sigma \text{const}_3}{ms^2 \alpha^o} \left(1 - \frac{1 - \gamma^3}{\Delta_0} \left(3h^o + \frac{m^o}{\alpha^o} \right) \right). \quad (26)$$

Из соотношений (25) и (26) следует точная формула для капиллярно-осмотического коэффициента:

$$L_{13} = \frac{R_b^2 \rho v}{\mu^o F_0 Z_0 \alpha^o} \left(1 - \frac{(1 - \gamma^3)}{\alpha^o \Delta_0} (3\alpha^o h^o + m^o) \right). \quad (27)$$

АНАЛИЗ КАПИЛЛЯРНО-ОСМОТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переход к важным частным случаям позволяет упростить полученную точную формулу для капиллярно-осмотического коэффициента (27), одинаково применимую как для пористой заряженной мембраны, так и для концентрированной дисперсии заряженных частиц. Этот коэффициент определяет осмотический перенос растворителя (воды) через поры мембраны, возникающий в мембранной системе при наложении на нее внешнего перепада концентраций. В случае высококонцентриро-

ванной дисперсии пористых заряженных частиц выражение для капиллярно-осмотического коэффициента (27) существенно упрощается:

$$L_{13}|_{\gamma=1} = \frac{R_b^2 \rho_V}{\mu^0 F_0 Z_0 \alpha^0} = \frac{R_b^2 \rho_V^2}{\mu^0 Z_0 F_0^2 (Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-) C_0}. \quad (28)$$

В случае 1:1 электролита и идеально селективных зерен ионита ($\gamma_m = +\infty$) выражение (28) дает в размерном виде капиллярно-осмотический коэффициент дисперсии, не зависящий от концентрации электролита:

$$L_{13}|_{\gamma=1} = \frac{k_D \rho_V}{2\mu^0 F_0}, \quad (29)$$

где $k_D = \mu^0/k$ – удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Бринкману.

Симметричный 1:1-электролит

Это – наиболее интересный случай, так как в эксперименте чаще всего используют именно 1:1-электролит. Тогда из формул (32а) работы [2], соотношений (9) и (24) получим:

$$\alpha^0 = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2}}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{2}{\sigma \gamma_m^2},$$

$$v = \frac{v_+ + v_-}{v_+ - v_-}, \quad Z = \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-}, \quad (30)$$

$$\delta_{\pm} = v \frac{\beta_{\pm}}{v_{m\pm}} \pm \frac{\sigma \text{Pe} (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}, \quad \beta_{\pm} = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2} \pm \sigma}{2}.$$

Подставляя выражения (30) в формулу (27), с учетом определения (23) и (24) после преобразований, имея в виду обозначения (3) и (4), приходим к выражениям

$$L_{13} = \frac{k_D \rho_V}{2\mu^0 F_0 \alpha^0} \left(1 - \frac{m_0}{\Delta_0} \left(\frac{m^0}{\alpha^0} + 3h^0 \right) \right), \quad (31)$$

где

$$\frac{m^0}{\alpha^0} + 3h^0 = (3 - m_0) \times$$

$$\times \left[\frac{1}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2}{v_+ v_-} \right] +$$

$$+ 3 \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left(\frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) \right) +$$

$$+ m_0 \left[\frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right], \quad (32)$$

$$\Delta_0 = (3 - m_0) m_0 \left(\frac{1}{\alpha^0} \left(\frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \left(\frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) +$$

$$+ \frac{2(3 - m_0)^2}{v_- v_+} + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} m_0 \times \quad (33)$$

$$\times \left(m_0 \left(\frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + (3 - m_0) \left(\frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) \right).$$

Идеально-селективная мембрана для баромембранных процессов. В этом случае имеем,

$$\gamma_m = +\infty, \quad \beta_- = 0, \quad \beta_+ = \sigma, \quad \alpha^0 = 1,$$

$$\alpha^i = 0, \quad \delta_+ = \frac{\sigma}{v_{m+}} + \frac{\sigma \text{Pe} (\sigma - 1)}{s_0^2}, \quad \delta_- = \frac{\sigma \text{Pe}}{s_0^2}. \quad (30a)$$

При этом выражения (31)–(33) существенно упрощаются и дают в размерном виде следующую формулу для коэффициента L_{13} :

$$L_{13} = \frac{3k_D \rho_V}{2\mu^0 F_0} \frac{1}{m_0 \delta_+ v_+ + (3 - m_0)}, \quad (34)$$

или

$$L_{13} = \frac{3k_D}{2\mu^0} \frac{\bar{\rho} C_0}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} \right) \right) C_0}, \quad (35)$$

где учтено, что $\sigma \text{Pe} = \frac{s_0^2 \bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}$, $\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$, а $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^0 D_+}{k_D RT}$ – характерный масштаб обменной емкости. В случае нулевой макропористости ($m_0 = 0$) из (35) получаем постоянное значение для капиллярно-осмотического коэффициента $L_{13}|_{m_0=0} = \frac{k_D \bar{\rho}}{2\mu^0}$, совпадающее с (29).

Видно, что выражение для капиллярно-осмотического коэффициента (35) прямо пропорционально гидродинамической проницаемости катионитового зерна (геля) и обратно пропорционально вязкости раствора. Отметим, что знак коэффициента L_{13} , это следует из формулы (35), всегда положительный при физически приемлемых значениях определяющих параметров системы, т.е. осмотический поток растворителя направлен против градиента концентрации электролита и жидкость пытается разбавить более концентрированный раствор, проникая через мембрану.

Отметим также, что выражение для удельной электропроводности, которое было ранее получено для рассматриваемого случая, имеет структурно схожий с (35) вид:

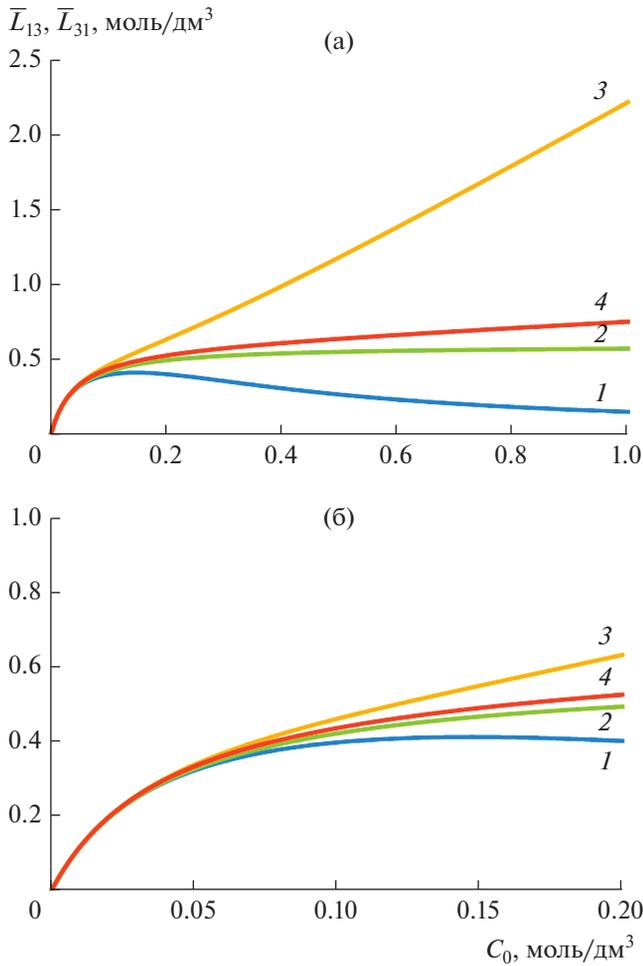


Рис. 3. Расчетные зависимости нормализованного капиллярно-осмотического $\bar{L}_{13} = (\mu^0/k_D)L_{13}$ – 1, 2 (моль/дм³) и обратноосмотического $\bar{L}_{31} = (\mu^0/k_D)L_{31} - 3, 4$ (моль/дм³) коэффициентов для литой перфторированной мембраны МФ-4СК от концентрации C_0 (моль/дм³) водного раствора NaCl при $\gamma = 0.527 - 1, 3; \gamma = +\infty - 2, 4$; идеально-селективная катионообменная мембрана. Остальные параметры приведены в тексте.

$$L_{22} = \frac{F_0^2 D_+ C_0}{RT(3 - m_0)} \left[2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{9(1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) C_0} \right] \quad (36)$$

Из формулы (35) следует, что все характерные кривые для капиллярно-осмотического коэффи-

циента идеально-селективной катионообменной мембраны имеют прямолинейную асимптоту при малых концентрациях электролита:

$$L_{13}|_{C_0 \rightarrow 0} \approx \frac{3k_D}{2\mu^0} \frac{C_0}{m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)} \equiv b_0 C_0, \quad m_0 \neq 0, \quad (37)$$

и выходят на константу – при больших концентрациях электролита:

$$L_{13}|_{C_0 \rightarrow \infty} \approx \frac{3k_D}{2\mu^0} \frac{\bar{\rho}}{3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)} \equiv a_\infty. \quad (38)$$

Из выражений (37) и (38) видно, что тангенс угла наклона прямой (37) всегда положительный, т.е. $b_0 > 0$. В то же время величина $a_\infty > 0$, если $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 < 3/m_0 - 1$ и $a_\infty < 0$, если $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 > 3/m_0 - 1 > 2$. Причем последний случай не реализуется на практике, так как $\bar{\rho}_0 > \bar{\rho}$. Это означает, что зависимость $L_{13}(C_0)$ в случае идеально-селективной мембраны является монотонно возрастающей от нуля до асимптотической величины, представленной формулой (38). Не идеальность ионообменной мембраны качественно “деформирует” зависимость $L_{13}(C_0)$ и на ней появляется максимум. На рис. 3 показано поведение нормализованного капиллярно-осмотического коэффициента $\bar{L}_{13} \equiv (\mu^0/k_D)L_{13}$, вычисленного по точной формуле (31) (кривая 1, $\gamma_m = 0.527$) и по приближенной формуле (35) (кривая 2, $\gamma_m = +\infty$) для идеально-селективной катионитовой мембраны при одних и тех же значениях физико-химических параметров, характерных для перфторированной литой мембраны МФ-4СК в растворе NaCl, исследованной в нашей работе [11]: $D_{m+} = D_{m-} = 23.68$ мкм²/с, $\bar{\rho} = 1.08$ моль/дм³, $\bar{\rho}_0 = 2.18$ моль/дм³, $m_0 = 0.2$. Видно, что при $C_0 = 0.15$ моль/дм³ наблюдается экстремум на точной кривой 1. Это означает падение осмотической проницаемости системы при концентрациях электролита, превышающих указанную, что может быть связано со значительным (в полтора раза) превышением подвижности аниона хлора над подвижностью катиона натрия. В то же время, если бы существовала такая же по свойствам идеально-селективная мембрана, то падение L_{13} отсутствовало бы вовсе и наблюдался бы выход этого коэффициента на заметное положительное значение (кривая 2). Это может быть объяснено тем, что поток коионов через идеальную мембрану отсутствует.

Идеальная катионитовая мембрана (случай исключенных коионов – $\gamma_m = 0$).

В этом случае капиллярно-осмотический коэффициент равен нулю: $L_{13}(C_0)|_{\gamma_m=0} = 0$. Это ин-

туитивно понятно, поскольку в этом случае нет переноса коионов через мембрану, а значит они не могут переносить через нее и молекулы растворителя при отсутствии перепада давления.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО
КОЭФФИЦИЕНТА КАТИОНООБМЕННОЙ
МЕМБРАНЫ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ**

При вычислении обратноосмотического коэффициента L_{31} , как это следует из (26), градиенты электрического и химического потенциалов должны отсутствовать ($\Phi_2 = \Phi_3 = 0$), а градиент давления $\Phi_1 = \nabla p = 3B\gamma^3 \frac{\mu^o U_0}{a^2}$ поддерживаться постоянным. Это приводит к той же самой краевой задаче для ячейки, решение которой было найдено ранее при вычислении коэффициента L_{11} [2] и которым теперь можно воспользоваться для вычисления коэффициента L_{31} . Плотность ячеечного потока соли определим стандартным способом [3]:

$$J = C_0 U_0 \frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos\theta}, \tag{39}$$

где $j_{ir}^o = \frac{1}{Z_0} (j_{ir+}^o + j_{ir-}^o)$ – радиальная компонента безразмерной локальной плотности потока соли, которую на поверхности ячейки найдем из выражений (34а) для плотности потоков ионов, приведенных в работе [2], с учетом выражений (6), (11), (17) и соотношения $L^o = -\gamma^3 M^o$, являющегося следствием условия $\Phi_3 = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos\theta} &= u_{1\gamma} - \frac{1}{Z_0 \text{Pe} \cos\theta} \times \\ &\times \left(\left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \frac{\partial C_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} + \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \frac{\partial \Phi_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} \right) = \\ &= \frac{U}{U_0} + \frac{3\gamma^3}{Z_0 \text{Pe}} \left(\left(\frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) M^o + \left(\frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) H^o \right). \end{aligned} \tag{40}$$

Здесь учтено выражение для радиальной скорости на границе ячейки $r = 1/\gamma$, которое можно найти в работе [2]: $u^o(r = 1/\gamma) = u_{1\gamma} \cos\theta = U/U_0 \cos\theta$, т.е. $u_{1\gamma} = U/U_0$.

Из условий равенства нормальных составляющих потоков ионов на межфазной границе при расчете коэффициента электроосмотической проницаемости были найдены константы M^o и H^o :

$$\begin{aligned} M^o &= \frac{\text{Pe} u_{11}}{Z_- + Z_+} \left(\frac{Z_- (\beta_+ - 1) v_{m+}}{(1 - \gamma^3) \beta_+ + (2 + \gamma^3) m_+} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{Z_+ (\beta_- - 1) v_{m-}}{(1 - \gamma^3) \beta_- + (2 + \gamma^3) m_-} \right), \\ H^o &= \frac{\text{Pe} u_{11}}{Z_- + Z_+} \left(\frac{(\beta_+ - 1) v_{m+}}{(1 - \gamma^3) \beta_+ + (2 + \gamma^3) m_+} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\beta_- - 1) v_{m-}}{(1 - \gamma^3) \beta_- + (2 + \gamma^3) m_-} \right). \end{aligned} \tag{41}$$

Подставим (41) в (40) и учтем при этом выражение для скорости u_{11} на межфазной границе $r = 1$, которое тоже было найдено в работе [2]:

$$-u_{11}/B = 3/(ms^2 + n\sigma \text{Pe}(1 - \gamma^3)), \tag{42}$$

где

$$B = -\frac{U/U_0}{f(\gamma; s) + \frac{3}{ms^2 + n\sigma \text{Pe}(1 - \gamma^3)}}, \tag{43}$$

$$\begin{aligned} f(\gamma; s) &\equiv 1 - \frac{6\gamma}{5} + \frac{\gamma^6}{5} - \\ &- \frac{m\omega_3(s)(1 - \gamma^3)^2}{3(2\omega_1(s) - 4\omega_2(s) + m\omega_3(s))}, \end{aligned} \tag{44}$$

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-} \left[\frac{\beta_+ (\beta_+ - 1) v_{m+}}{(1 - \gamma^3) \beta_+ + (2 + \gamma^3) m_+} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta_- (\beta_- - 1) v_{m-}}{(1 - \gamma^3) \beta_- + (2 + \gamma^3) m_-} \right], \quad m_{\pm} = \frac{v_{m\pm}}{v_{\pm}}, \end{aligned} \tag{45}$$

$$\begin{aligned} \omega_1(x) &= 30 \left(\frac{\text{ch} x}{x^4} - \frac{\text{sh} x}{x^5} - \frac{1}{3x^2} \right), \\ \omega_2(x) &= -\frac{15}{2} \left(\frac{\text{ch} x}{x^4} - \frac{\text{sh} x}{x^5} (1 + x^2) + \frac{2}{3x^2} \right), \\ \omega_3(x) &= -90 \left(\frac{\text{ch} x}{x^4} \left(1 + \frac{x^2}{6} \right) - \frac{\text{sh} x}{x^5} \left(1 + \frac{x^2}{2} \right) \right). \end{aligned} \tag{46}$$

Выражение (44) в случае равных вязкостей жидкостей ($m = 1$) с учетом (46) приобретает более простой вид:

$$\begin{aligned} f(\gamma; s)|_{m=1} &\equiv 1 - \frac{6\gamma}{5} + \frac{\gamma^6}{5} - \\ &- 2 \left(\frac{1}{s_0^2} + \frac{1}{6} + \frac{1}{3} \frac{\text{th} s_0}{\text{th} s_0 - s_0} \right) (1 - \gamma^3)^2. \end{aligned} \tag{47}$$

Можно показать, что коэффициент при $(1 - \gamma^3)^2$ в выражении (44а) убывает от значения $-1/5$ при $s_0 = a/R_b = 0$ до значения $-1/3$ при $s_0 \rightarrow \infty$, т.е. изменяется незначительно. Случай $s_0 = 0$ соответ-

ствуется высокой проницаемостью пористого зерна (большому радиусу Бринкмана), а $s_0 \rightarrow \infty$, наоборот, низкой проницаемостью (малому радиусу Бринкмана). Тогда из (44а) получим:

$$\lim_{s=s_0 \rightarrow 0} f(\gamma; s) \Big|_{m=1} \equiv 1 - \frac{6\gamma}{5} + \frac{\gamma^6}{5} - \frac{1}{5}(1 - \gamma^3)^2 = \frac{4}{5} - \frac{6\gamma}{5} + \frac{2\gamma^3}{5} \in \left[0; \frac{4}{5}\right], \quad (44б)$$

$$\lim_{s=s_0 \rightarrow \infty} f(\gamma; s) \Big|_{m=1} \equiv 1 - \frac{6\gamma}{5} + \frac{\gamma^6}{5} - \frac{1}{3}(1 - \gamma^3)^2 = \frac{2}{3} - \frac{6\gamma}{5} + \frac{2\gamma^3}{3} - \frac{2\gamma^6}{15} \in \left[0; \frac{2}{3}\right]. \quad (44в)$$

Отметим, что обе функции (44б) и (44в) являются монотонно убывающими. Из (26) с учетом (39) и (12), а также (42)–(46), находим обратноосмотический коэффициент:

$$L_{31} = \frac{k_D C_0}{\mu^0} \times \left(\frac{ms^2 f(\sqrt[3]{1-m_0}; s)}{3(1-m_0)} + \frac{1}{1 + n \frac{m_0 \bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}} \times \left(\frac{1}{1-m_0} + \frac{3}{Z_0} \left(\frac{m_+ (\beta_+ - 1)}{Z_+ m_0 \beta_+ + (3-m_0)m_+} + \frac{m_- (\beta_- - 1)}{Z_- m_0 \beta_- + (3-m_0)m_-} \right) \right) \right). \quad (47)$$

Первое слагаемое в (47) определяет транспорт соли через мембрану за счет конвективного переноса воды, а второе – за счет электродиффузии ионов. Если проницаемость зерен ионита достаточно высока ($k_D \gg a^2$, т.е. $s \rightarrow 0$), то первым слагаемым в (47) можно пренебречь, если же низка ($k_D \ll a^2$, т.е. $s \rightarrow \infty$), то, наоборот, пренебречь можно вторым слагаемым.

В случае нулевой макропористости ($m_0 = 1$) из (47) получаем формулу:

$$L_{31} \Big|_{\gamma=1} = \frac{k_D C_0}{\mu^0 Z_0} \left(\frac{\beta_+}{Z_+} + \frac{\beta_-}{Z_-} \right) = \frac{k_D C_0}{\mu^0} \left(\frac{\beta_+ Z_- + \beta_- Z_+}{Z_- + Z_+} \right).$$

Для сравнения приведем формулу для капиллярно-осмотического коэффициента при тех же условиях:

$$L_{13} \Big|_{\gamma=1} = \frac{k_D \rho v}{\mu^0 F_0 Z_0 \alpha^0} = \frac{k_D \bar{\rho}^2}{\mu^0 Z_0 (Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-) C_0}.$$

Видно, что они существенно различаются. Таким образом, принцип взаимности Онзагера здесь не выполняется. Данный факт подтверждается результатами работы [6], в которой было феноменологически доказано, что в случае линей-

ной неравновесной термодинамики симметричность матрицы кинетических коэффициентов наблюдается только в частном случае равенства нулю обобщенных термодинамических потоков и не равных нулю термодинамических сил. Отметим, что нами установлено неравенство $L_{ij} \neq L_{ji}$ для всех перекрестных коэффициентов, вычисленных по ячеечной модели ионообменной мембраны. Более подробно данный вопрос будет рассмотрен в следующей работе автора.

В случае идеально-селективной мембраны для баромембранных процессов ($\gamma_m = +\infty$) и 1:1 электролита имеем:

$$L_{31} = \frac{k_D C_0}{\mu^0} \times \left(\frac{ms^2 f(\sqrt[3]{1-m_0}; s)}{3(1-m_0)} + \frac{1}{1 + \frac{(\sigma-1)v_{m+}}{m_0 \sigma v_+ + (3-m_0)v_{m+}} \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} m_0} \times \left(\frac{1}{1-m_0} + \frac{3}{2} \left(\frac{(\sigma-1)v_{m+}}{m_0 \sigma v_+ + (3-m_0)v_{m+}} - \frac{1}{(3-m_0)} \right) \right) \right). \quad (48)$$

В случае нулевой макропористости из (48) получаем: $L_{31} \Big|_{m_0=0} = \frac{k_D \bar{\rho}}{2\mu^0}$, что совпадает с формулой (29). После тождественных преобразований выражение (48) приобретает следующий вид:

$$L_{31} = \frac{k_D C_0}{\mu^0} \times \left(\frac{ms^2 f(\sqrt[3]{1-m_0}; s)}{3(1-m_0)} + \frac{m_0 \frac{D_{m+}}{D_+} + (3-m_0) \frac{C_0}{\bar{\rho}}}{m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} \right) + \left(3-m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\rho_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} \times \left(\frac{1}{1-m_0} + \frac{3}{2} \times \left(\frac{\left(1 - \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right)}{m_0 \frac{D_{m+}}{D_+} + (3-m_0) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} - \frac{1}{(3-m_0)} \right) \right) \right). \quad (49)$$

В случае идеальной катионитовой мембраны (случай исключенных коионов – $\gamma_m = 0$), 1:1 электролита и совпадающей вязкости жидкостей – $m = 1$, имеем:

$$L_{31} = \frac{k_D C_0}{\mu^0} \left[\frac{\left(1 - \frac{6\sqrt{1-m_0}}{5} + \frac{(1-m_0)^2}{5} \right) s_0^2 - 2 \left(1 + \frac{s_0^2}{6} + \frac{1}{3} \frac{s_0^2 \operatorname{th} s_0}{\operatorname{th} s_0 - s_0} \right) m_0^2}{3(1-m_0)} + \frac{2m_0 + 3(1-m_0) \left(\frac{D_+}{D_{m+}} + \frac{D_-}{D_{m-}} \right)}{m_0(1-m_0) \left(2 + \left(\frac{D_+}{D_{m+}} - \frac{D_-}{D_{m-}} \right) \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)} \right]. \quad (50)$$

Из формулы (50) следует, что обратноосмотический коэффициент идеальной катионитовой мембраны прямо пропорционален концентрации электролита. На рис. 3 показано изменение нормализованного обратноосмотического коэффициента $\bar{L}_{13} \equiv (\mu^0/k_D) L_{13}$ катионообменной мембраны с ростом концентрации электролита для тех же параметров системы мембрана-электролит, для которых построены кривые 1 и 2. Кривая 3 построена для \bar{L}_{13} по точной формуле (47), а кривая 4 – по формуле (48) для идеально-селективной мембраны при $m = 1$ (равные вязкости) и $s_0 = 0$ (бесконечно малый размер зерна ионита). Рисунки 3а и 3б отличаются областью изменения концентрации электролита. Из рис. 3б видно, что перекрестные коэффициенты мало различаются только при небольших концентрациях электролита (до 0.1 М). При больших концентрациях наблюдается существенное как количественное, так и качественное расхождение между L_{13} и L_{31} : обратноосмотический коэффициент (кривая 3) растет с ростом концентрации электролита, а капиллярно-осмотический (кривая 1) – убывает. В то же время между этими коэффициентами, вычисленными для идеально-селективных мембран, наблюдается не такое существенное различие (кривые 2 и 4).

На рис. 4 показано поведение нормализованного обратноосмотического коэффициента $\bar{L}_{31} \equiv (\mu^0/k_D) L_{31}$ с ростом концентрации электролита C_0 при разных отношениях вязкостей жидкости внутри пористого слоя и внутри жидкой оболочки: $m = 1$ 4а и 4б. Значение $m = 5$ соответствует 20% пористости зерна ионита, что совпадает с выбранным для построения приведенных графиков значением макропористости $m_0 = 0.2$. Кривые 1, 2, 3 и 4 на обоих рисунках соответствуют значениям параметра $s_0 \equiv a/\sqrt{k_D} = 0.1; 1; 10$ и 50 соответственно. Сравнивая рис. 4а и 4б, заключаем, что увеличение эффективной вязкости среды Бринкмана ведет к падению коэффициента L_{31} при прочих равных условиях. Причем это падение усиливается с ростом параметра s_0 (ростом размера зерна ионита). При этом рост размера зерна приводит к росту обратноосмотической проницаемости среды. Удельную проницаемость k_D пористой обо-

лочка зерна ионита изменять на рис. 3 и 4 нельзя, так как на нее нормированы оба коэффициента L_{13} и L_{31} . Поскольку кривые 1 и 2 на рис. 4 практически совпадают, а кривая 3 расположена близко к ним, то это говорит о слабой зависимости коэффициента L_{31} от параметра s_0 в диапазоне его значений от 0 до 10 и концентрации электролита меньше 1 М. Дальнейшее увеличение этого параметра на полпорядка приводит уже к заметному росту обратноосмотической проницаемости, которая во всех случаях растет также и от концентрации электролита.

На рис. 5 показано поведение обратноосмотического коэффициента \bar{L}_{31} с ростом концентрации электролита C_0 при разных отношениях вязкостей жидкости внутри пористого слоя и внутри жидкой оболочки: $m = 1$ 5а и 5б для виртуальной мембраны МФ-4СК, как если бы она имела коэффициент равновесного распределения, характерный для обратноосмотических мембран – $\gamma = 100$. Легко заметить, что обратноосмотическая проницаемость такой мембраны ниже при прочих равных условиях и эта разность достигает двухкратного значения при концентрации NaCl равной 1 М. Эффект связан с разным знаком адсорбции ионов внутри матрицы мембраны. В первом случае (рис. 4) имеет место положительная сорбция, т.е., концентрация ионов в порах повышена по сравнению с равновесной. Во втором случае (рис. 5) – сорбция ионов отрицательна, т.е. их концентрация в порах понижена. Это вполне естественно, так как обратноосмотические мембраны должны по максимуму задерживать растворенную соль. Отметим также, что и разница между кривыми 1–3 на рис. 5 более значительная, чем на рис. 4.

Отметим, как и в предыдущих работах, что при очень малых значениях концентрации электролита, когда толщины внешнего и внутреннего ДЭС, примыкающих к межфазным границам, становятся сравнимыми с радиусом зерен ионита, формулы, полученные в данной и предыдущих работах для кинетических коэффициентов могут давать неточные результаты. Здесь мы пренебрегли толщинами ДЭС с целью получения аналитического решения краевой задачи для отдельной ячейки. Такой подход вполне оправдан при рабо-

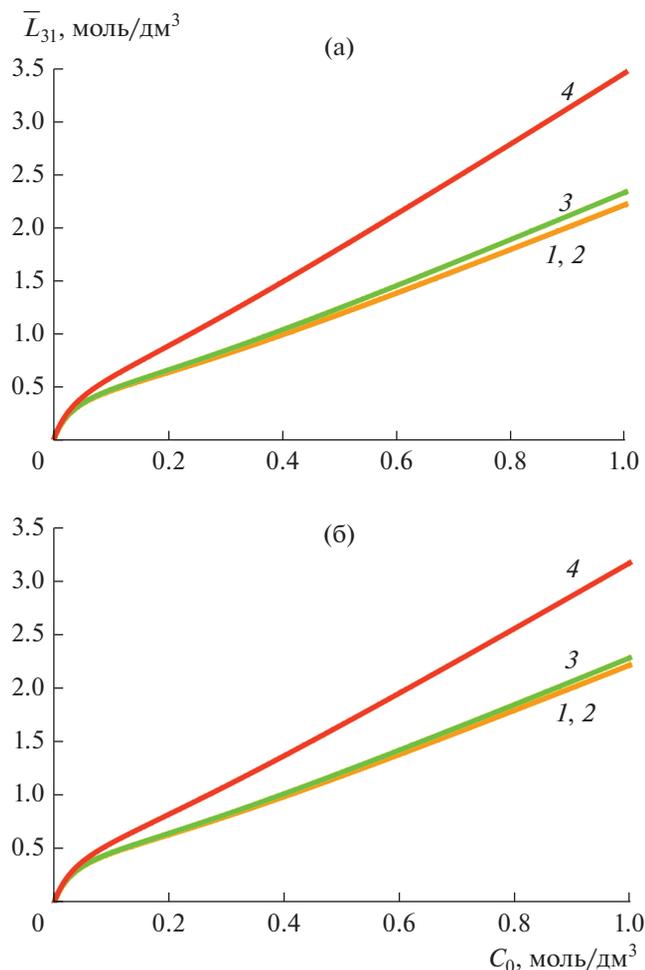


Рис. 4. Расчетные зависимости нормализованного обратного осмотического коэффициента $\bar{L}_{31} = (\mu^o/k_D)L_{31}$ (моль/дм³) для литой перфторированной мембраны МФ-4СК от концентрации C_0 (моль/дм³) водного раствора NaCl при $\gamma = 0.527$, $s_0 = 0.1$ (1); 1(2); 10(3); 50(4), $m = 1$ (а); 5 (б). Остальные параметры приведены в тексте.

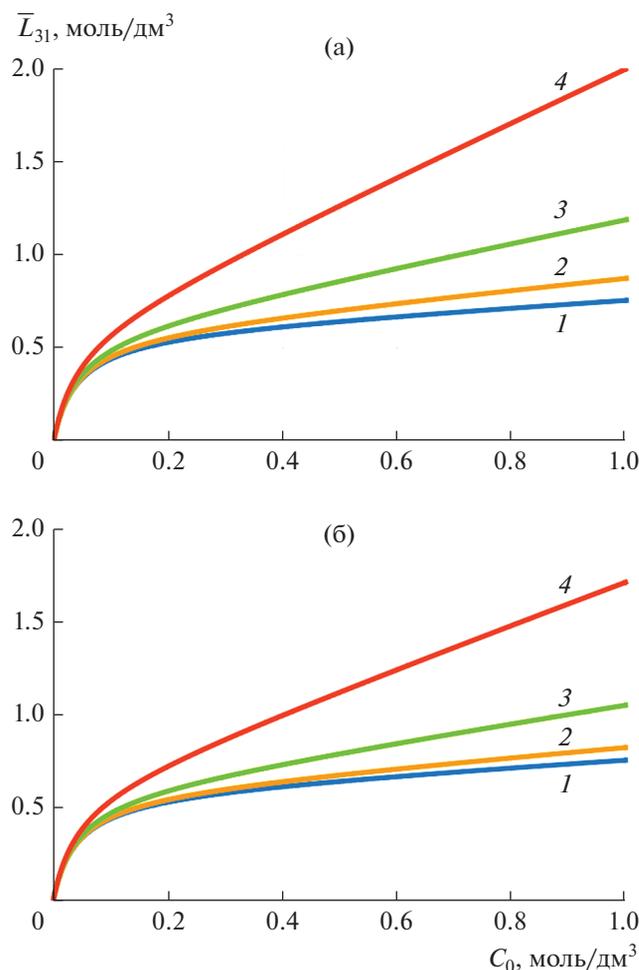


Рис. 5. Расчетные зависимости нормализованного обратного осмотического коэффициента $\bar{L}_{31} = (\mu^o/k_D)L_{31}$ (моль/дм³) для виртуальной мембраны МФ-4СК от концентрации C_0 (моль/дм³) водного раствора NaCl при $\gamma = 100$, $s_0 = 0.1$ (1); 1(2); 10(3); 50(4), $m = 1$ (а); 5 (б). Остальные параметры приведены в тексте.

те ионообменной мембраны в допредельных токовых режимах, когда концентрация электролита вблизи межфазной границы не является предельно низкой. В случае проведения электролиза в сверхпредельных токовых режимах, когда внутри диффузионных слоев возникают области пространственного заряда и необходимо учитывать сопряженные эффекты электроконвекции, а также диссоциацию молекул воды, задача в точной постановке может быть решена только численно. Такие модели известны и опубликованы, например, в работах [7, 8]. Следует отметить, что существуют и другие модели ионообменной мембраны, например, микрогетерогенная [9, 10], активно развиваемая представителями кубанской научной

школы мембранной электрохимии. Сравнение микрогетерогенной и ячеечной моделей ионообменной мембраны предполагается выполнить в одной из последующих работ автора.

Отметим также, что для того, чтобы получить формулы для капиллярно-осмотического и обратного осмотического коэффициентов анионообменной мембраны, необходимо в формулах, полученных для этих величин заменить знак σ (или $\bar{\rho}$) на противоположный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках линейной термодинамики необратимых процессов, на основе раз-

работанной нами ранее ячеечной модели ионообменной мембраны, рассчитаны ее капиллярно-осмотический и обратноосмотический коэффициенты. Мембрана рассматривается как упорядоченная совокупность пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров мембранной системы от своих равновесных значений при наложении внешнего концентрационного поля и поля давления. На поверхности жидких ячеек ставится граничное условие Кувабары (отсутствие завихренности жидкости). Течение в пористой частице описывается уравнением Бринкмана, а вне ее — уравнением “ползущего течения” Стокса с учетом пространственной электрической силы. Исследованы различные предельные случаи, в частности случай симметричного 1:1-электролита и идеально-селективной катионообменной мембраны. Показано, что для рассматриваемой ячейечной модели ионообменной мембраны нарушается принцип взаимности Онзагера — найденные перекрестные кинетические коэффициенты не равны между собой. Нарушение связывается с тем обстоятельством, что принцип взаимности работает только для неравновесных систем в рамках линейной термодинамики необратимых процессов, для которых обобщенные потоки равны нулю при отличных от нуля термодинамических силах. Результаты данного исследования, помимо процессов электродиализа и электрофильтрации на заряженных мембранах, могут найти применение также

для учета переноса воды в топливных элементах, который определяет продолжительность работы этих устройств. Разработанная модель применима к любым мембранам, несущим объемный заряд (в частности, обратноосмотическим, нано-, ультра- и микрофильтрационным).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханпель Д., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
2. Филиппов А.Н. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
3. Филиппов А.Н. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 360.
4. Brinkman H.C. // Appl. Sci. Res. A1. 1947. P. 27.
5. Saffman P.G. // Stud. Appl. Math. 1971. V. 50. P. 93.
6. Мамедов М.М. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 16. С. 39.
7. Uzdanova A., Kovalenko A., Urtenov M., Nikonenko V. // Membranes. 2018. V. 8(3). № 84.
8. Nikonenko V., Urtenov M., Mareev S., Pourcelly G. // Membranes. 2020. V. 10(2). № 22.
9. Ничка В.С., Мареев С.А., Порожный М.В., Шкирская С.А., Сафронова Е.Ю., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9(3). С. 222.
10. Davidov D.V., Nosova E.N., Loza S.A., Achoh A.R., Korzhov A.N., Melnikov S.S. // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8(2). № 20218205.

УДК 544.7

САМОСБОРКА НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР

© 2022 г. Ю. В. Чередниченко¹, *, С. А. Коннова¹, Р. Ф. Фахруллин¹, **¹Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, РТ, 420008 Россия

*e-mail: serova.yuliya87@gmail.com

**e-mail: kazanbio@gmail.com

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 11.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

В обзоре систематизированы результаты последних лет по применению межфазной самосборки наночастиц галлуазита в трехмерные структуры. Нанотрубки галлуазита могут быть использованы для стабилизации эмульсий Пикеринга, микрокапсуляции живых микроорганизмов и самосборки на поверхности волос человека и шерсти млекопитающих. Охарактеризованы механизмы кинетических и физических свойств подобных структур, и возможные пути их применения в медицине, косметологии, биологии и ветеринарии.

DOI: 10.31857/S0023291222030028

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее востребованных и перспективных методов получения наноструктур является самосборка коллоидных частиц. Процесс самосборки обусловлен формированием организованных структур путем спонтанного взаимодействия наночастиц, при этом стабилизация структур чаще всего базируется на “слабых” взаимодействиях, включая, электростатические, гидрофобные, капиллярные, Ван-дер-Ваальсовы силы, водородные связи. В результате, частицы формируют упорядоченные структуры, концентрируясь на границе раздела двухфазной системы, такой как вода/воздух или вода/масло [1, 2]. Так, в 1907 году, Пикеринг установил, что мелкодисперсные коллоидные твердые частицы могут адсорбироваться на границе раздела двух жидкостей, при стабилизации эмульсии парафина в воде с основаниями сульфата меди и железа [3]. Самосборка наночастиц на границе раздела воды и воздуха приводит к формированию концентрических кольцеподобных структур, известных как “кофейные кольца” (рис. 1), при этом линия контакта между воздухом, суспензией и твердой подложкой остается неподвижной, а жидкость, испаряясь, выталкивает частицы из центра к периферии [4–7].

Известно, что в зависимости от размера и формы наноразмерные материалы обладают широким спектром физических свойств (оптическими, каталитическими, магнитными, биологическими и т.д.) [8]. Поэтому довольно популярными стали

методы, позволяющие контролировать особенности их поверхности, такие как фотолитография, электронно-лучевая литография, послойная сборка, микроконтактная печать и капельная микрофлюидика [9–11]. Указанные методы достаточно просты и доступны для создания наноструктурных материалов и могут применяться в промышленных масштабах [12–17].

Нанотрубки галлуазита (ГНТ) – природные трубчатые частицы, обладают высоким соотношением сторон, адсорбционной способностью, биосовместимостью и биобезопасностью [18]. Благодаря отрицательно заряженной поверхности и гидрофильности, ГНТ могут быть легко диспергированы в воде, а уникальная стержневая структура и свойства поверхности позволяют осуществлять их самосборку в упорядоченные иерархические структуры [19]. Самосборка ГНТ вызывает большой интерес, т.к. находит применение при разделении и очистке нефти и сточных вод, в косметических препаратах и пищевой промышленности, для инкапсуляции и контролируемого высвобождения различных веществ в медицине, фармацевтике и сельском хозяйстве [7, 20, 21]. Использование ГНТ для создания клеточных матриц привели к появлению организации наночастиц в двухмерные (2D) и трехмерные (3D) системы. Так, гибридные системы на основе ГНТ, формирующие гибридные трехмерные структуры, нашли применение в качестве биокомпонентов для изготовления “бронированных” микроорганизмов (рис. 2). Для получения подобных

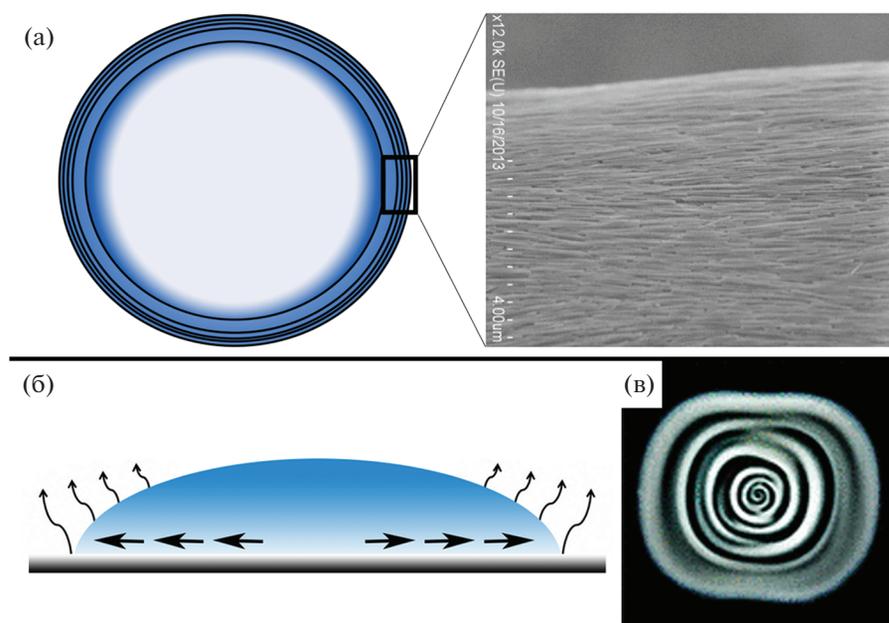


Рис. 1. а – Схема и микрофотография сканирующей электронной микроскопии, показывающие конфигурацию расположения модифицированных полистиролсульфонатом ГНТ, после высыхания жидкости; б – схематическое изображение высыхающей капли с дисперсией ГНТ, где показано направление потока жидкости в процессе испарения; в – изображение структуры концентрических колец, полученных после высыхания дисперсии ГНТ с металлической сферой. Взято из источника [6] с разрешения Американского химического общества, 2019 г.

структур используют послойную сборку (Layer-by-layer assembly) ГНТ на микроорганизмах с их последующим термическим разложением, что приводит к образованию полых керамических микрокапсул с высокой пористостью [22–26].

В обзоре представлены морфологические особенности ГНТ и способы самосборки их для создания новых 3D структур, включая методы инкапсуляции микроорганизмов, обеспечивающие сохранение их жизнеспособности и защиту от воздействий окружающей среды. Одним из весьма перспективных практических применений самосборки ГНТ стала методика формирования слоев модифицированных нанотрубок на поверхности волос человека и шерсти сельскохозяйственных и диких животных. Рассмотрены потенциальные пути применения систем на основе галлуазита и указаны возможные направления в этой области исследования.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЛУАЗИТА

Галлуазит впервые был описан и назван по имени бельгийского геолога Омалиуса дэАллоу (Omalius d'Alloy) в 1826 г. [27]. Исследование галлуазита как минерала началось в 1940 г., но только в последние 20 лет материал в виде коллоидных частиц стал широко доступен в качестве недорогой альтернативы углеродным нанотрубкам. С

2008 г. модификация поверхности галлуазита, значительно расширила сферы его использования [28].

Галлуазит – глинистый минерал, представляет собой двухслойный алюмосиликат, по химической структуре $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ он близок к каолиниту. Однако алюмосиликатные слои в галлуазите разделены молекулами воды. Прослойка воды дает расстояние около 10 \AA между слоями, а при дегидратации – она уменьшается до 7 \AA . Частицы галлуазита могут принимать различные структуры (сфероидные и пластинчатые), самой распространенной из которых является трубчатая, образующаяся в результате деформации, вызванной несоответствием решеток между тетраэдрическим и октаэдрическим слоями [29–32]. Внешний слой ГНТ представлен диоксидом кремния (SiO_2), а внутренний – гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$, поэтому в воде его наружная поверхность несет отрицательный (-30 мВ) заряд, а внутренняя – положительный. Галлуазит стабилен при нагревании до 460°C , а его трубчатая структура сохраняется при температуре до 900°C . Линейные размеры (длина, внутренний и внешний диаметр) и морфология ГНТ зависят от месторождения. В большинстве случаев длина составляет $0.5\text{--}1.5 \text{ мкм}$, внешний диаметр нанотрубок – $50\text{--}70 \text{ нм}$, внутренний диаметр просвета – $10\text{--}20 \text{ нм}$. Крупные месторождения галлуазита находятся в Новой Зеландии и США, также имеются месторождения в Китае, Бразилии, Турции и Австралии [33, 34].

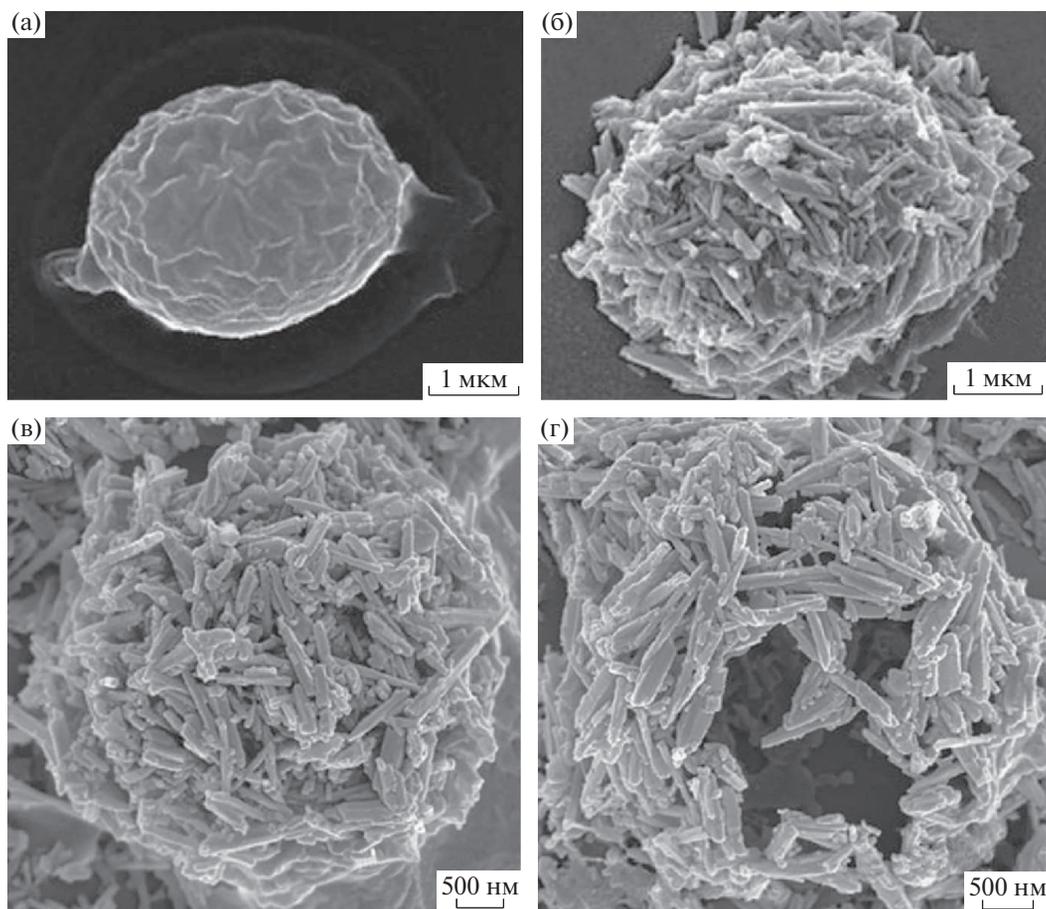


Рис. 2. а – Изображение сканирующей электронной микроскопии нативной дрожжевой клетки; б – изображение сканирующей электронной микроскопии дрожжевой клетки, покрытой полиэлектролитами и галлуазитом методом послойного нанесения; в и г – изображение сканирующей электронной микроскопии полых микрокапсул из галлуазита. Взято из источника [26] с разрешения Королевского химического общества (Великобритания), 2013 г.

Биосовместимость ГНТ подтверждена исследованиями токсичности на различных клеточных линиях человека, дрожжах, бактериях, водорослях и нематодах [35–37]. Кроме того, по сравнению с кремнеземом, графеном, монтмориллонитом, каолином и бентонитом, галлуазит относится к наиболее биологически безопасным глинистым минералам [38–40].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЛУАЗИТА В МЕТОДЕ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ

В биомедицинской области микрокапсулы используют как систему для доставки лекарств, биосенсоров, клеток и в качестве микрореакторов. Метод послойного нанесения нашел свое применение в качестве простого и эффективного способа получения микрокапсул [41–44]. Такие капсулы обладают высокой стабильностью в отношении изменений pH, растворителя и температуры [45, 46]. Формирование композитных слоев осуществляется путем последовательной адсорбции противоположно-

жно-заряженных полиэлектролитов на матрице (коллоидной частице) (рис. 3а). Так как поверхность галлуазита в воде заряжена отрицательно, поликатионы формируют первичный слой на его поверхности. Эта оболочка покрывает всю поверхность, включая концы трубок, и действует как диффузный барьер для загруженного в полость вещества [47, 48]. Последующие слои полиэлектролитов могут быть нанесены для модуляции заряда и толщины слоев. Использование определенных полиэлектролитов в качестве оболочки микрокапсулы позволяет изменять ее биосовместимость и проницаемость [49].

Метод послойного нанесения используется и при изготовлении сложных микрокапсул, где может быть использовано неограниченное количество слоев с контролируемым размером, формой, текстурой и толщиной мембраны [50, 51]. Кроме того, между слоями могут быть расположены биополимеры и коллоидные частицы, в том числе белки, нуклеиновые кислоты, наночастицы, органические и неорганические микрокристаллы и т.д.

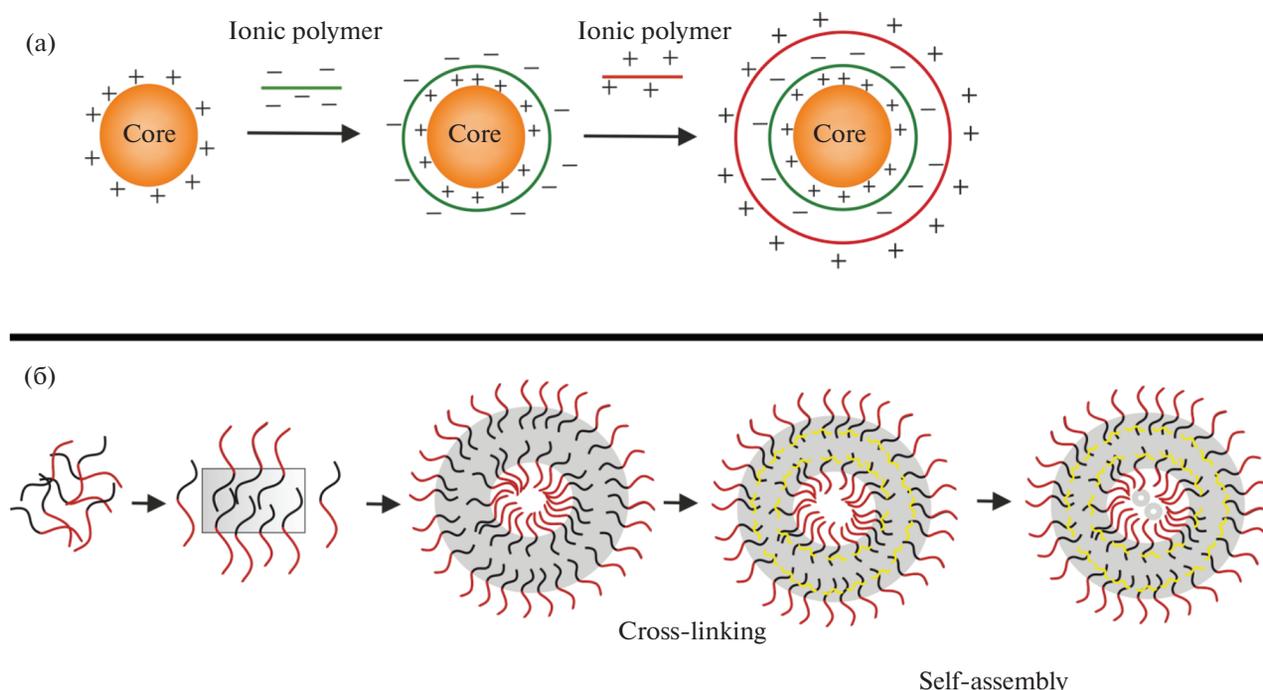


Рис. 3. Схематическое изображение формирования трехмерных структур. а – Метод послойного нанесения; б – процесс самосборки.

[52–58]. Включение ГНТ как компонента полиэлектролитных покрытий дает преимущество в модификации их оптических, электрических и некоторых других свойств. Наночастицы в составе оболочек микрокапсул можно рассматривать как функциональные (катализ, высвобождение биологически-активных макромолекул) и структурные (улучшение адгезии) элементы [59]. Таким образом, применение галлуазита позволяет изменять физико-химические свойства многослойной оболочки [60]. Метод послойного нанесения полиэлектролитов непосредственно на ГНТ широко используется для адресной доставки и получения микрокапсул с длительным высвобождением активных веществ. С помощью галлуазита и полиэлектролитов изготавливают покрытия для бактериальных, грибковых и дрожжевых клеток с сохранением их метаболической активности [61–63].

САМОСБОРКА ГАЛЛУАЗИТА

Наночастицы способны образовывать упорядоченные структуры под действием поверхностного натяжения, электростатических и капиллярных взаимодействий. Тип и структура сборки зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы поверхностно-активного вещества и дисперсионной среды [64] (рис. 3б). Особый интерес представляют межфазные сборки из неорганических (металл, оксиды металлов, полупроводники, нанотрубки), биополимерных (белки, вирусы, ДНК,

микродели, целлюлоза, полисахариды) и органических полимерных материалов (полимеры, линейные сополимеры). Интерес вызван тем, что органические и полимерные материалы можно сделать чувствительными к определенным факторам внешней среды, а использование неорганических веществ повышает прочность и термостойкость композитных материалов [65–68].

Структурные особенности галлуазита (высокая удельная поверхность, ионообменная емкость, различный химический состав наружной и внутренней поверхности) способствуют формированию их в упорядоченные структуры под действием поперечной и электростатической силы, сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей и капиллярных взаимодействий [19, 69, 70]. Дисперсия ГНТ на твердой подложке при высыхании образует осадок в форме кольца на линии трехфазного контакта. Галлуазит при этом концентрируется и выравнивается параллельно друг другу вдоль линии контакта воздуха, жидкости и твердой подложки (рис. 1а, 1б). Подобная пространственная ориентация усиливается при увеличении заряда, температуры и длины нанотрубок. Еще больший интерес представляет способность галлуазита образовывать концентрические кольца на твердой подложке. Для создания подобных структур используют металлическую сферу, которую помещают на каплю жидкости с полиэлектролит-модифицированными ГНТ и высушивают (рис. 1в). Такие микроstructures поз-

воляют избирательно адсорбировать клетки и простейших в определенном направлении [6, 17, 33, 71].

В последнее время интерес в области фармацевтики вызывают эмульсии Пикеринга, получаемые без применения поверхностно-активных веществ для их стабилизации, т.к. последние часто оказывают токсический, гемолитический и раздражительный эффекты [72, 73]. Подобные эмульсии стабилизируются твердыми, часто неорганическими частицами с размерами в нано- или субмикрометровом масштабе и имеют сферическую форму для минимизации поверхностной энергии [74–76]. Установлено, что нанотрубки галлуазита могут быть использованы для стабилизации эмульсий Пикеринга, т.к. они обладают различными свойствами (электро- и теплопроводностью, упругостью и т.д.) [77, 78]. Кроме того, свойства и структура неорганического материала ГНТ, позволяют проводить модификацию его внешней поверхности гидрофобными веществами, контролировать размер и стабильность эмульсий масла в воде, и заключать масляные микропузырьки в капсулу. Микроэмульсии Пикеринга с галлуазитом используют в двухфазном катализе и при биоремедиации разливов нефти [71].

Преимуществами использования самосборки ГНТ являются: их биосовместимость, возможность модификации поверхности, контролирование проницаемости и управление процессом высвобождения веществ, увеличение механической прочности соединений и инкапсулирование чувствительных и нестабильных веществ. Таким образом, с помощью, направленной самосборки ГНТ можно синтезировать новые мембраны, капсулы и материалы с различными функциональными возможностями [79].

САМОСБОРКА ГАЛЛУАЗИТА В ТРЕХМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Интерес в качестве 3D структур представляет самосборка наночастиц в виде капсул, которые находят применение в материаловедении и биомедицине. Использование небольшого количества жидкости на твердых поверхностях имеет универсальное значение для применения на микро- или наноразмерах в химической и биологической сферах. Капля жидкости (водный раствор или суспензия) при помещении на гидрофильную сухую плоскую твердую поверхность, может растекаться, образуя тонкий слой, однако на гидрофобных покрытиях она остается полусферической или сферической формы [80]. Те же процессы наблюдаются при осаждении капли жидкости на слой коллоидных твердых частиц: она может смачивать твердые частицы, или твердые частицы могут собираться на поверхности, покрывая ее [81, 82]. Частицы, в свою очередь, могут быть как гидрофобными, так и олеофобными одновременно, а выбор материала обо-

лочки определяет свойства микрокапсулы или микрочастицы [60, 83]. Таким образом, использование неорганических частиц и их функционализация полимерами приводит к созданию материалов с новыми характеристиками и свойствами [82].

Самосборка гидрофобных частиц на границе раздела воздух/жидкость приводит к стабилизации капель жидкости, которые используют для измерения уровня газа и pH в микрореакторах, микрожидкостных системах, биотехнологии и фармацевтике [84–92]. Подобные структуры можно получить, используя супергидрофобные частицы, такие как порошок ликопода, поливинилиденфторид, частицы кремнезема и т.д. Однако, для микрокапсуляции живых систем важным критерием является не только стабильность водных суспензий, но и биосовместимость самого покрытия [93]. Существуют различные методы инкапсуляции эукариотических и прокариотических клеток для защиты их от внешних воздействий, например, заключение в полые полимерные капсулы, созданные на основе эмульсий Пикеринга или частиц Януса с различной гидрофобностью, покрытие микробных клеток диоксидом кремния, карбонатом кальция и амфифилами.

Известно, что галлуазит обладает свойством самосборки в двумерные и трехмерные слоистые структуры на плоских, изогнутых и объемных поверхностях [78, 94, 95]. Разработка стабильных 3D структур путем стабилизации водных капель гидрофобно-модифицированными ГНТ является актуальным и новым направлением в области исследования. Увеличение гидрофобных свойств галлуазита, его малые размеры и способность к самосборке на границе раздела воздуха и жидкости приводит к тому, что наночастицы концентрируются вокруг, капли жидкости и формируют слой на ее поверхности. Такие конструкции представляют собой капли воды, покрытые гидрофобным ГНТ, который способствует сохранению их сферической формы и формирует стабильную глиняную оболочку, защищающую ее от воздействий внешней среды (рис. 4). Размер получаемых структур зависит от объема используемой водной суспензии. При инкапсуляции суспензии бактериальной культуры, рост бактерий способствует образованию экзополимера на внутренней поверхности оболочки из галлуазита, которые дополнительно укрепляют полученную капсулу. Слой экзополимера (или биопленки) обеспечивает механическую прочность и уменьшает испарение водной среды, таким образом, стабилизируя и завершая синергию связи между активными биологическими организмами и неорганическим галлуазитом [93].

Подобные микрокапсулы из ГНТ применяют для сохранения жизнеспособности микроорганизмов при работе с небольшими объемами в окружа-

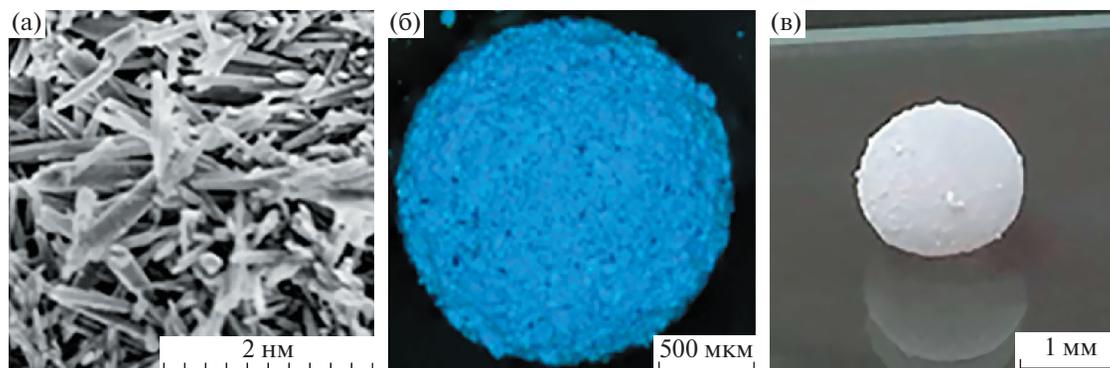


Рис. 4. а – Изображение сканирующей электронной микроскопии нанотрубок галлуазита; б – темнопольное изображение трехмерной структуры капли воды покрытой гидрофобным галлуазитом и окрашенной метиленовым синим; в – изображение стабилизированной капли воды гидрофобно-модифицированными наночастицами галлуазита. Взято из источника [93] с разрешения Американского химического общества, 2019 г.

ющей среде, для транспортировки частиц, обнаружения и ликвидации загрязнения водных систем, обнаружения газов, в качестве микронасосов и микрореакторов для химических реакций и биотестов. Подобные системы могут значительно сократить время реакции, объем реагентов и образующихся отходов [82].

САМОСБОРКА ГАЛЛУАЗИТА НА ВОЛОСАХ

Достижения в области нанотехнологий получили широкое применение при создании косметических средств ухода за кожей и волосами [96]. Самосборка нано- и биоматериалов, зависит от спонтанной сборки наноразмерных элементов в пленки, нити, трубки или более сложные формы на какой-либо поверхности [97–99]. Методы исследования самосборки ГНТ на волосах стали изучаться сравнительно недавно. Этот метод сочетает в себе возможность загрузки просвета нанотрубок для длительного высвобождения различных веществ и самосборки галлуазита на внешней поверхности волоса [100].

Самосборка осуществляется за счет мезопористой структуры волос, в частности благодаря наличию кератиновых чешуек на кутикуле толщиной 1 мкм. В водной среде чешуйки кутикулы раскрываются, создавая условия для проникновения ГНТ, а после высыхания они возвращаются в исходное положение, фиксируя галлуазит между кутикулой и поверхностью, прилегающей к ней [101, 102]. При высыхании ГНТ образуют более толстый слой и остаются устойчивыми к мытью шампунем за счет стабилизации межтрубных сил притяжения [99] (рис. 5). Шероховатость поверхности галлуазита при смачивании остается неизменной, поэтому связывание происходит преимущественно за счет сил Ван-дер-Ваальса. Кроме того, структура

его поверхности делает трубки хорошо диспергируемыми в водной среде, способствуя их сборке на волосах [103]. Гидрофобный галлуазит демонстрирует лучшую (более объемную) самосборку.

Таким образом, обработка волос 1% водной дисперсией галлуазита в течение 3 мин приводит к формированию покрытия толщиной 2–3 мкм. Метод самосборки применим ко всем типам волос, не повреждает их структуру и не оказывает токсического воздействия на кожу головы. Техника основана на межмолекулярных силах притяжения и специфической структуре волос и применима как к волосам человека, так и к шерсти животных, поскольку явления раскрытия чешуек кутикулы при намокании аналогичны и являются определяющими параметрами при самосборке ГНТ. Покрытие является достаточно эластичным и стойким, выдерживает до 10 циклов мытья головы с шампунем [103]. Кроме того, можно контролировать плотность и толщину покрытия на волосах с помощью оптимизации концентрации суспензии, pH и гидрофобности галлуазита. Самосборка нанотрубок на волосах позволяет создавать покрытия, которые обладают пролонгированным действием и улучшают проникновение различных веществ через кожу, увеличивают эффективность препаратов при лечении дерматологических заболеваний кожи головы, волос и шерсти, и позволяют создавать эффективные и безопасные методы окрашивания волос [104, 105].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре систематизированы последние исследования в области самосборки ГНТ на границе раздела двух жидкостей и на границе раздела жидкости и воздуха в трехмерных измерениях. Это уникальное свойство твердых частиц используют при со-

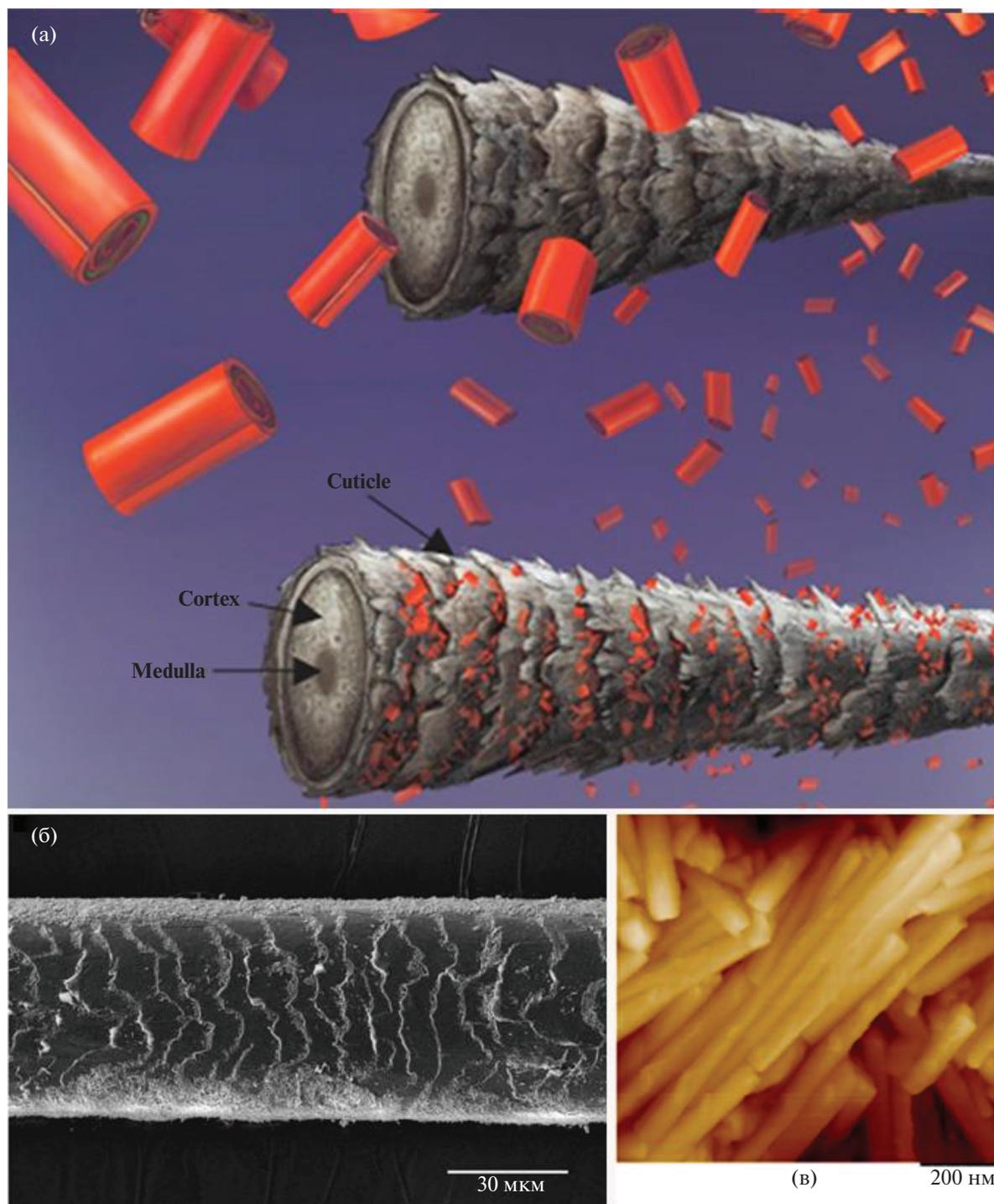


Рис. 5. а – Иллюстрация механизма самосборки галлуазита на волосах; б – изображение сканирующей электронной микроскопии волоса человека, покрытого нанотрубками галлуазита; в – изображение атомно-силовой микроскопии нанотрубок галлуазита. Взято из источника [99] с разрешения Королевского химического общества (Великобритания), 2018 г.

здании фильтрующих мембран, для инкапсуляции лекарственных препаратов и активных веществ. В связи с этим в последнее время интерес к подобным исследованиям вырос, и разработки в этой

области продолжают. Стало возможно модифицировать наночастицы и придавать им новые свойства, а также контролировать и исследовать процесс самосборки. Подобные работы являются весьма ак-

туальными среди исследователей, поскольку позволяют изменять химический состав, размер и форму частиц и модулировать их взаимодействие друг с другом, используя современные достижения в области коллоидной химии [2].

Исследование процесса самосборки наночастиц и создание новых трехмерных структур открывает новые возможности для применения их в области химии, физики, биологии и материаловедения [79]. Так на примере ГНТ показано, что при модификации поверхности наночастицы могут использоваться для стабилизации эмульсий Пикеринга и для создания микрокапсул. Нанотрубки галлузита обладают свойством самосборки и обеспечивают прочную и стабильную неорганическую внешнюю оболочку, в отличие от наночастиц кремнезема. Глиняные капсулы с жизнеспособными микроорганизмами внутри являются перспективной системой для ремедиации окружающей среды и в дальнейшем в качестве биореакторов для доставки пробиотических штаммов, а также в косметологии и фармацевтике для контролируемой доставки лекарственных препаратов [83, 93]. Применение нового подхода к лечению и окрашиванию волос путем покрытия нанотрубками с лекарственными препаратами или красителями обеспечивают длительное действие, стабильность, позволяют избежать прямого контакта волоса с красителем и обеспечивают возможность применения водонерастворимых веществ путем загрузки их в полость нанотрубок. Описанная методика является универсальной и может быть применена как к волосам человека, так и к шерсти млекопитающих [103].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rahimi M., Roberts T.F., Armas-Pérez J.C., Wang X., Bukusoglu E., Abbott N.L., de Pablo J.J. // PNAS. 2015. V. 112. № 17. P. 5297–5302.
- Binks B.P. // Langmuir. 2017. V. 33. № 28. P. 6947–6963.
- Pickering S.U. // J. Chem. Soc., Trans. 1907. V. 91. P. 2001–2021.
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Nature. 1997. V. 389. P. 827–829.
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Physical Review. E. 2000. V. 62. P. 756.
- Lvov Y., Panchal A., Fu Y., Fakhrullin R., Kryuchkova M., Batasheva S., Stavitskaya A., Glotov A., Vinokurov V. // Langmuir. 2019. V.35. № 26. P. 8646–8657.
- Mondal R., Basavaraj M.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. P. 1–10. <https://doi.org/10.1039/C9CP03008E>
- He X., Song X., Qiao W., Li Z., Zhang X., Yan S., Zhong W., Du Y. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 17. P. 9550–9559.
- Ariga K., Hill J.P., Ji Q. // Macromol. Biosci. 2008. V. 8. P. 981–990.
- Ariga K., Minami K., Ebara M., Nakanishi J. // Polymer Journal. 2016. V. 48. P. 371–389.
- Ermis M., Antmen E., Hasirci V. // Bioactive Materials. 2018. V. 3. № 3. P. 355–369.
- Xu J., Xi, J., Lin Z. // Angew. Chem. 2007. V. 119. P. 1892–1895.
- Han W., Lin Z. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 7. P. 1534–1546.
- Wang L., Asghar W., Demirci U., Wan Y. // Nano Today. 2013. V. 8. № 4. P. 374–387.
- Liu M., He R., Yang J., Zhao W., Zhou C. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 12. P. 7709–7719.
- He R., Liu M., Shen Y., Long Z., Zhou C. // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 1712–1723.
- Kryuchkova M., Batasheva S., Naumenko E., Rozhina E., Akhatova F., Panchal A., Lvov Y., Fakhrullin R. // Applied Clay Science. 2020. V. 195. 105707.
- Liu M., Fakhrullin R., Novikov A., Panchal A., Lvov Y. // Macromol. Biosci. 2019. V. 19. 1800419.
- Zhao X., Zhou C., Liu M. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. P. 838–851.
- Vriezema D.M., Aragones M.C., Elemans J.A.A.W., Cornelissen J.J.L.M., Rowan A.E., Nolte R.J.M. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1445–1490.
- Trantum J.R., Wright D.W., Haselton F.R. // Langmuir. 2011. V. 28. P. 2187–2193.
- Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. // Clay Miner. 2005. V. 40. P. 383–426.
- Cho K.-H., Jan B.-S.g., Kim K.-H., Park D.-W. // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 88. P. 43.
- Du M., Guo B., Jia D. // Polym. Int. 2010. V. 59. P. 574–582.
- Vergaro V., Lvov Y., Leporatti S. // Macromol. Biosci. 2012. V. 12. P. 1265–1271.
- Konnova S.A., Sharipova I.R., Demina T.A., Osin Y.N., Yarullina D.R., Ilinskaya O.N., Lvov Y.M., Fakhrullin R.F. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4208–4210.
- Bethier P. // Ann. Chim. Phys. 1826. V. 32. P. 332–335.
- Massaro M., Lazzara G., Milioto S., Noto R. and RIELA S. // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 2867–2882.
- Vergaro V., Abdullayev E., Lvov Y.M., Zeitoun A., Cingolani R., Rinaldi R., Leporatti S. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 820–826.
- Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. // Clay Minerals. 2005. V. 40. P. 383–426.
- Tari G., Bobos I., Gomes C., Ferreira J. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 210. P. 360–369.
- Рожина Э.В., Данилушкина А.А., Науменко Е.А., Львов Ю.М., Фахруллин Р.Ф. // Гены и клетки. 2014. Т. 9. №3. С. 25–28.

33. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 1227–1250.
34. Glotov A., Stavitskaya A., Novikov A., Semenov A., Ivanov E., Gushchin P., Darrat Y., Vinokurov V., Lvov Y. // *Nanomaterials from Clay Minerals*. 2019. P. 203–256.
35. Lazzara G., Riela S., Fakhrullin R.F. // *Therapeutic Delivery*. 2017. V. 8. № 8. P. 633–646.
36. Patel S., Jammalamadaka U., Sun L., Tappa K., Mills D.K. // *Bioengineering*. 2016. V. 3. P. 1–14.
37. Fakhrullina G.I., Akhatova F.S., Lvov Y.M., Fakhrullin R.F. // *Environ Sci.* 2015. V. 2. P. 54–59.
38. Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvov Y., Fakhrullin R. // *Environ Sci.* 2016. V. 3. P. 442–452.
39. Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Y., Agarwal A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. V. 257. P. 58–70.
40. Lvov Yu., Decher G., Sukhorukov G. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 20. P. 5396–5399.
41. Bastos D.S., Gonçalves M.P., Andrade C.T., Lima Araujo K.G., Rocha Leaõ M.H.M. // *Food Bioprod. Process.* 2012. V. 90. № 4. P. 683–692.
42. Bekhit M., Sánchez-González L., Messaoud G.B., Desobry S. // *LWT—Food Sci. Technol.* 2016. V. 68. P. 446–453.
43. Akyuz L., Sargin I., Kaya M., Ceter T., Akata I. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 71. P. 937–942.
44. Wang Y., Zhou J., Guo X., Hu Q., Qin C., Liu, Dong M., Chen Y. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 81. P. 13–19.
45. Gao C., Loporatti S., Donath E., Möhwald H. J. // *Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 7144–7149.
46. Sukhorukov G.B., Antipov A.A., Voigt, A., Donath E., Möhwald H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. P. 44–46.
47. Abdullayev E., Lvov Y. // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 11. P. 10007–10026.
48. Lvov Y.M., Shchukin D.G., Möhwald H., Price R.R. // *ACS Nano*. 2008. V. 2. № 5. P. 814–820.
49. Diaspro A., Silvano D., Krol S., Cavalleri O., Gliozzi A. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 5047–5050.
50. Tong W., Song X., Gao C. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 18. P. 6103–6124.
51. Jaganathan M., Madhumitha D., Dhathathreyan A. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 1–7.
52. Panhuis M., Paunov V.N. // *Chem. Commun.* 2005. V. 13. P. 1726–1728.
53. Park M.K., Deng S., Advincula R.C. // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 12. P. 5272–5277.
54. Paunov V.N., Panhuis M. // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 1522–1525.
55. Wang Y., Yu A., Caruso F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 2888–2892.
56. Gheith M.K., Pappas T.C., Liopo A.V., Sinani V.A., Shim B.S., Motamedi M., Wicksted J.P., Kotov N.A. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2975–2979.
57. Zhao L., Liu H., Hu N. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 384. P. 414–422.
58. Agarwal M., Xing Q., Shim B.S., Kotov N., Varshramyan K., Lvov Y. // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 215602.
59. Fakhrullin R.F., Zamaleeva A.I., Morozov M.V., Tazetdinova D.I., Alimova F.K., Hilmutdinov A.K., Zhdanov R.I., Kahraman M., Culha M. // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 8. P. 4628–4634.
60. Bah M.G., Bilal H.M., Wang J. // *Soft Matter*. 2020. V. 16. P. 570–590.
61. Bäuml H., Neu B., Voigt A., Mitlöchner R., Loporatti S., Gao C.Y., Donath E., Kiesewetter H., Möhwald H., Meiselman H.J. // *Microencapsulation*. 2001. V. 18. P. 385–395.
62. Krol S., Nolte M., Diaspro A., Mazza D., Magrassi R., Gliozzi A., Fery A. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 705–709.
63. Kahraman M., Zamaleeva A.I., Fakhrullin R.F., Culha M. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 2559–2567.
64. Poole Ch.P., Jr, Owens F.J. *Introduction to Nanotechnology*. NJ: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2003. P. 388.
65. Green D.W., Mann S., Oreffo R.O.C. // *Soft Matter*. 2006. V. 2. P. 732–737.
66. Cai Y., Pan H., Xu X., Hu Q., Li L., Tang R. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 3081–3083.
67. Hermanson K.D., Hümmerich D., Scheibel T., Bausch A.R. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 1810–1815.
68. Sukhorukov G.B., Möhwald H. // *Trends Biotechnol.* 2007. V. 25. P. 93–98.
69. Giermanska-Kahn J., Schmitt V., Binks B.P., Leal-Calderon F. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2515–2518.
70. Ali M., Bora S., Ghosh S.K. // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 10449–10455.
71. Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A., Fakhrullin R., Stavitskaya A., Vinokurov V., Lvov Y. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2018. V. 35. P. 42–50.
72. Jafari S.M., Assaidpoor E., Bhandari B., He Y.H. // *Food Res. Int.* 2008. V. 41. P. 172–183.
73. Chevalier Y., Bolzinger M.A. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. V. 439. P. 23–34.
74. Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. // *Adv. Colloid Interface*. 2003. V. 100. P. 503–546.
75. Hashizaki K., Kageyama T., Inoue M., Taguchi H., Ueda H., Saito Y. // *Chem. Pharm. Bull.* 2007. V. 55. № 11. P. 1620–1625.
76. Wu L., Liao Z., Liu M., Yin X., Li X., Wang M., Lu X., Lv N., Singh V., He Z., Li H., Zhang J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2016. V. 490. P. 163–172.
77. Panchal A., Swientoniewski L.T., Omarova M., Yu T., Zhang D., Blake D.A., John V., Lvov Y.M. // *Colloids Surf., B*. 2018. V. 164. P. 27–33.
78. Owoseni O., Nyankson E., Zhang Y., Adams S.J., He J., McPherson G.L., Bose A., Gupta R.B., John V.T. // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 13533–135441.
79. Ghosh S.K., Böker A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2019. V. 220. № 17. P. 1900196.
80. Quéré D. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
81. Chander S., Hogg R., Fuerstenau D.W. // *KONA*. 2007. V. 25. P. 59–75.
82. Tyowua A.T., Mooney J. M., Binks B.P. // *Colloids and Surfaces. A*. 2019. V. 560. P. 288–297.

83. Wu H., Watanabe H., Ma W., Fujimoto A., Higuchi T., Uesugi K., Takeuchi A., Suzuki Y., Jinnai H., Takahara A. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 14971–14975.
84. Dorvee J.R., Derfus A.M., Bathia S.N., Sailor M.J. // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 896–899.
85. Gao L., MacCarthy T.J. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 10445–10447.
86. Fujii S., Kameyama S., Armes S.P., Dupin D., Suzaki M., Nakamura Y. // *Soft Matter*. 2010. V. 6. P. 635–640.
87. Bormashenko E., Bormashenko Y., Pogreb R., Gendelman O. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 7–10.
88. Fujii S., Suzaki M., Armes S.P., Dupin D., Hamasaki S., Aono K., Nakamura Y. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 8067–8074.
89. Matsukuma D., Watanabe H., Yamaguchi H., Takahara A. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 1269–1274.
90. Fujii S., Aono K., Suzaki M., Hamasaki S., Yusa S.I., Nakamura Y. // *Macromolecules* 2012. V. 45. P. 2863–2873.
91. Tian J., Fu N., Chen X.D., Shen W. // *Colloid Surf. B*. 2013. V. 106. P. 187–190.
92. Fernandes A.M., Gracia R., Leal G.P., Paulis M., Mecerreyes D. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 16. P. 3397–3403.
93. Panchal A., Rahman N., Konnova S., Fakhrullin R., Zhang D., Blake D., John V., Ivanov E., Lvov Y. // *ACS Applied Nano Materials*. 2020. V. 3. № 2. P. 1263–1271.
94. Velev O.D., Prevo B.G., Bhatt K. H. // *Nature*. 2003. V. 426. P. 515–516.
95. Fakhrullin R.F., Lvov Y.M. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 4557–4564.
96. Santos A.C., Morais F., Simões A., Pereira I., Sequeira J.A.D., Pereira-Silva M., Veiga F., Ribeiro A. // *Expert Opin. Drug Delivery*. 2019. V. 16. P. 313–330.
97. Liu M., Huo Z., Liu T., Shen Y., He R., Zhou C. // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 3088–3098.
98. Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A., Fakhrullin R., Stavitskaya A., Vinokurov V., Lvov Y. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 35. P. 42–50.
99. Panchal A.G., Fakhrullina G.I., Fakhrullin R.F., Lvov Y.M. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 18205–18216.
100. Cavallaro G., Lazzara G., Milioto S., Parisi F., Sanzillo V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 606–612.
101. Lodge R.A., Bhushan B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. P. 5255–5265.
102. Popescu C., Höcker H. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1282–1291.
103. Santos A.C., Panchal A., Rahman N., Pereira-Silva M., Pereira I., Veiga F., Lvov Y. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 903.
104. Wollina U., Pabst F., Kuss H., Tilp M., Runge J. // *J. Clin. Aesthetic Dermatol.* 2013. V. 6. P. 45–48.
105. Cavallaro G., Milioto S., Konnova S., Fakhrullina G., Akhatova F., Lazzara G., Fakhrullin R., Lvov Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. P. 24348–24362.