

І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко

## Взаємозв'язок крайового кута змочування та кута скочування краплі з похилої поверхні

*Національний технічний університет – “Харківський політехнічний інститут”  
вул. Фрунзе, 21, м. Харків 61002, e-mail: kram.cap@gmail.com*

Розглянуто задачу Френкеля щодо визначення взаємозв'язку між рівноважним крайовим кутом змочування та кутом скочування крапель з похилої поверхні. Встановлено, що між зворотнім синусом кута змочування та масою краплі у ступені 2/3 повинна виконуватися прямолінійна залежність, значення тангенса кута якої можна представити у вигляді добутку двох констант, одна з яких характеризується значеннями фізичних сталих рідини, а інша є тригонометричною функцією від рівноважного кута змочування. На основі запропонованого підходу показано можливості моделювання поведінки крапель на похилих поверхнях.

**Ключові слова:** поверхневі властивості, кут змочування, гідрофобність.

*Стаття поступила до редакції 14.11.2013; прийнята до друку 15.09.2014.*

### Вступ

Задача оцінки характеру взаємодії рідин з твердими поверхнями є ключовою проблемою для багатьох технологічних процесів одержання та подальшої експлуатації різноманітних композиційних матеріалів та покриттів. Стосовно будь-якого лакофарбового матеріалу спрямоване регулювання явищ змочування та розтікання є необхідною умовою формування якісного покриття та міцного адгезійного контакту [1, 2]. Одночасно деякі покриття або композиційні матеріали з попередньою поверхневою обробкою можуть виконувати спеціальні функції, пов'язані з їх поверхневими властивостями. Тому, проблеми “супергідрофобізації” або “супергідрофілізації” поверхонь є сучасними напрямками фізики твердого тіла, вирішення яких розглядається в розрізі використання нанотехнологій [3, 4].

Найбільш поширеною та простою є оцінка поверхневих властивостей за значенням рівноважного крайового кута змочування ( $\theta$ ), який зв'язаний з роботою адгезії краплі ( $W_a$ ) та її поверхневим натягом ( $s$ ) відомим рівнянням Дюпре-Юнга:

$$W_a = s(1 + \cos q) \quad (1)$$

Відомо, що експериментальне визначення рівноважного крайового кута, наприклад, простим оцінюванням радіуса ( $r$ ) та висоти ( $h$ ) краплі, завжди потребує врахування гістерезисних явищ, які, у свою чергу, залежать як від властивостей твердої поверхні,

так і від способу потрапляння краплі на неї та наступного часу спостереження. Ці ефекти можуть бути легко встановлені експериментально, якщо оцінити розміри краплі та відповідні кути змочування ( $\theta_a$ ,  $\theta_r$ ) в так званому режимі “натікання” - “відтікання”, або визначити максимальне та мінімальне значення крайового кута ( $\theta_{max}$ ,  $\theta_{min}$ ) розгляданням краплі на похилій поверхні. Слід відмітити, що при цілком зрозумілому знаходженні рівноважного крайового кута в межах нерівності  $\theta_a > \theta > \theta_r$  або  $\theta_{max} > \theta > \theta_{min}$ , не існує підходів щодо знаходження його значення за цими параметрами. Тому у сучасній практиці дослідження поверхневих властивостей, спрямоване регулювання яких на мікро- та нанорівні здійснюють різноманітними методами – від хімічної модифікації поверхонь перфторірованими апретами [5] до використання плазми [6], лазерних [7] та інших технологій [4], у якості критерію “супергідрофобності” використовують або дуже високі та близькі значення  $\theta_a$  та  $\theta_r$  [8], або дуже низькі та практично незалежні від маси краплі кути скочування [5]. Саме математичному опису останнього типу експериментів присвячено цю роботу.

### I. Теоретичний розгляд

Механізм скочування краплі рідини з похилої поверхні розглядався видатним радянським вченим у галузі кінетичної теорії рідини Я.І. Френкелем ще

наприкінці 40-х років XX ст. [9]. За Френкелем у момент відриву краплі виконується рівність:

$$2rW_a = mg \sin \alpha^* \quad (2)$$

де  $r$ ,  $m$  – радіус і маса краплі;  $W_a$  – робота адгезії;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $\alpha^*$  – критичний кут скошування краплі.

З урахуванням залежності роботи адгезії від рівноважного кута змочування та поверхневого натягу рідини за рівнянням (1), повинна виконуватися залежність:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{s(1 + \cos q)} \frac{m}{2r} \quad (3)$$

Перевірка можливості спрямлення експериментальних залежностей  $1/\sin \alpha^*$  від  $m/2r$  була здійснена як безпосередньо Френкелем [10], так і в наступні роки для різних типів полімерів та рідин [11]. Саме цей підхід є основним щодо встановлення взаємозв'язку між кутом скошування та масою крапель (рис. 1).

Подібний експеримент передбачає вимірювання трьох експериментальних величин:  $m$ ,  $r$ ,  $\alpha^*$ , що і здійснювалося раніше. Але цей підхід має очевидну складність, оскільки, геометричні параметри краплі можуть бути залежними як від умов її потрапляння на поверхню (натікання - відтікання), так і змінюватися з часом внаслідок гістерезисних явищ. Тому деякі сучасні підходи щодо подібних експериментів передбачають спрямлення у більш складній формі [4, 5, 12]:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{kS(\cos q_r - \cos q_a)} \frac{m}{R} \quad (4)$$

де:  $q_r$ ,  $q_a$  – крайові кути відтікання та натікання;  $R$ ,  $k$  – константи, перша з котрих характеризує лінійну розмірність краплі (зазвичай, радіус за аналогією з рівнянням (3)), а друга – її форму (зазвичай, розглядається як емпіричний, підгінний параметр).

Основна мета запропонованого підходу полягала в оцінюванні можливості скорочування експериментальних та підгінних параметрів. Для цього були зроблені наступні припущення:

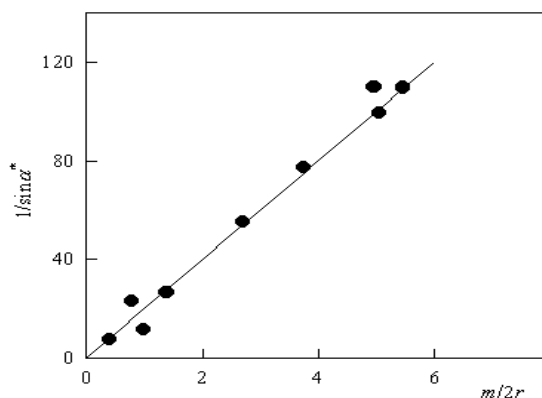


Рис. 1. Залежність критичного кута скошування  $\alpha^*$  з похилої поверхні поліетилену в координатах рівняння (3) [1].

Крапля має форму правильного сферичного сегменту з крайовим кутом  $q$ , який відповідає рівноважному значенню.

Робота адгезії краплі відповідає рівнянню Дюпре-Юнга.

Тверда поверхня є гладкою, та ефекти, що пов'язані з можливою сорбцією рідини та гетерогенністю твердої поверхні, є незначущими.

У рамках першого припущення можна представити об'єм краплі через її висоту та радіус контакту:

$$V = \frac{ph}{6}(h^2 + 3r^2) \quad (5)$$

Оскільки  $h$  можна виразити через значення  $r$  введенням крайового кута  $\theta$ :

$$h = rtg(q/2) \quad (6)$$

Об'єм краплі визначається рівнянням:

$$V = \frac{pr^3}{6} \left( tg^3(q/2) + 3tg(q/2) \right) \quad (7)$$

Якщо замінити об'єм краплі відношенням маси ( $m$ ) до густини ( $\rho$ ), радіус краплі дорівнює:

$$r = \left( \frac{6m}{\rho r} \frac{1}{tg^3(q/2) + 3tg(q/2)} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Таким чином, рівняння (2) набуває вигляду:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{s} \left( \frac{\rho r}{6} \right)^{1/3} \frac{\left( tg^3(q/2) + 3tg(q/2) \right)^{1/3}}{2(1 + \cos q)} m^{2/3} \quad (9)$$

Враховуючі, що за ізотермічних умов вимірювання значення поверхневого натягу та густини рідини є постійними, рівняння (9) можна представити:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = C_1 C_2 m^{2/3} \quad (10)$$

де  $C_1$  – константа, що залежить від фізичних властивостей рідини:

$$C_1 = \frac{g}{s} \left( \frac{\rho r}{6} \right)^{1/3} \quad (11)$$

а константа  $C_2$  залежить тільки від рівноважного кута змочування:

$$C_2 = \frac{\left( tg^3(q/2) + 3tg(q/2) \right)^{1/3}}{2(1 + \cos q)} \quad (12)$$

Таким чином, в рамках зроблених припущень між кутом скошування та масою краплі повинна спостерігатися прямолінійна залежність в координатах  $1/\sin \alpha^*$  від  $m^{2/3}$ , а з тангенсу кута нахилу можна визначити значення  $q$ .

## II. Експериментальна частина

Як зразки використовували гідрофобні покриття двох типів з близькими значеннями поверхневих

властивостей: 1) покриття хімічно чистого парафіну фракції C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub>, яке було одержане нанесенням 10 %-го розчину в *o*-ксилолі; 2) покриття на основі стирол-акрилатного латексу Acronal 290D та воскової добавки Aquacer 539 (BASF, Німеччина) спливаючої дії, яка використовується для гідрофобізації поверхні фасадних лакофарбових покриттів. Як рідину використовували дистильовану воду. Експерименти здійснювали за температури 20 ± 1 °С, для якої розрахункове значення константи C<sub>1</sub> дорівнює 1092,4 кг<sup>3/2</sup>.

Спочатку за профілем крапель води різної маси були визначені контактні кути за рівнянням (6) та їх середні значення, які дорівнювали 98 ± 6° та 103 ± 4° для парафінового та латексного покриття, відповідно. Ці значення добре співпадають з літературними даними з урахуванням ефектів натікання-відтікання ( $q = 100 \div 110^\circ$  [4]).

Для апробації рівняння (12) використовували саморобну установку, в якій за допомогою мікрогвинта зі швидкістю приблизно 5 °/хв. змінювався кут нахилу зразка від 0° до 90°. Краплі води різної маси наносили мікрошприцом із візуальним оцінюванням початку скочування краплі. Результати вимірювань представлені на рис. 2.

Як свідчать наведені на рис. 2 дані, всі експериментальні значення суттєво перевищують залежності, які передбачаються моделлю Френкеля (лінії 1 та 1'). Це може бути пов'язане тільки з неточністю теоретичної моделі. Для з'ясування цього ефекту теоретична робота Френкеля [9] була ретельно переглянута щодо значення коефіцієнта "2" у початковому рівнянні (2). Цей коефіцієнт був уведений Френкелем з урахуванням максимальної адгезії краплі, яка за умови повної реалізації взаємодії з твердою поверхнею повинна не стікати, а розтікатися по поверхні (умова повного змочування). Саме це припущення відповідає у рамках рівняння Допре-Юнга максимальній роботі адгезії  $W_a = 2\sigma$  за  $q = 0^\circ$ , або умові  $(\cos q_{min} - \cos q_{max}) = 2$ , якщо відтікання та натікання здійснюється для кутів 0° та 180°, відповідно рівнянню (4). Але у випадку скочування реальних крапель, цей коефіцієнт повинен бути менше 2, урахування цього зменшення можна здійснити простим введенням додаткового множника  $(1 + \cos q)$  замість коефіцієнта 2. Тому, кінцеве рівняння залежності кута скочування від маси краплі буде мати вигляд:

$$\frac{1}{\sin a^*} = \left[ \frac{pr}{6} \right]^{1/3} \frac{g}{s} \frac{\left( \text{tg}^3(q/2) + 3\text{tg}(q/2) \right)^{1/3}}{(1 + \cos q)^2} m^{2/3} \quad (13)$$

Введення цієї поправки суттєво наближає положення теоретичних залежностей до експериментальних значень (лінії 2 та 2' на рис. 2).

### III. Моделювання

Не зважаючи на досить складний вид

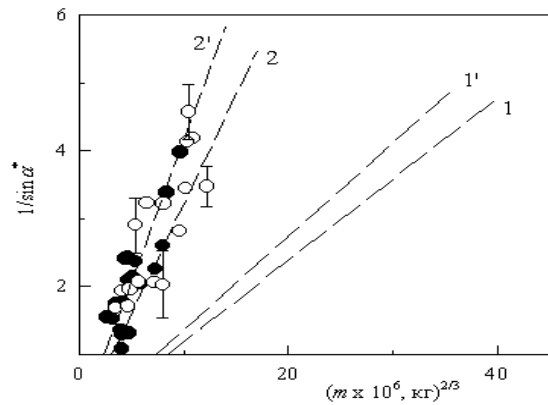


Рис. 2. Залежності в координатах рівняння (9) (1, 1') та (13) (2, 2') для рівноважних кутів змочування 105° (1, 1') та 110° (2, 2'). Темними та світлими символами показані експериментальні значення для парафінового та латексного покриття.

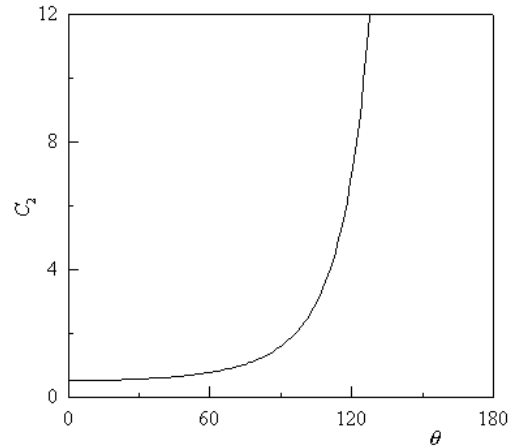


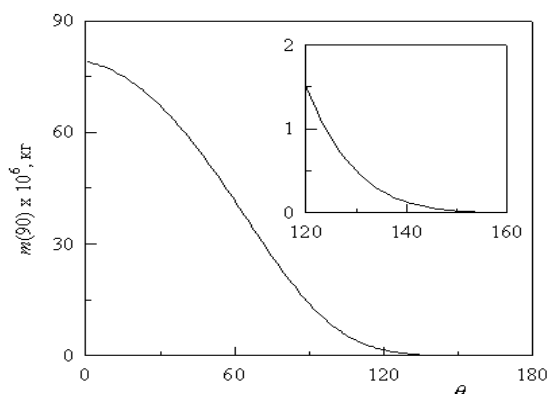
Рис. 3. Залежність константи C<sub>2</sub> від крайового кута змочування.

тригонометричної функції, якою описується залежність константи C<sub>2</sub> від крайового кута змочування, ця залежність легко моделюється чисельно та демонструє монотонне зростання з підвищенням  $q$  (рис. 3).

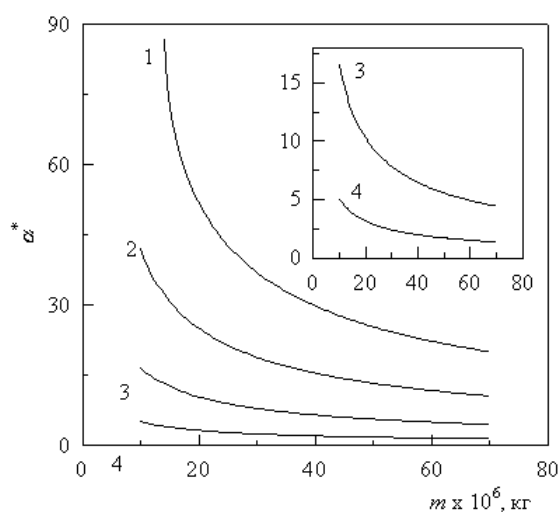
За допомогою цієї залежності можливе рішення зворотної задачі визначення  $q$  за значеннями кутових коефіцієнтів залежностей в координатах рівняння (13) з урахуванням фізичних характеристик рідин та їхніх температурних залежностей.

З точки зору моделювання процесів, які пов'язані з явищами крапельної або плівкової конденсації [3, 4], може бути корисним введення параметра  $m(90)$ , який відповідає критичному значенню маси краплі, що буде стікати з вертикальної поверхні ( $a^* = 90^\circ$ ). Залежність цього параметра від крайового кута наведена на рис. 4.

Аналіз цих даних свідчить, що починаючи з кутів 120° (тобто граничних значень для найбільш гідрофобних гладких поверхонь [4]), скочування з вертикальних поверхонь повинне здійснюватися за



**Рис. 4.** Залежність  $m(90)$  від крайового кута змочування води. На вставці показана залежність за високих значень  $q$ .



**Рис. 5.** Залежності кута скочування від маси крапель води за різних значень  $q$ : 1 –  $90^\circ$ ; 2 –  $105^\circ$ ; 3 –  $120^\circ$ ; 4 –  $135^\circ$ . На вставці показані залежності найбільш гідрофобних поверхонь.

дуже малих розмірів краплі. Цей ефект також пояснюється представленням результатів у формі залежностей, які використовують у сучасній експериментальній практиці вимірювання кутів скочування в залежності від маси або об'єму крапель

(рис. 5) [4, 5, 12].

Закордоном подібні експерименти з дуже високою точністю здійснюються за допомогою автоматичних реєстраторів моменту початку скочування крапель фіксованого об'єму, які відповідають експериментальному інтервалу від  $5 \times 10^{-6}$  до  $70 \times 10^{-6}$  кг. Порівняння наведених на рис. 5 залежностей свідчить, що вони, по-перше, якісно відповідають експериментальним залежностям  $\alpha^*$  від  $m$  або  $V$  [4, 5, 12]. По-друге, трансформація цих даних у форму залежностей рівняння (13) ( $1/\sin \alpha^*$  від  $m^{2/3}$ ) характеризується дуже якісним спрямленням, що дозволяє розрахувати кутовий коефіцієнт та визначити  $q$ , як єдиний параметр, що потребує визначення. По-третє, розрахункові залежності для найбільш гідрофобних поверхонь (показано на вставці рис. 5) передбачають дуже низькі значення кутів скочування навіть для найменших крапель, які використовуються в подібних експериментах, встановлюючи необхідність дуже високої точності вимірювальної техніки.

## Висновки

Запропоновано математичний опис задачі Френкеля щодо скочування крапель з похилої поверхні твердого тіла. Показано, що в рамках зроблених припущень ця задача може бути представлена у формі спрямлення зворотного синуса кута скочування від маси краплі в ступені  $2/3$ , тангенс кута якої за ізотермічних умов залежить тільки від кута змочування. Можна очікувати, що потенційні відхилення від запропонованого рівняння внаслідок невідповідності зробленим припущенням, нададуть додаткову інформацію щодо розуміння явища "супергідрофобності" для поверхонь складної морфології.

**Касьяненко І.М.** – аспірант кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів;  
**Крамаренко В.Ю.** – доктор хімічних наук, доцент кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів.

- [1] B.D Summ, Ju.V. Gorjunov, Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya (Himija, Moskva, 1976).
- [2] V.L. Vakula, L.M. Pritykin, Fizicheskaja himija adgezii polimerov (Himija, Moskva, 1984).
- [3] S. Sepeur, N. Laryea, S. Goedicke, F. Gross, Nanotechnology. Technical basics and applications (Vinsentz Network, Hannover, 2008).
- [4] L.B. Bojnovich, A.M. Emel'janenko, Uspehi himii 77(7), 619 (2008).
- [5] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Langmuir 16(14), 5754 (2000).
- [6] M. Kiuru, E. Alakoski, Materials letters 58(16), 2213 (2004).
- [7] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, E. Mazur, Langmuir 22(11), 4917 (2006).
- [8] L. Gao, T.J. McCarthy, J. Am. Chem. Soc. 128(28), 9053 (2006).
- [9] Ja.I. Frenkel', ZhJeTF 18(7), 659 (1948).
- [10] A.B. Aron, Ja.I. Frenkel', ZhJeTF 19(9), 807 (1949).
- [11] D.A. Olsen, P.A. Joyner, M.D. Olson, J. Phys. Chem. 66(5), 883 (1962).

- [12] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 323(1-3), 73 (2008).

I.M. Kas'yanenko, V.Yu. Kramarenko

## **Relationship Between Contact Angle and Sliding Angle of Drop on Inclined Surface**

*National technical university – “Kharkiv state polytechnical institute” 21, Frunze Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, e-mail: [kram.cap@gmail.com](mailto:kram.cap@gmail.com)*

The Frenkel's task for relationship of equilibrium contact angle and sliding angle of drops on inclined surfaces has been considered. A linear dependency of inverse sinus of sliding angle and mass of the drop in power  $2/3$  has been established. A tangent of this dependency could be presented as product of two constants, one of which is characterized by liquid physical coefficients and other is characterized by a trigonometric function of equilibrium contact angle. Capabilities of modeling drops behavior on inclined surfaces based on proposed approach have been shown.

**Keywords:** surface properties, contact angle, hydrophobicity.