

ГИСТЕРЕЗИС КРАЕВОГО УГЛА НА ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2023 г. Н. Е. Есипова¹ *, С. В. Ицков¹, В. Д. Соколов¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: nesipova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Представлены экспериментальные результаты по изучению гистерезиса углов смачивания водой кристаллических поверхностей. Были исследованы отступающие и наступающие краевые углы и их гистерезис на гидрофильных и гидрофобных подложках с разной поверхностной структурой — оксида кремния, слюды, и кальцита при воздействии внешнего давления на линию трехфазного контакта сидящего воздушного пузырька. На гидрофобизованных образцах оксида кремния и слюды наблюдался эффект гистерезиса краевых углов. Появление закрепления линии трехфазного контакта (пиннинга), способствовало изменению углов смачивания при приложении внешнего давления. На гидрофильных поверхностях оксида кремния и слюды при перемещении линии трехфазного контакта, заметного изменения наступающих и отступающих контактных углов не происходило и эффект гистерезиса практически отсутствовал. Устойчивый пиннинг, наблюдаемый на полированной поверхности кристалла кальцита при контакте с водой, приводил к появлению гистерезиса угла смачивания и гидрофилизации поверхности кальцита, связанной со структурными смещениями в решетке кристалла.

DOI: 10.31857/S0023291222600602, EDN: UTLOHF

ВВЕДЕНИЕ

Измерение контактных углов несет ценную информацию о поверхностных свойствах твердых тел. Значения углов смачивания и гистерезиса определяются термодинамическими параметрами, а также зависят от условий формирования линии трехфазного контакта. При кажущейся простоте явления гистерезиса его изучение достаточно сложно, так как разные причины, которые часто действуют одновременно, могут вызывать различие углов смачивания.

В своей обзорной статье [1] P.G. de Gennes на одно из первых мест по важности среди проблем в области исследования смачивания поставил изучение гистерезиса краевого угла. Как пишет автор, для понимания причины гистерезиса необходимо детально охарактеризовать экспериментальные условия, среди которых следует выделить:

1. Поверхностную шероховатость.
2. Химические неоднородности (загрязнения) поверхности.
3. Наличие растворенных веществ в жидкости, которые могут формировать пленки на подложке.

Известно немало экспериментальных методов изучения гистерезиса угла смачивания [2–7]. На-

пример, метод наклонной пластины, при котором каплю помещают на наклонную плоскость и измеряют ее углы, когда она начинает скользить вниз. Широко используемый метод Вильгельми позволяет получать наступающие и отступающие контактные углы при погружении поверхности в ванну с жидкостью или извлечении из нее. Также, для исследования гистерезиса контактного угла применяется метод сидящей капли или сидящего пузырька. Жидкость (газ) закачивается в каплю (пузырь) или из нее для достижения значений наступающих и отступающих углов смачивания. Модификацией этого метода является метод испарения капли.

Эффект гистерезиса смачивания проявляется и используется в различных сферах деятельности [8–11]: механические вибрации, прилипшая и скользящая по гидрофобному стеклу капля, неустойчивость цилиндрического жидкого тела при нанесении покрытий (неустойчивость Релея) и пр., и часто играет важную роль во многих технологических процессах.

Несмотря на то, что системы с гистерезисом являются сложными для математического моделирования и описания, авторами работ [12–14] была разработана теория гистерезиса угла смачивания на гладкой гомогенной поверхности. Одно

из объяснений гистерезиса угла смачивания на полированной поверхности связано с формированием смачивающих пленок вблизи линии трехфазного контакта, которые имеют разную толщину вблизи наступающего и отступающего фронтов жидкости. Согласно теории Дерягина [15], изменение толщины смачивающей пленки, сосуществующей с жидким мениском/каплей, должно приводить к изменению угла смачивания и, таким образом, разные толщины смачивающих пленок у отступающего и наступающего фронтов приводят к разным значениям отступающих и наступающих углов.

Можно утверждать, что все реальные поверхности обладают некоторой шероховатостью или химическими несовершенствами структуры поверхности в молекулярном масштабе. Проявление гистерезиса угла происходит, как правило, когда роль дефекта превышает определенный порог, который может зависеть не только от поверхностной шероховатости, но и от состава самой поверхности и жидкости. Так, например, в работе [16] авторы показали, что величина гистерезиса смачивания зависит от свойств жидкости, смачивающей твердую подложку. В этой статье приводятся результаты изучения гистерезиса смачивания с помощью атомно-силового микроскопа. Несколько полимерных монослоев, нанесенных на разные поверхности (стекло, слюда, полиметилметакрилат) использовали для формирования на них капель разных жидкостей (вода, формамид, метанольные растворы). Было замечено, что гистерезис угла смачивания больше на поверхностях, имеющих сильные полярные взаимодействия, т.е. на стекле и слюде, и меньше на поверхности РМ-МА. В результате авторы пришли к выводу, что шероховатость не всегда является основной причиной гистерезиса, который также зависит от состава подложки, свойств жидкости и от характера межфазных взаимодействий в системе.

В некоторых случаях при воздействии внешнего давления возникает закрепление контактной линии (пиннинг) с большим изменением угла смачивания. Реальные поверхности обычно имеют достаточно сложный микрорельеф. При движении жидкости по такой поверхности на неровностях рельефа или механических дефектах поверхности происходит зацепление линии трехфазного контакта, называемое пиннингом. Наблюдение эффекта закрепления линии трехфазного контакта представлено во многих работах [17–20]. Есть сообщение о температурном пиннинге или о зацеплении линии трехфазного контакта на границе областей с разным смачиванием [21, 22]. Кроме того, причинами возникновения пиннинга могут быть конформационные и ориентационные изменения в подложке на границе раздела фаз, приводящие к изменению поверхностной энергии, т.е. переориентация поверхностных молекул при контакте с жидкостью может способствовать за-

креплению линии трехфазного контакта. Например, считается, что при контакте с водой поверхностный слой, состоящий из макромолекул белков, постепенно изменяет свое пространственное строение – конформацию и это приводит к выходу на межфазную поверхность полярных групп и сегментов, способствующих уменьшению межфазной поверхностной энергии [23]. В таких случаях гистерезис угла смачивания принято называть физико-химическим. Иногда для устранения закрепления контактной линии используют добавление нелетучей несмешивающейся жидкости или смазки в текстуру твердой подложки [24]. Однако угол смачивания капли в этом случае может быть только кажущимся, т.к. сидящая капля контактирует со второй жидкостью, а не с твердым веществом и баланс сил межфазных натяжений уже не описывается законом Юнга.

Целью настоящей работы было изучение гистерезиса угла смачивания, возникающего при смачивании структурно различающихся кристаллических поверхностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования гистерезиса смачивания был использован метод сидящего пузырька [25]. Этот метод, в котором инвертируется положение жидкой и газовой фаз, имеет ряд преимуществ и особенно подходит для твердых тел с высокой поверхностной свободной энергией, на которых исследование угла смачивания затруднено растеканием жидкости. Кроме того, в этом методе снижается влияние испарения, которое присуще капле жидкости, сидящей на подложке в окружении газовой фазы.

Измерения углов смачивания твердой поверхности жидкостью проводились при перемещении контактной линии в результате изменения внешнего давления от разрежения к его росту, и фиксировались соответственно отступающие θ_R и наступающие θ_A углы смачивания (по воде) при четырехкратном повторении зависимостей изменения контактных углов от давления. Каждый цикл продолжался приблизительно 10 минут и при каждом новом давлении контактный угол не менялся, т.е. обращалось внимание на то, чтобы измеряемый угол θ был равновесным.

Схематично экспериментальная установка показана на рис. 1. На дно кюветы, с внутренним размером (5 мм × 1.7 мм × 3.5 мм) и выполненной из оптического кварцевого стекла, опускались исследуемые гидрофобные пластины. Для работы с гидрофильными пластинами, последние крепились с помощью специального приспособления в верхней части кюветы, а пузырек подавался снизу, всплывая и приликая к поверхности. Кювета заполнялась дегазированной тридистиллирован-

ной водой, и на поверхность образцов с помощью микрошприца сажался пузырек воздуха, диаметром, как правило, менее 1 мм. Затем кювета закрывалась крышкой с отверстиями для подключения насоса и вакуумметра. Все эксперименты проводились в неподвижной воде в герметичной камере при температуре окружающей среды 20°C. Разрезание в ячейке, снабженной вакуумметром, создавалось вакуум-насосом. Изображение пузырька формировалось на матрице видеокamеры, а затем передавалось на дисплей компьютера. Полученное изображение обрабатывалось с помощью прикладных компьютерных программ. Разрешение регистрирующей камеры было 503 пикселей/мм. Поэтому инструментальная ошибка измерения линейных параметров была не более 1%. Однако, помимо инструментальной присутствуют и случайные ошибки измерений. В условиях нашего опыта ошибка определения угла смачивания была не более 1 град. Контактный угол пузырька в жидкости измерялся со стороны воды. Фиксировались два параметра формы прилипшего пузырька: диаметр площади посадки d и высота шарового сегмента h . В нашем случае сидящий пузырек имеет форму сферического сегмента, поскольку для воды с поверхностным натяжением ≈ 75 мН/м диаметр пузырька, например 0.7 мм, намного меньше капиллярной постоянной 3.9 мм, что позволяет пренебречь влиянием гравитации на форму пузырька. Значения контактных углов определялись по формуле:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{r}{h}, \quad \theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{r}{h}, \quad (1)$$

где радиус круговой линии трехфазного контакта $r = d/2$. Пояснения, касающиеся вывода соотношения (1) с изображением профиля сидящего пузырька, даны в работе [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Гистерезис угла смачивания на полированной поверхности оксида кремния

В эксперименте использовались гидрофобные и гидрофильные зеркально полированные пластины оксида кремния. Из-за высокого сродства к кислороду поверхность гидрофильного кремния при нормальных условиях покрыта окисной пленкой (толщиной $\sim 30\text{--}50$ Å). Для получения гидрофобного покрытия пластины предварительно очищались в ацетоне с помощью ультразвуковой камеры, а затем выдерживались в парах метокси-3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафторооктил)-окси]пропила. В работе [26] подробно описана методика гидрофобизации.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты зависимости контактных углов сидящего пузырька на гидрофобизованной поверхности оксида кремния от меняющегося внешнего

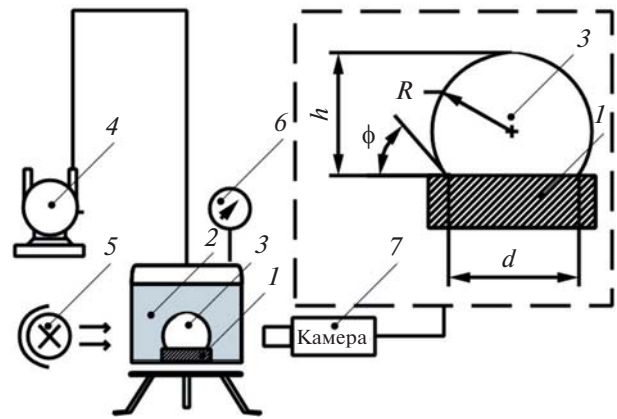


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для наблюдения за изменениями контактного угла сидящего пузырька. 1, исследуемые пластины 2, герметичная кювета, заполненная водой 3, воздушный пузырек 4, насос для создания вакуума 5, осветитель 6, вакуумметр 7, видеокamera.

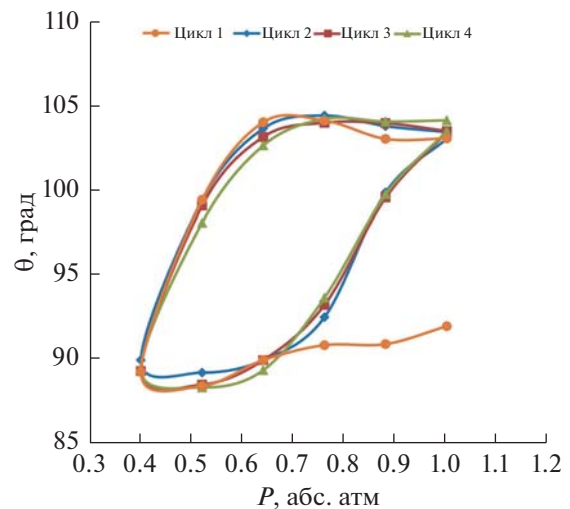


Рис. 2. Зависимость значений контактных углов сидящего пузырька на гидрофобной поверхности оксида кремния с начальным углом смачивания 93° от внешнего давления. Четыре цикла измерений.

давления. Начальный контактный угол по воде был 93°. В процессе опыта мы меняли давление в ячейке от атмосферного P_0 101 до 40 кПа, а затем возвращали его обратно к атмосферному. Зависимости изменения контактных углов от давления при четырехкратном повторении процесса образовывали замкнутые гистерезисные петли, и соответствующие кривые повторяли свою форму от цикла к циклу за исключением первого цикла с учетом ошибки эксперимента. Это вполне объяснимо, т.к. первый цикл еще не имеет предыстории. С падением давления при расширении пу-

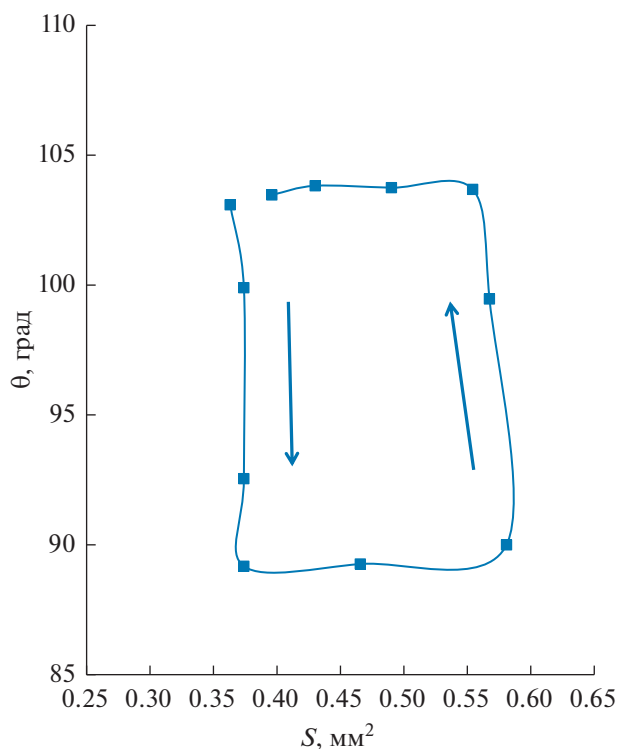


Рис. 3. Изменения динамических контактных углов сидящего пузырька на гидрофобном кремнии в зависимости от площади посадки для одного цикла.

зрырка контактный угол уменьшался, но затем, достигнув значения отступающего угла, оставался постоянным. С увеличением давления (с возвратом к атмосферному), отступающий угол резко возрастал, достигал значения наступающего угла и далее оставался практически неизменным (в пределах ошибки эксперимента).

Динамические краевые углы при расширении или сжатии пузырька всегда связаны с перемещением или закреплением линии трехфазного контакта, что отражает состояние поверхно-

сти. На рис. 3 для данного опыта с гидрофобизованной поверхностью оксида кремния для одного цикла показано как изменение отступающих и наступающих углов смачивания связано с изменением площади посадки пузырька. Стрелочками указано направление процесса. Как отмечалось выше, при расширении пузырька угол смачивания по воде вначале уменьшался и это соответствовало постоянству площади посадки пузырька до момента, пока отступающий угол не стабилизировался. Последнее приводило к росту площади основания пузырька. При дальнейшем увеличении давления до атмосферного наблюдалось постоянство наступающего угла и площадь основания пузырька плавно уменьшалась. На рис. 4а, 4б схематично показан различный механизм роста незакрепленного и закрепленного пузырька, наблюдаемый в эксперименте.

На гидрофильной полированной поверхности оксида кремния проявился другой характер гистерезиса смачивания. Рис. 5 показывает, что при воздействии на пузырек расширяющих и сжимающих давлений, значения углов смачивания очень близки между собой, разброс составляет около 2–3-х градусов. Четыре цикла зависимостей углов смачивания от изменения давления практически повторяются в соответствии с меняющимся давлением.

2. Гистерезис угла смачивания на молекулярно-гладкой поверхности слюды

Аналогичные исследования гистерезиса угла смачивания в таком же диапазоне давлений проводились на гидрофильной поверхности свеже-расщепленной слюды (рис. 6). Слюда расщеплялась непосредственно перед началом эксперимента. При воздействии внешнего давления изменения угла практически не наблюдалось и угол составлял $\sim 10^\circ$, а линия трехфазного контакта перемещалась в сторону расширения или сжатия пузырька. Все 4 цикла выстраивались в горизон-

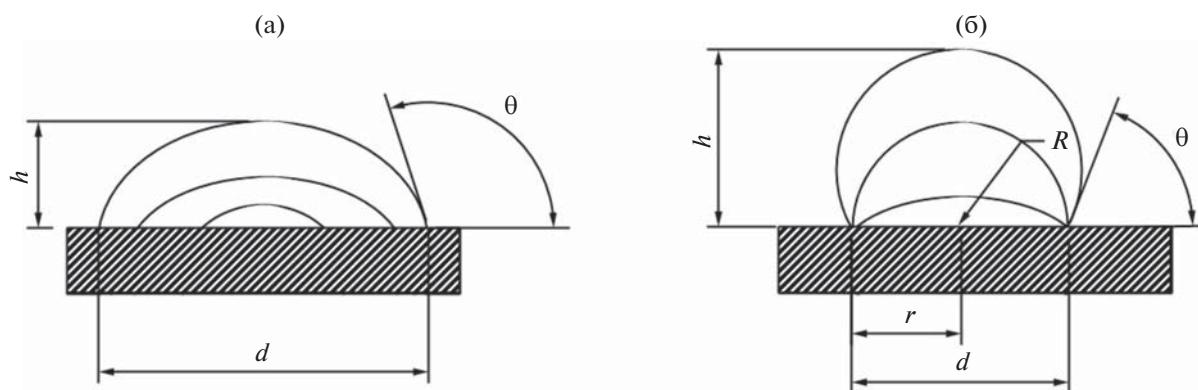


Рис. 4. Схематичное изображение роста незакрепленного (а) и закрепленного (б) сидящего пузырька.

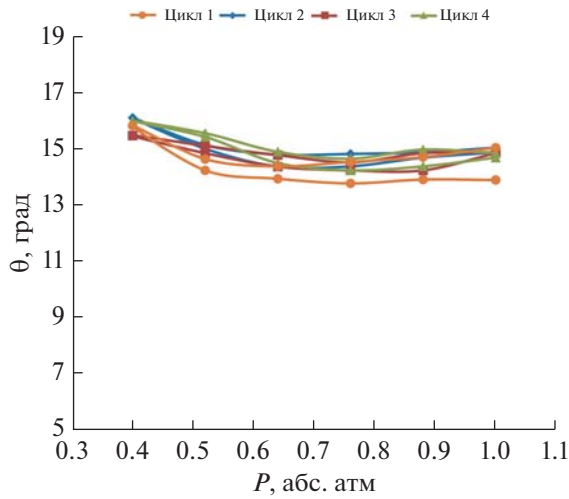


Рис. 5. Контактные углы сидящего пузырька на гидрофильной поверхности окиси кремния в зависимости от внешнего давления для четырех циклов измерений.

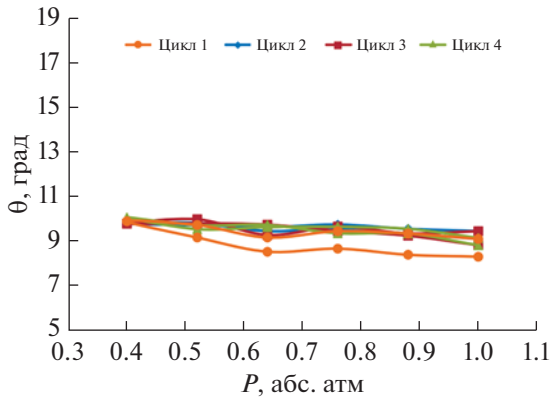


Рис. 6. Контактные углы сидящего пузырька на расщепленной молекулярно-гладкой поверхности слюды в зависимости от внешнего давления для четырех циклов измерений.

тальную прямую линию при незначительных отклонениях начальных точек первого цикла и гистерезис контактного угла отсутствовал.

Для сравнения были поставлены эксперименты по измерению гистерезиса угла смачивания на поверхности слюды с другой степенью гидрофильности. Для понижения последней поверхность слюды в течение 4 часов выдерживалась в парах гидрофобизатора гексаметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$. Степень гидрофильности поверхности оценивалась углом смачивания сидящей капли воды, который составил 43° . На такой поверхности слюды углы смачивания стали изменяться в соответствии с меняющимся давлением: уменьшались с ростом разрежения в процессе увеличения объема пузырька и росли при сжатии пузырька, при

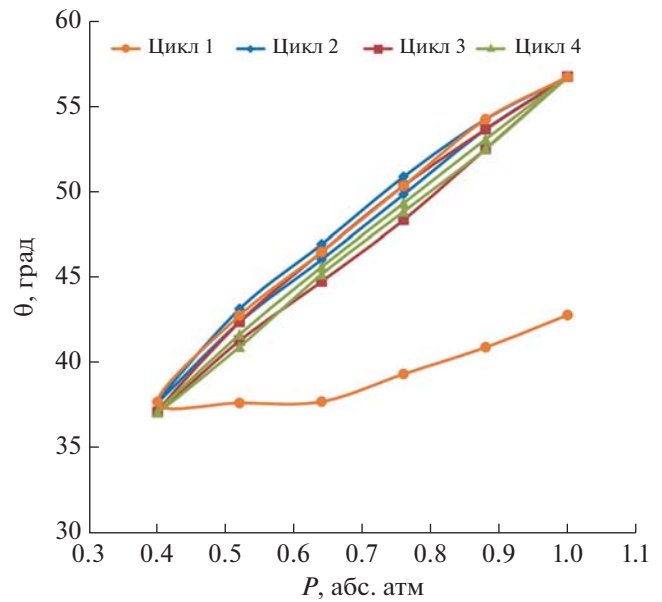


Рис. 7. Зависимость значений контактных углов сидящего пузырька на поверхности слюды с начальным углом смачивания 43° от внешнего давления. Четыре цикла измерений.

возврате давления к атмосферному (рис. 7). Изменения углов происходили на фоне закрепления линии трехфазного контакта пузырька на поверхности. Все зависимости, за исключением начальных точек, с небольшими отклонениями повторяли друг друга и возвращались в одну точку, образуя узкую гистерезисную петлю с небольшим гистерезисом контактного угла (около 3 градусов).

3. Гистерезис угла смачивания на поверхностях кристалла кальцита

Кальцит является очень распространенным минералом земной коры. Для изучения гистерезиса угла смачивания в работе была использована полированная пластина кальцита, а также поверхность свежесрашенного кристалла. Измеренный угол смачивания по воде полированной поверхности оказался около 87° . Состав поверхностей исследовался с помощью приставки энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды). Ниже приведены результаты исследований состава полированной поверхности: Al – 0.22%, Ca – 9.77%, O – 56.48%, C – 33.53% и свежесформированной поверхности: кальций – 20.69%, кислород – 49.23%, углерод – 30.08%. Как видно, полированная поверхность загрязнена алюминием. Здесь важно отметить, что до начала эксперимента поверхность кальцита не находилась в контакте с водой и перед опытом промывалась этиловым спиртом. На рис. 8а представлены эксперименталь-

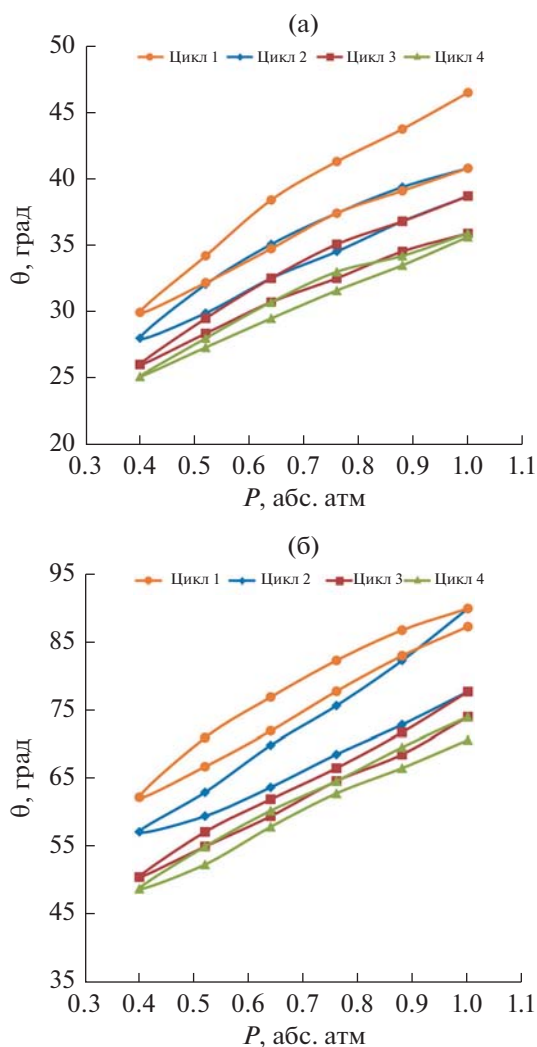


Рис. 8. Изменения контактных углов сидящего пузырька на полированной поверхности кальцита с начальным углом смачивания 90° в зависимости от внешнего давления для 4-х циклов измерений (а). Изменения контактных углов сидящего пузырька на свежеращепленной поверхности кристалла кальцита с начальным углом смачивания 47° в зависимости от внешнего давления для 4-х циклов измерений (б).

но полученные зависимости углов смачивания, образованных мениском сидящего пузырька на полированной поверхности кальцита, от внешнего давления. Данные представлены для широкого интервала прикладываемых к жидкости давлений. В результате закрепления линии трехфазного контакта пузырька углы смачивания изменялись в соответствии с изменением внешнего воздействия как и в предыдущих опытах, но на каждом новом цикле кривые зависимостей сдвигались в область меньших отступающих и наступающих углов смачивания. При этом, как видно из графика рис. 8а, с ростом числа циклов про-

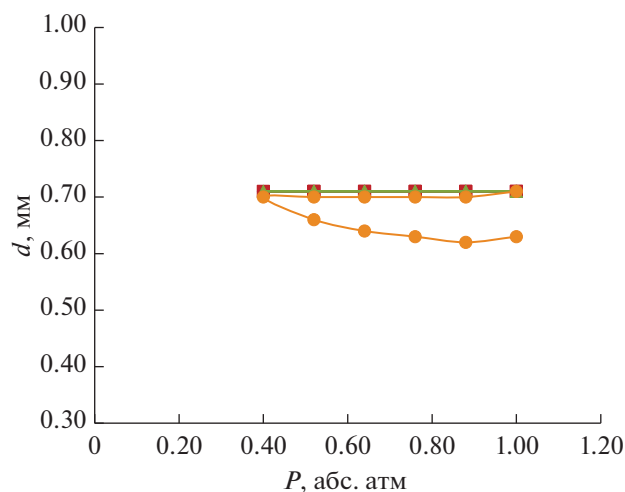


Рис. 9. Зависимость диаметра посадки d сидящего пузырька от давления (для 4-х циклов). Прямые зависимости сливаются в одну линию.

цесс снижения углов немного замедлялся. Таким образом, за время эксперимента, т.е. за время контакта с водой (~ 40 мин), наблюдалась гидрофилизация поверхности кальцита.

Аналогичный опыт был проведен на поверхности свежеращепленного кристалла кальцита (рис. 8б). Угол смачивания 43° измерялся методом сидящей капли воды на свежеразработанной поверхности. Но и в этом опыте проявился описанный выше характер гистерезиса контактного угла. Несмотря на разное происхождение минерала кальцита, тенденция к перемещению в область меньших динамических углов и увеличению гидрофильности подложки по мере увеличения времени контакта сохранялась. В качестве иллюстрации результатов эксперимента, представленного на рис. 8, показано изменение диаметра посадочной площади пузырька d от приложенного давления для всех четырех циклов (рис. 9). Только начальная ветвь кривой немного отклоняется от значений, наблюдающихся в последующих циклах; все остальные зависимости сливаются в одну линию.

Таким образом, как видно из представленных на графиках результатов экспериментов, гистерезис углов смачивания определяется условиями смачивания различных кристаллических поверхностей при формировании контактной линии сидящего пузырька.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальный материал по контактным углам велик, но в большинстве своем относится к сидящим каплям. Сидящий пузырек отличается от сидящей жидкой капли наличием равновесной

тонкой пленки жидкости на границе газа и твердого тела. Взаимодействие пузырька с поверхностью может привести к разрыву пленки жидкости, что регулируется межфазными силами (включая силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, структурные силы и др.). При некомпенсированных сильных связях поверхность хорошо смачивается водой и, наоборот, при слабых связях поверхность гидрофобна. Взаимосвязь между характерными свойствами твердой подложки и контактной жидкости с точки зрения поведения линии трехфазного контакта имеет решающее значение для контактного угла и его гистерезиса. Процесс определения гистерезиса контактного угла часто является одним из немногих способов оценки энергетических свойств исследуемых межфазных поверхностей.

В случае состояния равновесия уравнение Юнга отражает общий баланс сил в направлении, параллельном твердой поверхности на линии контакта трех фаз, и выражается следующим уравнением:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta, \quad (2)$$

где θ – равновесный угол, γ_{SV} , γ_{SL} и γ_{LV} – межфазные натяжения, соответственно, твердое вещество–пар, твердое вещество–жидкость и жидкость–пар. Они связаны со значением равновесного контактного угла Юнга θ .

Когда линия контакта сидящего пузырька перемещается по твердой подложке, для ее перемещения необходимо совершить работу, а это возможно, в частности, при преодолении силы сопротивления F , против которой выполняется работа. Сила сопротивления, которая вызывает гистерезис угла контакта, определяется как сила, возникающая в результате создания новой поверхности. В новой динамической ситуации при движении контактной линии для расширяющегося пузырька возникает дополнительное удельное сопротивление, вызванное образованием новой поверхности, контактирующей с паром, $F/w = \gamma_{SV}$, где w – длина линии контакта. Как было показано в работе [28], в этом случае можно записать уравнение баланса сил в виде:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_R - \gamma_{SV}. \quad (3)$$

Это дополнительное сопротивление должно быть уравновешено изменением равновесного угла смачивания, в данном случае равновесный угол перейдет в отстающий угол смачивания θ_R . Вычитая из уравнения (3) уравнение Юнга (2), получаем:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} (\cos\theta_R - \cos\theta). \quad (4)$$

Аналогично, при сжатии пузырька образуется поверхность, контактирующая с жидкостью, и дополнительное сопротивление движущейся кон-

тактной линии будет определяться, как $F/w = \gamma_{SL}$. Тогда аналог уравнения Юнга будет иметь вид:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_A + \gamma_{SL}. \quad (5)$$

В этом случае на наступающей линии контакта угол смачивания переходит в наступающий угол смачивания θ_A , что приводит к выражению:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} (\cos\theta - \cos\theta_A). \quad (6)$$

Когда дефекты поверхности препятствуют продвижению линии трехфазного контакта, возникает закрепление площади контакта. Наличие определенной модели распределения дефектов или их плотности позволяет устанавливать соотношение между смещением линии трехфазного контакта и силой ее закрепления. Однако, как предлагают авторы работы [29], силу, необходимую для перемещения линии трехфазного контакта в расчете на единицу длины, можно записать:

$$F/w = \gamma_{LV} \Delta \cos\theta, \quad (7)$$

где $\Delta \cos\theta = \cos\theta_R - \cos\theta_A$.

Полученные экспериментальные результаты по гистерезису угла смачивания и образование гистерезисной петли на гидрофобной поверхности оксида кремния, показанные на рис. 2, свидетельствуют о том, что поверхностные энергии при расширении и сжатии пузырька различны. Анализируя причины образования гистерезисной петли, обычно оценивают расположение ветвей и ее форму. Площадь петли гистерезиса отражает разность удельных работ, затраченных при расширении и сжатии пузырька. Чем больше площадь петли, тем больше потери механической энергии. Наличие совпадающих циклов и замкнутость петли подтверждает, что силы, вызывающие гистерезис смачивания, повторяются в последовательных циклах роста и снижения давления.

Эксперименты на молекулярно-гладких гидрофильных поверхностях оксида кремния и слюды (рис. 5, 6) показали перемещение трехфазной линии контакта пузырька, при этом динамические углы практически не менялись (в пределах экспериментальной ошибки), гистерезис угла отсутствовал, что свидетельствует о неизменной поверхностной энергии при расширении и сжатии пузырька. Но после изменения гидрофильности поверхности и увеличения угла смачивания слюды до 43-х градусов наблюдался пиннинг линии трехфазного контакта (рис. 7). Заметим, что кристаллы слюды обладают исключительно выраженной анизотропией механических свойств, которая приводит к сильной зависимости от направления изменения физических свойств минерала.

Из литературных данных [23, 30] известны разные формы гистерезиса смачивания: статический (порядковый), кинетический, физико-химический гистерезис, вызываемые разными причина-

ми (хотя возможны и смешанные причины). В случае гидрофобизованных поверхностей оксида кремния и слюды, полученные результаты можно отнести к статическому гистерезису смачивания, который проявляется в различии краевых углов при разной последовательности соприкосновения твердого тела с двумя фазами (жидкостью и газом), участвующими в смачивании. Наличие на твердой поверхности энергетических барьеров может приводить к сопротивлению трению при перемещении линии трехфазного контакта и соответственно к пиннингу.

Особый случай проявления гистерезиса краевого угла наблюдался на пластинах кальцита (рис. 8). Силы, которые действуют со стороны твердой подложки на жидкость, могут быть как пассивные, так и активные. Для этого важно знать, что происходит с поверхностью кальцита при ее контакте с водой. Кальцит относится к минералам с высокой реакционной способностью. По данным многих исследований [31–34] известно, что при контакте с водой специфическая адсорбция воды способствует структурным смещениям в решетке кальцита, что приводит к изменениям октаэдрической геометрии связи Са–О, которая наиболее искажена в верхнем слое кальцита. В настоящее время достоверно известно, что межфазная структура кальцит–вода состоит, по меньшей мере, из двух организованных слоев воды и четырех–шести искаженных слоев кальцита, а с увеличением глубины кристалла обнаруживаются все более равномерные расстояния между связями Са–О [34].

Наши эксперименты по измерению гистерезиса угла смачивания на поверхности кристалла кальцита показали относительно устойчивый пиннинг линии трехфазного контакта сидящего пузырька и наличие гистерезиса краевого угла, что свидетельствует об изменении структуры поверхности кальцита за время измерений. По этой причине на поверхности кальцита повторяемость циклов не воспроизводится, и гистерезисная петля остается разомкнутой.

Таким образом молекулярное упорядочение на границе раздела кальцит–вода изменяет поверхностные свойства кальцита. Эффект увеличения смачиваемости кристалла подтверждает образование высокоупорядоченных межфазных слоев молекул воды на границе раздела вода–кальцит при внедрении организованных слоев воды в эту структуру за счет электростатического взаимодействия с поверхностным катионом кальция и водородной связи с выступающим атомом кислорода поверхностной карбонатной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального изучения гистерезисных эффектов на разных структурных под-

ложках получены результаты, позволяющие увидеть разные проявления гистерезиса угла, связанные со спецификой структурно различающихся поверхностей. Гидрофобизованные и гидрофильные кристаллические подложки показали разное проявление гистерезиса сидящего пузырька. На гидрофобной пластине оксида кремния гистерезисный эффект наиболее заметен, динамические углы смачивания существенно различаются по значению, образуя классическую гистерезисную замкнутую петлю. На гидрофильных поверхностях оксида кремния и на слюде при плавном перемещении линии трехфазного контакта динамические углы смачивания практически не меняются и гистерезис угла смачивания, в пределах ошибки опыта, не наблюдается. Закрепление контактной линии на поверхности слюды после обработки ее гидрофобизатором, в отличие от гидрофильной поверхности, привело к образованию энергетических барьеров и соответственно к изменению отступающих и наступающих углов смачивания в процессе расширения и сжатия пузырька.

В случае кальцита большую роль играет физико-химический процесс, приводящий к изменению состояния поверхности. Межфазные структурные искажения в поверхностной решетке кальцита при контакте с водой приводят к устойчивому пиннингу и изменению углов смачивания. В результате, кривые зависимостей не повторяются и гистерезисные циклы остаются разомкнутыми. Гидрофилизация подложки кальцита связана с образованием высокоупорядоченных слоев воды, образованных за счет сильных водородных связей и электростатического взаимодействия с кальцитом. Такие минералы как кальциты, с высокой реакционной способностью, являются потенциально сложными и интересными системами межфазной кристаллохимии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00-711а)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Gennes P.G.* Wetting: static and dynamics // *Reviews of Modern Physics*. 1985. V. 57. № 3. Part 1. P. 827–863.
2. *Eral H.B., Manneje D.J.C.M., Oh J.M.* Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 291. P. 247–260.
3. *Tadmor R., Bahadur P., Leh A., N'guessan H.E., Jaini R., Dang L.* Measurement of lateral adhesion forces at the interface between a liquid drop and a substrate // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. № 26. P. 266101.

4. *Pierce E., Carmona F.J., Amirfazli A.* Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments // *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2008. V. 323. № 1–3. P. 73–82.
5. *Bourges-Monnier C., Shanahan M.E.R.* Influence of evaporation on contact angle // *Langmuir.* 1995. V. 11. № 7. P. 2820–2829.
6. *Erbil H.Y., McHale G., Rowan S.M., Newton M.I.* Determination of the receding contact angle of sessile drops on polymer surfaces by evaporation // *Langmuir.* 1999. V. 15. № 21. P. 7378–7385.
7. *Bormashenko E., Bormashenko Y., Whyman G., Pogreb R., Musin A., Jager R., Barkay Z.* Contact angle hysteresis on polymer substrates established with various experimental techniques, its interpretation, and quantitative characterization // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 8. P. 4020–4025.
8. *Andrieu C., Sykes C., Brochard F.* Average spreading parameter on heterogeneous surfaces // *Langmuir.* 1994. V. 10. № 7. P. 2077–2080.
9. *Wang Y., Bhushan B.* Liquid microdroplet sliding on hydrophobic surfaces in the presence of an electric field // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 16. P. 9208–9218.
10. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E.* Wetting and spreading // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 2. P. 739.
11. *Rayleigh L.* On the capillary phenomena of jets // *Proceedings of the Royal Society of London.* 1879. V. 29. P. 71–97.
12. *Starov V.M., Velarde M.G.* Surface forces and wetting phenomena // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 46. P. 464121.
13. *Kuchin I., Starov V.* Hysteresis of contact angle of sessile droplets on smooth homogeneous solid substrates via disjoining/conjoining pressure // *Langmuir.* 2015. V. 31. P. 5345–5352.
14. *Kuchin I., Starov V.* Hysteresis of the contact angle of a meniscus inside a capillary with smooth, homogeneous solid walls // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 5333–5340.
15. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
16. *Chibowski E., Jurak M.* Comparison of contact angle hysteresis of different probe liquids on the same solid surface // *Colloid. Polym. Sci.* 2013. V. 291. № 2. P. 391–399.
17. *Fernández-Toledano J.-C., Rigaut C., Mastrangeli M., De Coninck J.* Controlling the pinning time of a receding contact line under forced wetting conditions // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 565. P. 449–457.
18. *Liu Y., Wang J., Zhang X., Wang W.* Contact line pinning and the relationship between nanobubbles and substrates // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 054705.
19. *Liu Y., Bernard S., Widmer-Cooper A.* Stability of pinned surface nanobubbles against expansion: insights from theory and simulation // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. № 2. P. 024704.
20. *Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Михеев А.А., Щёкин А.К., Ицков С.В.* Влияние неидеальности раствора в сидячей бинарной капле на динамику ее испарения // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 6. С. 724–733.
21. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д.* Температурный пиннинг сидящего пузырька // *ДАН. Химия, науки о материалах.* 2020. Т. 491. С. 69–72.
22. *Kusudo H., Omori T., Yamaguchi Y.* Extraction of the equilibrium pinning force on a contact line exerted from a wettability boundary of a solid surface through the connection between mechanical and thermodynamic routes // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 15. P. 154501.
23. *Сумм Б.Д.* Гистерезис смачивания. Соровский образовательный журнал. 1999. № 7. С. 98–102.
24. *McHale G., Orme B.V., Wells G., Ledesma-Aguilar R.* Apparent contact angles on lubricant impregnated surfaces/SLIPS: from superhydrophobicity to electrowetting // *Langmuir.* 2019. V. 35. P. 4107–4204.
25. *Есипова Н.Е., Ицков С.В.* Кинетика роста воздушных пузырьков на кремниевой подложке в спиртовой и водно-спиртовой средах // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 4. С. 404–411.
26. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G. et al.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 445–455.
27. *Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В.* Влияние гидростатического давления на краевой угол сидящего пузырька // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 5. С. 1–8.
28. *Makkonen L.* A thermodynamic model of contact angle hysteresis // *The Journal of Chemical Physics.* 2017. V. 147. P. 064703.
29. *Quere D.* Wetting and Roughness // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
30. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
31. *Songen H., Schlegel S.J., Jaques Y.M., Tracey J., Hossainpour S. et al.* Water orientation at the calcite–water interface // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. P. 7605–7611.
32. *Cooke D.J., Gray R.J., Sand K.K., Stipp S.L.S., Elliott J.A.* Interaction of ethanol and water with the {1014} surface of calcite // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 18. P. 14520–14529.
33. *Li H., Vovusha H., Sharma S., Singh N., Schwingschlog U.* Mechanism of wettability alteration of the calcite {1014} surface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 15365.
34. *Fenter P., Sturchio N.C.* Calcite (104)–water interface structure, revisited // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2012. V. 97. P. 58–69.