

Закономерности смачивания подложек, краевой угол

Эволюция испаряющейся капли: два основных сценария



сценарий I

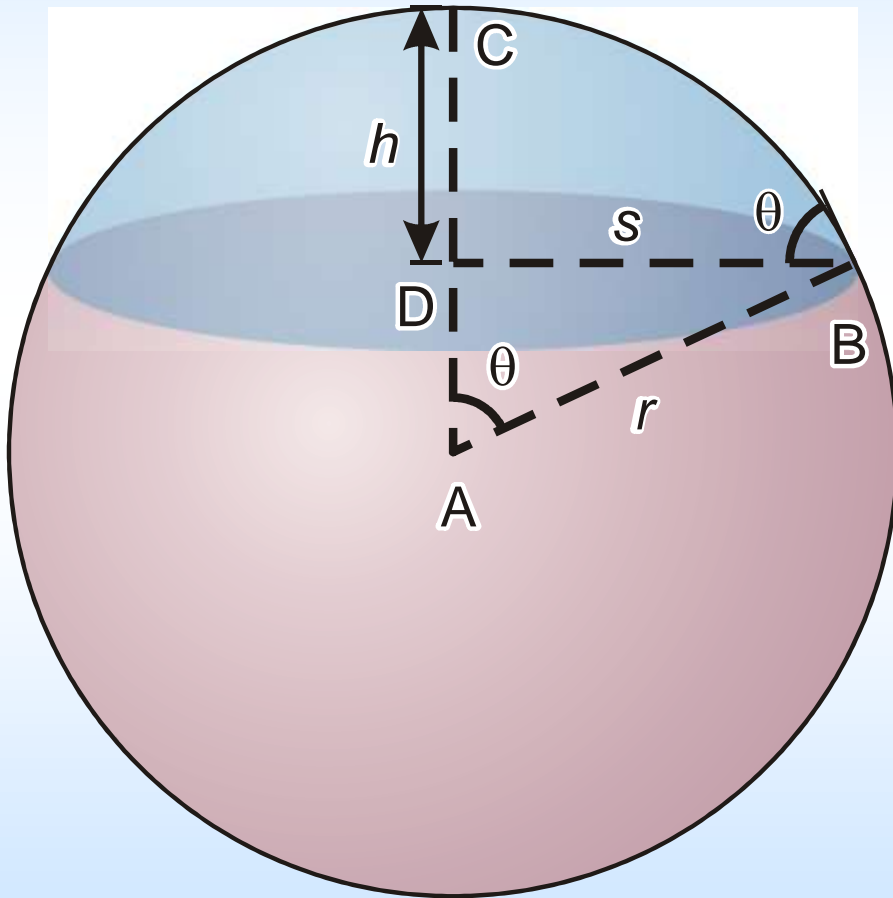


сценарий II

Основные сценарии изменения геометрии капли при высыхании

- Сценарий I
 - Область контактной площадки уменьшается по мере высыхания капли, краевой угол флуктуирует около значения $\theta_{\text{отступающий}}$
- Сценарий II
 - Область контактной площадки не изменяется, при этом краевой угол уменьшается по мере высыхания капли
- Сценарий III
 - Область контактной площадки увеличивается по мере растекания капли по подложке

Капля как шаровой сегмент



- $V = \frac{\pi h}{6} (3s^2 + h^2)$
- $S = \pi(s^2 + h^2)$
- $\theta = 2 \times \arctan\left(\frac{h}{s}\right)$

- $\rho \frac{dV(t)}{dt} = -J \times S$

$$r^2 \ll \lambda^2 = \sigma / \rho g$$

Испарение капли, $V(t)$

Сценарий I

$$\tau = (2 + \cos \theta) \frac{\rho h_0}{2J}$$

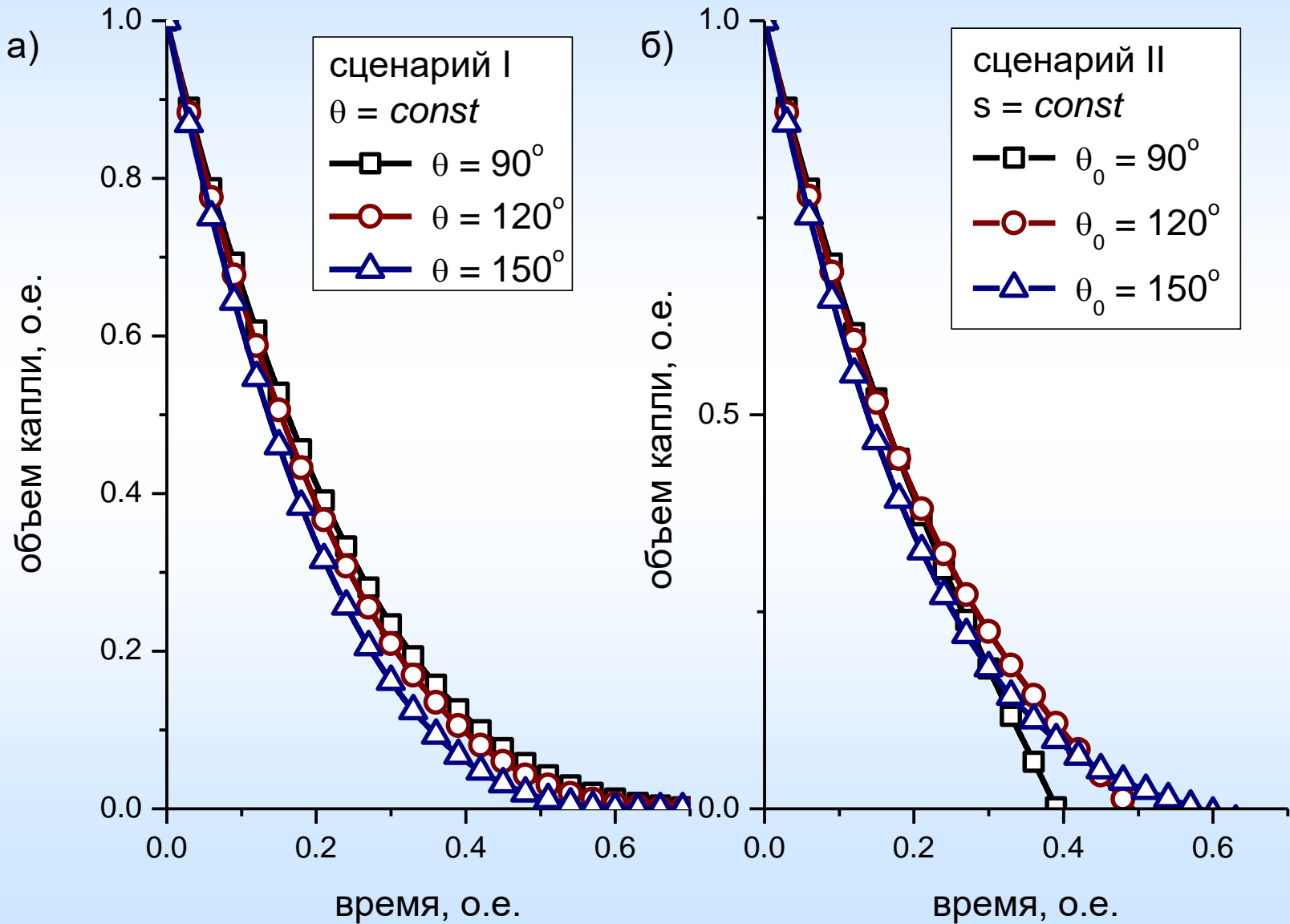
$$V(t) = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \times \\ \times h_0^3 \left(1 - \frac{t}{\tau} \right)^3$$

Сценарий II

$$\tau = \frac{\rho h_0}{2J}$$

$$V(t) = \frac{\pi h_0}{6} \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \times \\ \left(3s_0^2 + h_0^2 \left(1 - \frac{t}{\tau} \right)^2 \right)$$

Эволюция объема испаряющейся капли



Уменьшение объема капли за счет испарения через свободную поверхность

$$V(t_i) = V(t_{i-1}) - \frac{J}{\rho} S'(t_{i-1}) \Delta t$$

- Свободная поверхность капли
- Аппроксимация малого уменьшения объема капли за время Δt за счет испарения через свободную поверхность (постоянный поток J)
- Определение потока J в текущих условиях с использованием несорбирующих подложек
- **Разделение вкладов** сорбции и испарения в динамику уменьшения объема капли

Испарение капли, $S_{\text{кон}}(t)$, $\theta(t)$

Сценарий I

$$\theta = \theta_0 = \text{const}$$

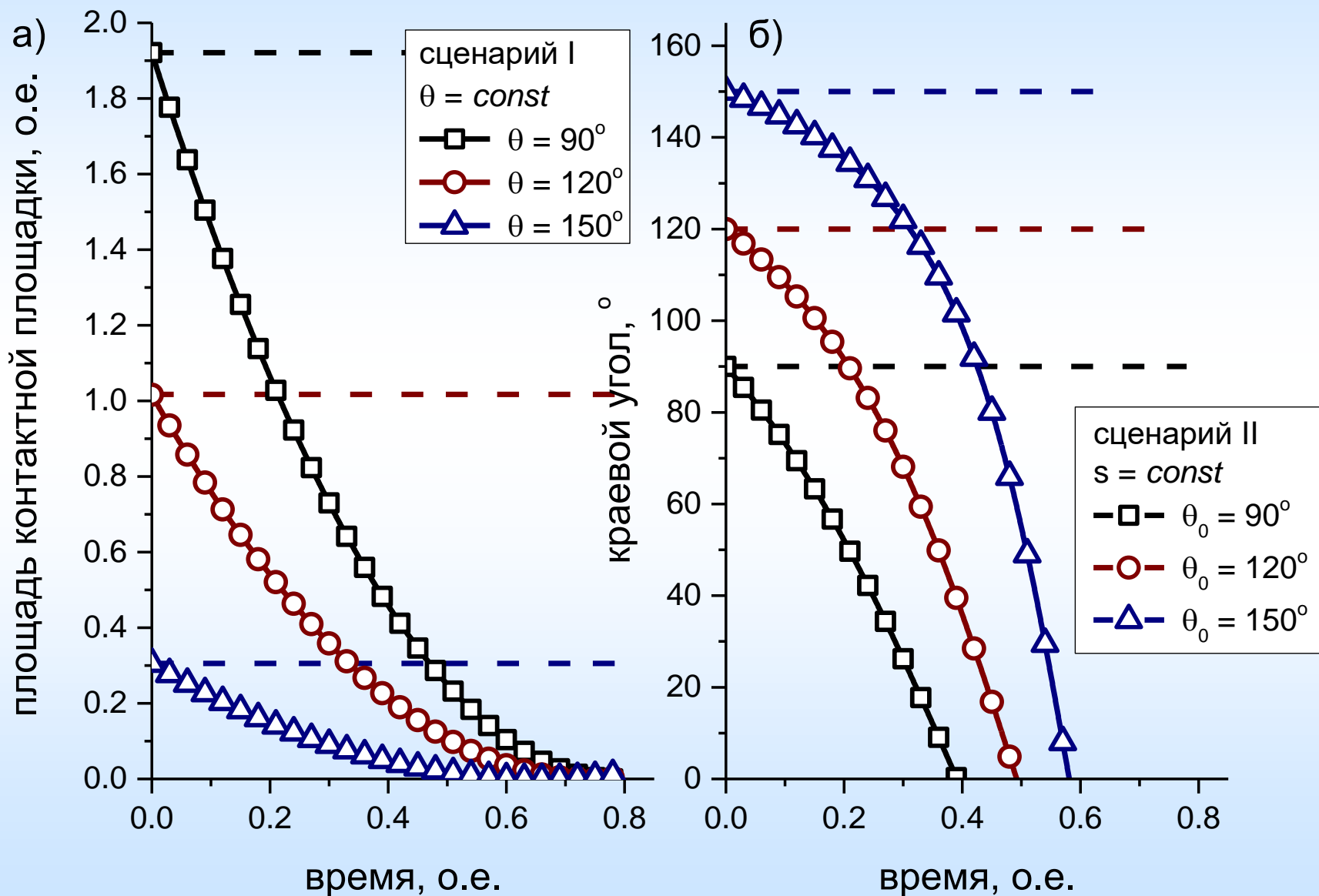
$$\begin{aligned} S_{\text{кон}}(t) &= \pi(s(t))^2 = \\ &= \pi h_0^2 \left(\text{ctg} \frac{\theta_0}{2} \right)^2 \times \\ &\quad \times \left(1 - \frac{t}{\tau} \right)^2 \end{aligned}$$

Сценарий II

$$s = s_0 = \text{const}$$

$$\theta(t) = 2 \arctan \left(\tan \frac{\theta_0}{2} \times \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \right)$$

Эволюция $S_{\text{кон}}$ и θ испаряющейся капли



Результаты сравнительных исследований смачиваемости

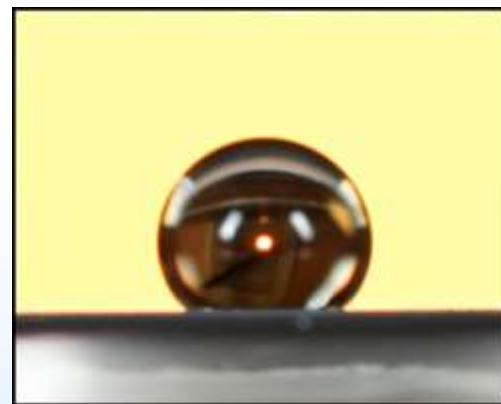
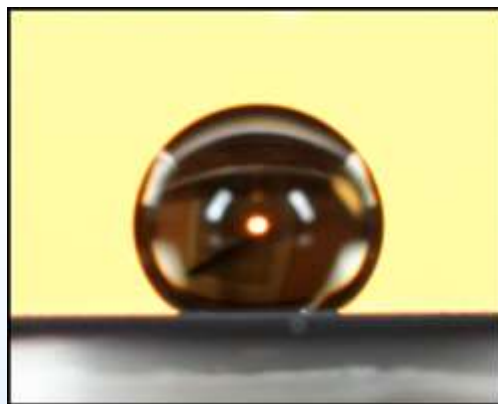
- Зависимости от времени значений **краевого угла, области контактной площадки, объема капли** – по мере ее испарения. **Переход к нормированному времени и усреднение!**
- Определение **сценария** изменения геометрии капли (I, II, III)
- Выделения **вклада сорбции** в динамику уменьшения объема в случае сорбирующей подложки

капли воды в разные моменты времени:

a)



b)



0 мин

8 мин

17 мин

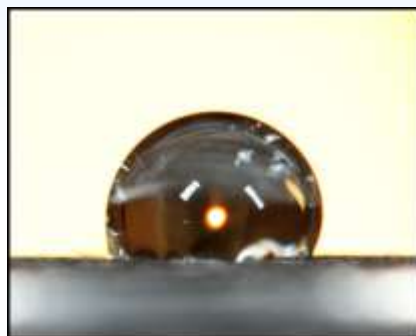
размер кадра 4.4×3.5 мм

поверхности: a) высокоориентированного пиролитического графита,
b) наноструктурированного углеродного материала

c)



d)



e)



0 мин

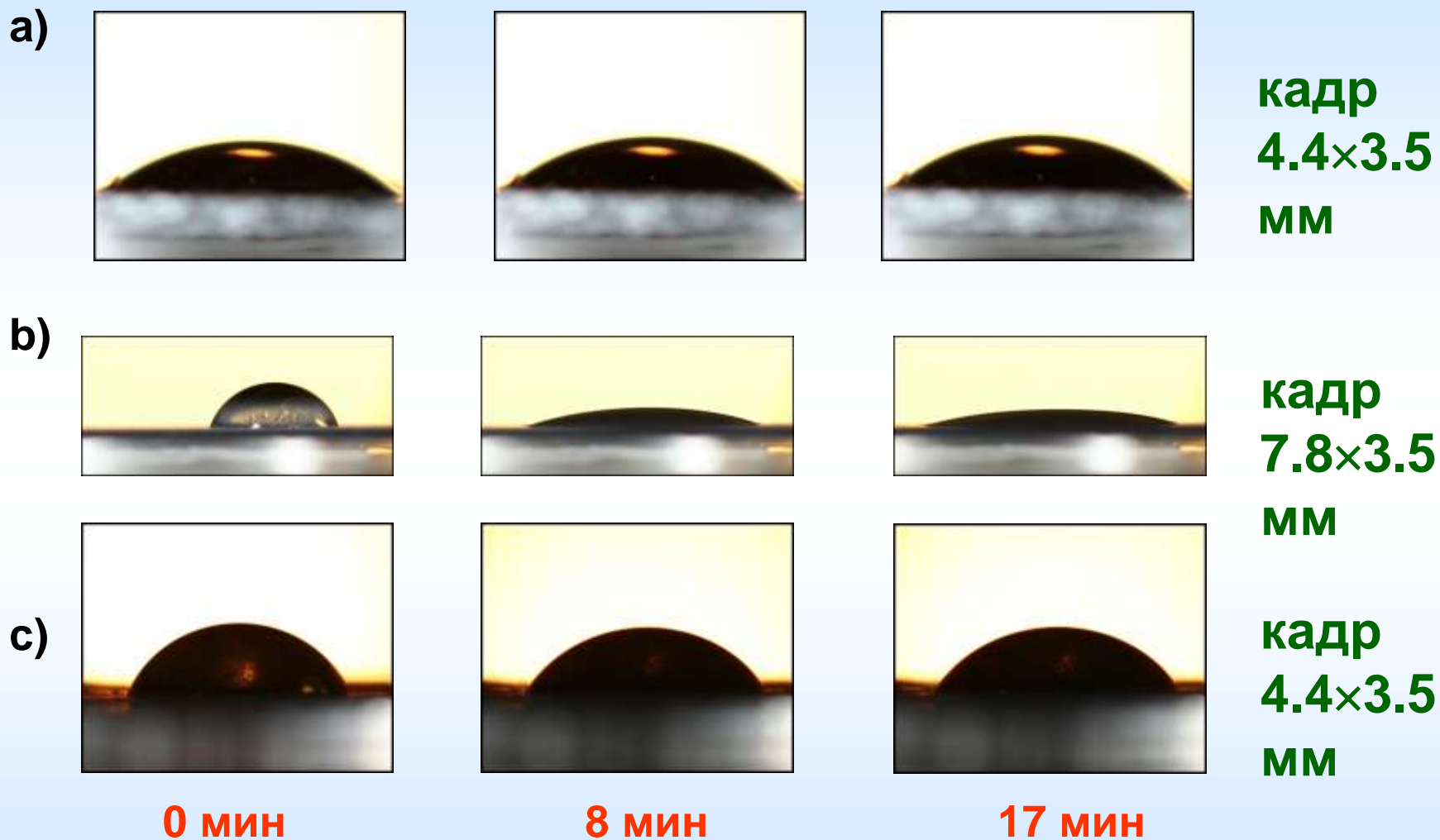
8 мин

17 мин

поверхности:

c) пленки из нанотрубок; d) ГДС Toray; e) ПТФЭ

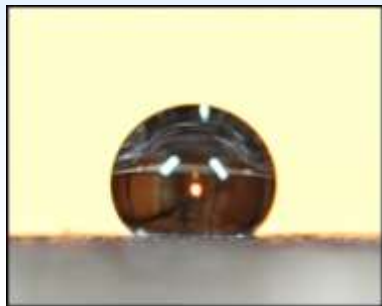
капли фосфорной кислоты в разные моменты времени:



поверхность: а) высокоориентированного пирографита; б) наноуглеродного материала; в) пленки из нанотрубок

капли фосфорной кислоты в разные моменты времени:

d)



кадр
4.4×3.5
мм

e)



кадр
8.8×3.5
мм

0 мин

8 мин

17 мин

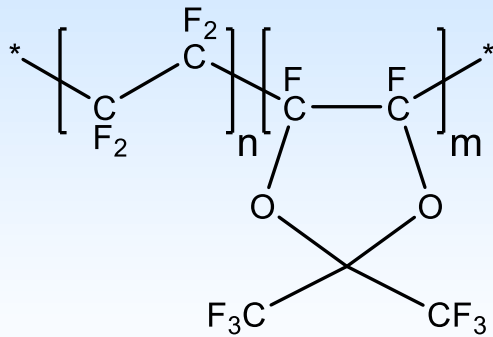
поверхность: d) ГДС Toray; e) ПТФЭ

Смачиваемость полимерных и углеродных материалов жидкими электролитами (краевой угол θ)

	H_2O	H_3PO_4
пирографит	58°	37°
наноуглерод	153°	13°
нанотрубки (пленка)	112°	55°
ГДС (Toray)	120°	90°
Тефлон (ПТФЭ)	95°	100°
Нафион (сух., с вод.)	83°	
ПБИ-О-ФТ (недп., доп.)		17° / 32°
ПБИ-О-ФТ (фобиз.)		81°
БПБИ (доп.)		16°
БПБО (доп.)		20°

Гидрофобизаторы, их влияние на смачиваемость подложек

Гидрофобизатор: Teflon AF 2400

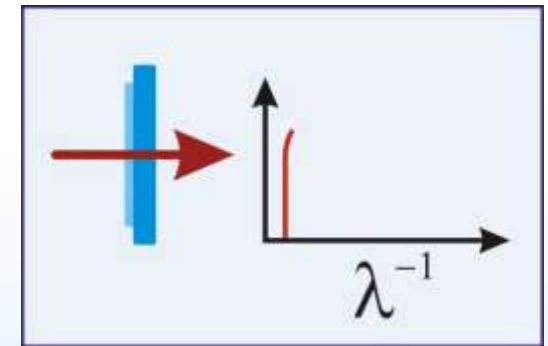


Teflon AF

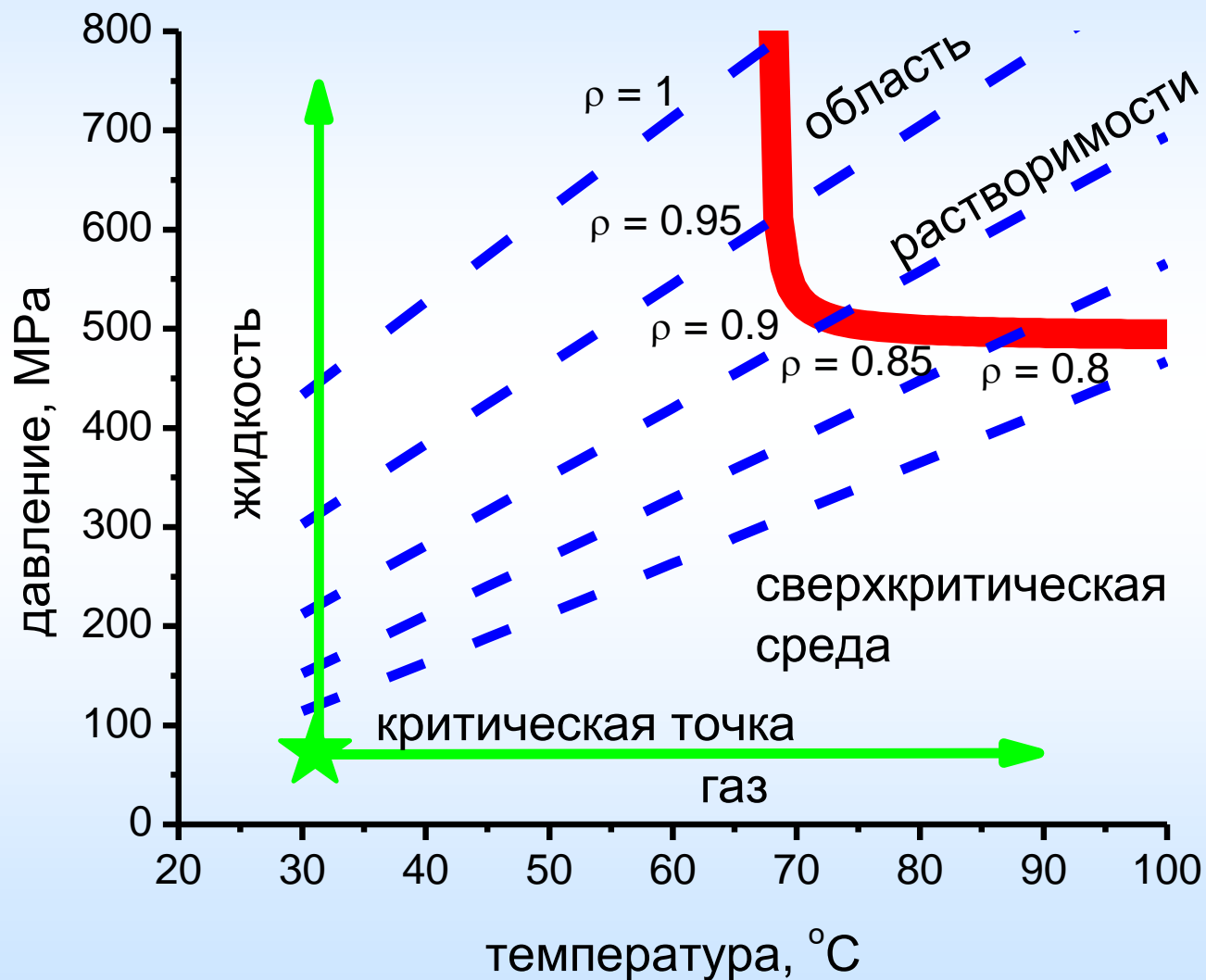
- аморфный
- гидрофобный
- $m : n = 13 : 87$
- $M_w \sim 300$ кДа
- $T_g \sim 240$ °C
- $\rho = 1.7$ г/см³

Некоторые полезные свойства:

- большой свободный объем \Rightarrow **хорошая газопроницаемость**
- **оптически прозрачен** в широком спектральном диапазоне (от ИК до УФ)
- **низкие значения показателя преломления и диэлектрической проницаемости** (вплоть до ГГц диапазона),
- **химически стабилен** к действию большинства растворителей и агрессивных сред
- **термически стабилен** (до 300 °C)
- растворим во фтор-растворителях и **СК CO₂ (!)**

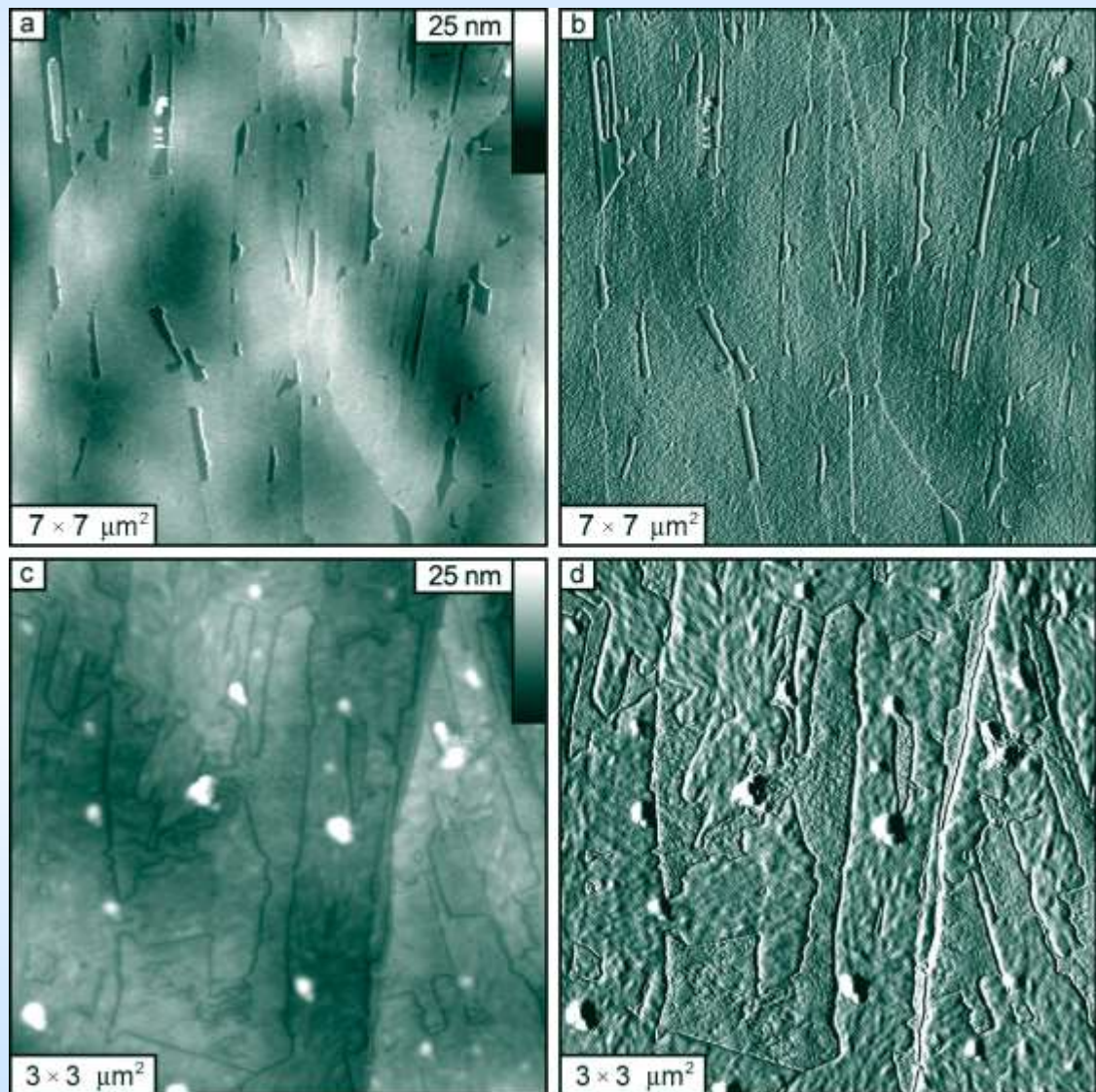


Растворимость Teflon AF в СК CO₂



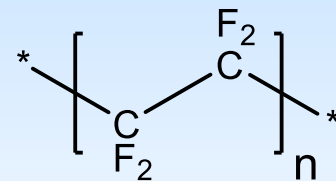
Rindfleisch, et al.
// *J. Phys. Chem.*
1996, 100, 15581

Пленки Teflon AF 2400 на пирографите



- Нанометровая толщина:
4-8 нм
- Низкая шероховатость:
0.4-0.6 нм
(площади $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^2$)
- Высокая однородность и стабильность
(ВОПГ подложка)

Гидрофобизатор: УПТФЭ «Форум»



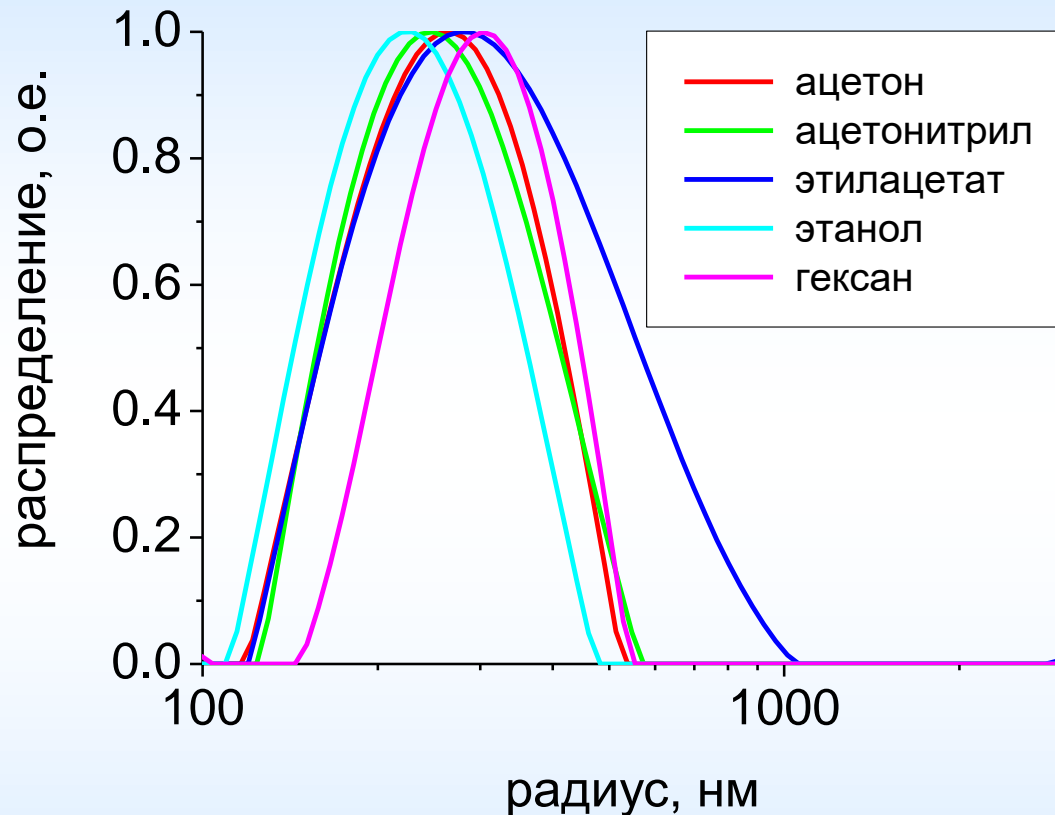
- Продукт термогазодинамической деструкции отходов промышленного политетрафторэтилена (фторопласт-4)
- производство Института Химии ДВО РАН (Владивосток)

ИК и ЯМР спектроскопический анализ

(Л. Н. Игнатьева и др. // *Ж. Структ. Хим.*, 2002, 43(1), 69–73)

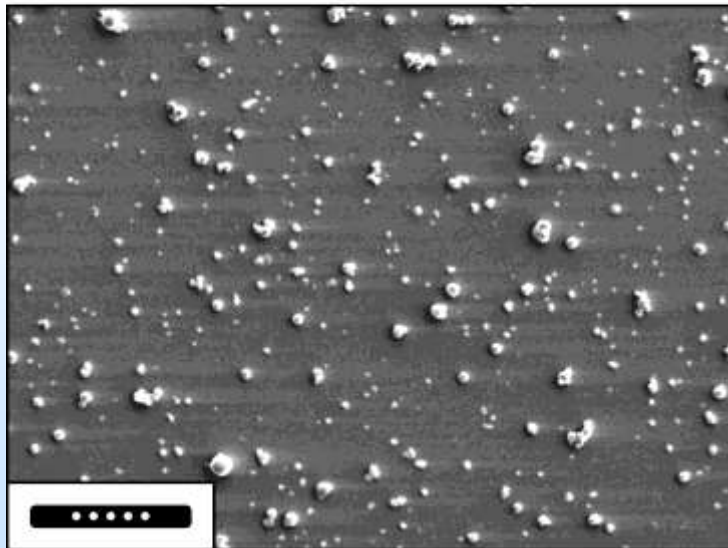
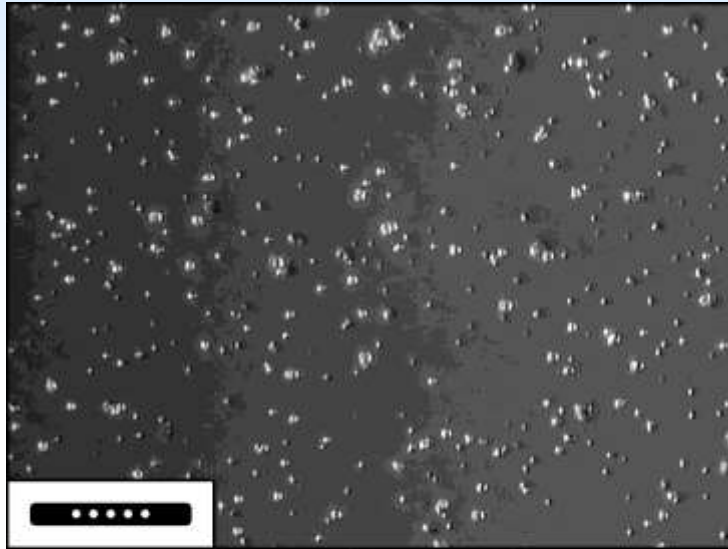
- низкомолекулярные и олигомерные звенья,
 $\langle N \rangle < 100$
- Содержит концевые $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, $\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{CF}_2-\text{CFO}$ группы

УПТФЭ «Форум», анализ ДРС



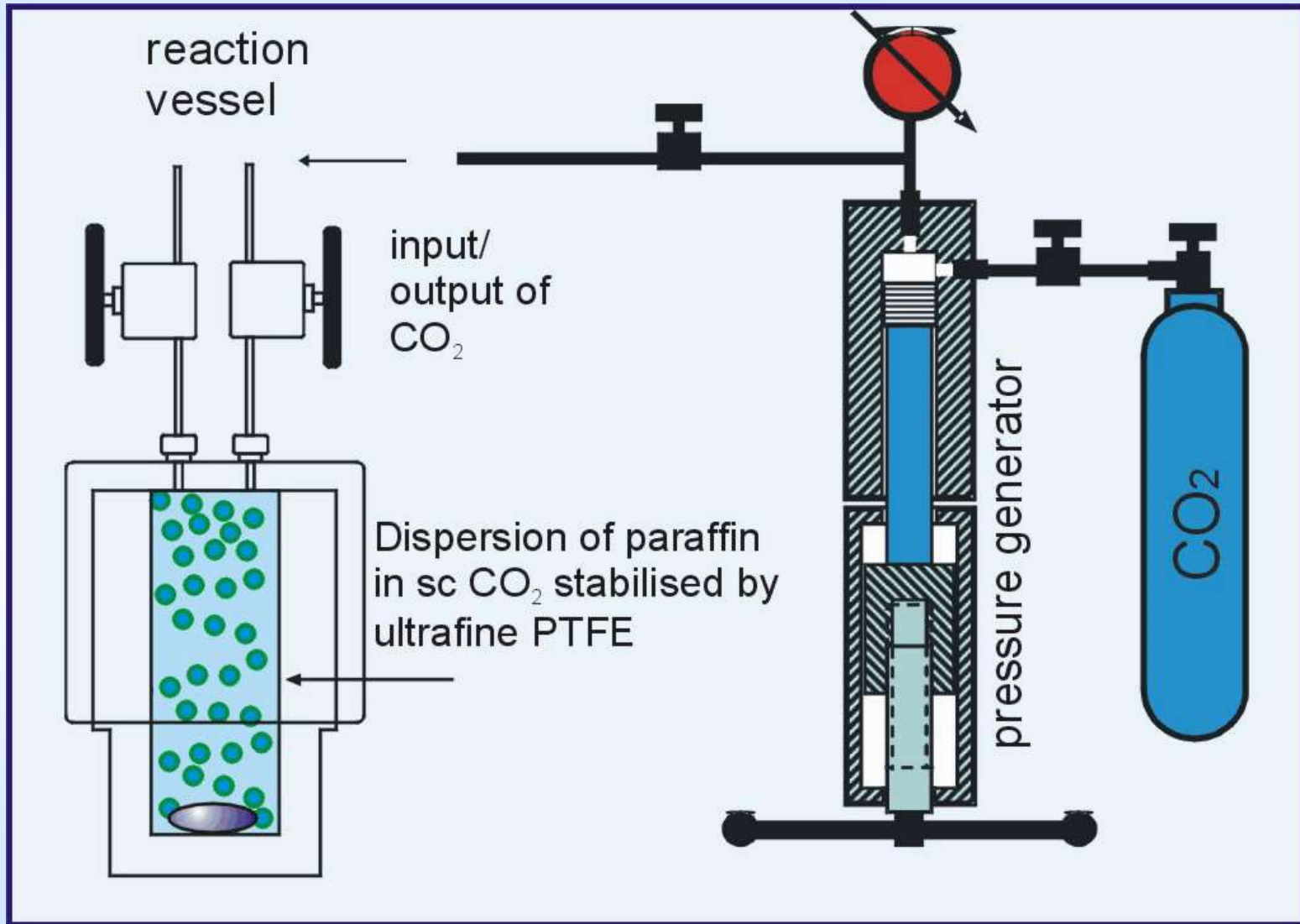
- Частицы диаметром $\langle D \rangle \sim 500$ нм (анализ дисперсий методом динамического рассеяния света после обработки ультразвуком, установка ALV, Германия, $c = 1$ мг/мл)

УПТФЭ «Форум», результаты микроскопии

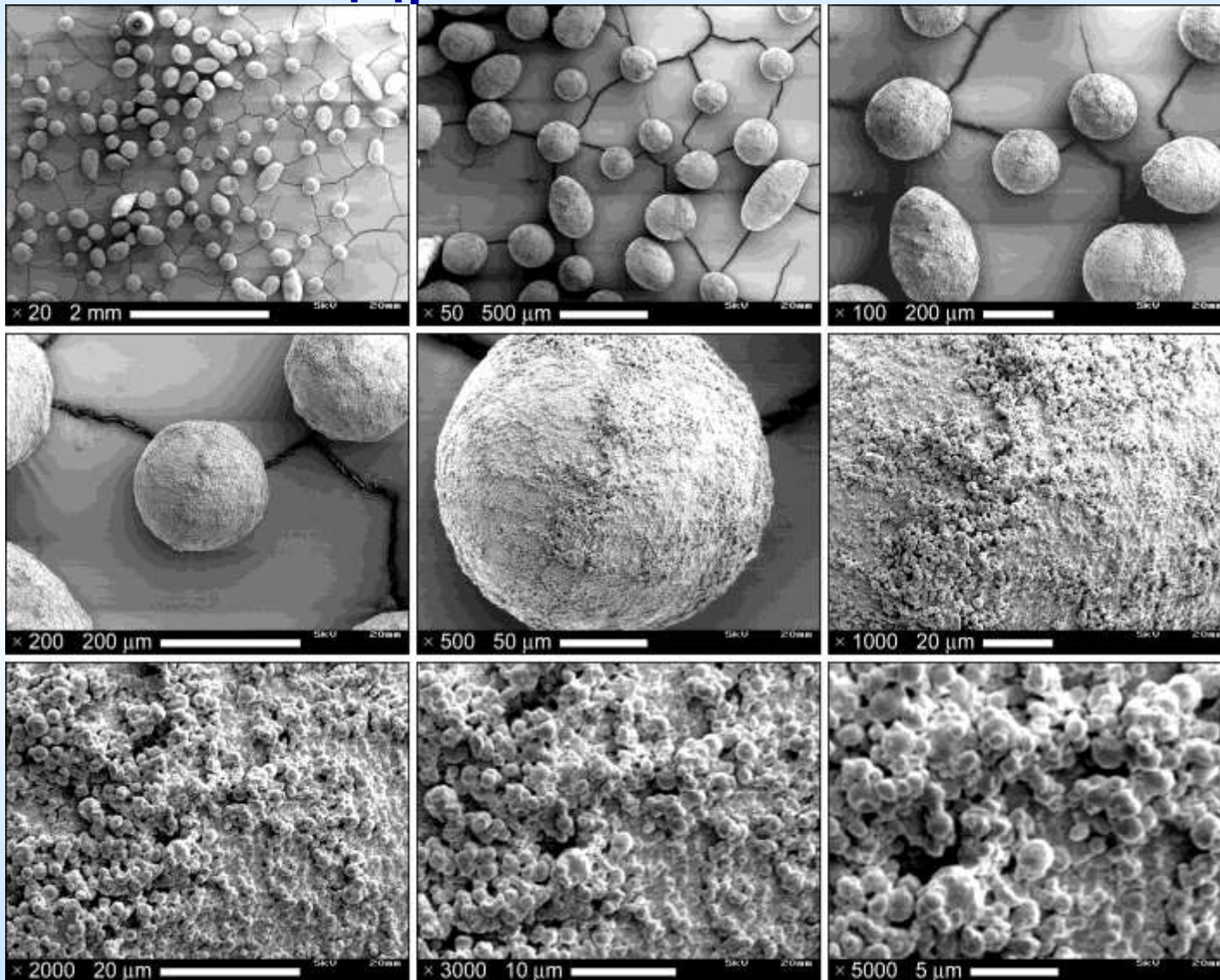


- Вверху – изображение оптической микроскопии ("Axioplan 2 Imaging", Carl Zeiss, Германия)
- Внизу – изображение электронной микроскопии (СЭМ DSM 962, Carl Zeiss, Германия)
- Нанесение на вращающуюся кремниевую подложку из дисперсии в гексане, $c = 1$ мг/мл
Размер черты: 20 мкм,
Диаметр репера: 1 мкм

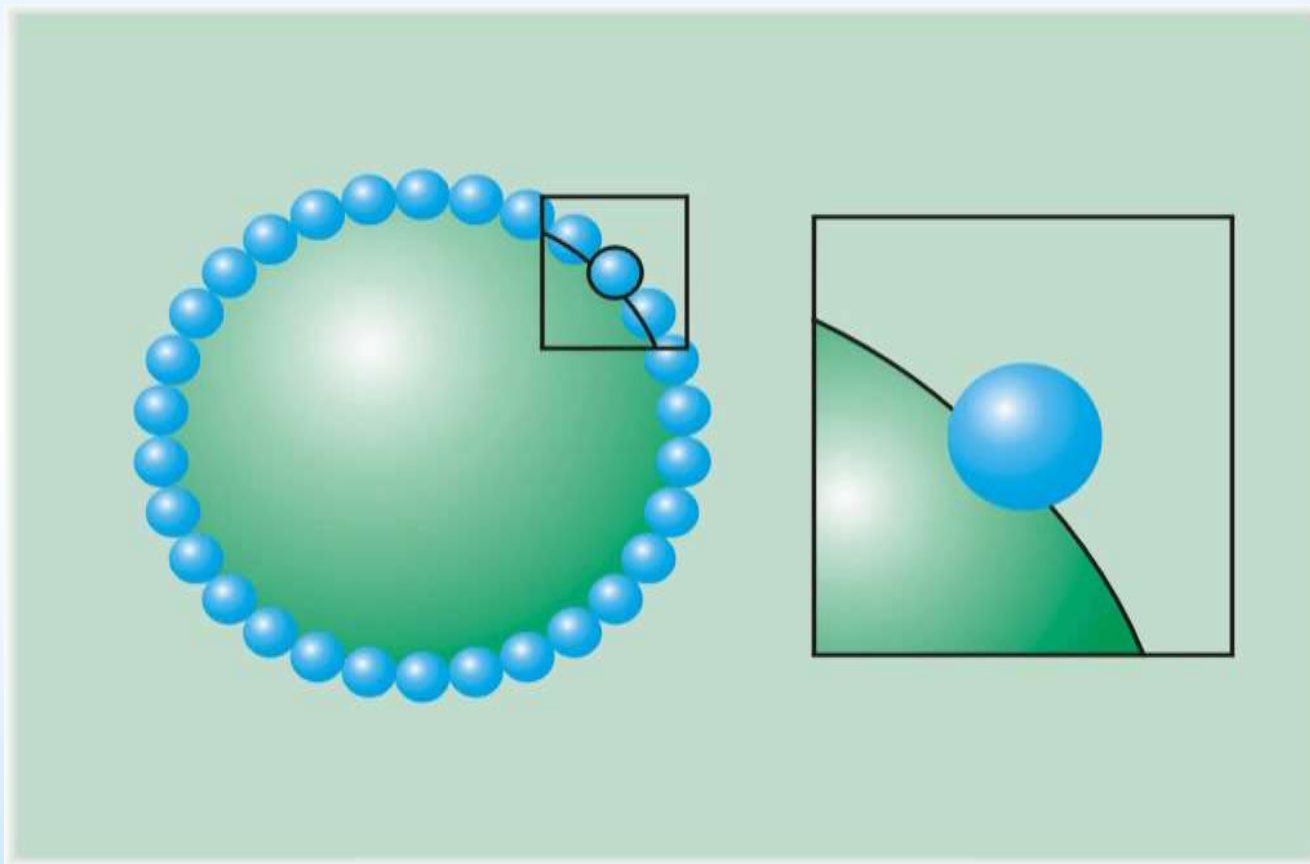
Получение композитных микрочастиц



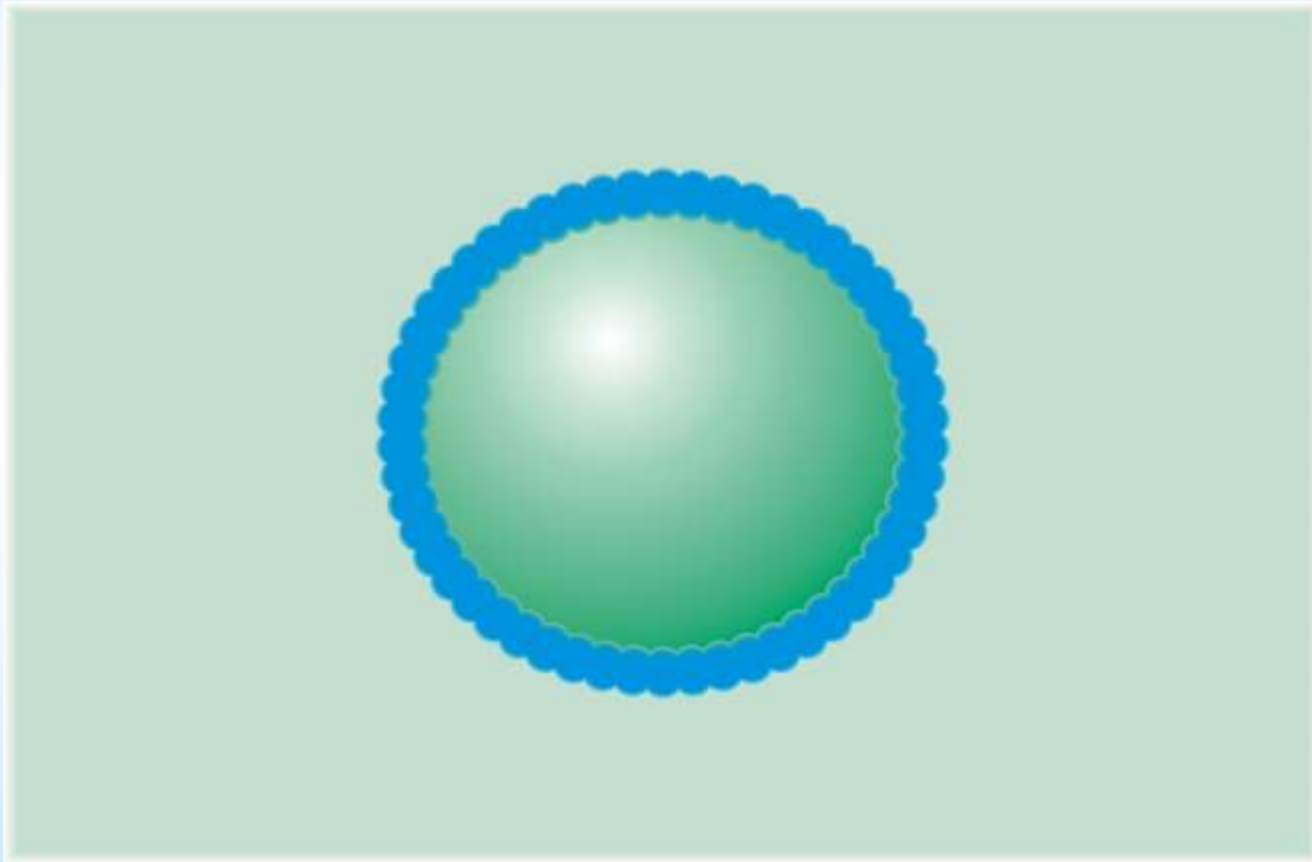
Композитные микрочастицы «ядро-оболочка»



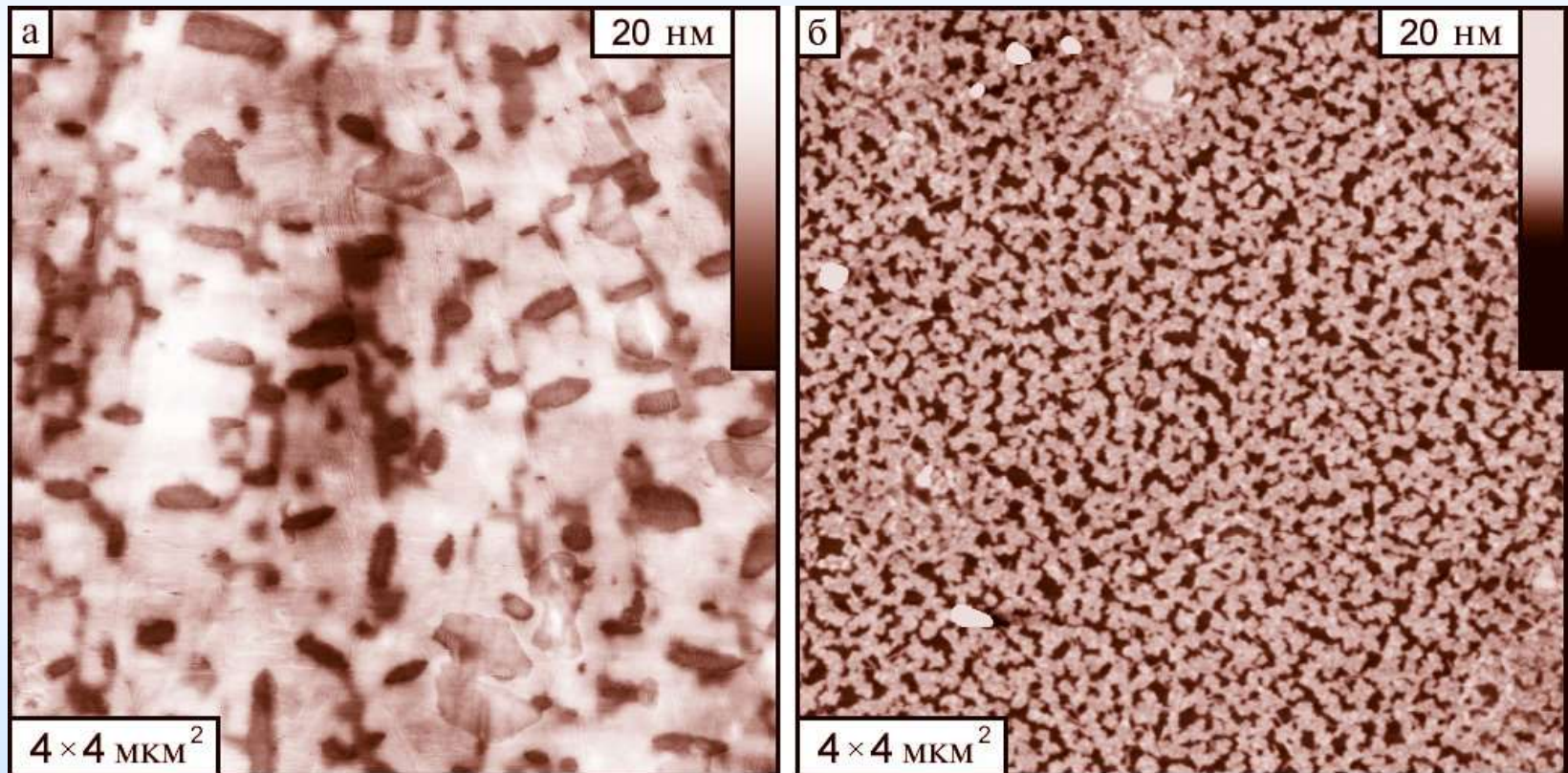
Механизм стабилизации: эмульсификация Пикеринга



Дополнительный возможный механизм



Морфология тонких пленок УПТФЭ: данные ССМ



Подложки:

а) пирографита (ВОПГ)

б) слюды

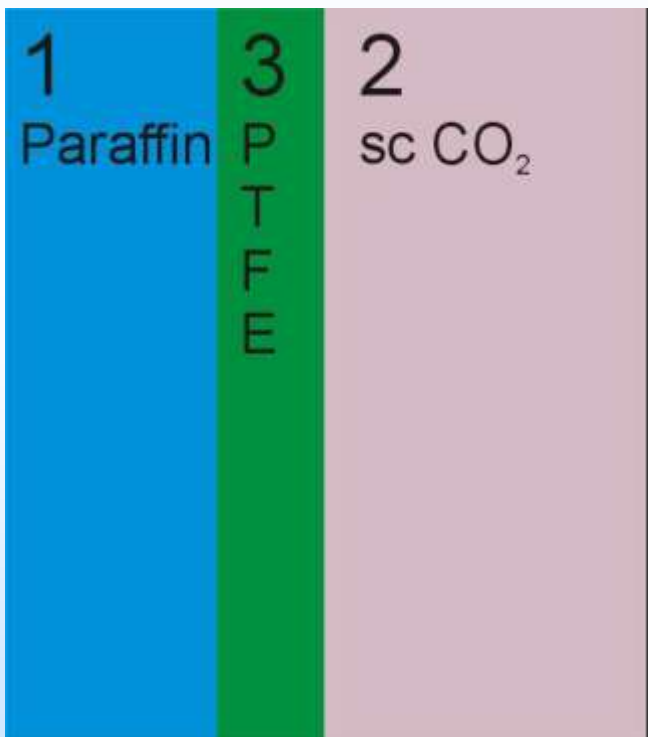
Галлямов и др. //
Хим. физ. 2004,
23(6), 76-80

Стабильность тонких прослоек

$$\Pi(H) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 H^3} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1(\xi) - \varepsilon_3(\xi))(\varepsilon_2(\xi) - \varepsilon_3(\xi))}{(\varepsilon_1(\xi) + \varepsilon_3(\xi))(\varepsilon_2(\xi) + \varepsilon_3(\xi))} d\xi$$

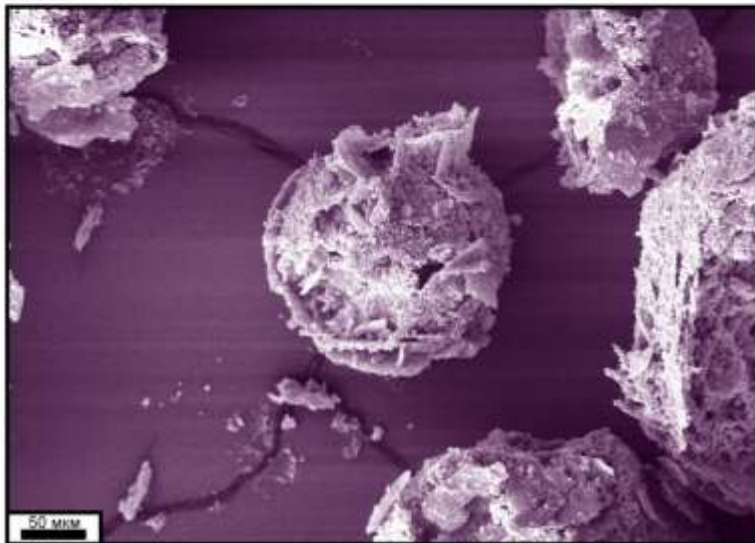
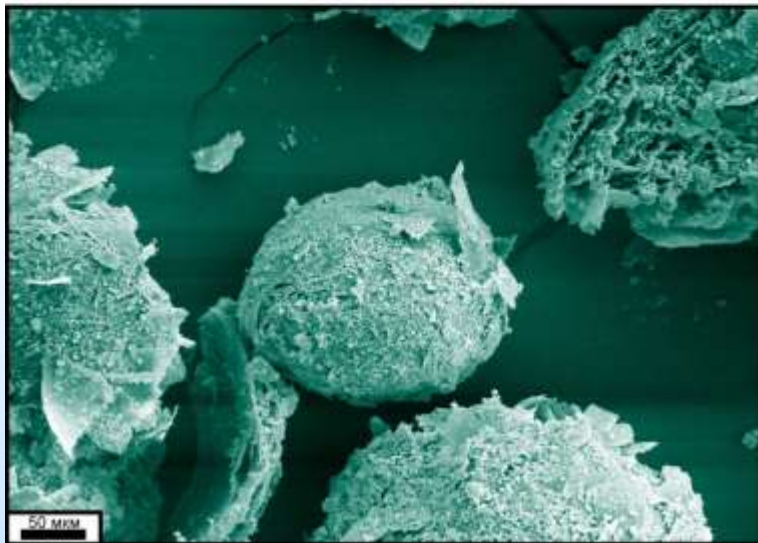
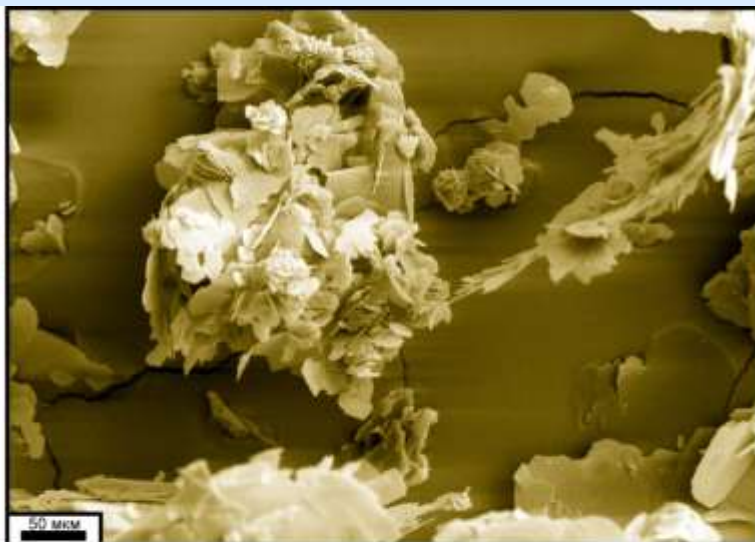
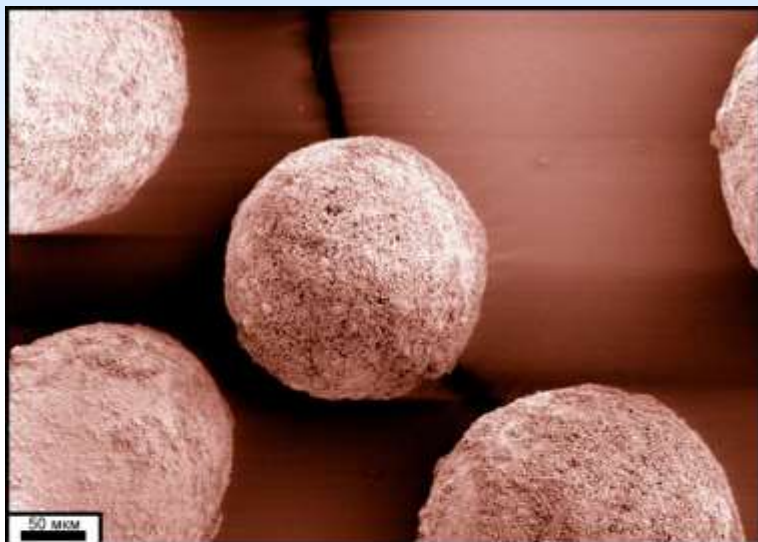
if $\varepsilon_1(\xi) > \varepsilon_3(\xi) > \varepsilon_2(\xi)$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Pi(H)}{\partial H} < 0$$



материал	n	ε
подложка	1.4-1.5	2-2.5
пленка	1.35-1.38	2-2.1
СК CO ₂	1.2	1.5

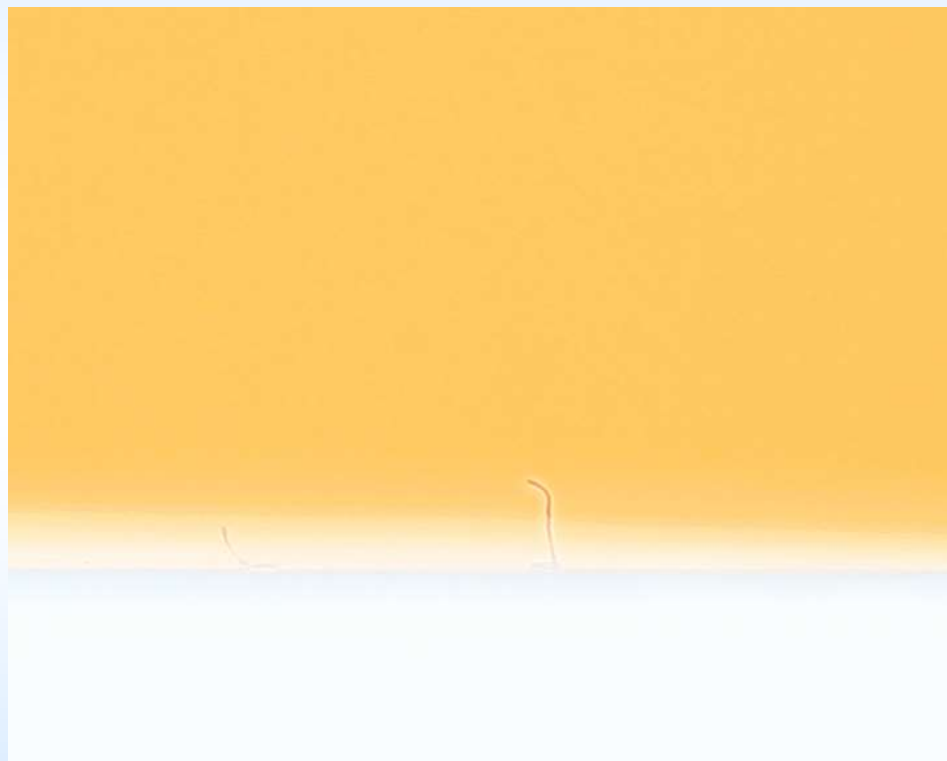
Инкапсуляция дотриакона



Смачивание гладких подложек

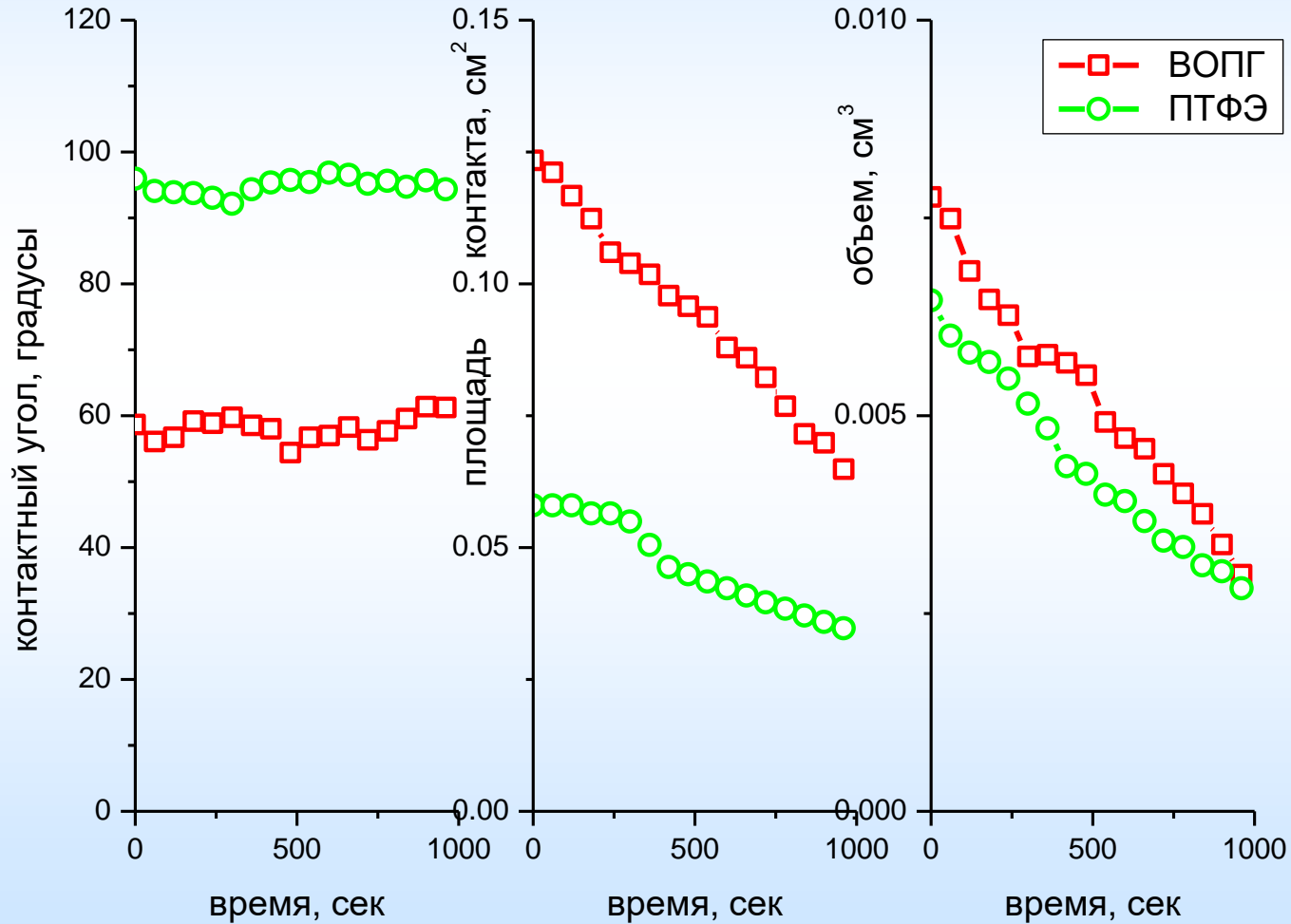


ВОПГ



ПТФЭ

Смачивание гладких подложек



Гидрофобизованная бумага

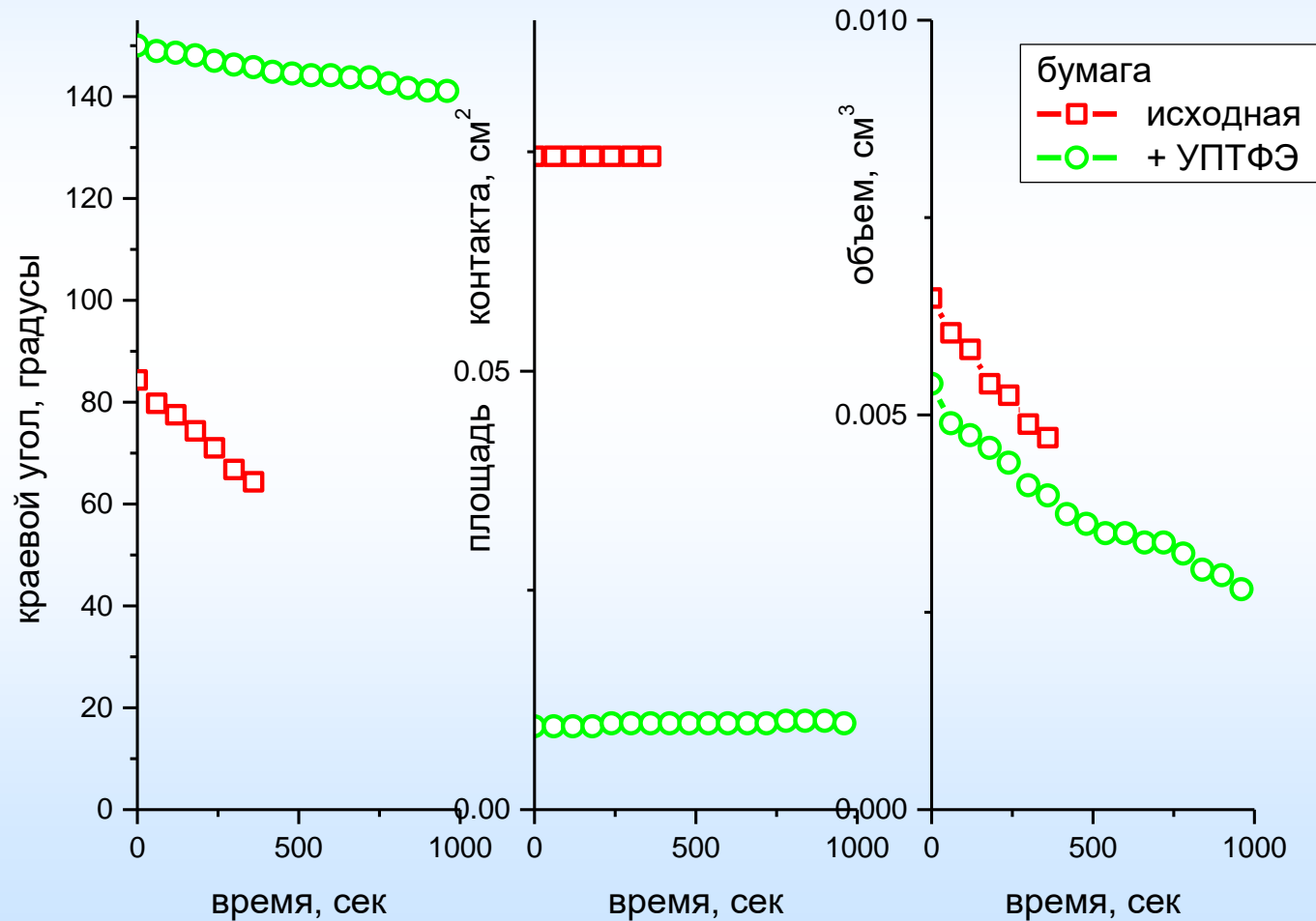


Исходная (офисная, Canon)



гидрофобизованная УПТФЭ

Гидрофобизованная бумага



Углеродная ткань

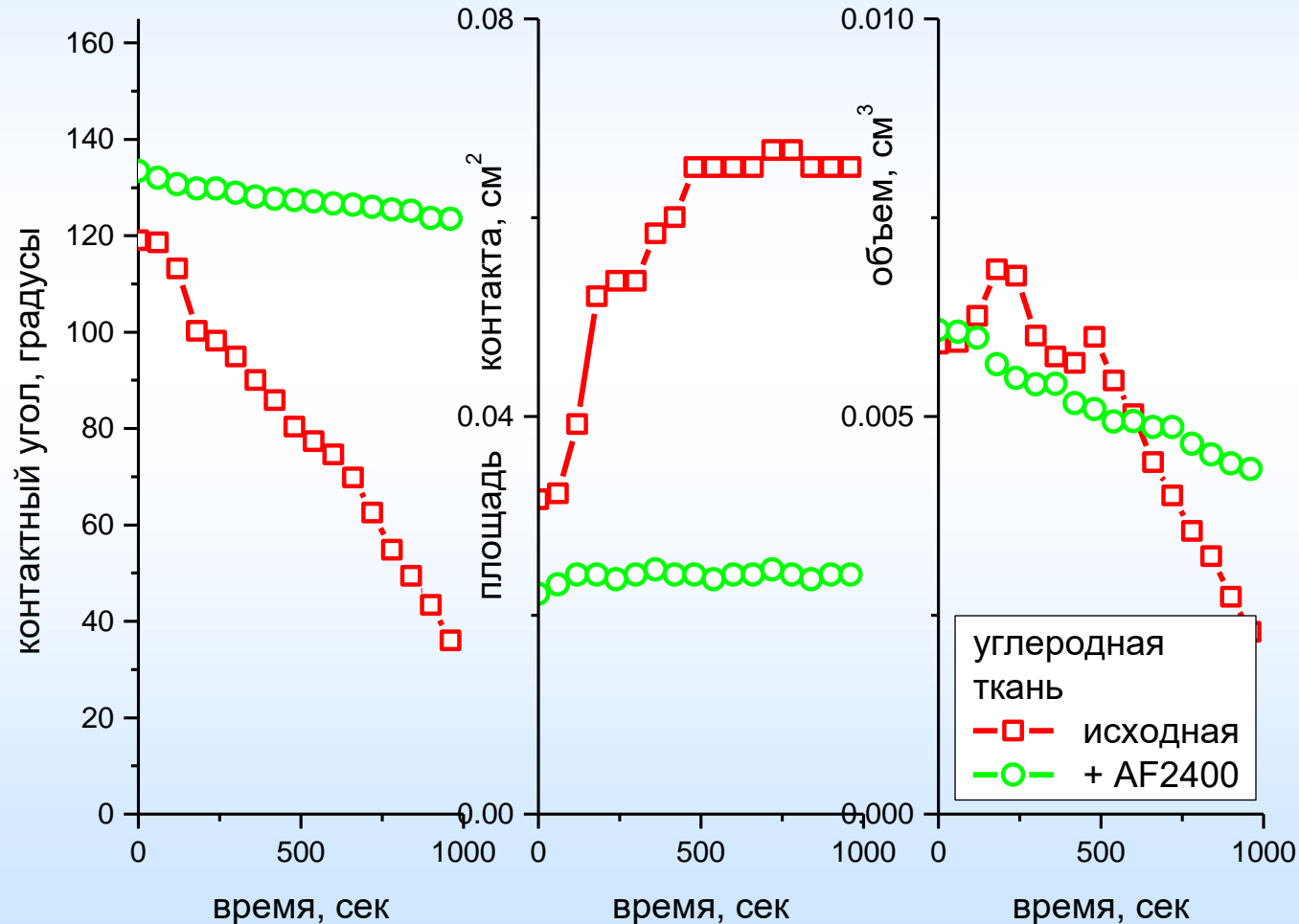


исходная (SAATI, S-CCG5)

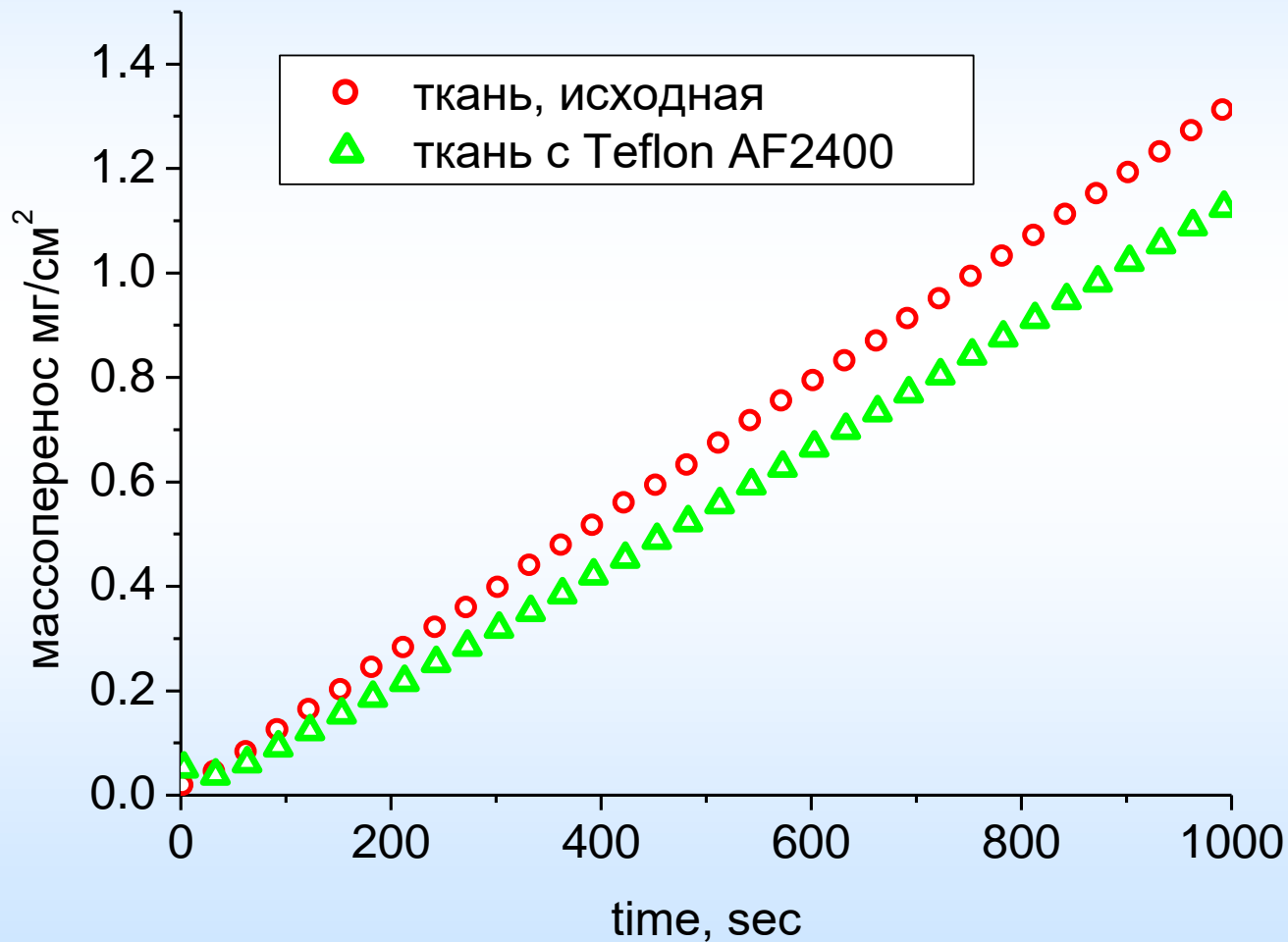


гидрофобизованная AF2400

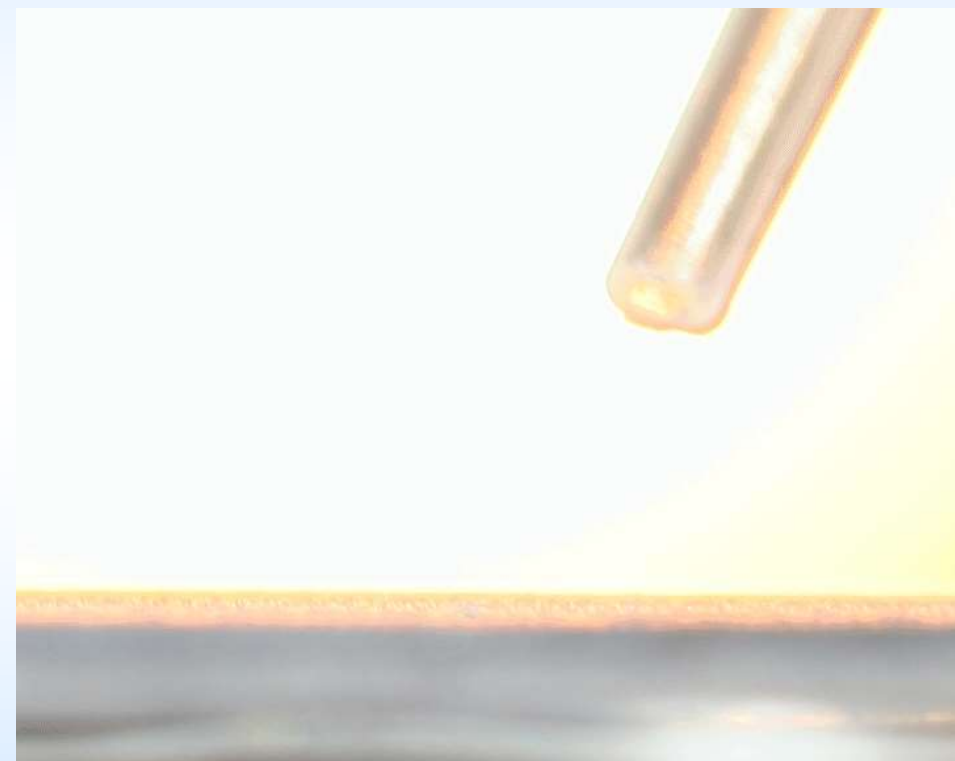
Углеродная ткань: смачивание ВОДОЙ



Влияние гидрофобизации на транспорт паров воды



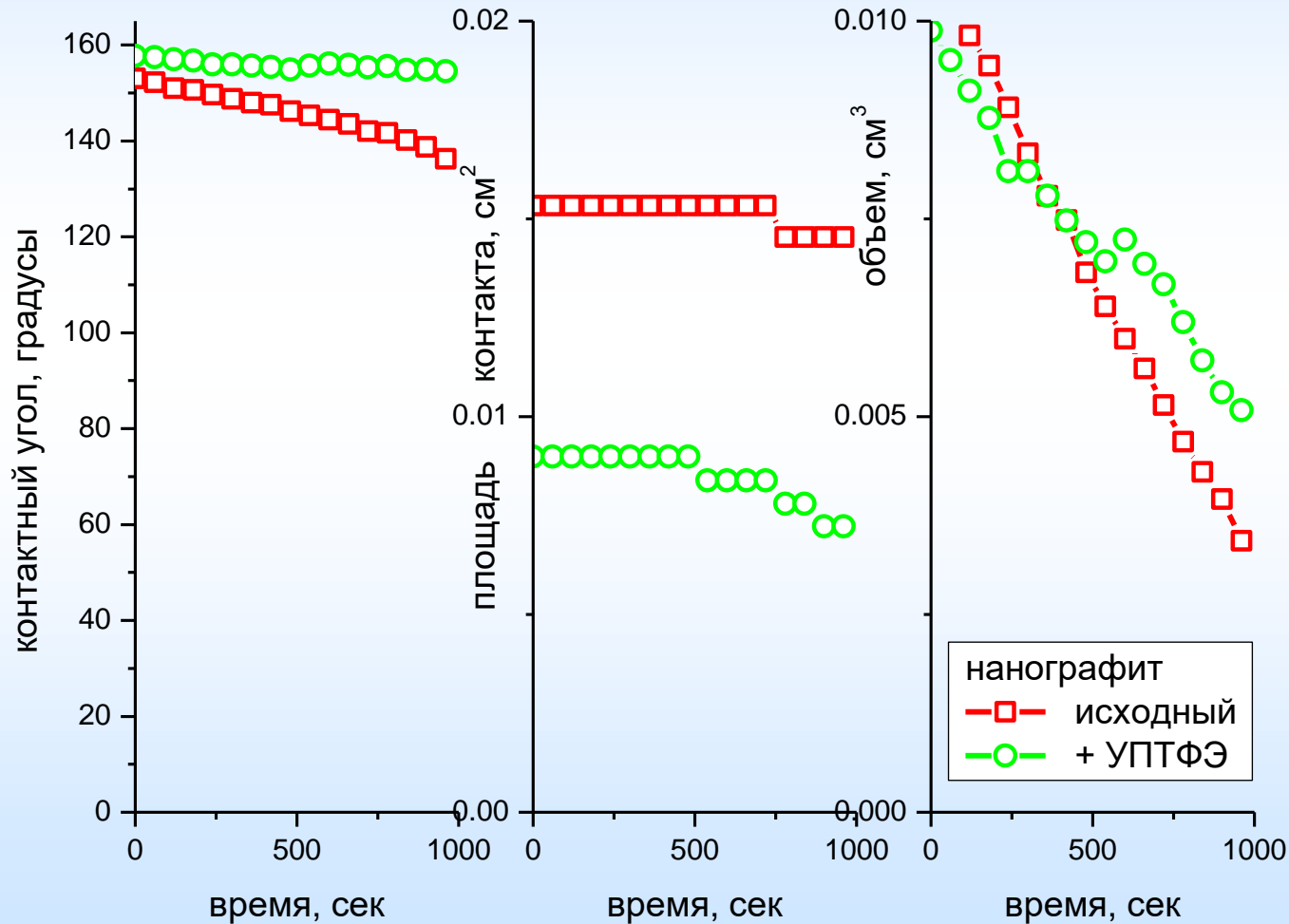
Нанографит: смачивание водой



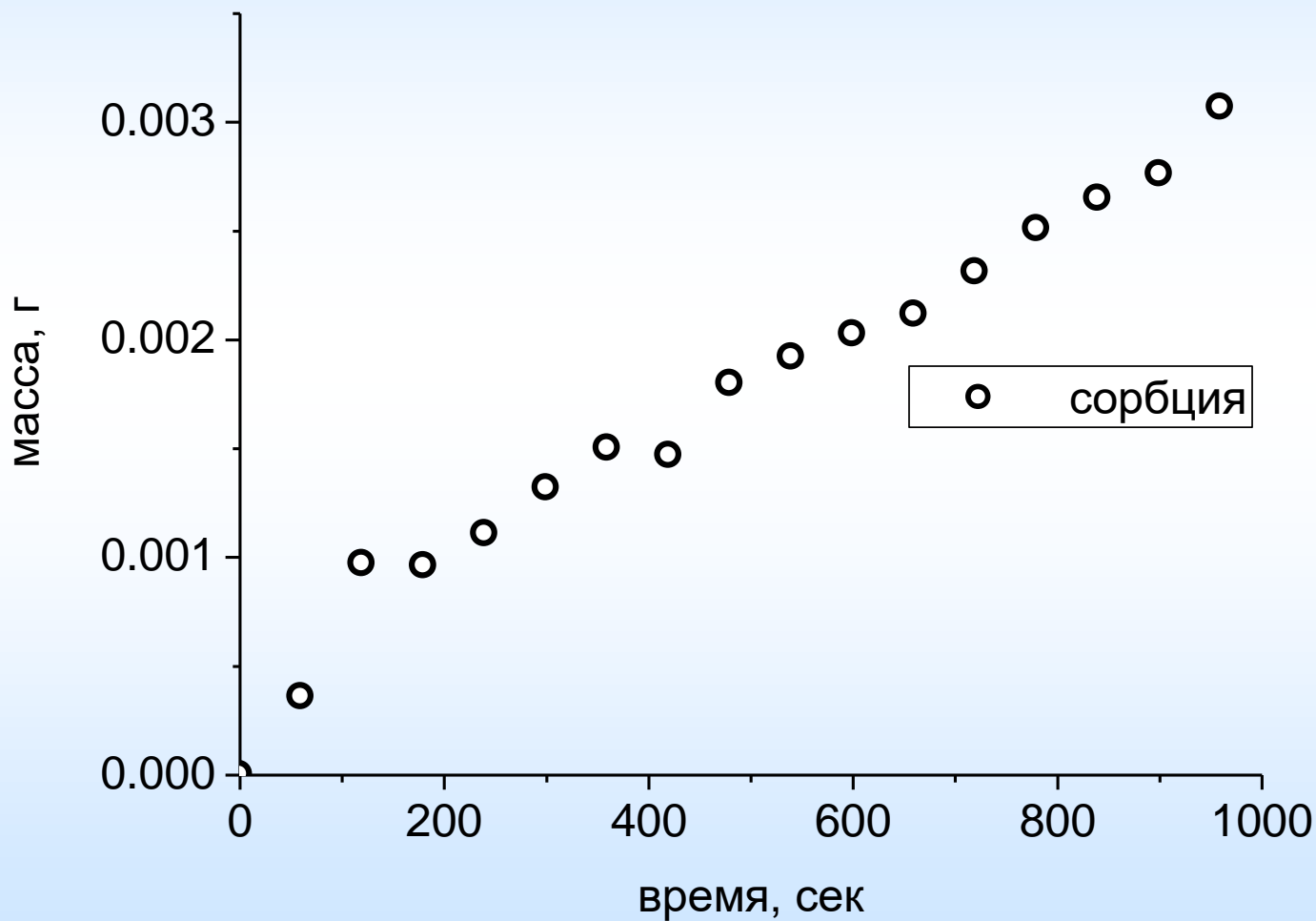
наноструктурированный углеродный материал
исходный

гидрофобизованный УПТФЭ

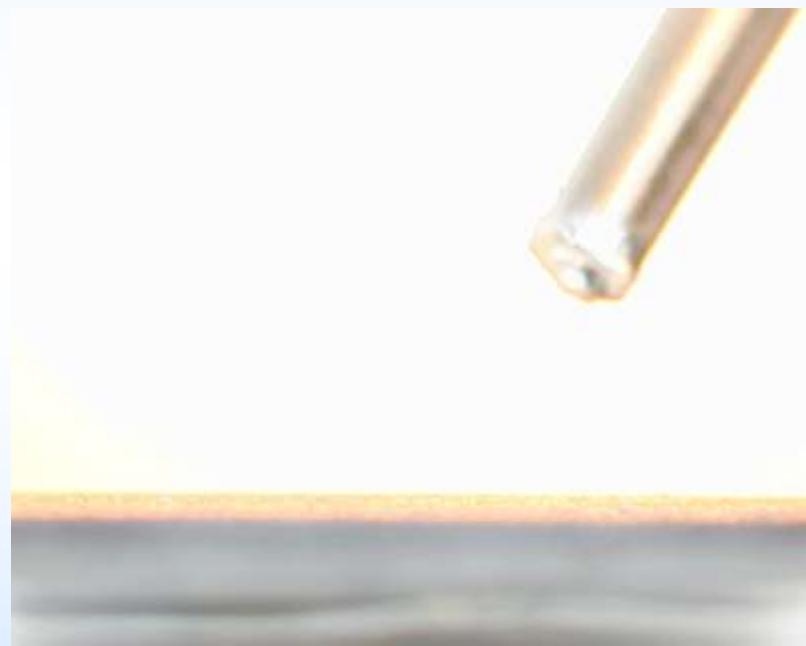
Нанографит: смачивание водой



Сорбция воды нанографитовой подложкой



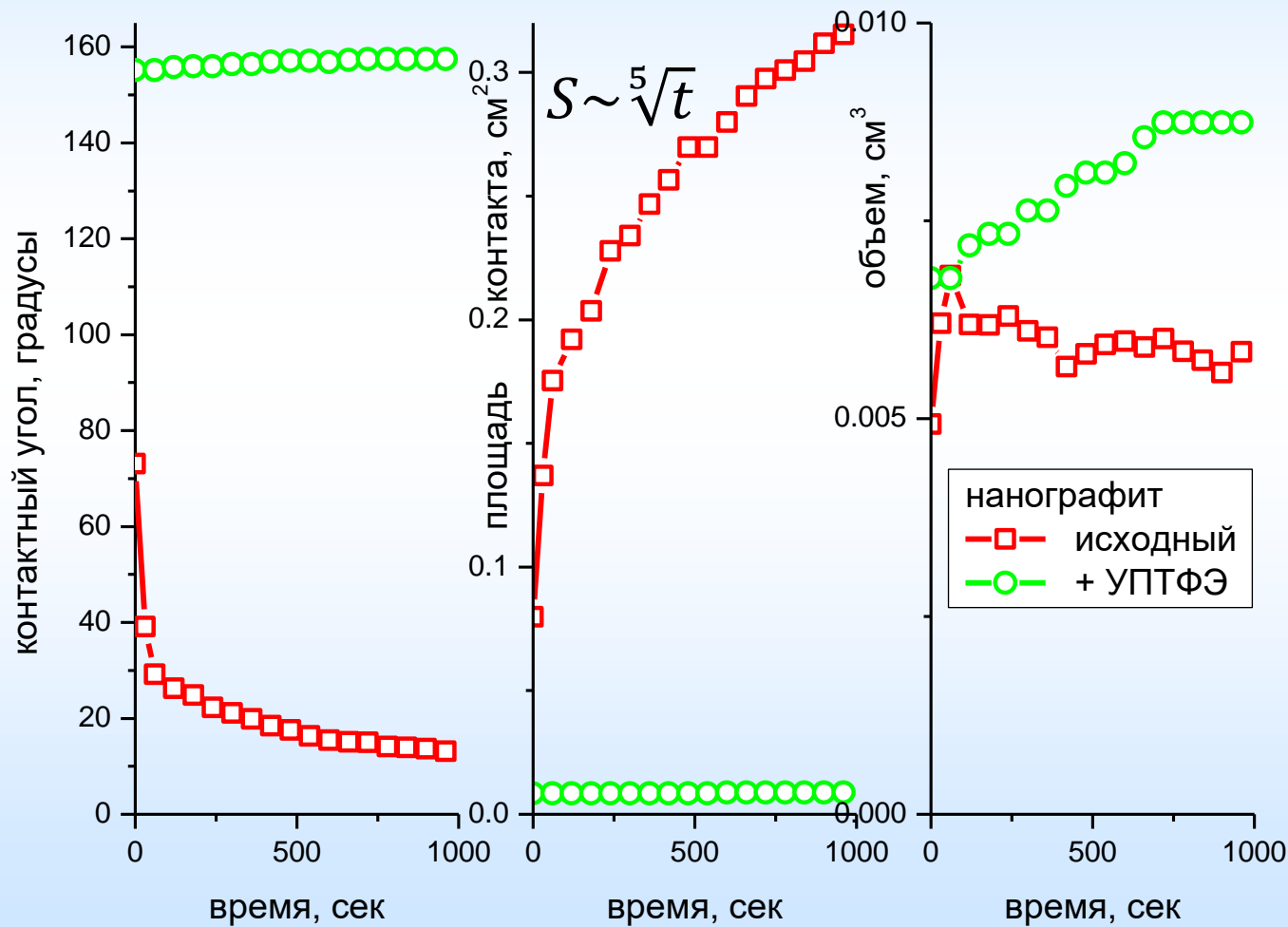
Нанографит: смачивание H_3PO_4



Наноструктурированный углеродный материал
исходный

гидрофобизованный УПТФЭ

Нанографит: смачивание H_3PO_4



Результаты гидрофобизации

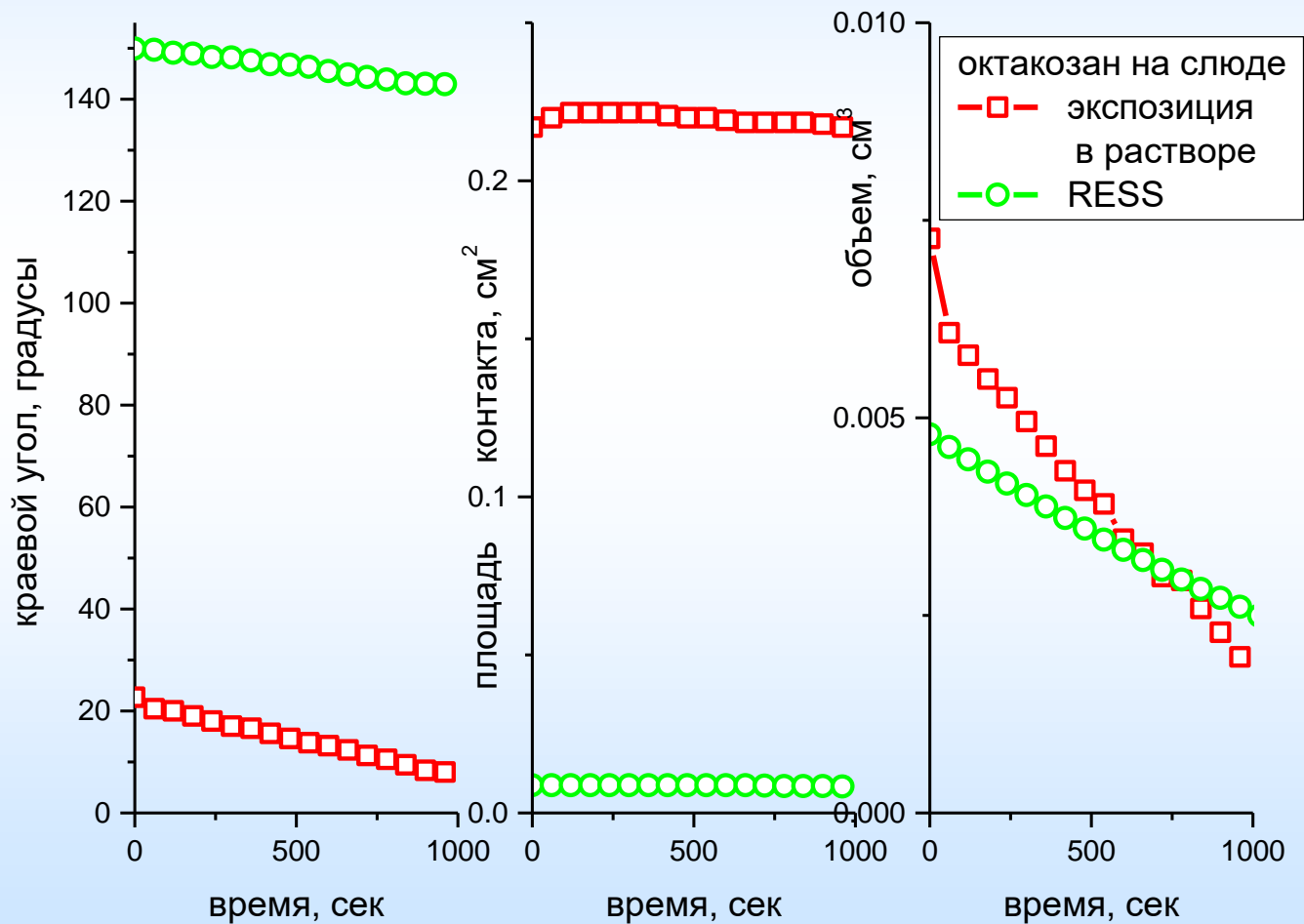
Подложка	Краевой угол, град		Площадь контактной площадки, см ²		Проникновение воды в пористую структуру подложки	Сценарий
	сразу после нанесения капли	при 50%-ном уменьшении объема капли	сразу после нанесения капли	при 50%-ном уменьшении объема капли		
Бумага	84	50	0.075	0.075	есть	II
Бумага с покрытием УПТФЭ	150	141	0.0095	0.0098	нет	II
Наноструктурированная графитовая подложка	153	143	0.015	0.015	есть	II
Наноструктурированная графитовая подложка с покрытием УПТФЭ	158	154	0.009	0.007	нет	I
Слюда	0	–	–	–	–	–
Слюда с покрытием из октакозана	150	142	0.0088	0.0083	нет	I, II
Углеродная ткань	119	50	0.032	0.065	есть	II
Углеродная ткань с покрытием из Teflon AF2400	133	116	0.022	0.024	нет	II

Октакозан на слюде

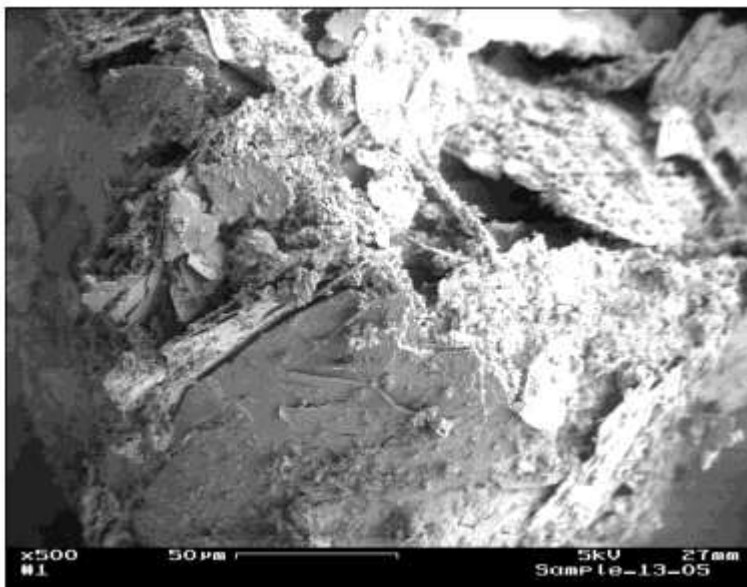
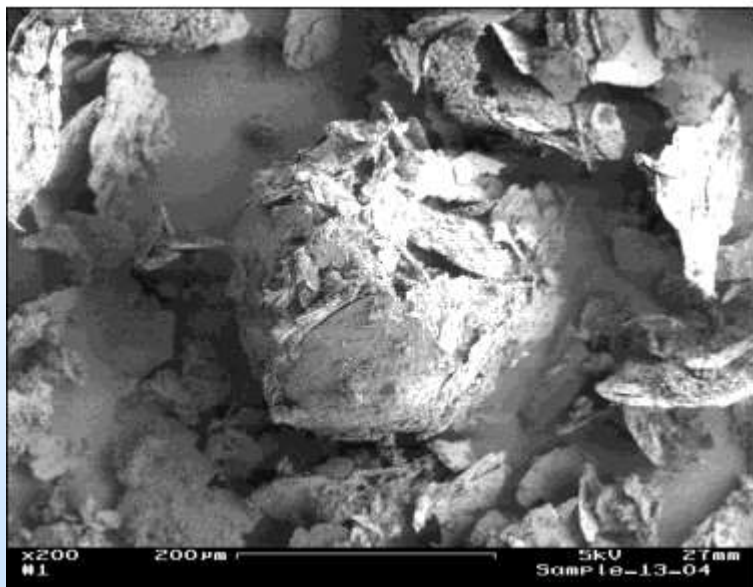
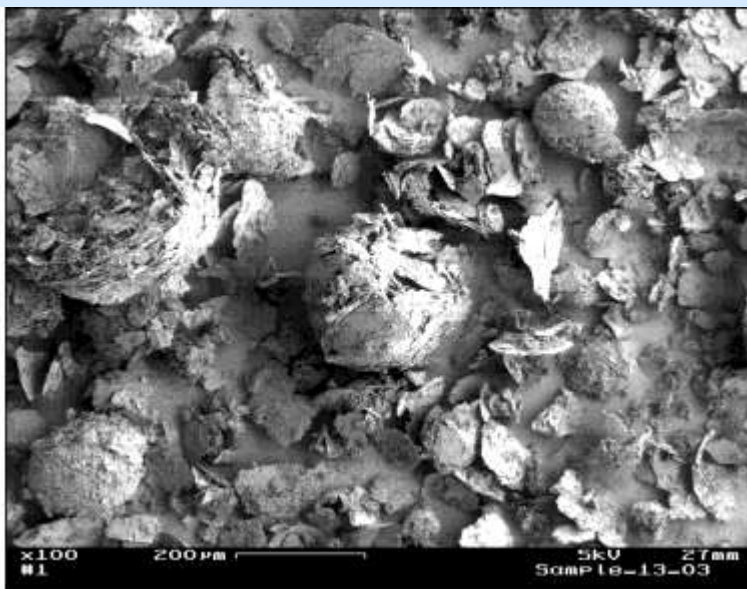
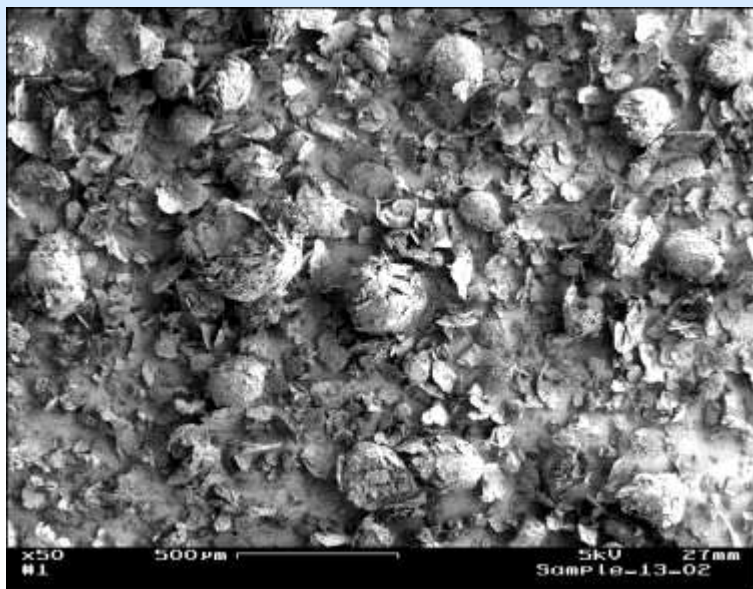


Октакозановое покрытие на атомарно-гладкой слюде, нанесенное
экспозицией в растворе в СК CO₂ методом RESS

Октакозан на слюде

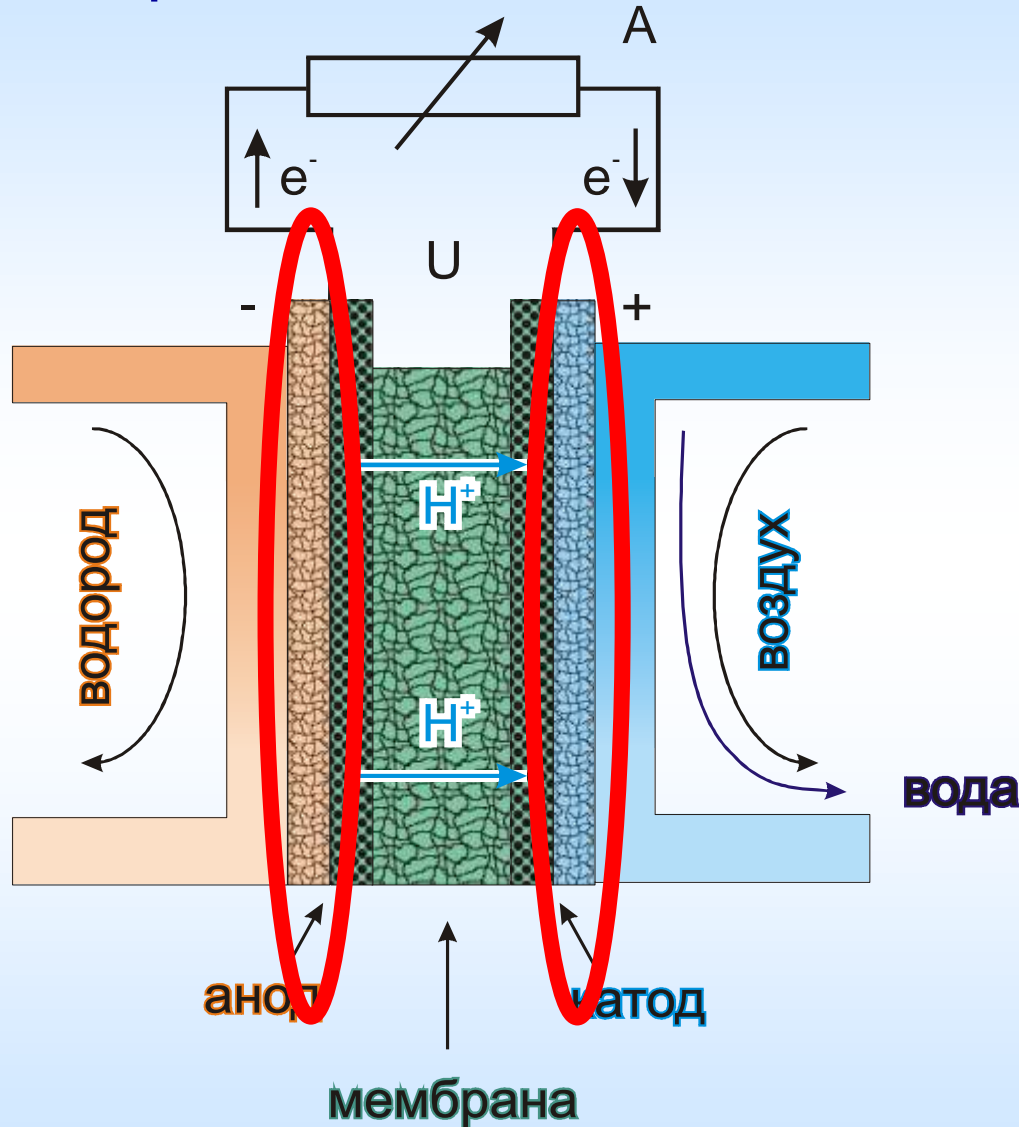


Композит $C_{32}H_{66}$ + УПТФЭ



**Гидрофобизация
газодиффузионных слоев
электродов топливных
элементов**

Общая схема МЭБ топливного элемента

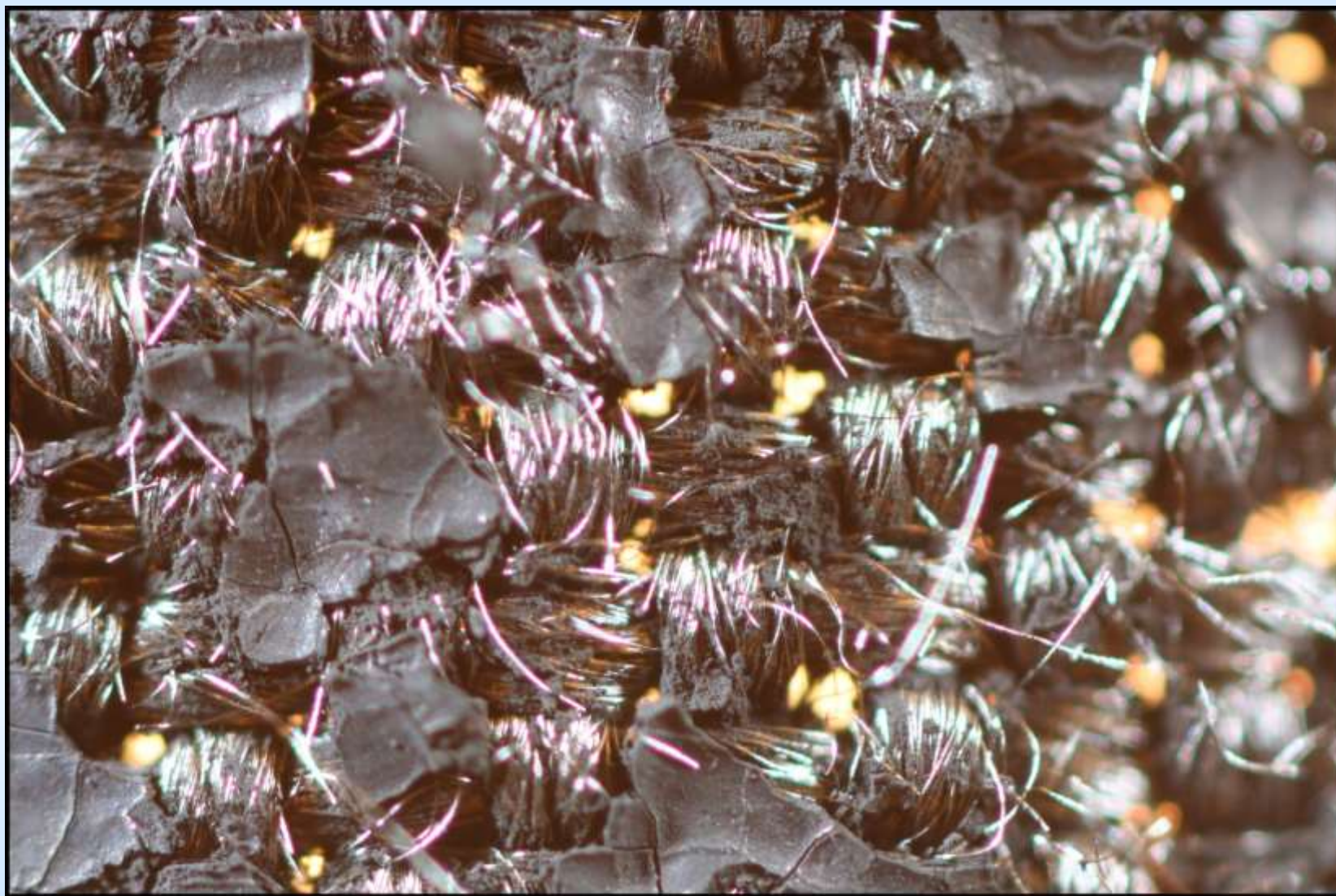


ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода

1.23 В при 20° С для H₂/O₂.



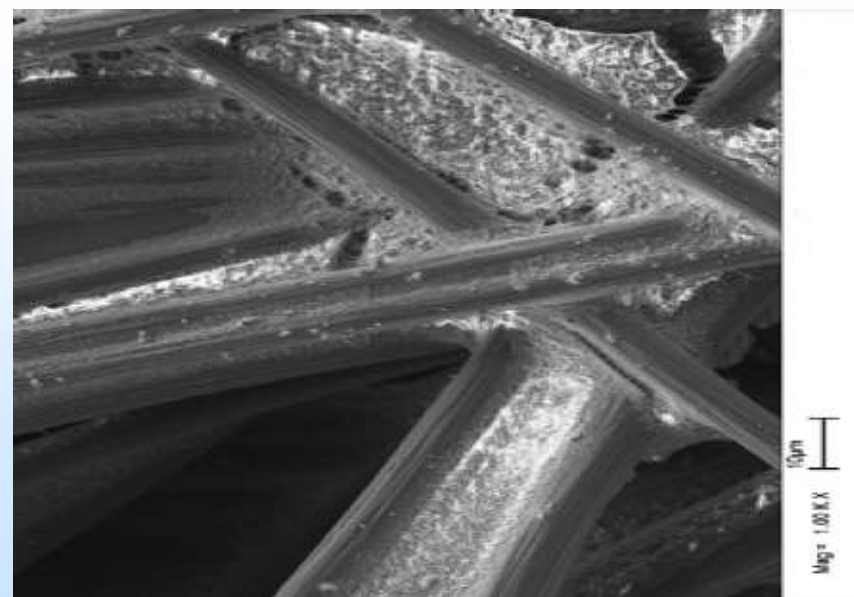
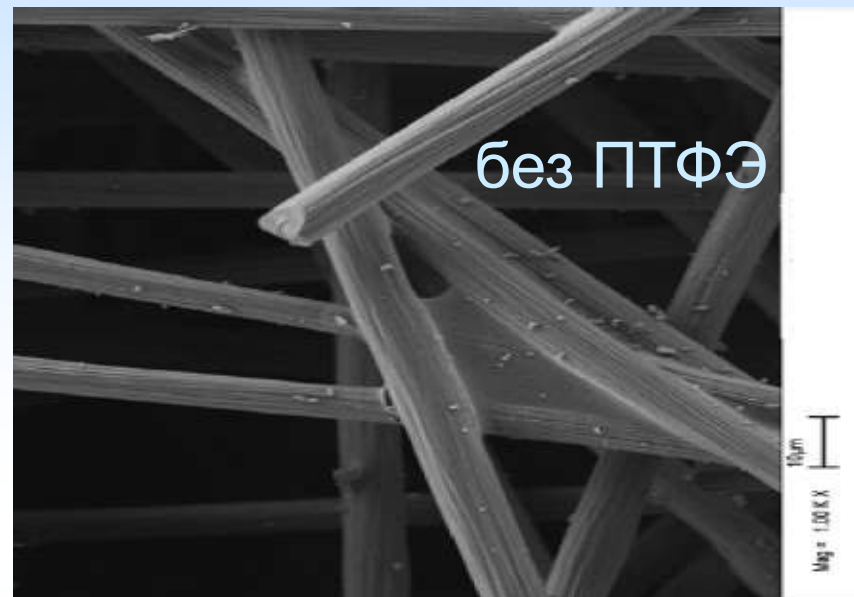
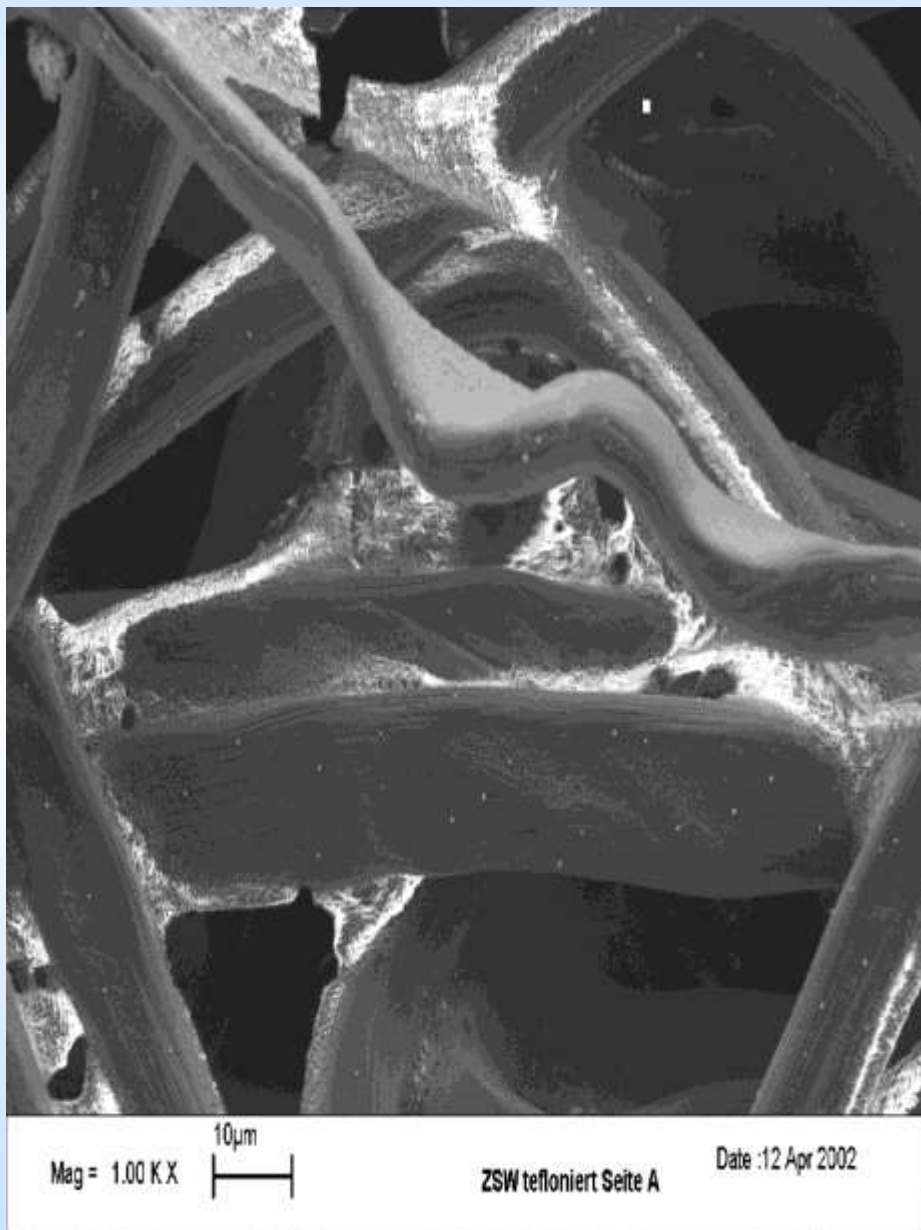
Электроды ТЭ: ГДС + АС



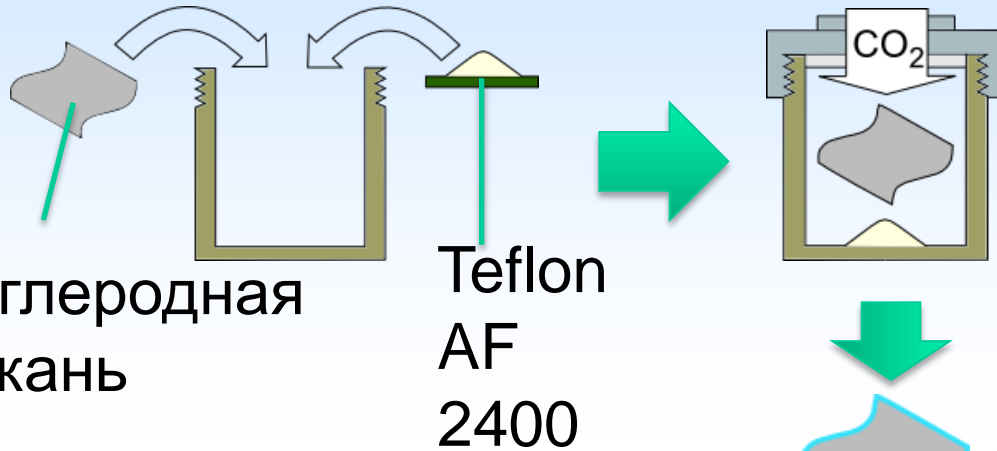
4.5
×
3
mm

Углеродная ткань + напыленная дисперсия частиц PTFE и Pt @ C

ПТФЭ как гидрофобизатор



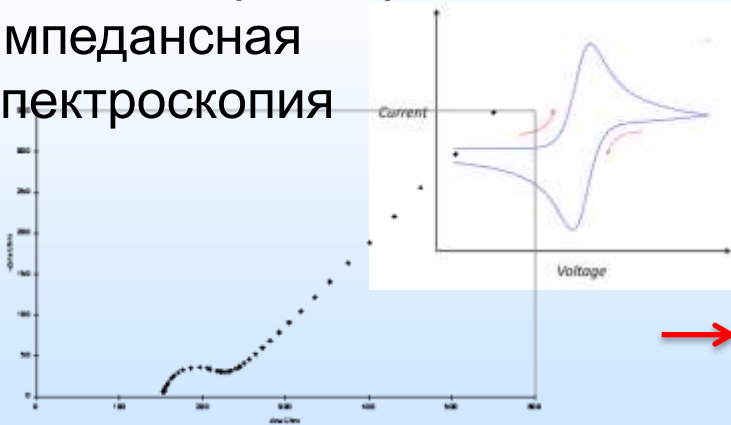
Улучшение электродов: гидрофобизация ГДС осадждением полимеров из СК CO_2



проблема: потери на массоперенос из-за как излишка жидкого электролита в электродах ТЭ, так и излишней загрузки ПТФЭ

решение: гидрофобизация ГДС тонкими однородными слоями фторполимера

тесты в 3х электродной ячейке: циклическая вольтамперометрия и импедансная спектроскопия



зависимость покрытия пленкой от загрузки полимера, емкость, сопротивление

тесты в МЭБ

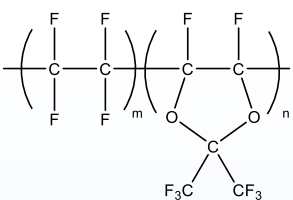
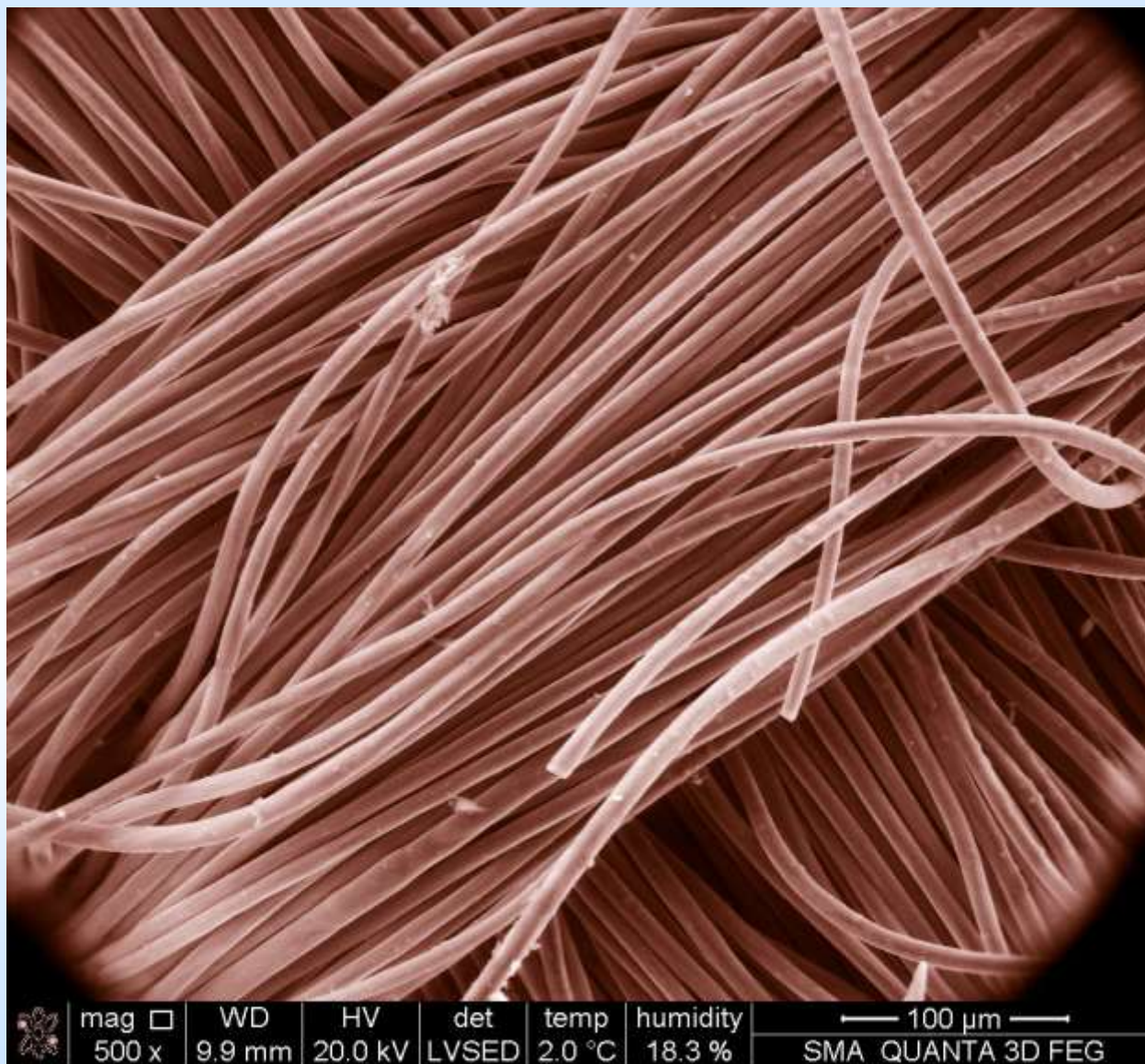


поляризационные кривые ТЭ

Покрытие на шероховатой подложке

Пленка
Teflon
AF
2400

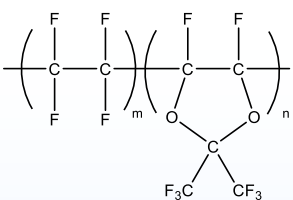
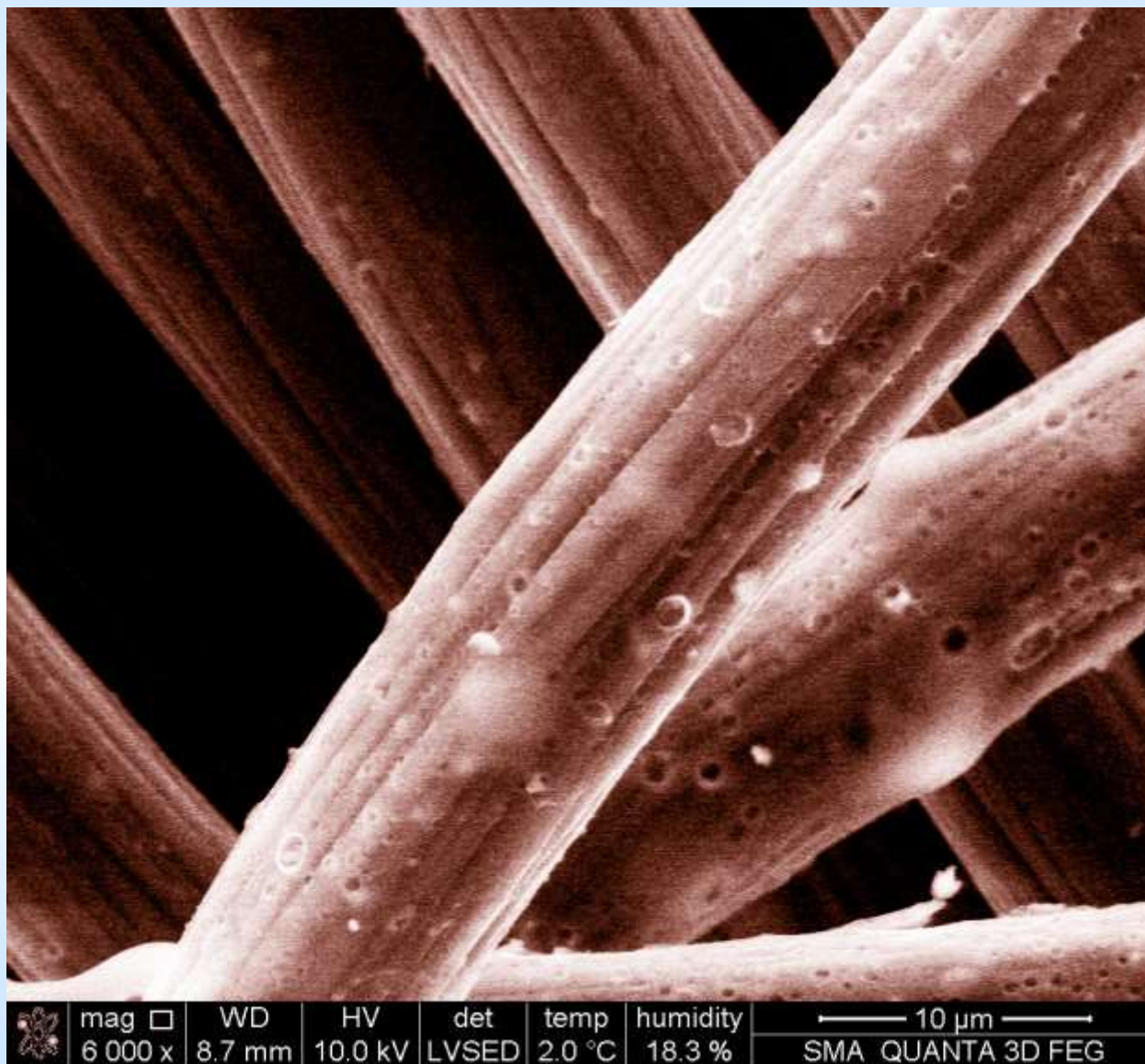
На
углеродн.
ткани
Saati
SCCG-5N
 $l = 370 \mu\text{m}$



Покрытие на шероховатой подложке

Пленка
Teflon
AF
2400

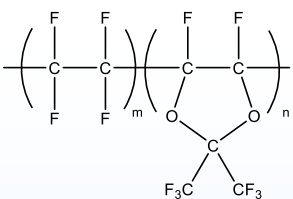
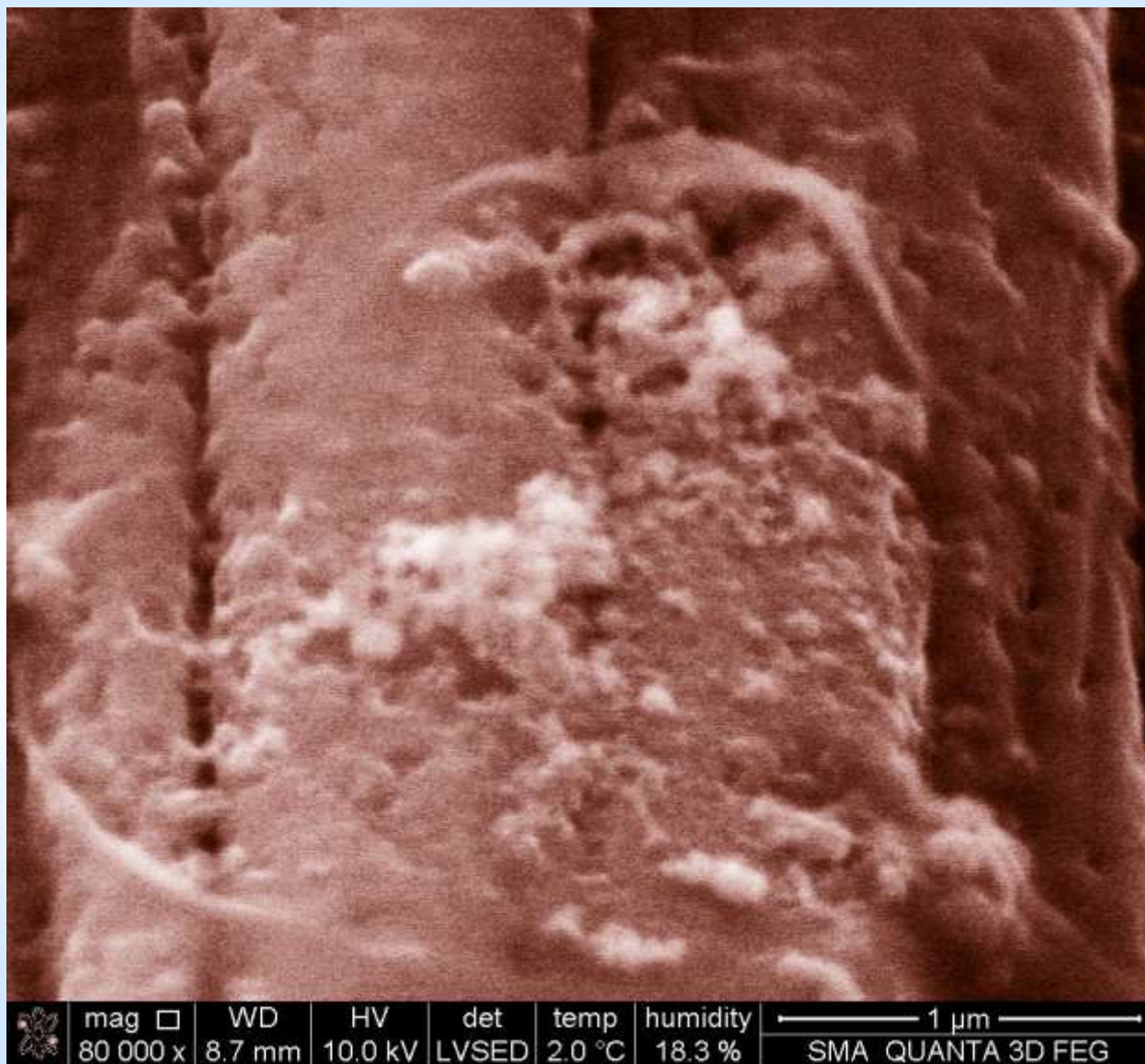
На
углеродн.
ткани
Saati
SCCG-5N
 $l = 370 \mu\text{m}$



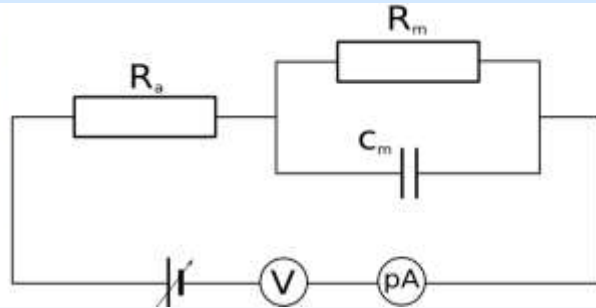
Покрытие на шероховатой подложке

Пленка
Teflon
AF
2400

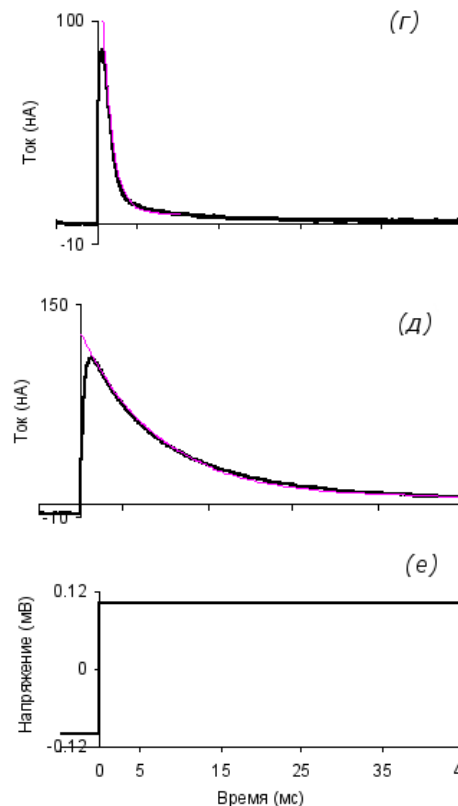
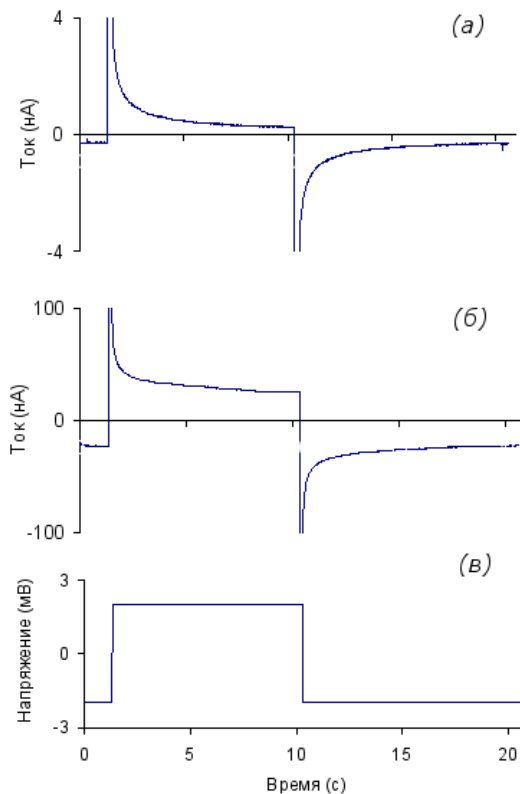
На
углеродн.
ткани
Saati
SCCG-5N
 $l = 370 \mu\text{m}$



Хроноамперометрия



Фотография измерительной ячейки с нитью в солевом растворе и эквивалентная схема, R_m и C_m -- электрическое сопротивление и емкость нити; R_a -- сопротивление, вносимое измерительной системой



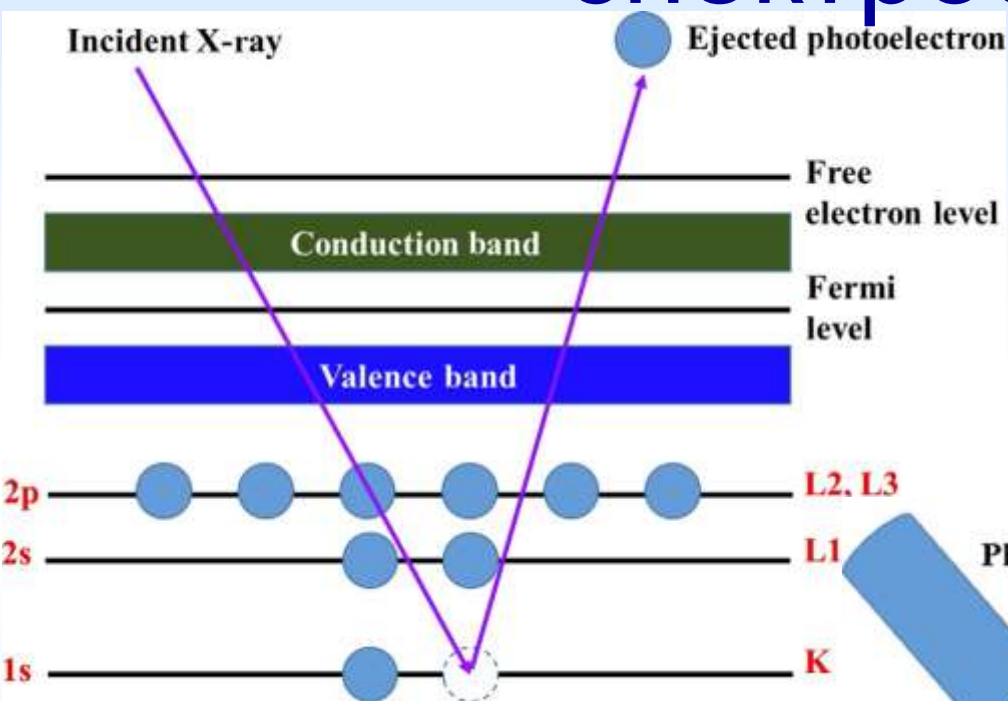
Изменения тока через ячейку во времени при переключении напряжения для (а, г) углеродной нити, покрытой Тефлон АФ 2400, (б, д) исходной углеродной нити, (в, г) командные напряжения

$$\tau = \frac{C_m}{\frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_a}} \approx C_m \cdot R_a, R_a \ll R_m$$

$$C_m / L \approx \frac{\tau \cdot I_0}{\Delta V \cdot L}$$

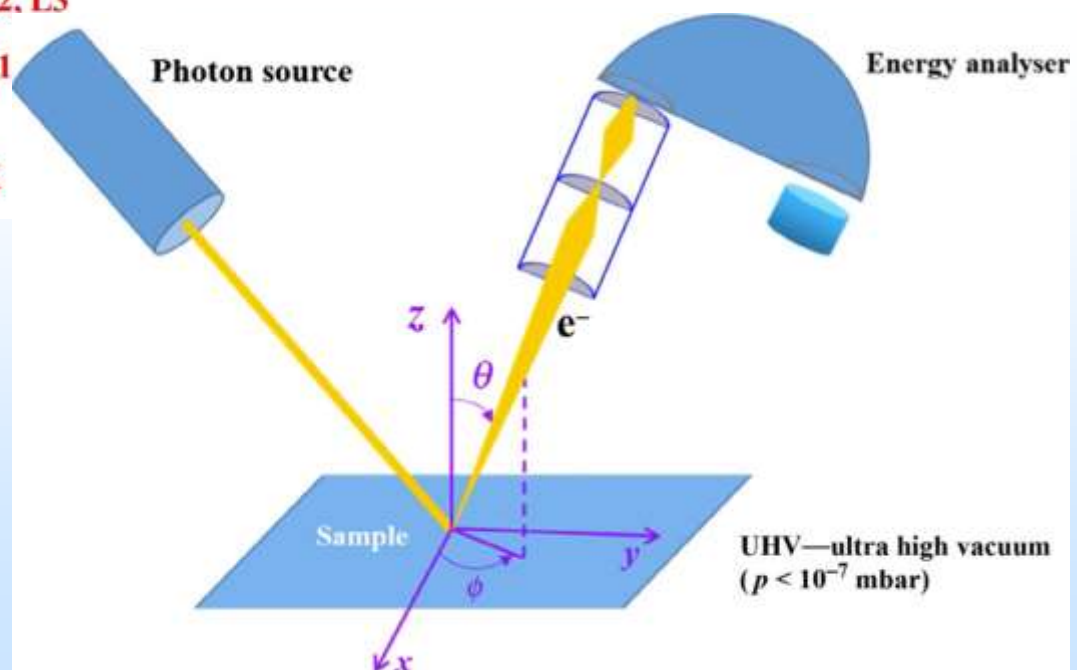
где L -- длина погруженной части нити, I_0 -- начальный ток, ΔV -- амплитуда ступеньки напряжения

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

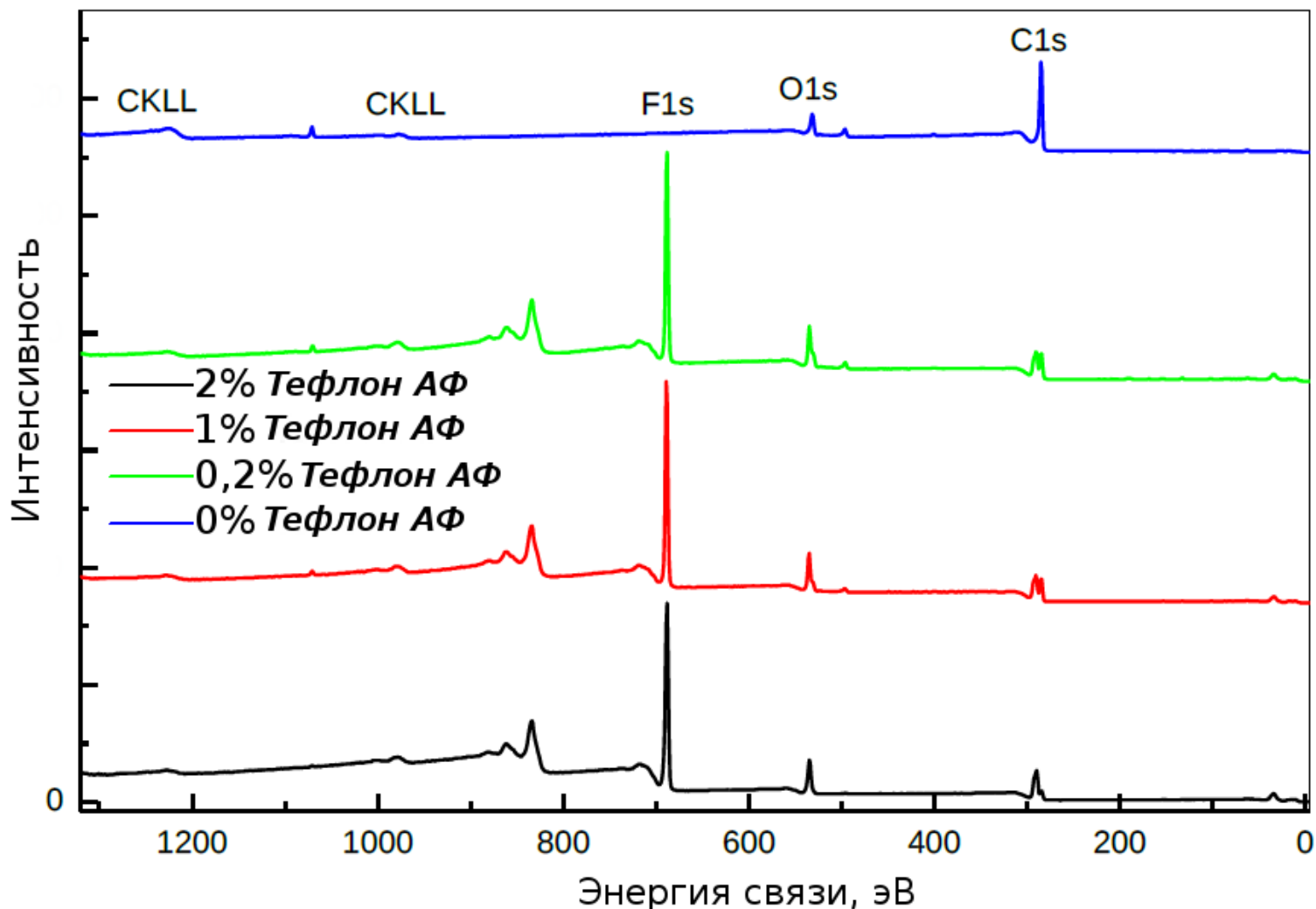


← действие фотона

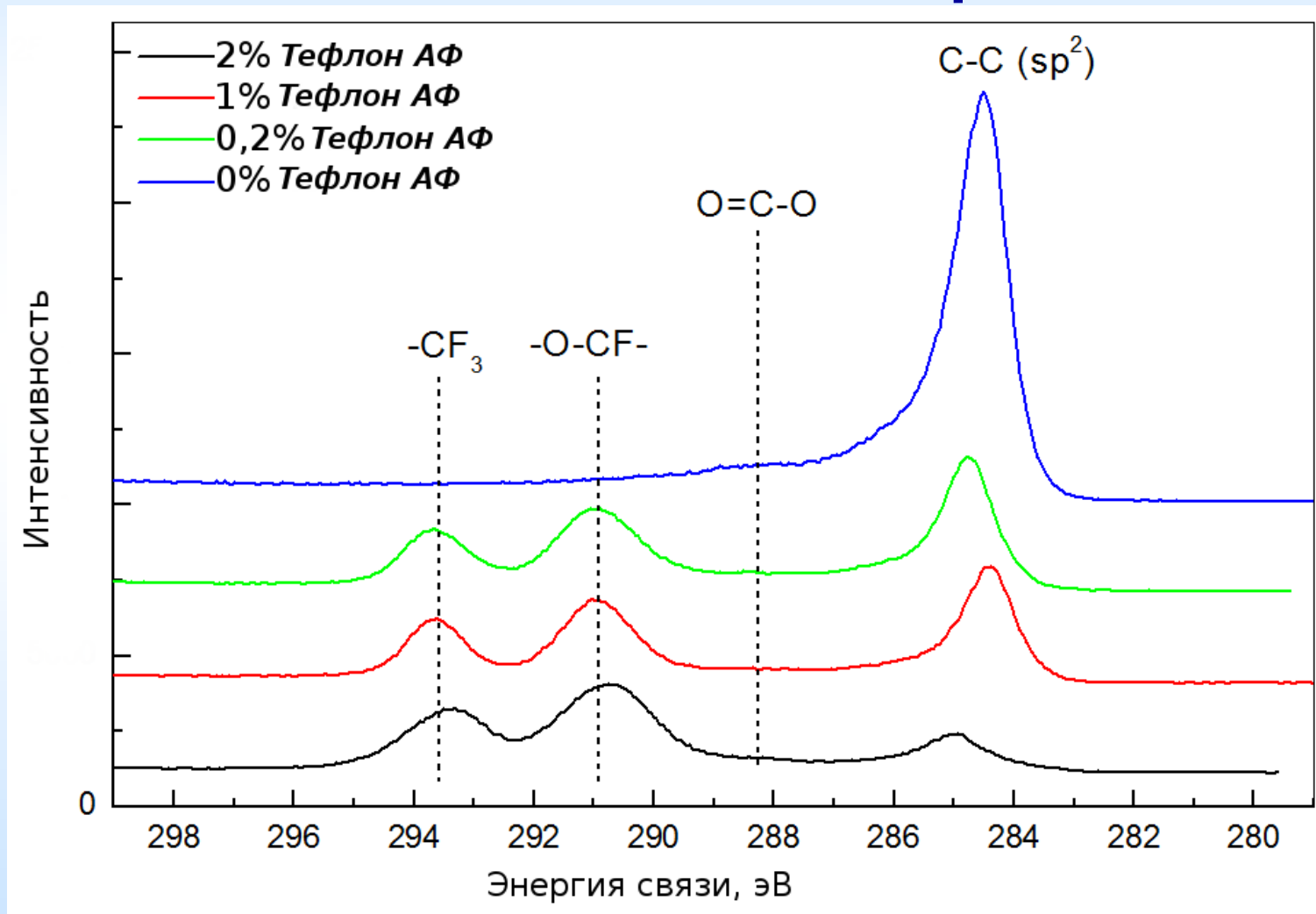
ход лучей →



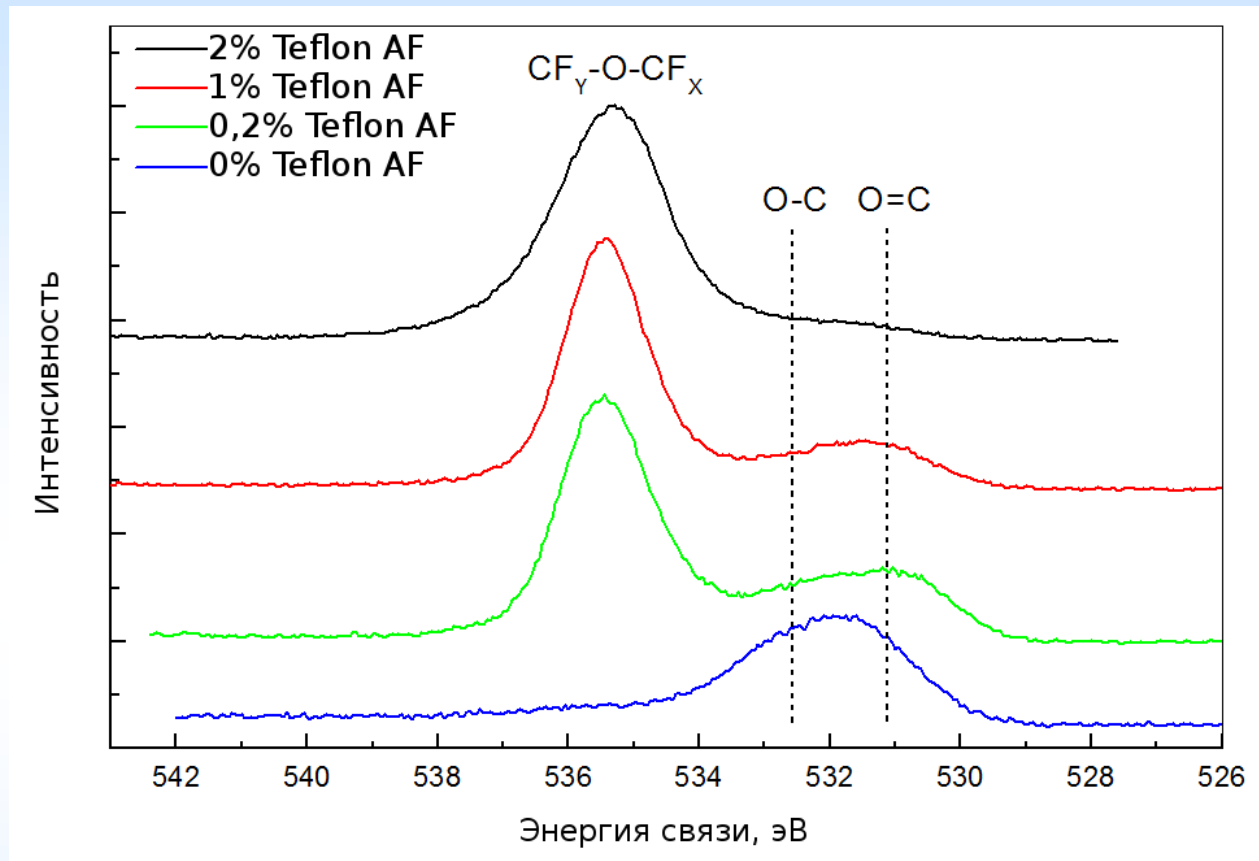
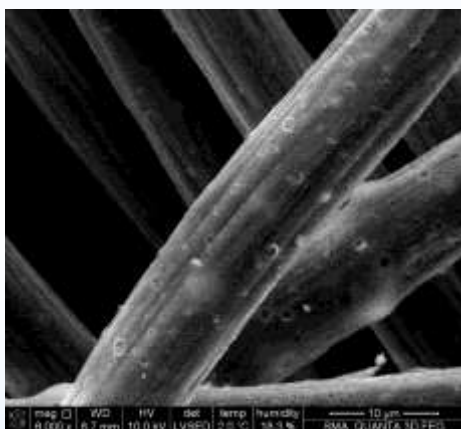
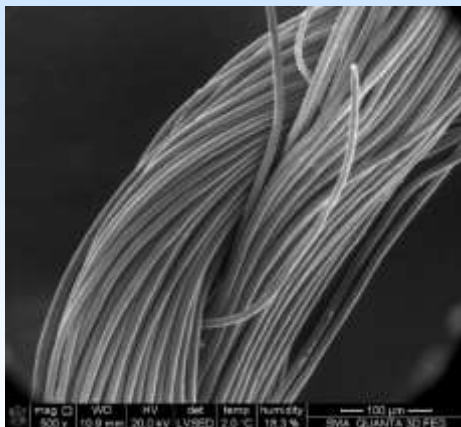
Обзорные РФЭС спектры исследованных образцов



РФЭС спектры C1s-электронов исследованных образцов



Результаты СЭМ и РФЭС



Загрузка Тefлона АФ, %	C	F	O
0	91	—	9
0,2	45	42	13
1	44	44	12
2	40	48	12

Покрытие на поверхности: измерения проводимости через границу раздела (амперометрия) и данные РФЭС

Загрузка Тефлон АФ, %	Емкость поверхности нити мкФ/м	Средняя толщина пленки, нм	Проводимость интерфейса нити, мкСм/м	Доля покрытой площади, % , амперометрия	Доля покрытой площади, %, РФЭС
0	800	-	1000	-	-
0,2	400	80	600	50	60
1	200	200	300	80	80
2	3	400	15	99	98

- Для (почти) сплошного покрытия углеродной ткани достаточно загрузки в **2%** фторполимера Teflon AF
- Результаты СЭМ, РФЭС и потенциостатической амперометрии дают согласованные результаты

Испарение капли воды на ткани, гидрофобизованной, Saati SCCG-5N



исходный объем 10 мкл

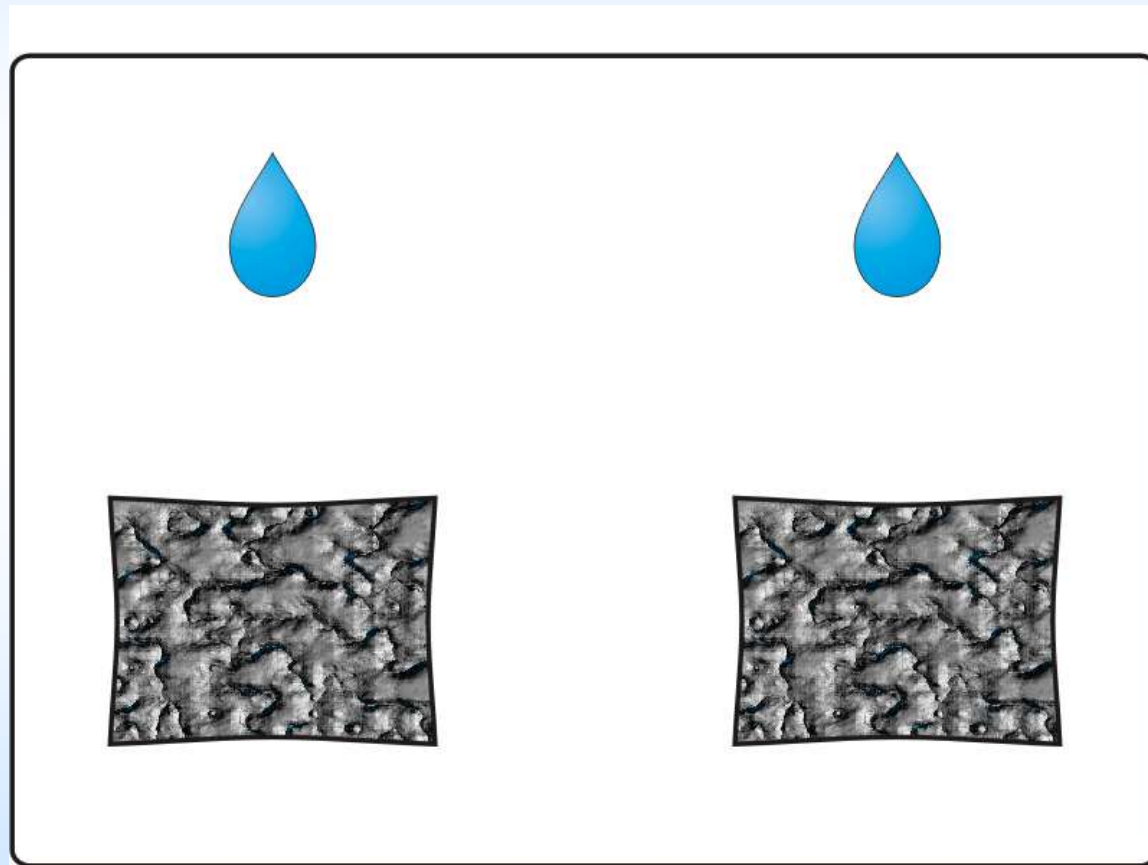
"Искусство науки – 2010": II место в номинации Высокие технологии



Капля воды на сверхгидрофобной поверхности углеродной ткани, волокна которой покрыты тонким слоем (~десятки нм) полимера гидрофобизатора. Осаждение пленки производилось из раствора сополимера в сверхкритическом диоксиде углерода. Одно из перспективных применений нового материала - создание электродов топливных элементов со значительно большим ресурсом работы.

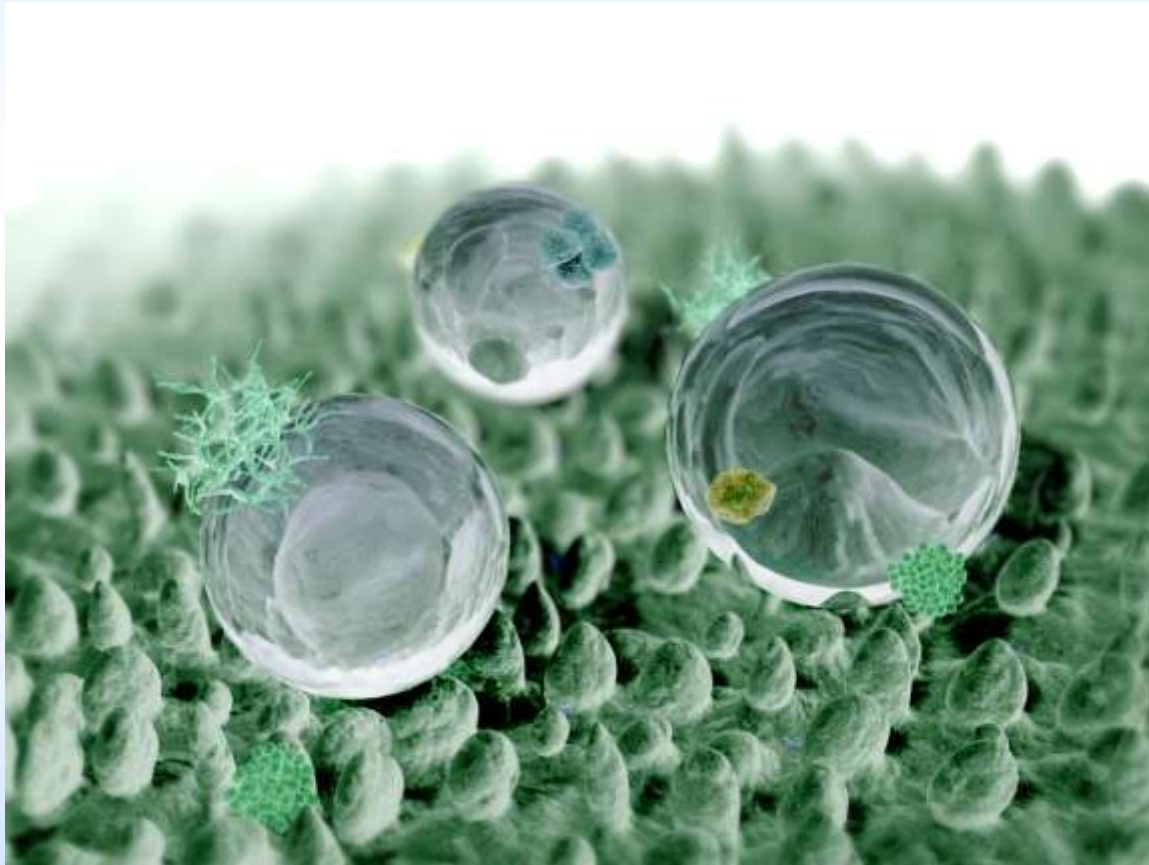


Гидрофобизация пористых сред, развитых поверхностей и т.п.

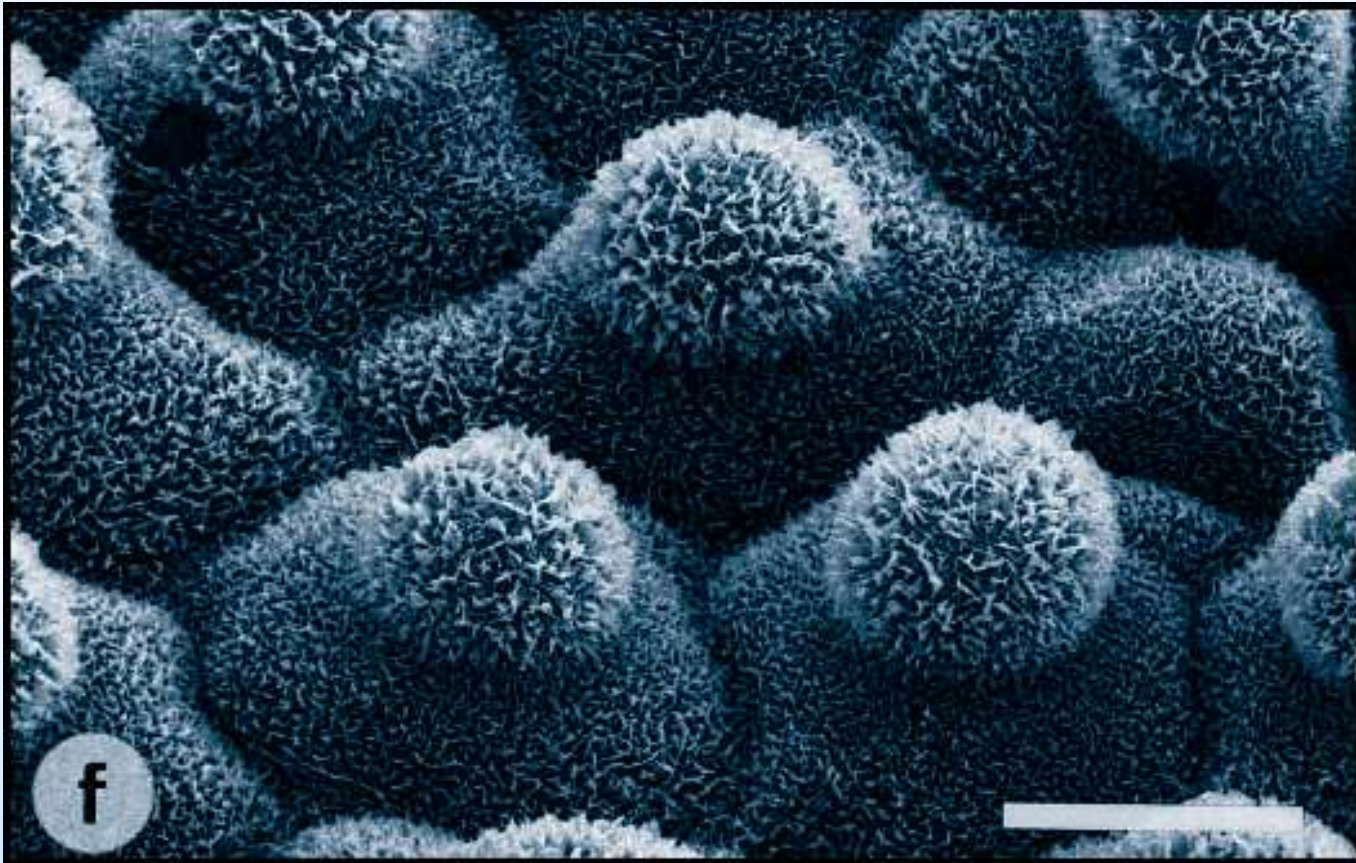


Эффект листа лотоса,
сверхгидрофобность

Эффект лотоса



Структура листа лотоса



Механизм возникновения сверхгидрофобности

Венцель:

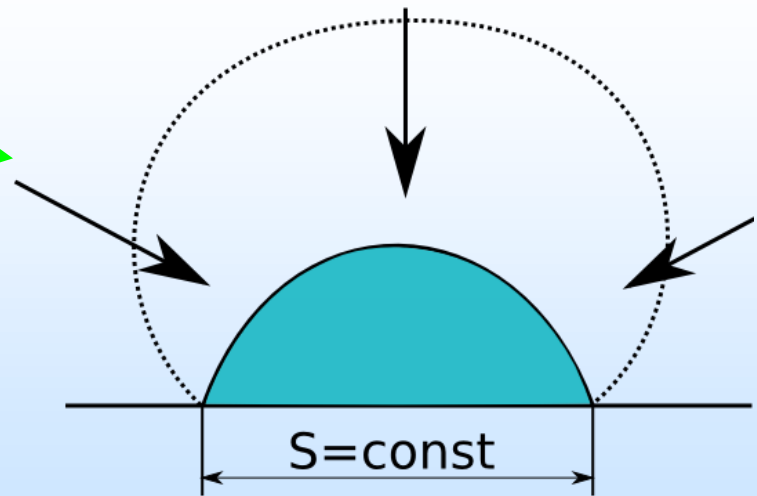
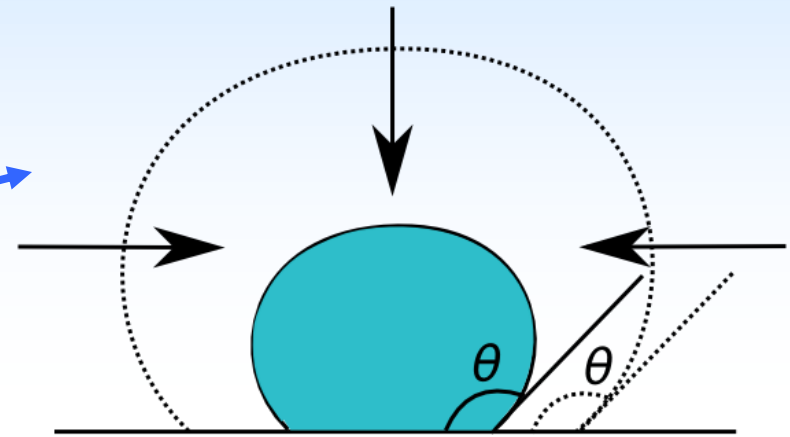
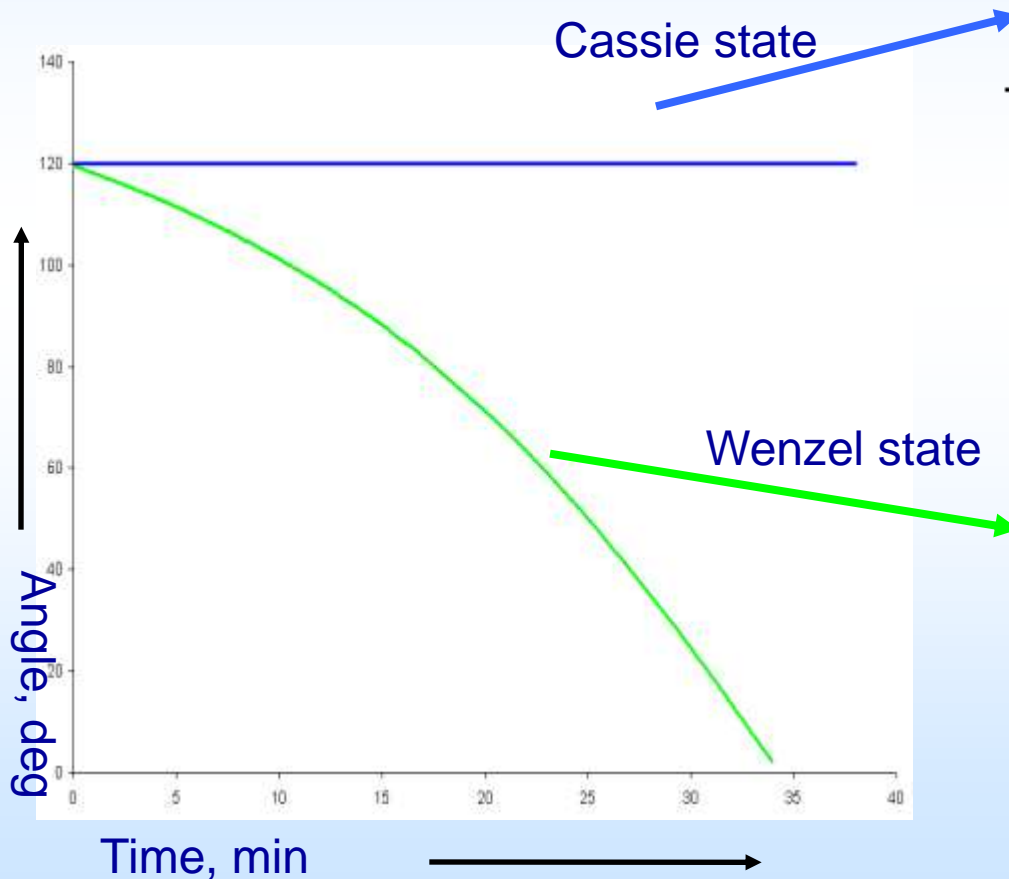
$$\cos \tilde{\theta} = r \cos \theta$$

Кассье и Бакстер:

$$\cos \tilde{\theta} = -1 + \phi_s (1 + \cos \theta)$$

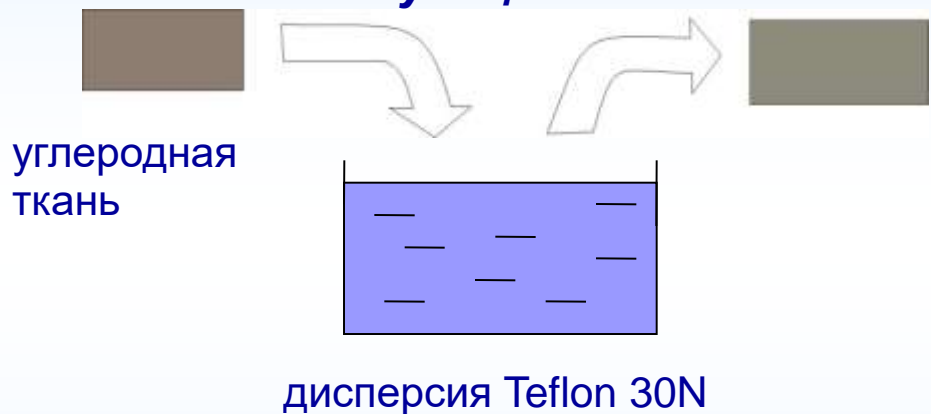
- Взаимосвязь углов смачивания шероховатой и гладкой поверхностей: либо через фактор шероховатости r , либо через долю поверхности, контактирующей с каплей смачивающей жидкости

Возможные типы эволюции краевого угла для испаряющейся капли



Ресурсные испытания: долговременная экспозиция в воде, фосфорной кислоте, реагенте Фентона

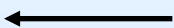
Образец сравнения (контроль): стандартная гидрофобизация с использованием дисперсии Teflon 30N и последующим отжигом



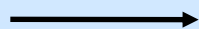
Образцы, гидрофобизованные в растворах Teflon AF в СК CO₂, с отжигом или без



исходная ткань



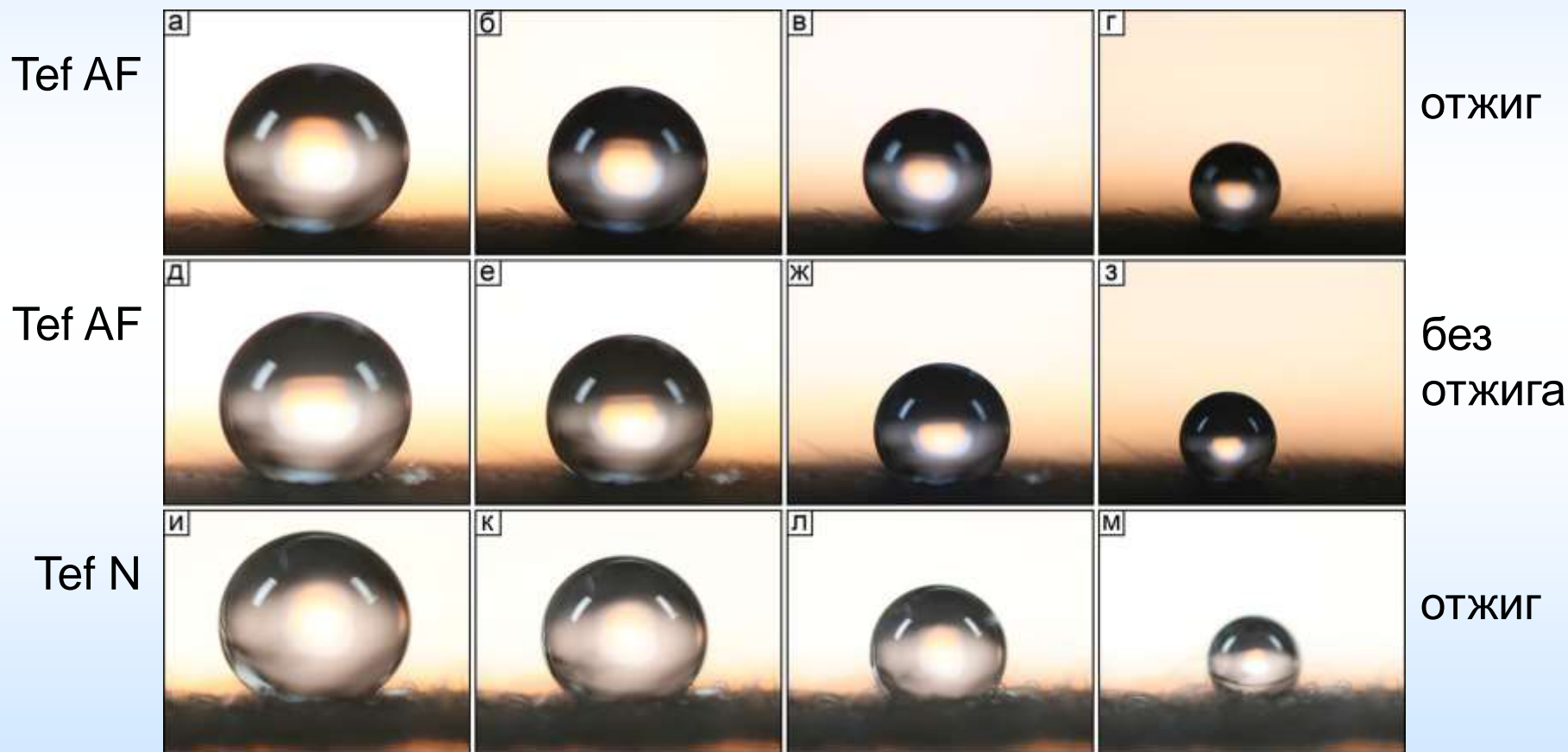
гидрофобизованная ткань



Проблема смачивания (решается предварительным смачиванием этанолом)

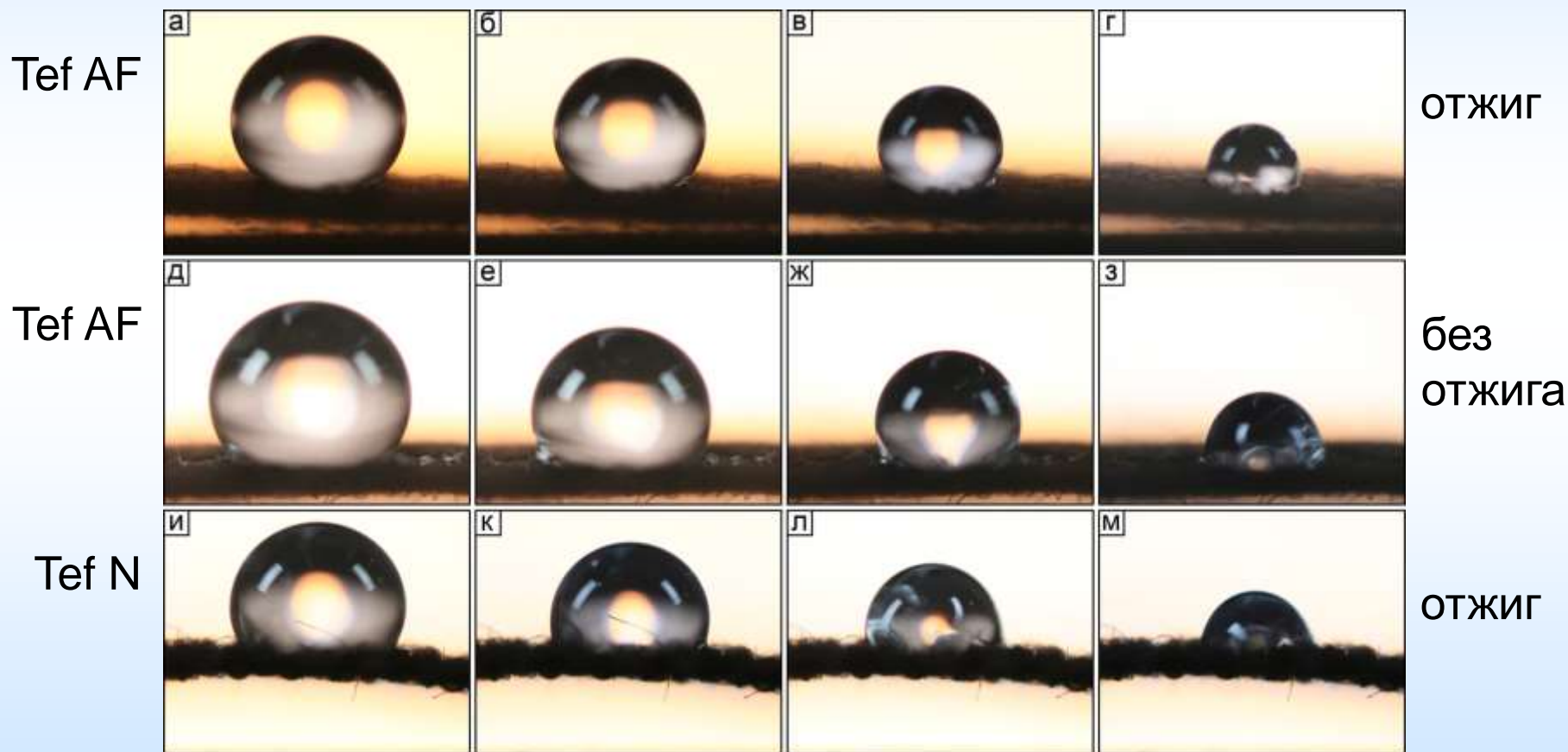


Эволюция капель до ресурсных испытаний



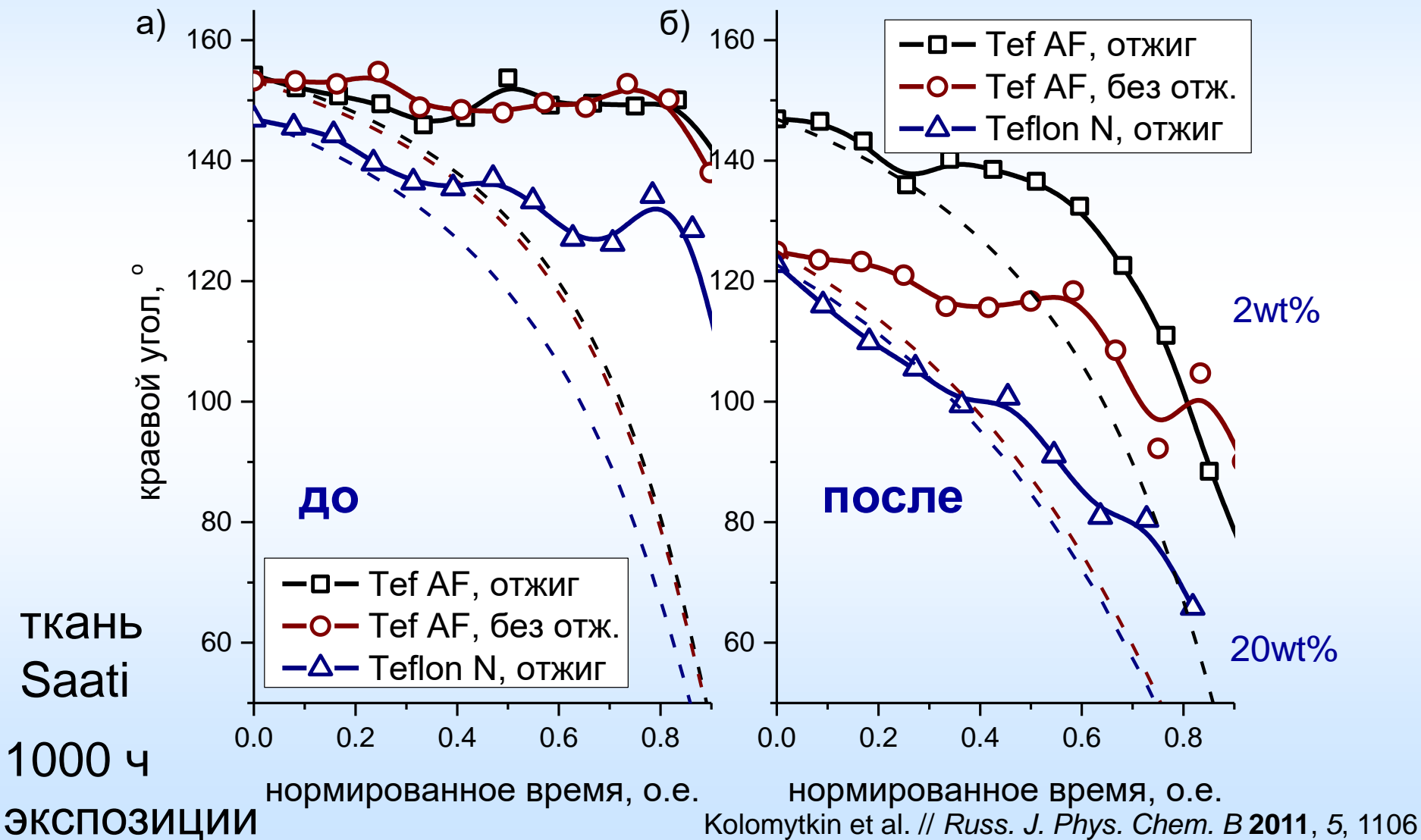
испарение →

Эволюция капель после ресурсных испытаний

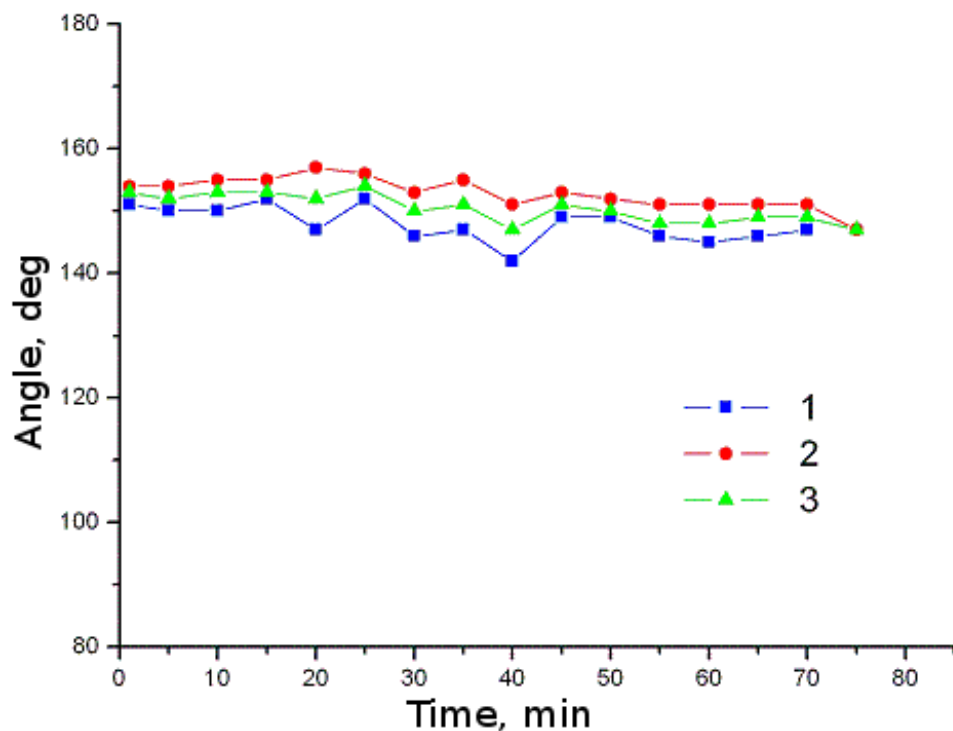


испарение →

Динамика краевого угла с водой до и после ресурсных испытаний



Механическая стабильность



детектирована высокая стойкость покрытия Teflon AF 2400 (в сравнении со стандартным) после цикла механической стирки в присутствии детергента

