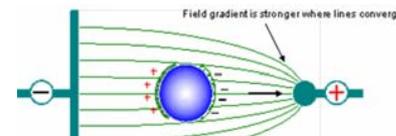
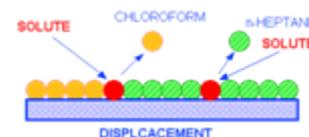
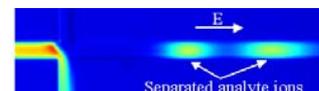


# Лекция 5: Коллоидно-поверхностные явления в нанотехнологиях: от смачивания до нанофлюидики



Ольга Игоревна Виноградова

Профессор, д.ф.-м.н.  
ИФХЭ РАН и ХФ МГУ  
oivinograd@yahoo.com

# Содержание

---

## Введение

- Что изучает наука о коллоидах и поверхностях
- Традиционные и современные приложения

## Капиллярность и смачивание

- Классические законы
- Реальные (гетерогенные, шероховатые) поверхности

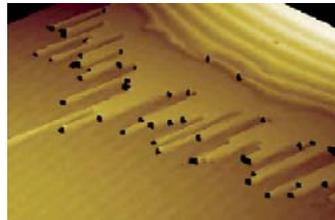
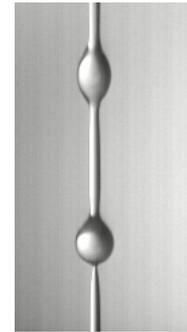
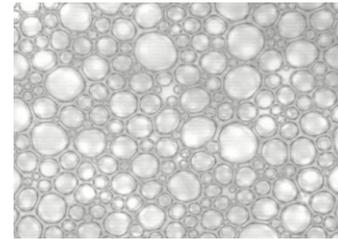
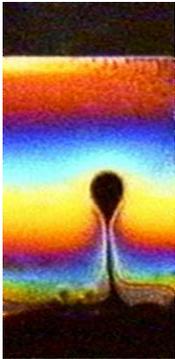
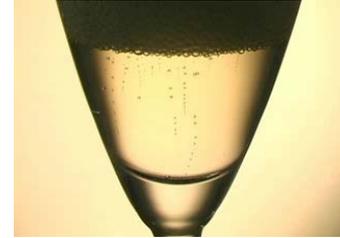
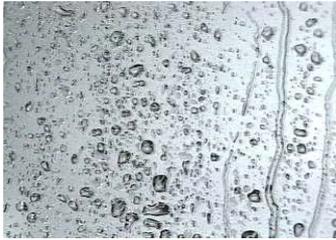
## Микро- и нанофлюидика

- Эффекты смачивания
- Эффекты капиллярности

# Часть 1

## Введение

# Примеры коллоидных систем и явлений



# Коллоидная физика/химия, как часть soft matter

---

Наука о коллоидах и поверхностях изучает микро- и наногетерогенные системы, в которых взаимодействия между фазами и/или явления на межфазной границе являются доминирующим аспектом поведения.



**Пьер-Жилль де Жен**

**(Нобелевская премия по физике 1991):**

**Soft condensed matter = коллоиды +  
полимеры (+ биообъекты)**

## Несколько замечаний...

---

**Коллоидные системы – повсюду вокруг нас и очень сложны.**

**Сложность состоит в том, что:**

- **они многофазны и гетерогенны,**
- **они (как правило) находятся в движении и (почти всегда) в метастабильном состоянии,**
- **они деформируются,**
- **ключевую роль в их поведении играет межфазная поверхность**

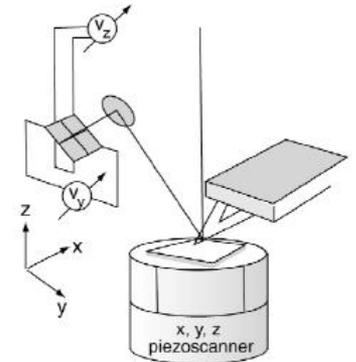
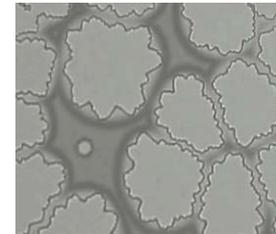
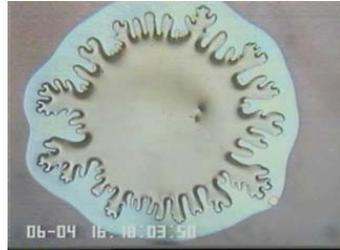
# Область «коллоидных» размеров

---

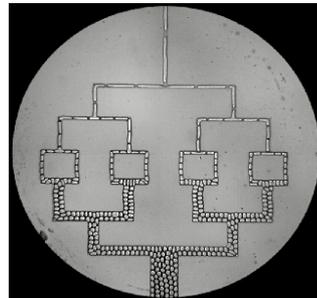
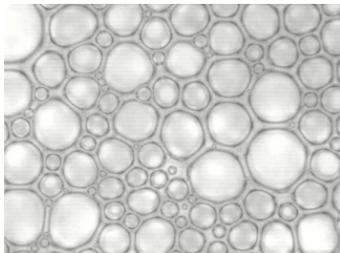
- Мезоскопический масштаб: нет объёмных свойств, но допустимо макроописание
- Много характерных масштабов длины, определяющих поведение (капиллярная длина, Дебаевская длина, длина скольжения и т.д.)
- Квантовые эффекты не играют роли

От 1-2 нм до 1  $\mu\text{м}$

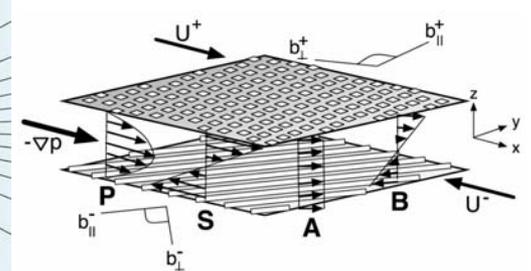
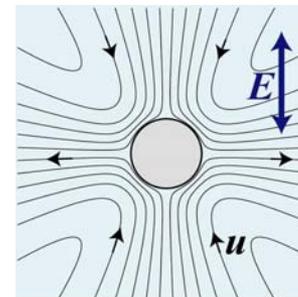
# Разделы науки о коллоидах и поверхностях



## Капиллярность и смачивание



## Плёнки и прослойки



## Мицеллы, эмульсии и пены



## Адгезия

## Межфазные транспортные явления

# Зачем нужно изучать коллоидные системы?

---

- **Эпистемология (получаем новые знания об окружающем мире)**
- **«Антропология» (понимаем биосистемы)**
- **Технология (очень много приложений) →  
НАНОТЕХНОЛОГИЯ, БИОНАНОТЕХНОЛОГИЯ**

# Традиционное приложение: Детергенты



Детергент – синтетическое моющее вещество, которое удаляет загрязнения с поверхности.

Капля масла (несколько мм) находится на твёрдой поверхности. К воде добавляется поверхностно-активное вещество (ПАВ), понижая поверхностное натяжение и капиллярную длину. Благодаря этому система начинает контролироваться силой тяжести и капля масла всплывает.

$$\lambda = \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$$

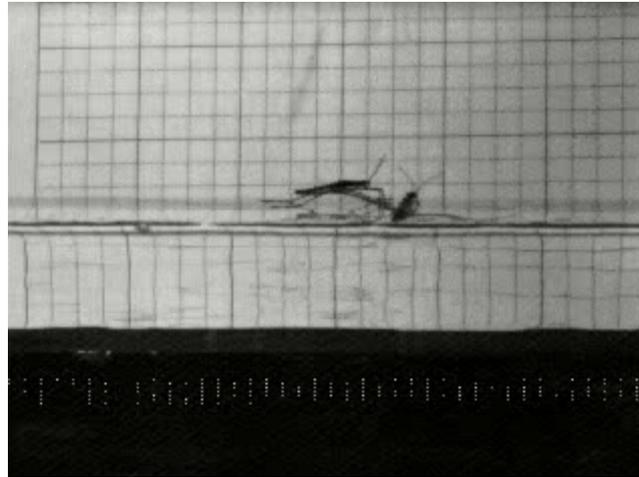
капиллярная  
длина  $O(\text{мм})$

$\Rightarrow$  маленькие капли:  $R < \lambda$

**Смачивание, адсорбция, ПАВ, капиллярная длина, неустойчивости и т.д.**

# Современное приложение: Жизнь на поверхности

*J. Bush*

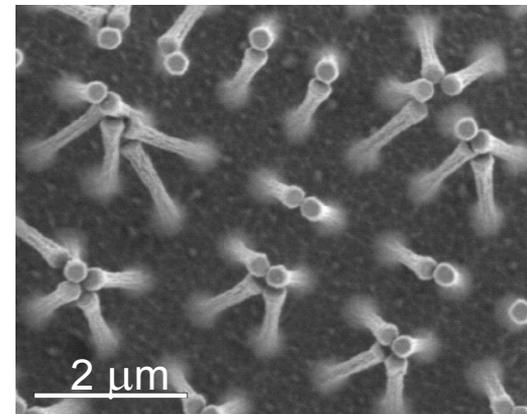
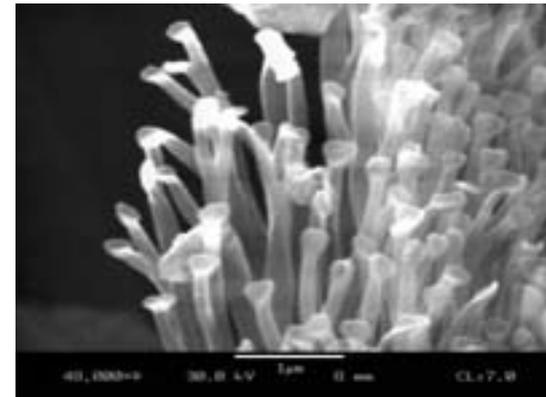
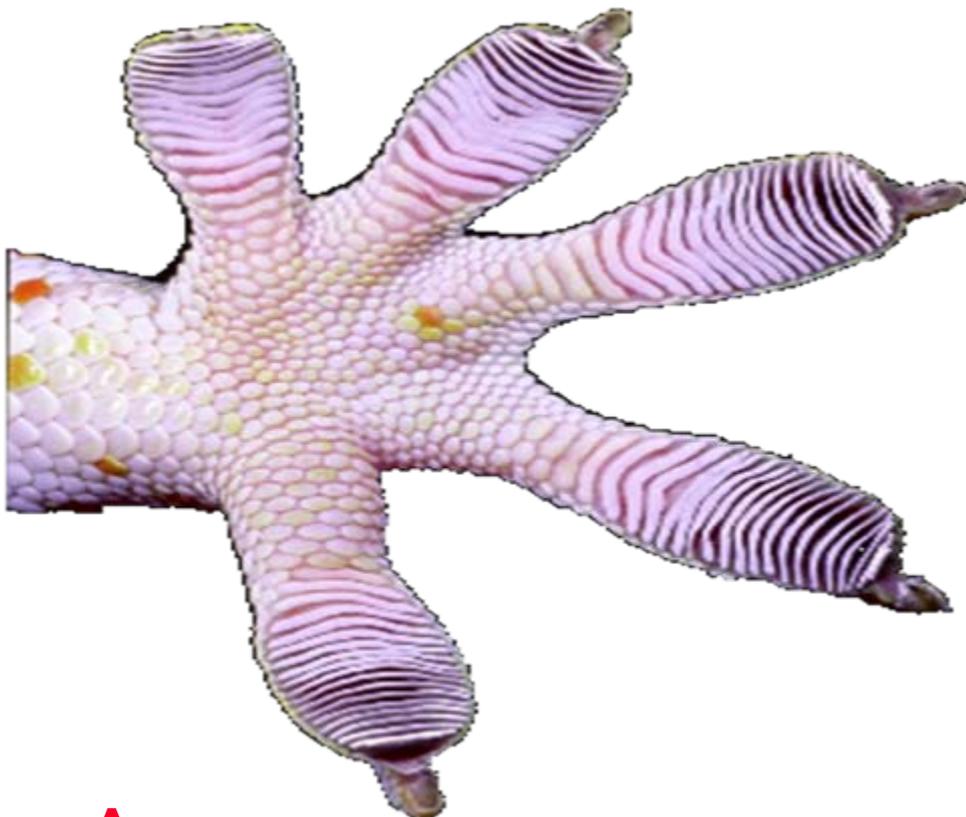


Некоторые насекомые проводят всю жизнь на поверхности воды. Их плотность больше, чем у воды, поэтому многие аспекты их поведения и жизнедеятельности связаны с явлениями смачивания и капиллярности.

**Смачивание, гидрофобность и т.д.**

# Современное приложение: Искусственные гекконы

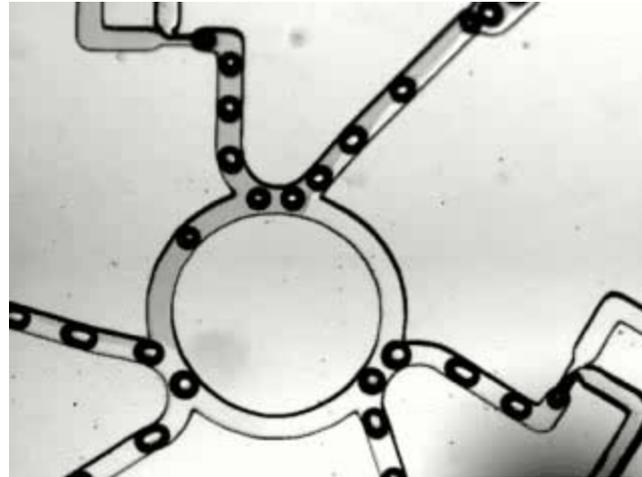
Гекконы – ящерицы, способные удерживаться на любой поверхности



*Geim*

Адгезия, поверхностные силы, капиллярные силы и т.д.

# Современное приложение: Пузырьковый компьютер



Компьютерные расчёты основаны на возможности производить последовательные логические операции (логическое И/ логическое ИЛИ). Клип демонстрирует три соединённых в кольцо узла (микроканалы с движущимися пузырьками), в каждом из которых два входа и выхода.

**Капиллярность, межфазные течения и т.д.**

## Часть 2

# Капиллярность и смачивание

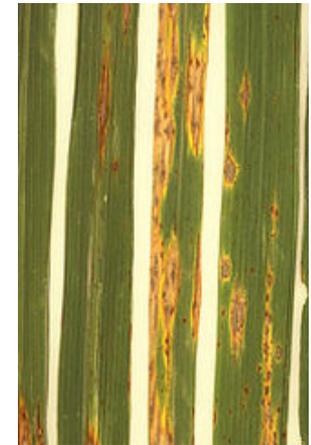
# Приложения в индустрии

- Химическая технология (краски, чернила, инсектициды)
- Автомобильная промышленность (подготовка поверхности к окрашиванию, обработка шин для увеличения адгезии на мокрой и скользкой дороге)
- Стекольная промышленность (антиобледенители и антизапотеватели)
- Пищевая промышленность (растворимые порошки)
- Почвоведение (проникновение жидкости в пористые среды)
- Конструкционные материалы (водозащита бетона, покрытия памятников, обработка пластиков в теплицах и оранжереях)
- Косметика (нанесение крема, туши для ресниц, шампуни)



# Приложения в науке о живых системах

- Заполнение лёгких новорожденного (репираторный дистресс-синдром у недоношенных детей обусловлен недостатком ПАВа в альвеолах)
- Движение насекомых и птиц по поверхности воды
- Поднятие и перенос сока растений
- Смачивание глаза (роговица глаза плохо смачивается, но глаз влажный, благодаря присутствующему в слёзах муцину)
- Адгезия паразитов растений и т.д.



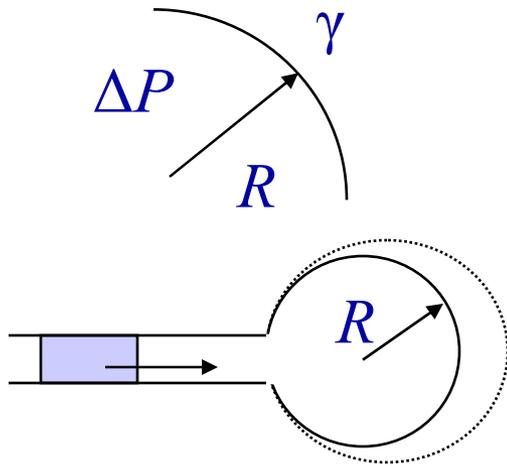
# Капиллярность

---

**Капиллярность – это исследование границы раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Межфазная граница деформируема и меняет свою форму с целью минимизировать энергию**



# Закон Лапласа



$$E_s = 4\pi R^2 \gamma$$

$$dE_s = 8\pi R \gamma dR$$

$$dV = 4\pi R^2 dR$$

$$dE_s = P dV \Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

Laplace



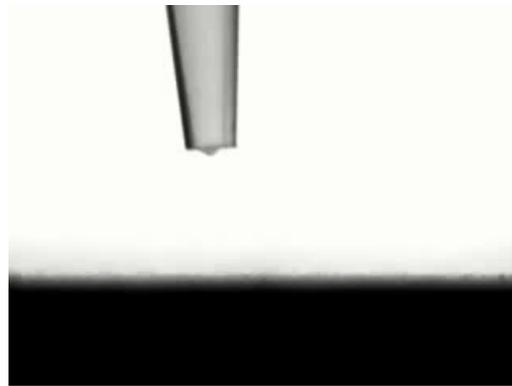
$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Arrows point from the text below to the radii  $R_1$  and  $R_2$  in the equation.

главные радиусы кривизны

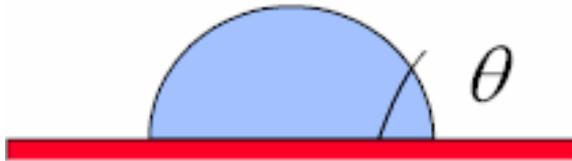
# Смачивание

Смачивание – это изучение растекания жидкости, помещённой на твёрдую (или жидкую) поверхность. В отличие от явлений капиллярности (двухфазные системы), явления смачивания предполагают контакт между тремя фазами.

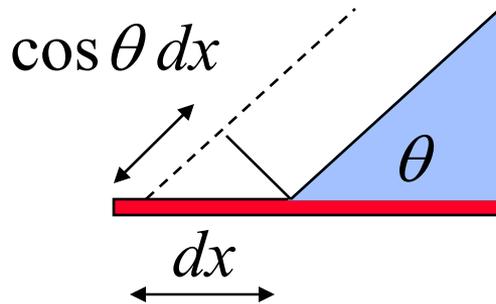


Капля жидкости, как правило, образует линзу, которая в контакте с твёрдой поверхностью даёт хорошо определённый краевой угол  $\theta$ . Такая ситуация называется неполным смачиванием.

# Уравнение Юнга-Лапласа



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$



$$dE_S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos \theta dx$$

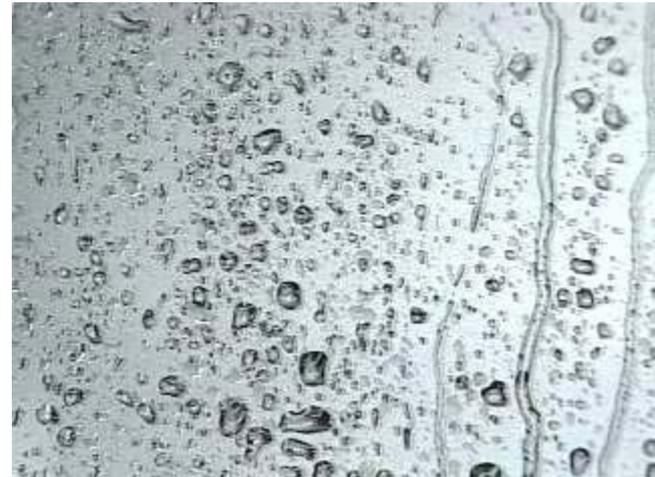
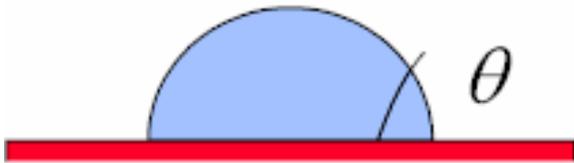
Young  
Laplace

# Влияние очистки и модификации поверхности на краевой угол



- Капля воды лишь не полностью смачивает стекло, т.к. оно (естественно!) загрязняется органическими веществами.
- Если эти загрязнения удалены (пламя горелки), вода полностью смачивает стекло.
- Если стекло обработано силиконовым маслом, оно становится плохо смачиваемым (гидрофобным)

# Примеры из жизни: капли дождя на стекле



- На реальной поверхности видимый невооружённым глазом краевой угол не обязательно принимает величину, предсказанную уравнением Юнга.

# Примеры из жизни: капли на наклонной плоскости



- Реальный угол может меняться в большом интервале. Этот эффект называется гистерезисом краевого угла
- Маленькие капли удерживаются на наклонной плоскости, а большие соскальзывают вниз.

# Демонстрация гистерезиса краевого угла и «пиннинга»



- Контактная линия (по каким-то причинам) «пришпилена». Натекание жидкости увеличивает кажущийся краевой угол. Оттекание жидкости уменьшает кажущийся краевой угол.
- Максимальный возможный угол – наступающий,  $\theta_a$ . Минимальный – отступающий,  $\theta_r$ . Гистерезис краевого угла,  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$
- $\theta_a > \theta > \theta_r$

# Гистерезис и пиннинг как объяснение прилипания маленьких капель

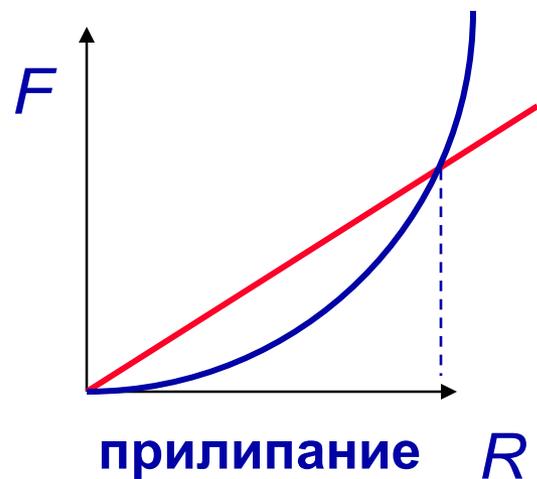


«слеза»

$$\pi l \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho g V \sin \alpha$$

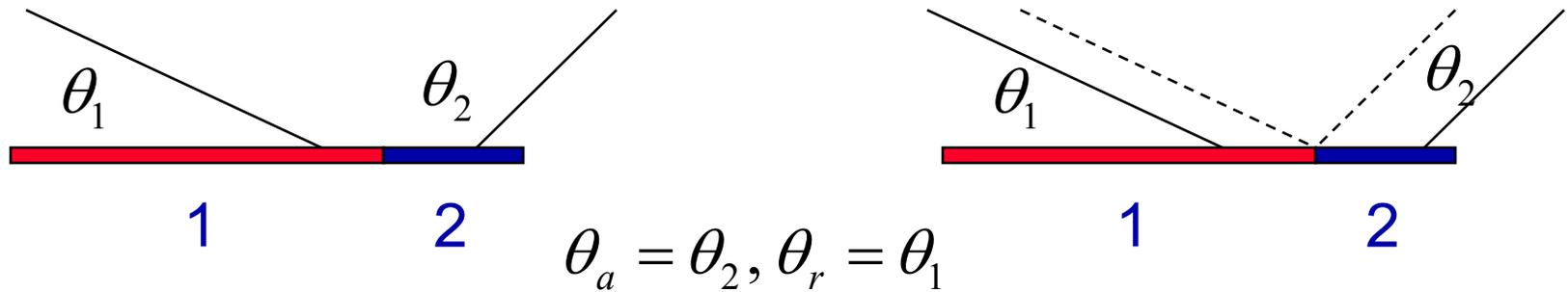
$$F_g \sim R^3 \rho g \sin \alpha$$

$$F_h \sim R \gamma (\cos \theta_a - \cos \theta_r)$$

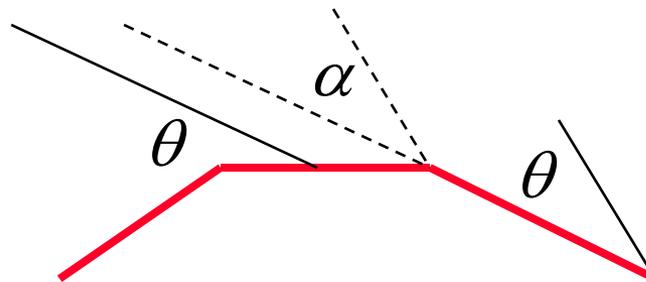


# Причины гистерезиса

## Химическая неоднородность

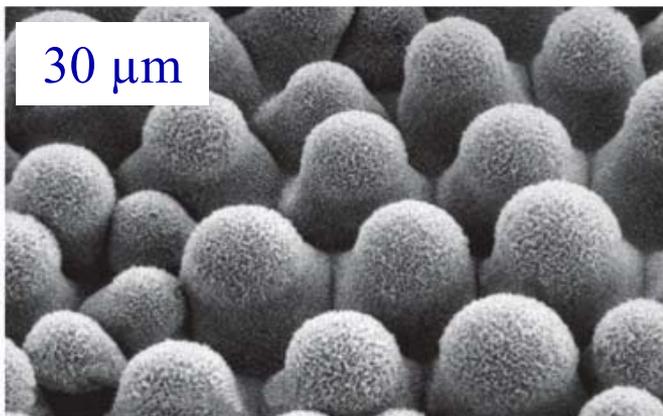


## Шероховатость

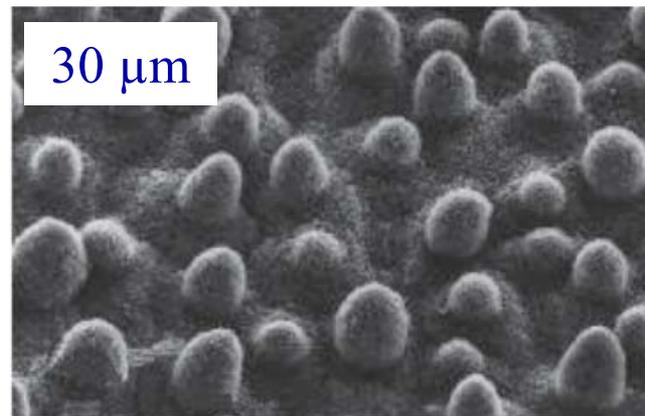


$$\theta_a = \theta + \alpha, \theta_r = \theta - \alpha$$

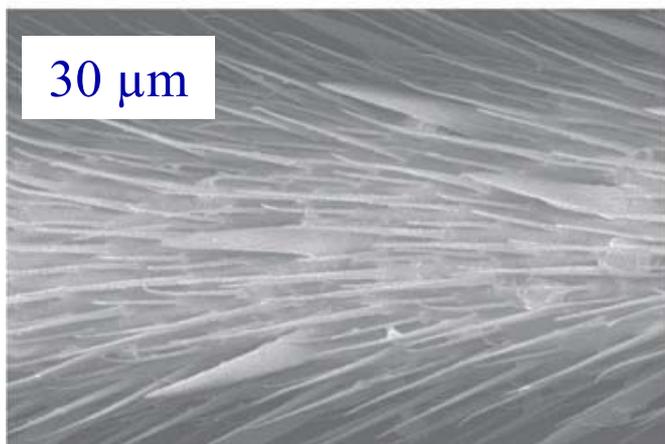
# Шероховатости в природе



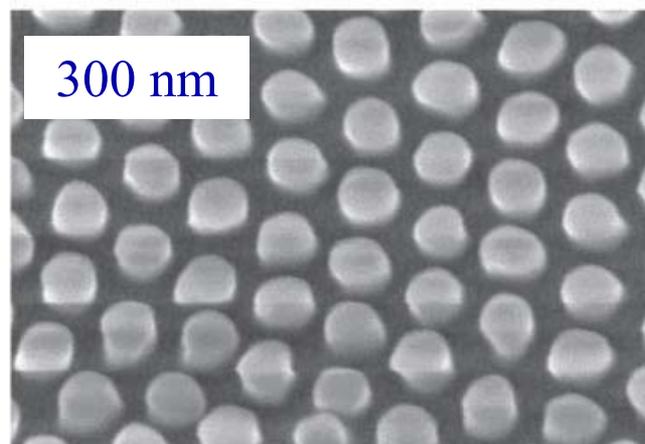
коралл «ухо слона»



лист лотоса

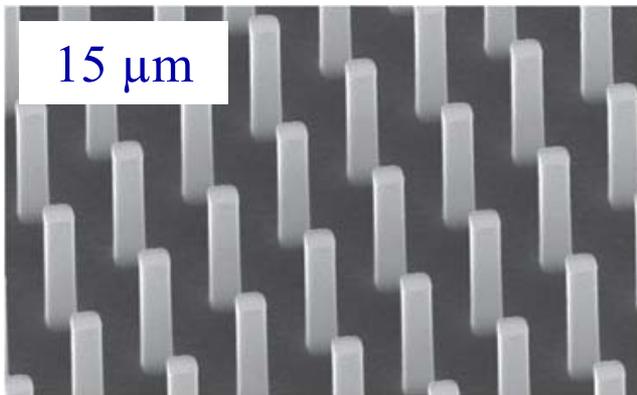


нога водяного паука

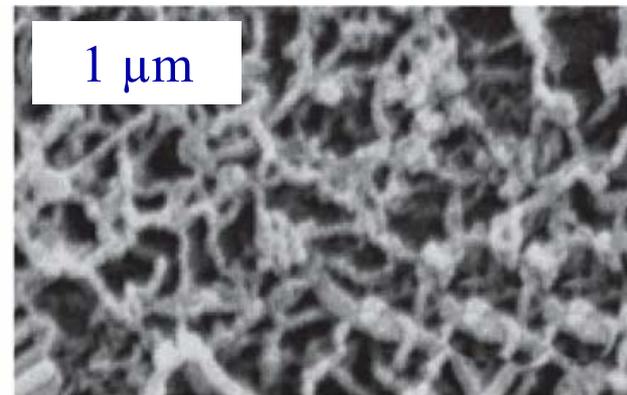


поверхность глаза комара

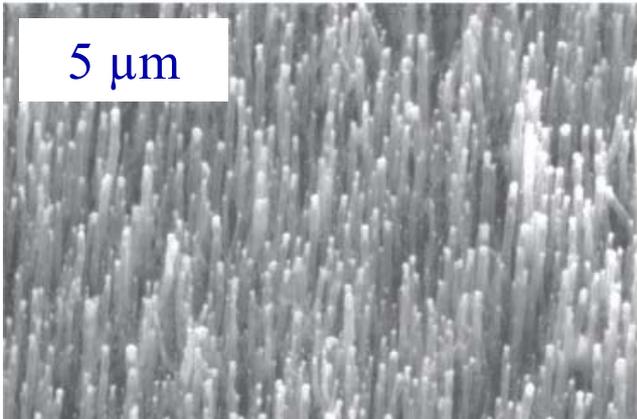
# Синтетические шероховатые поверхности



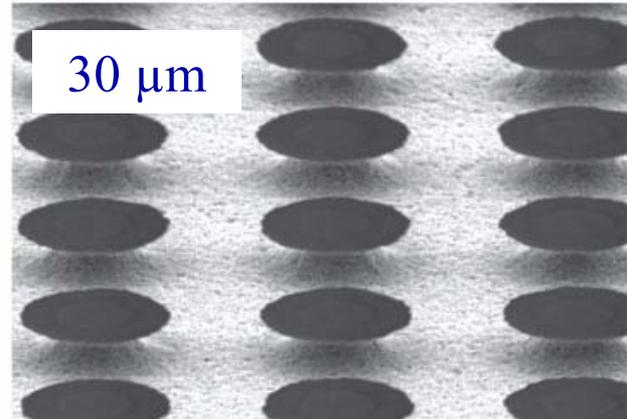
**массив микроколонон**



**покрытие нановолокном**

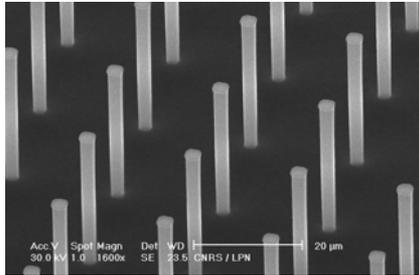


**лес нанотрубок**



**структура грибов**

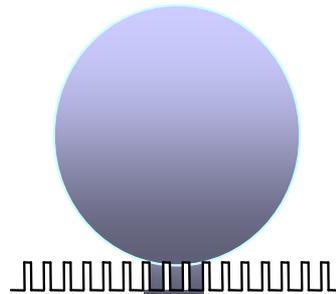
# Влияние шероховатости на краевой угол.



Первая капля воды находится на гладкой гидрофобной поверхности ( $\theta$  немного больше  $90^\circ$ ). Вторая капля воды находится на химически идентичной поверхности, но имеющей текстуру упорядоченных колонн микронного размера. В результате,  $\theta$  существенно увеличивается

# Состояние Венцеля

«насаживание на кол»

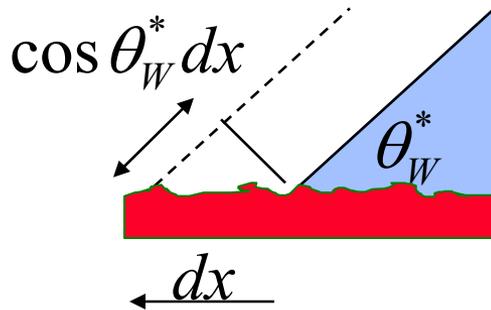


Жидкость заполняет шероховатости и реальная поверхность твёрдого тела увеличивается:

«эффективная твёрдая поверхность» =  $r$  твёрдая поверхность  
( $r$  – отношение реальной площади поверхности к кажущейся)

$$\gamma_{SV}^* = r\gamma_{SV}, \gamma_{SL}^* = r\gamma_{SL}, r \geq 1$$

# Уравнение Венцеля (1949)



$$dE_S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) r dx + \gamma \cos \theta_W^* dx$$

$$\cos \theta_W^* = r \cos \theta, r \geq 1$$

**Важный вывод:** в состоянии Венцеля шероховатость снижает угол в случае гидрофильной поверхности и повышает в случае гидрофобной поверхности

$$\theta < \pi / 2 \Rightarrow \theta_W^* < \theta$$

$$\theta > \pi / 2 \Rightarrow \theta_W^* > \theta$$

# Важные замечания

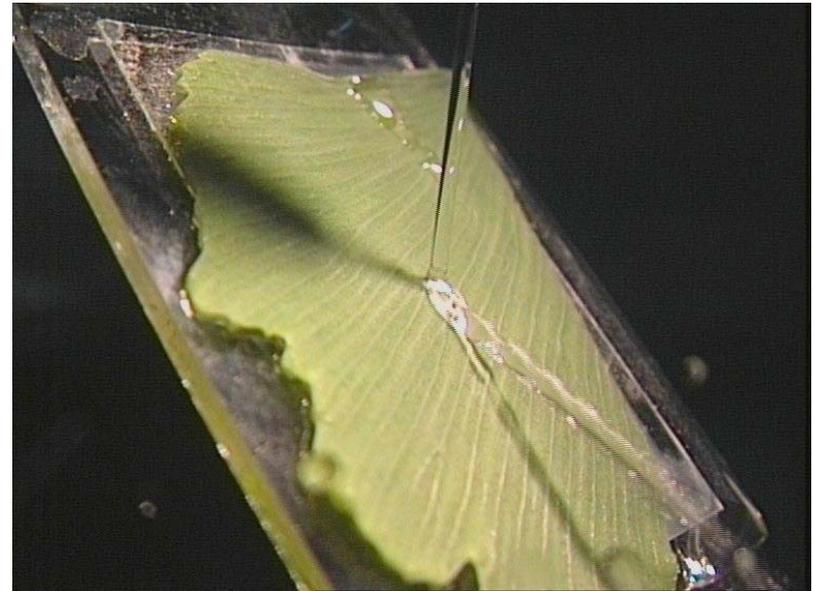
- Хотя тенденции, предсказываемые уравнением Венцеля, как правило, наблюдаются, количественного согласия часто нет.
- Проверка уравнения часто затруднена из-за пиннинга линии контакта. Состояние Венцеля характеризуется очень малым отступающим углом и гигантским гистерезисом краевого угла,  $\Delta\theta \sim \theta_a$
- Увеличение  $r$  в случае гидрофобного материала может дать очень большой  $\theta_{W^*}$ , т.е. поверхность становится супергидрофобной. Однако, большой краевой угол Венцеля не приводит к особым свойствам такой поверхности.
- Единственным суперсвойством является гигантская адгезия капель



**Но мы знаем, что всё не так плохо...**



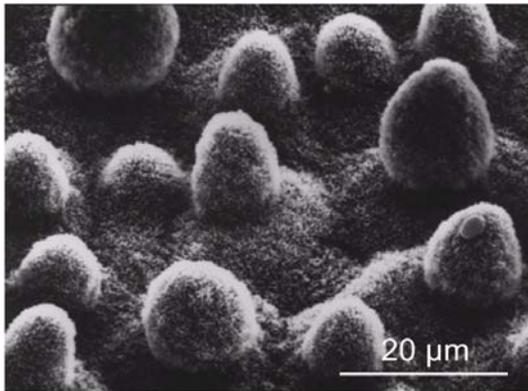
# Эффект «лотоса»



**Природные водоотталкивающие  
поверхности:  
многие листья растений,  
крылья насекомых,  
шёлковые гнёзда-коконы водных пауков...**

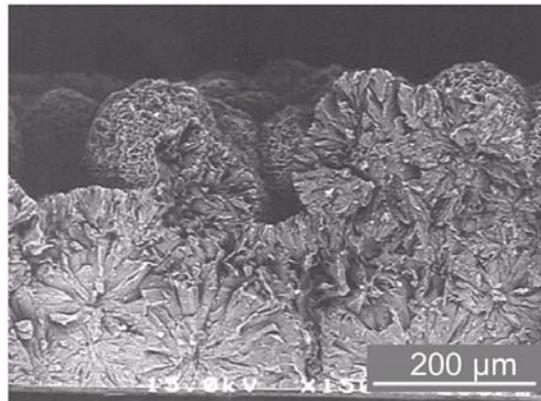
# Неприлипающие капли. Эффект “лотоса”

Химическая гидрофобность + шероховатость



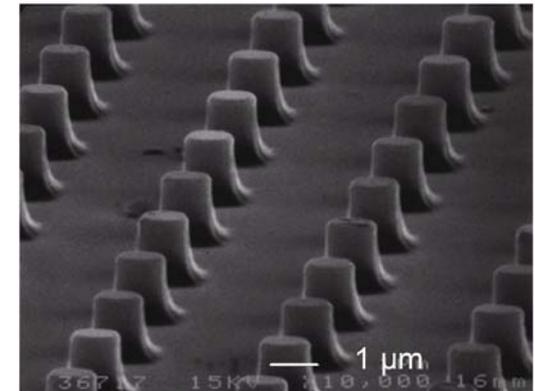
лист лотоса

*Barthlott & Neinhuis*



гидрофобный воск

*Onda et al*



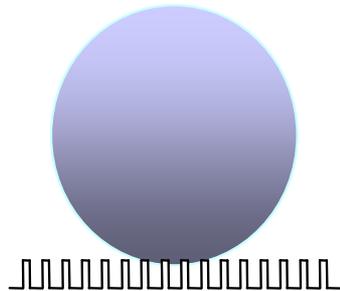
текстурированная  
поверхность

*Bico et al*

**Идея:** шероховатость нужна лишь для стабилизации захваченного газа

# Состояние Касси

«факир»

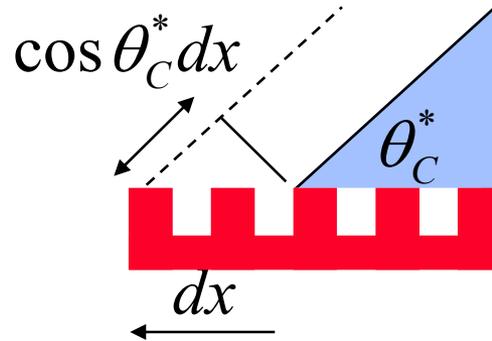


$\phi_s$  - площадь вершук шероховатостей, отнесённая к площади контакта гладкой гетерогенной поверхности с жидкостью

Жидкость не заполняет шероховатости. Реальная площадь контакта с жидкостью уменьшается по сравнению с гладкой поверхностью:

**«эффективная твёрдая поверхность» =  $\phi_s$  твёрдая поверхность +  $(1 - \phi_s)$  воздух**

# Уравнение Касси (1944)



$$dE_S = \phi_s (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx - (1 - \phi_s) \gamma dx + \gamma \cos \theta_C^* dx$$

$$\cos \theta_C^* = \phi_s \cos \theta - 1 + \phi_s$$

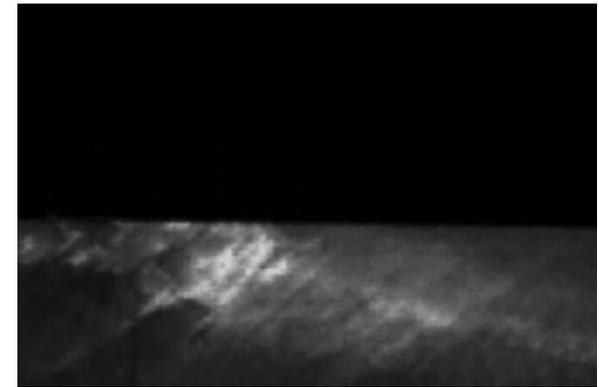
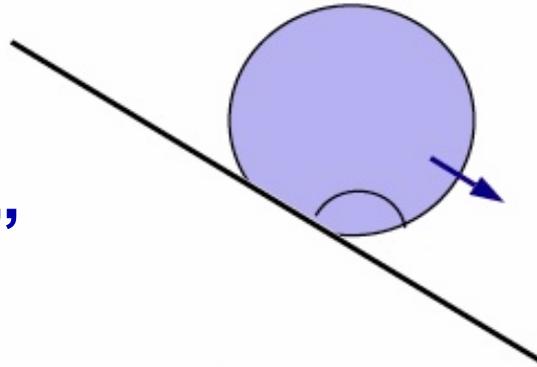
# Важные замечания

- Состояние Кассии характеризуется очень малым гистерезисом краевого угла
- Состояние Кассии предпочтительно не из-за величины краевого угла (для данной текстуры в состоянии Венцеля он может быть больше), а из-за большой подвижности капель.



# Капли на поверхности Касси - подвижность

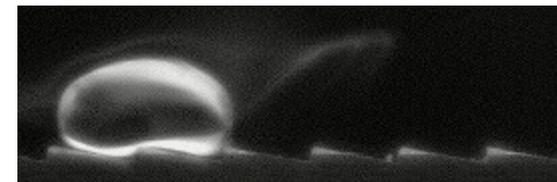
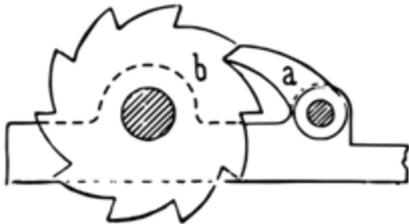
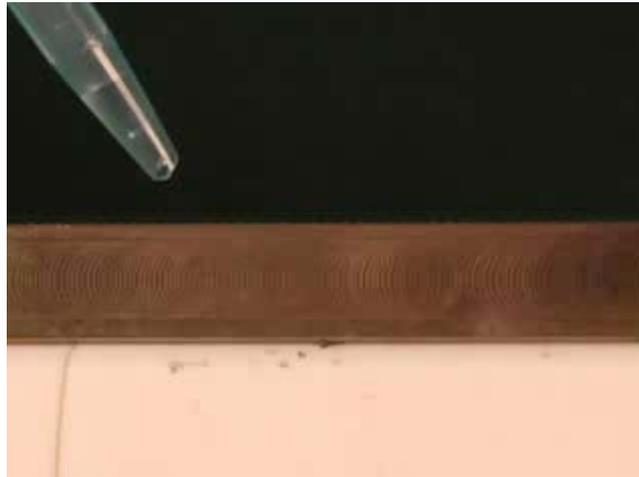
“ртуть”



$$\pi l \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho g V \sin \alpha$$

Причина подвижности – большой угол (и, как следствие, малый периметр контакта) и малый гистерезис

# Супергидрофобный храповик (ratchet)



**Храповик – устройство, позволяющее движение только в одном направлении**

## Какое состояние реализуется, Касси или Венцеля?

Состояние Касси является более вероятным термодинамически, если

$$(r - \phi_s)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) > (1 - \phi_s)\gamma$$

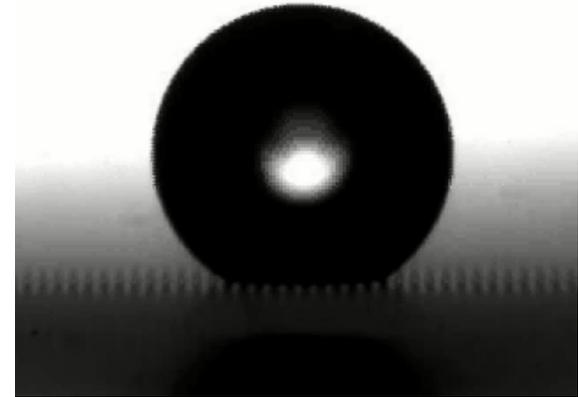
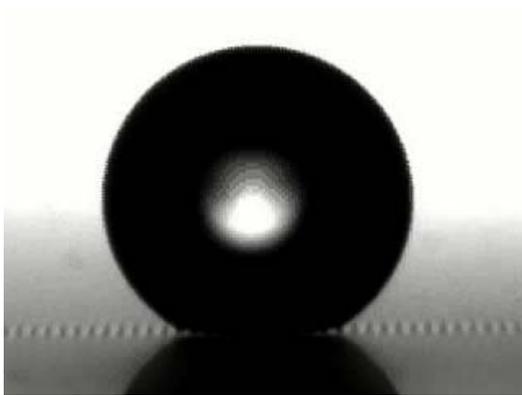
Используя уравнение Юнга, это неравенство можно переформулировать как  $\theta > \theta_c$ , где

$$\cos \theta_c = -\frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s}$$



Пример: Жук гуляет по воде, находясь в состоянии Касси.  
Критерий  $\theta > \theta_c$  выполнен

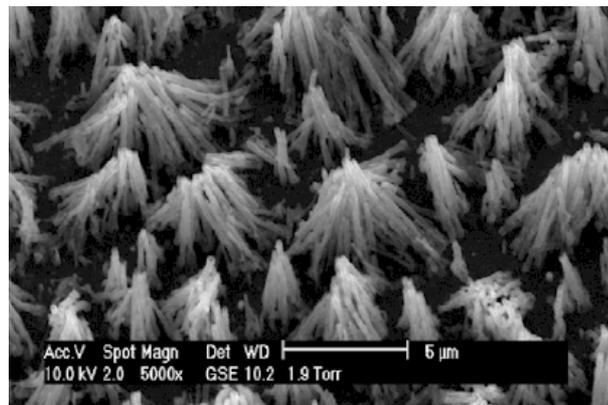
# Роль текстуры



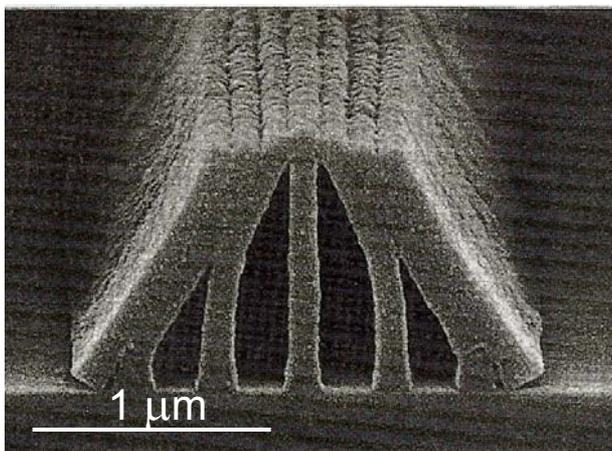
*Reyssat et al*

**В жизни всё сложнее...**

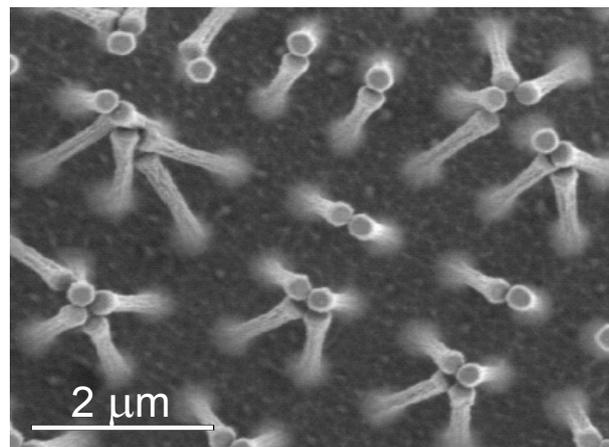
# «Мокрые волосы»



Лес нанотрубок



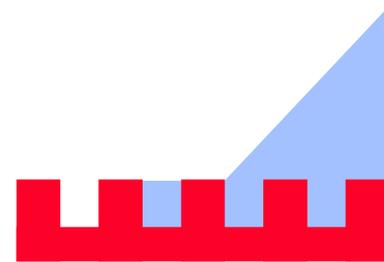
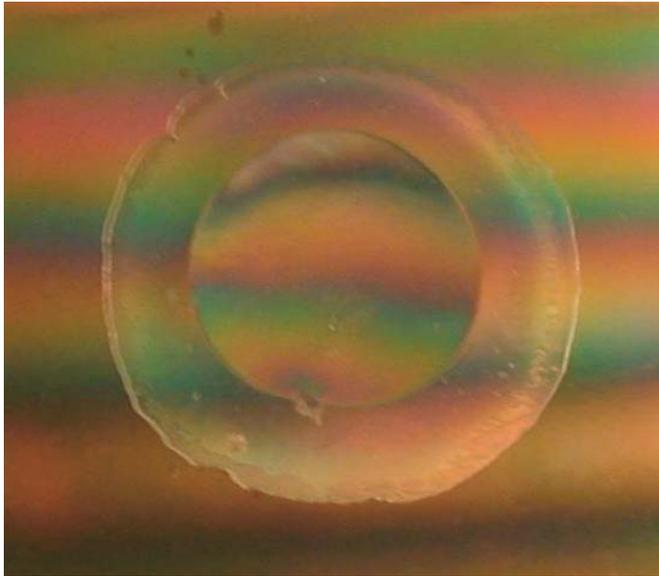
фоторезист



искусственный геккон

**В жизни всё сложнее...**

# Капиллярная пропитка. Условие.

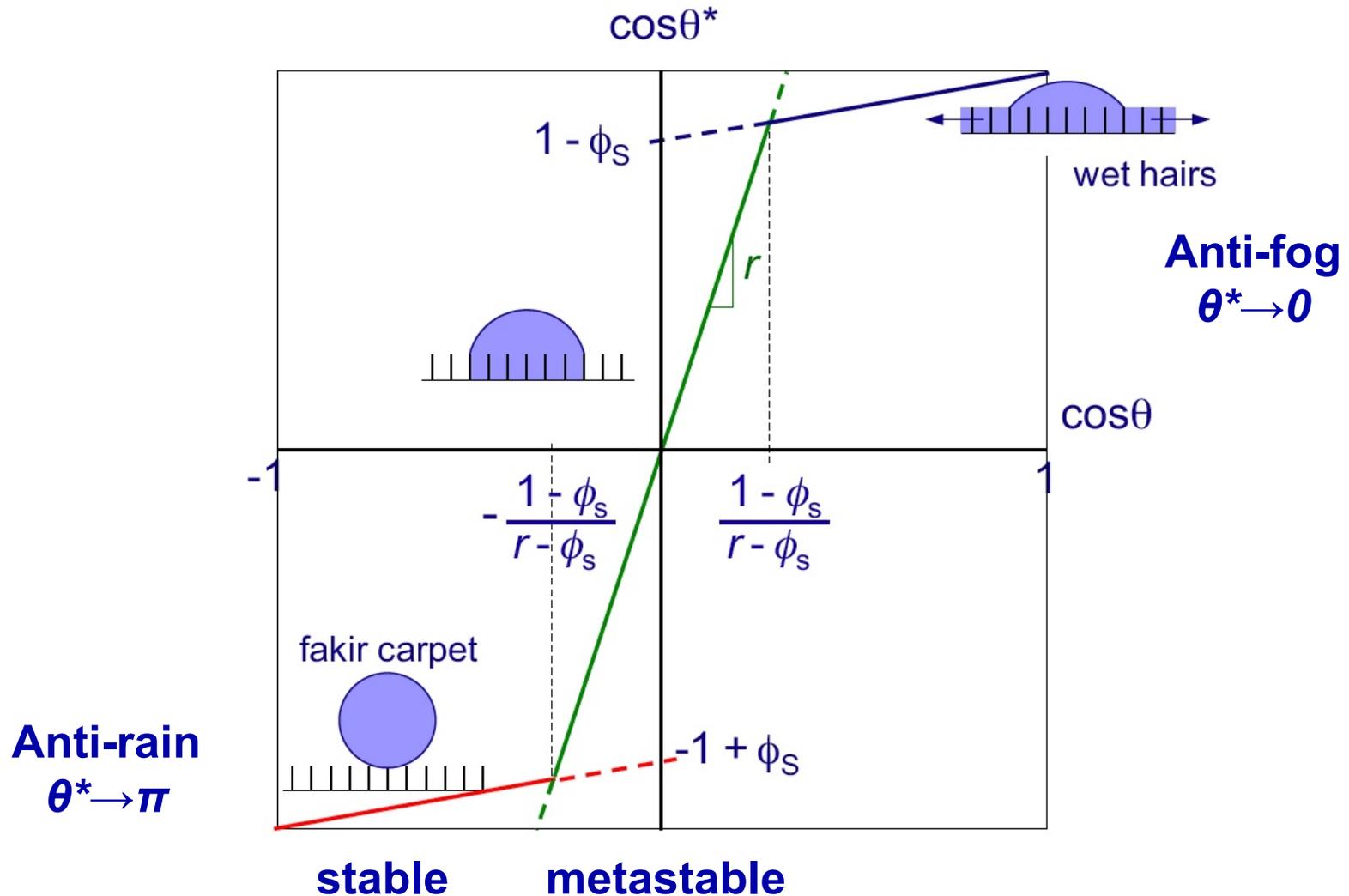


$\theta > \theta_c$ , где

$$\cos \theta_c = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s}$$

Капля этанола на текстурированной изотропной поверхности. Видна плёнка вокруг капли.

# От антидождевых до антитуманных материалов



## Часть 3

# Микро- и нанофлюидика

# Микро- и нанофлюидика

## Приложения

- Обнаружение биоружия
- Допинг-контроль
- Мониторинг окружающей среды
- Point-of-care медицинская диагностика



I-STAT Corp.  
[www.i-stat.com](http://www.i-stat.com)



Illumina  
[www.illumina.com](http://www.illumina.com)



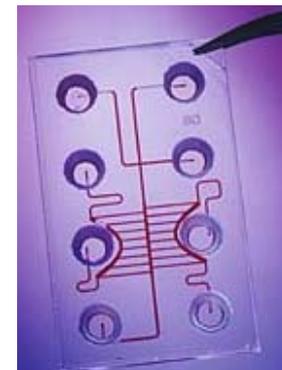
©2006, Illumina Inc. All rights reserved.

## Вызовы и преимущества

- Малые количества реагентов
- Специфичность, чувствительность
- Интеграция и автоматизация
- Портативность и надёжность
- Потенциал для параллельного анализа
- Новая функциональность



Caliper LS  
[www.caliperls.com](http://www.caliperls.com)



## Часть 3

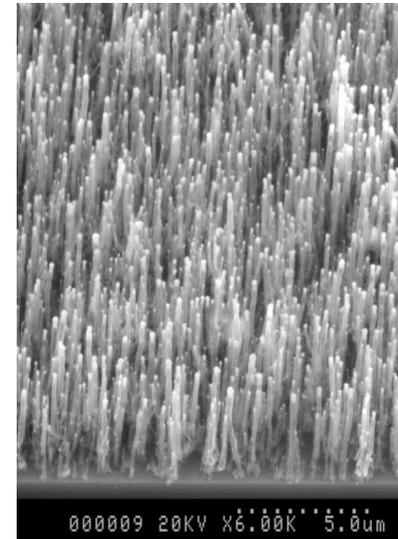
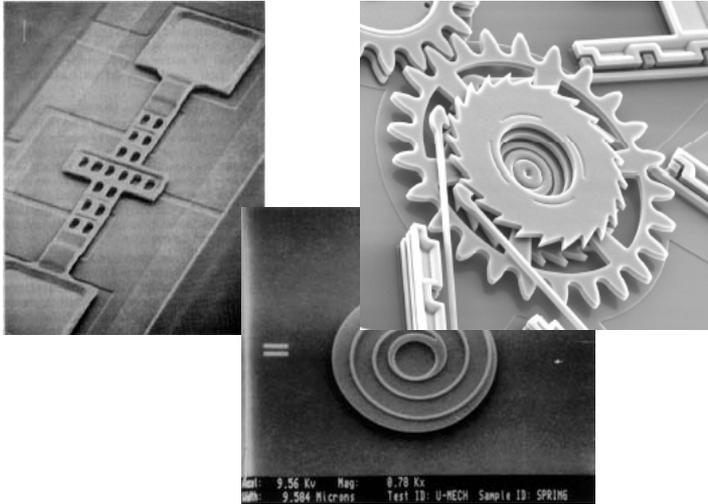
### **Микро- и нанофлюидика А. Эффекты смачивания**

# Гонка в направлении миниатюризации

$\mu\text{m}$



nm



**Потоки в микро/наноканалах, нанопорах**

**Возрастание роли поверхностных эффектов  
создаёт новые проблемы и управляет  
механикой жидкостей.**

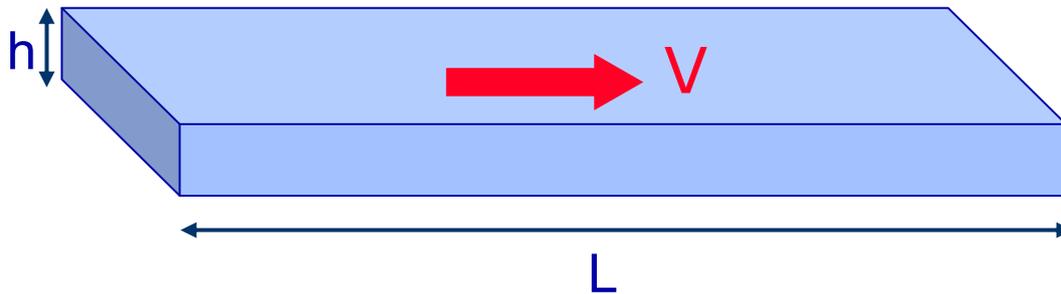
***Нано отличается от микро!***

# Вязкие течения ламинарны => Обычные механические воздействия становятся неэффективными

$P_0 + \Delta P$

$P_0$

*Poiseuille*



$$V = -\frac{\Delta P}{L} \frac{h^2}{12\eta}$$

Ег :  $V = 1$  мм/с,  $L = 1$  см,  $\eta = 10^{-3}$  Па.с ...  $\Delta P$  ?

$h = 1$  мм       $\Delta P = 0.1$  Па

$h = 100$  нм       $\Delta P = 100$  атм!

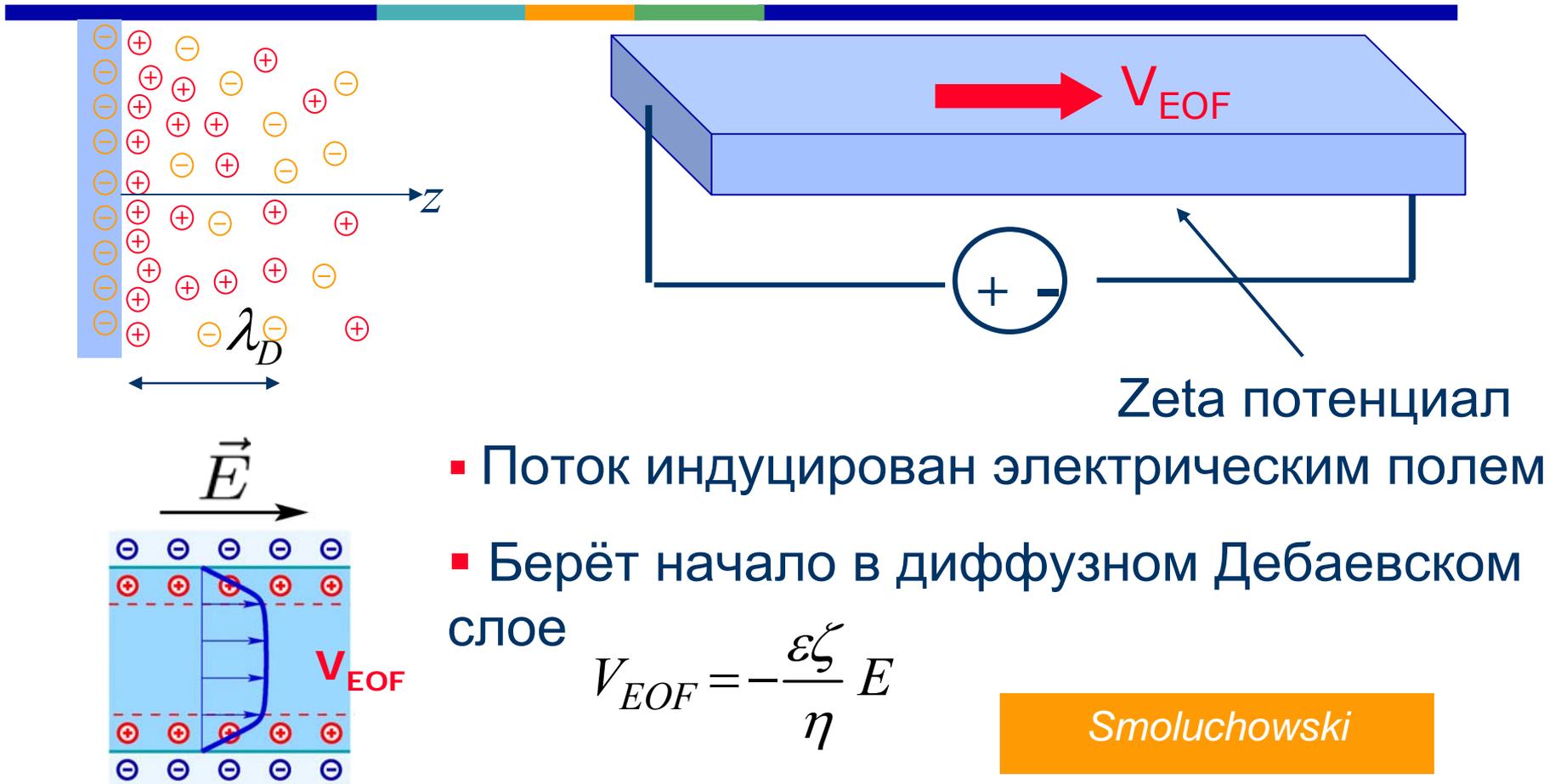


$\Delta P \sim 10$  атм  
(100 м)



$\Delta P \sim 1$  атм

# Более эффективное решение: Электроосмос

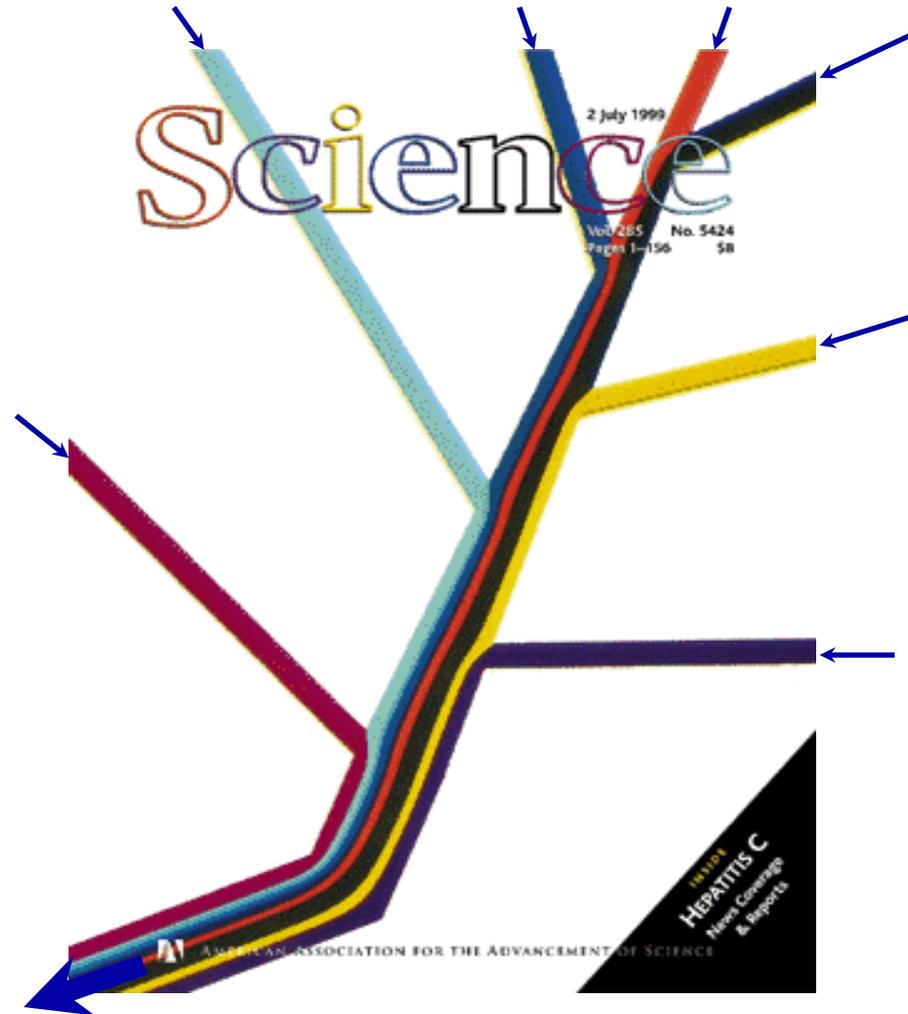


Избыточный заряд только в Дебаевском слое,

$$\lambda_D = O(1-100\text{nm})$$

# Течения ламинарны=>перемешивание затруднено

*Kenis et al*

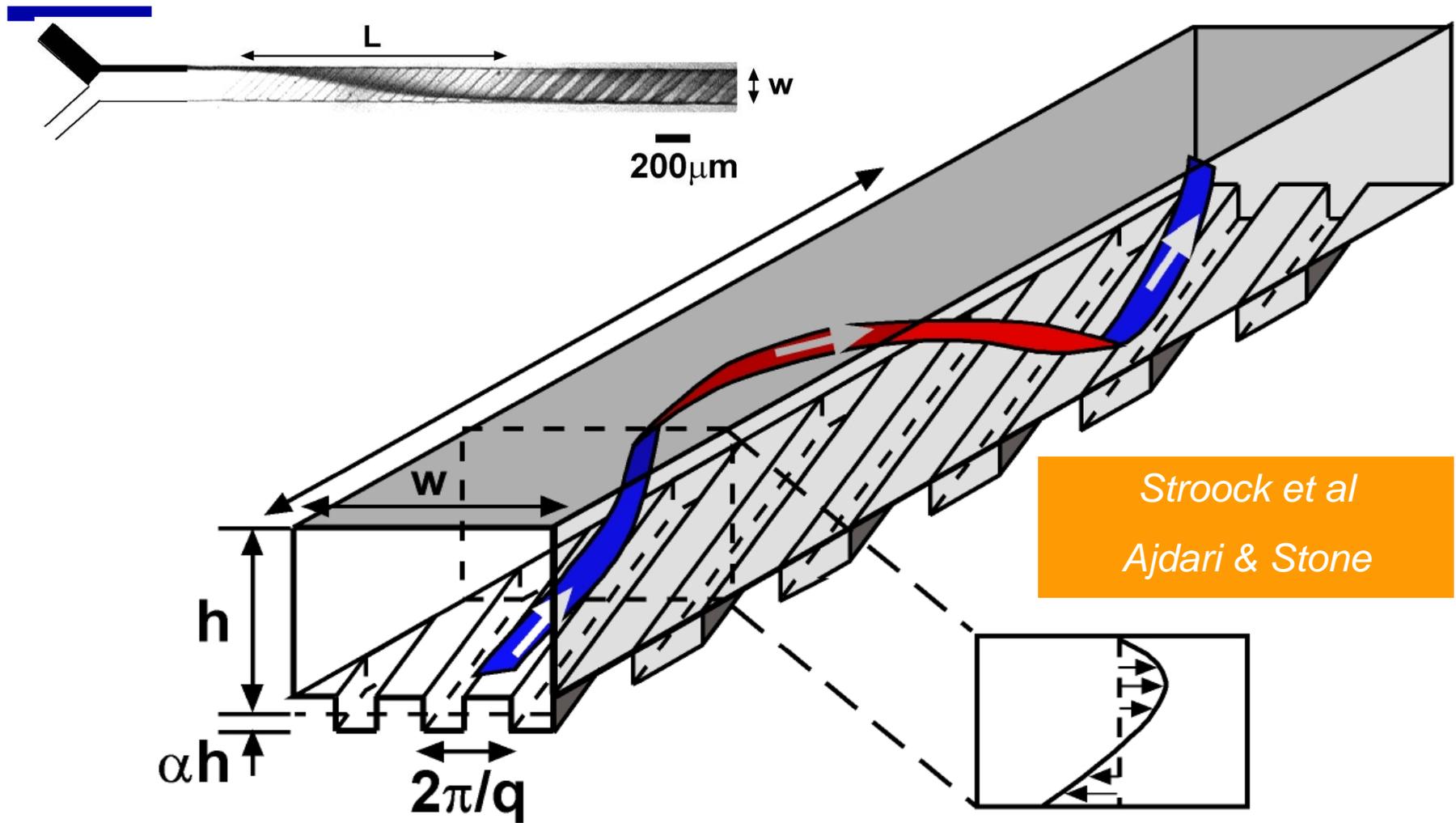


# Цели...

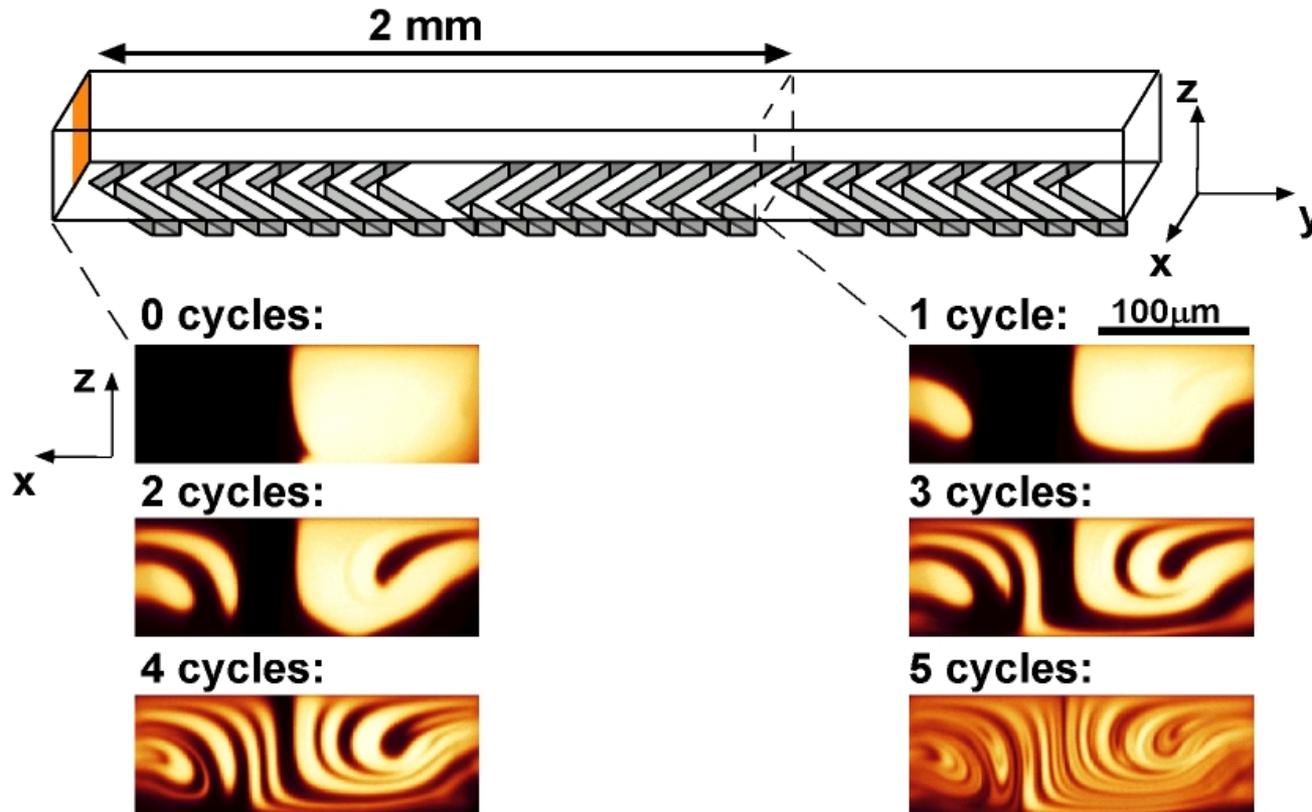
---

- **Использовать поверхности**
  - оптимизировать поверхностные явления
  - Использовать последние достижения в (нано) инженерии поверхностей
  
- **Дизайн новых материалов и устройств**
  - bottom-up like («снизу вверх») подход для флюидики
  - Поиск новых функциональностей?

# Другое решение: Feeling groovy ... (быстрое перемешивание)



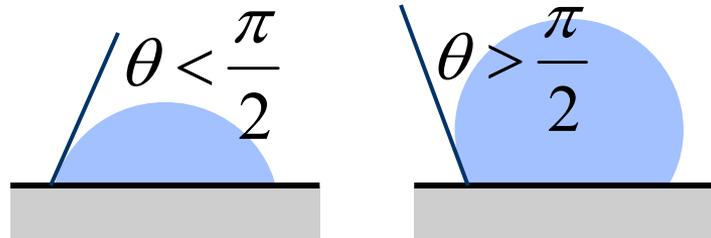
# Пассивный хаотический миксер



Работает при  $Re=0$

Гидродинамическая дисперсия  
также уменьшается  
Легко интегрируем

# Решение: Скольжение versus (не)смачивания (быстрое течение)



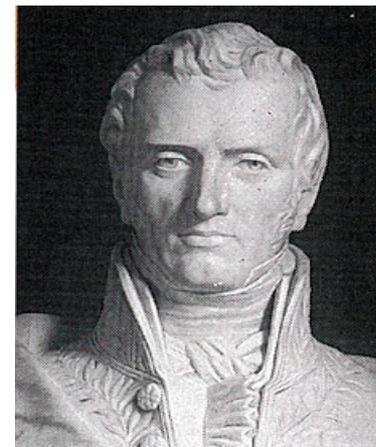
Изменить гидродинамические граничные условия прилипания на условие Навье

$$v_s = b \partial_n v$$

*Sobolev & Churaev*

*Vinogradova*

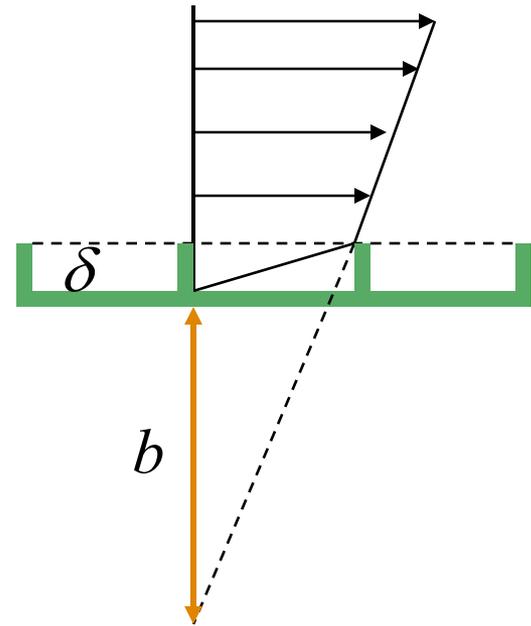
*Barrat & Bocquet*



# Супергидрофобное скольжение

## Сёрфинг на «воздушной подушке»

$$b = \delta \left( \frac{\eta_L}{\eta_V} - 1 \right) \approx 50\delta$$

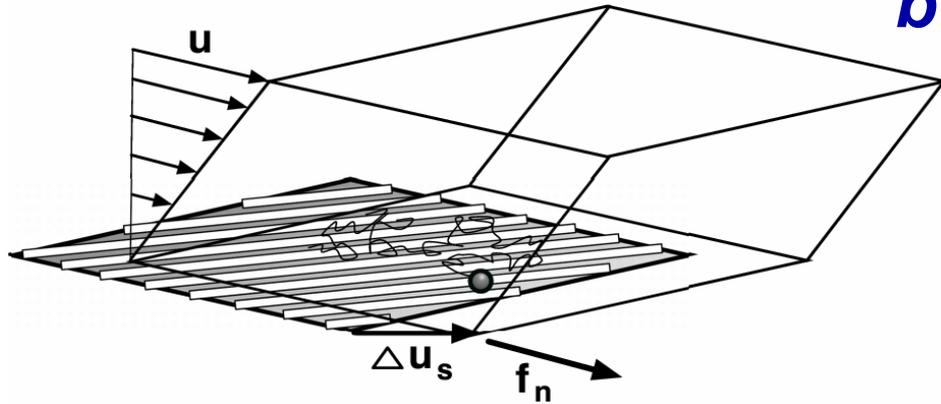


$b = O(1-100 \mu\text{m})$  в зависимости от высоты элементов текстуры

$b$  поверхности – эффективная величина

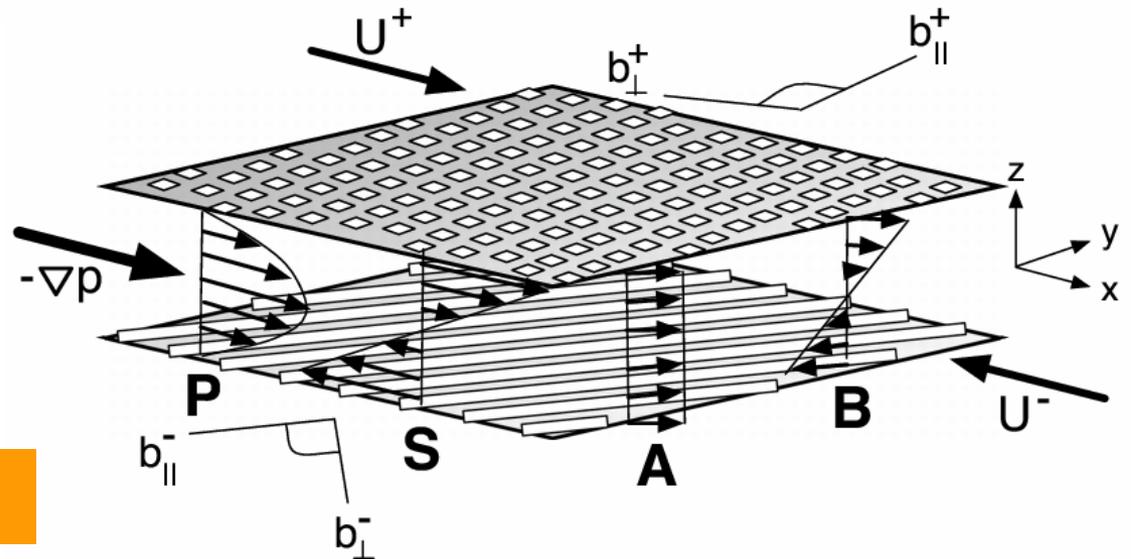
# Супергидрофобное скольжение

$\mathbf{b}$  – в общем случае тензор



$$\mathbf{v}_s = \mathbf{b}(\hat{n} \cdot \nabla \mathbf{v})$$

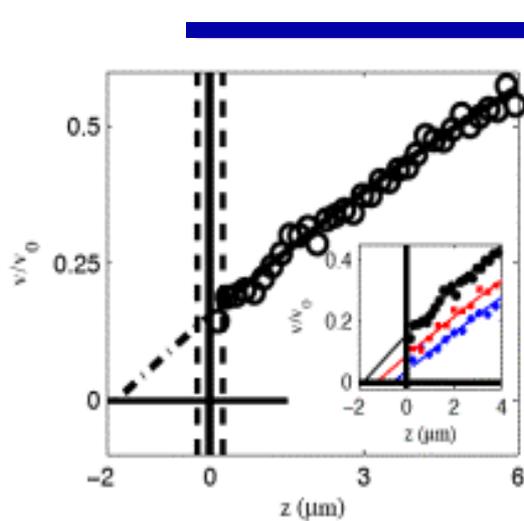
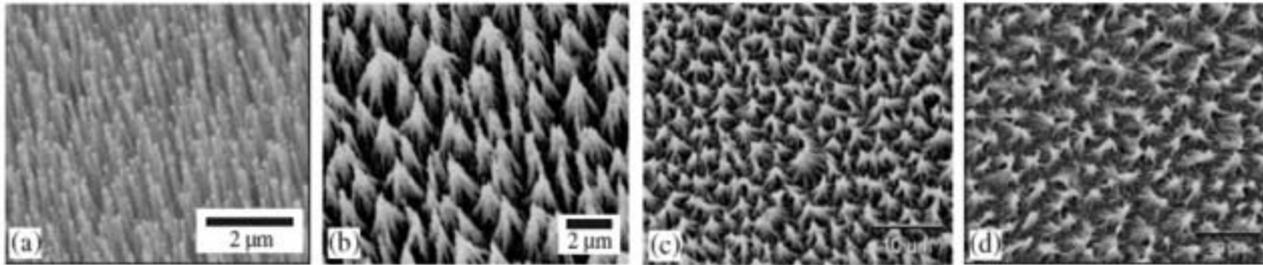
$$\mathbf{b} = \{b_{ij}\}$$



Bazant & Vinogradova

# Лес нанотрубок на стенке микроканала

## Гидрофобизация функционализацией тиолами



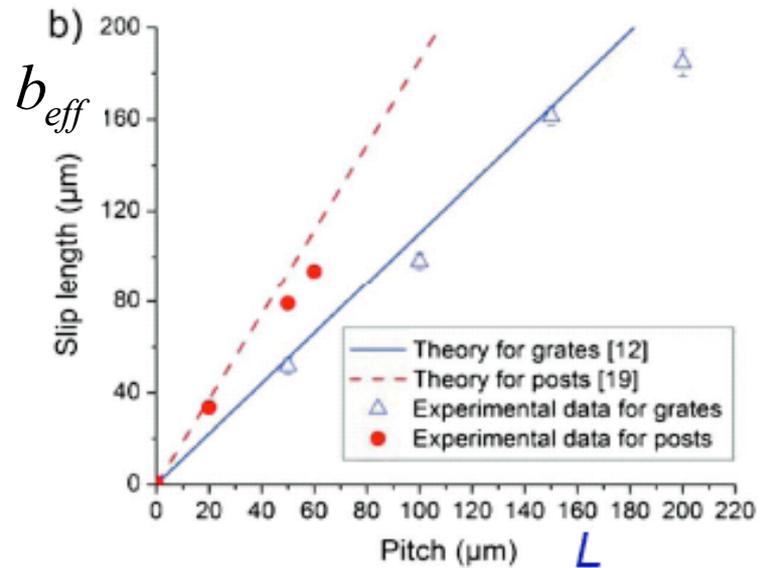
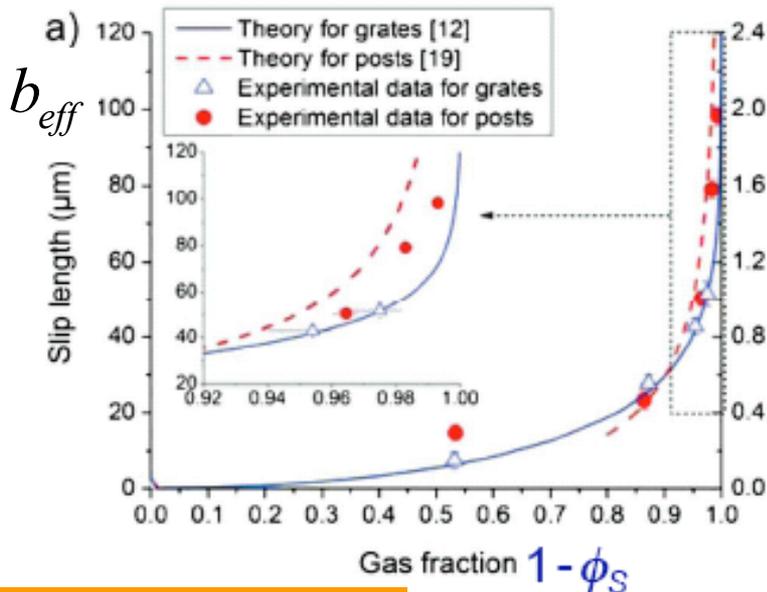
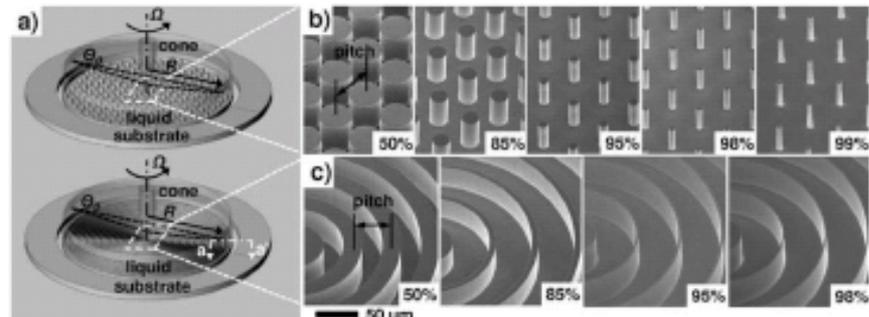
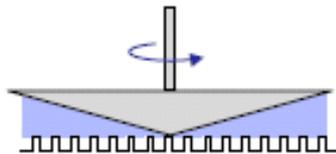
**μ-PIV**

Размер  
текстуры  $L$

Микронное  
скольжение

*Joseph et al*

# Другие примеры

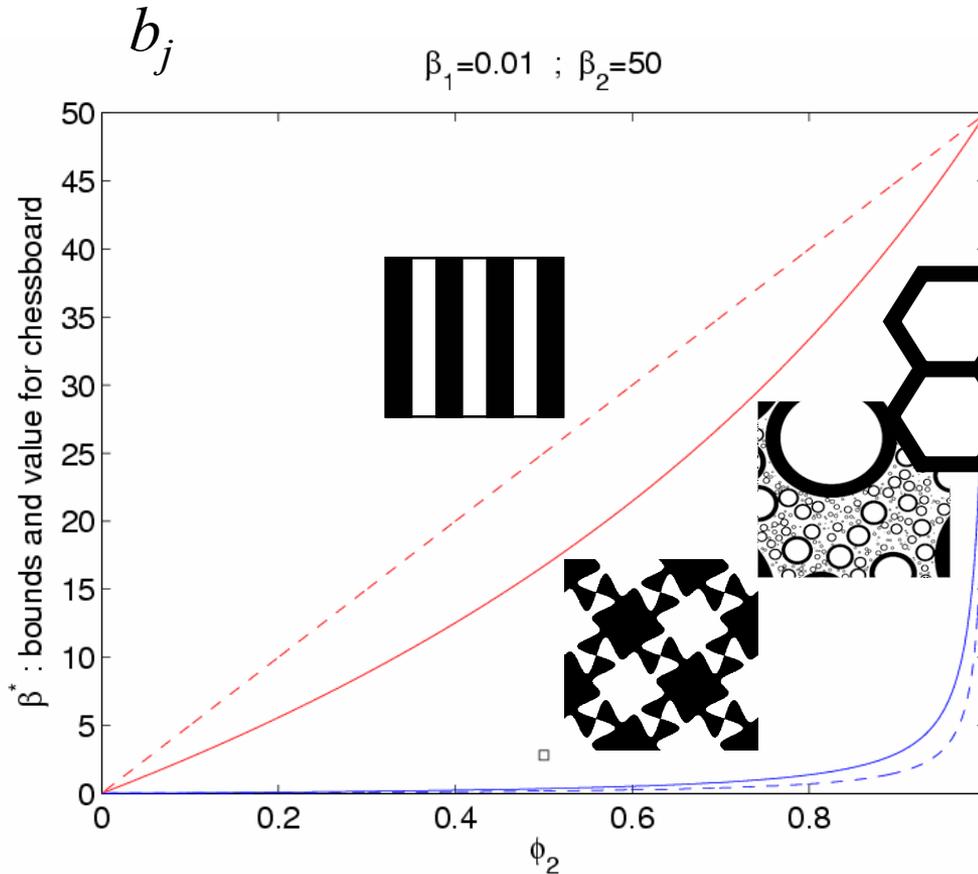


# Эффективное скольжение по текстуре



$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{\mathbf{k}^*}{\mu} \langle \nabla p \rangle$$

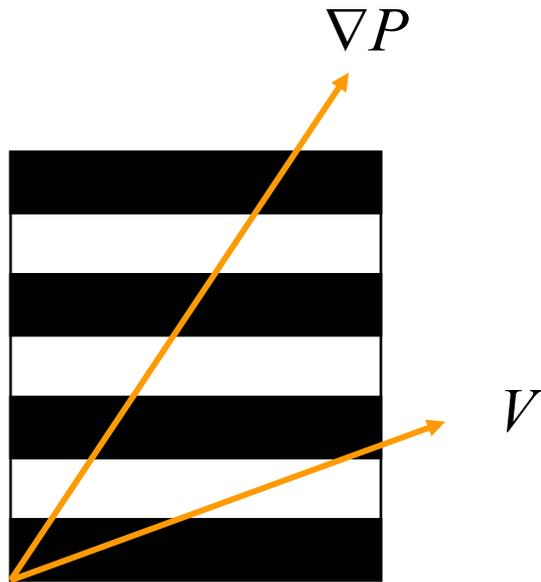
$$k_{ij}^* = \frac{h^2}{12} (1 + 6\beta_{ij})$$



$$k^L \leq k^* \leq k^U$$

$$b^* \sim 20-40 \mu\text{m}$$

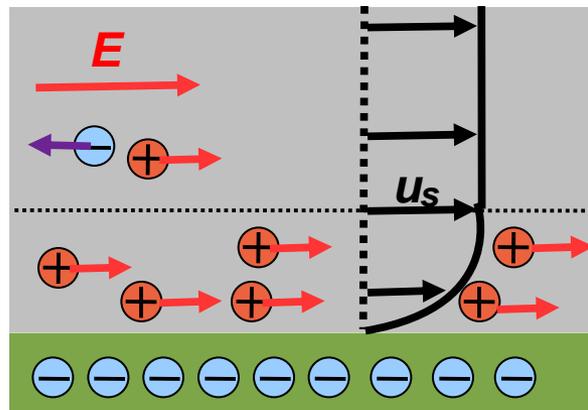
# Поперечные течения: Миксеры



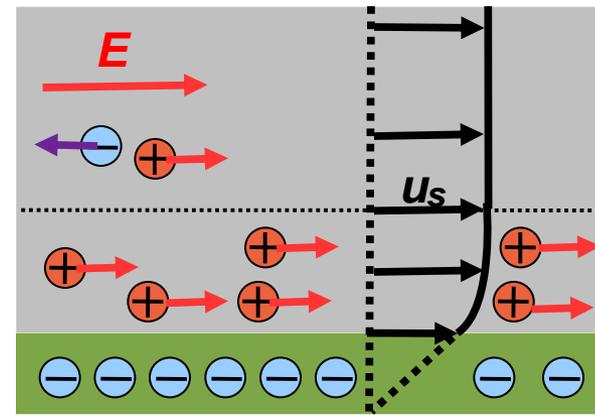
**Направление скольжения не совпадает с направлением сдвига или градиента давления**

# Осмоз на скользкой поверхности

- Нанометровое скольжение, но большое по сравнению с межфазной толщиной
- Назад к электроосмосу



$M$

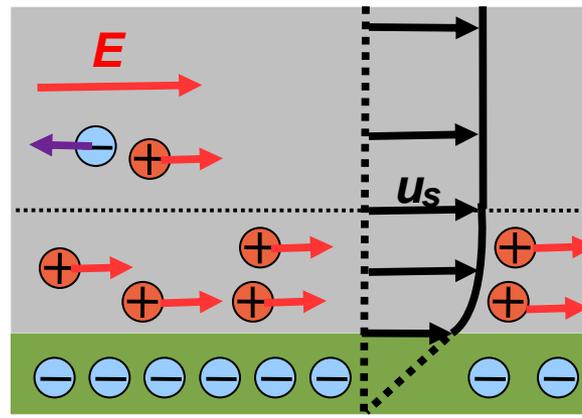
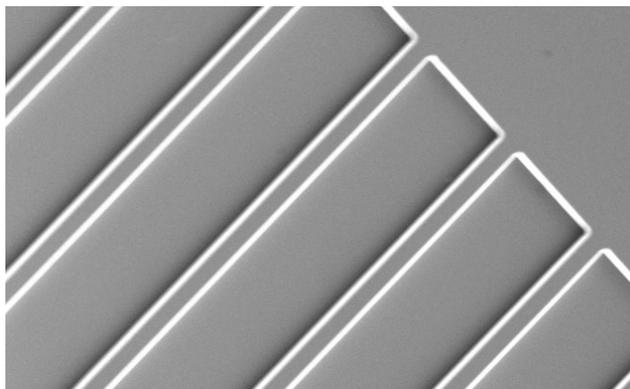


$$b \geq \lambda_D$$

$$M_e = \frac{u_s}{E_t} = -\frac{q\lambda_D}{\eta} \left( 1 + \frac{b}{\lambda_D} \right)$$

**Ожидается огромный эффект!**

# Вызов: Супергидрофобная электрокинетика



$$\mathbf{M}_e = -\frac{q_0 \lambda_D}{\eta} \left( 1 + \frac{b_{eff}^{\parallel}}{\lambda_D} \right) \mathbf{I}$$

(заряженная  
поверхность газа)

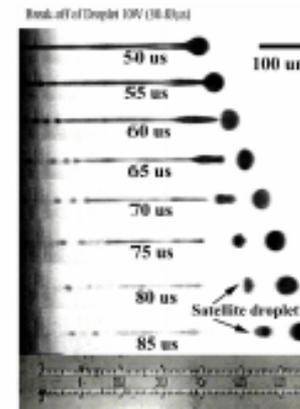
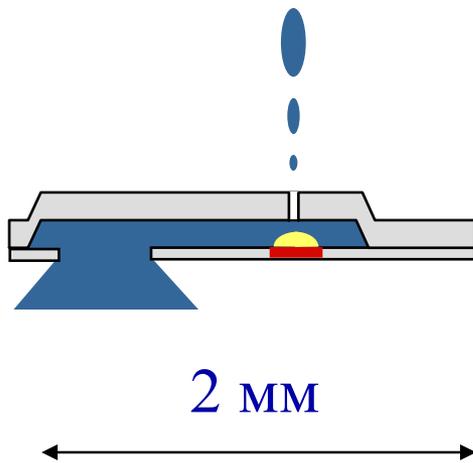
Ожидается усиление эффекта!

## Часть 3

### **Микро- и нанофлюидика В. Эффекты капиллярности**

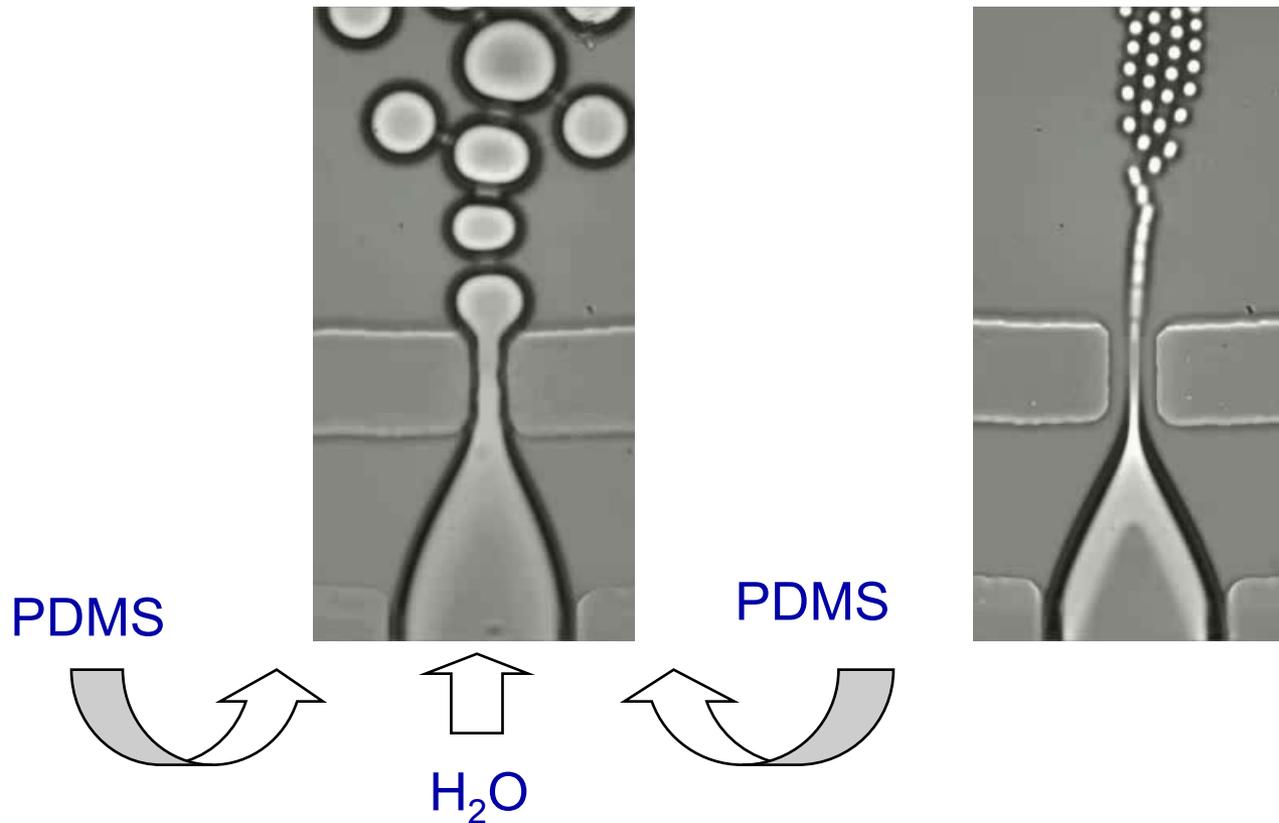
# Одно из основных приложений микрофлюидики

## Струйная печать



Релеевская неустойчивость

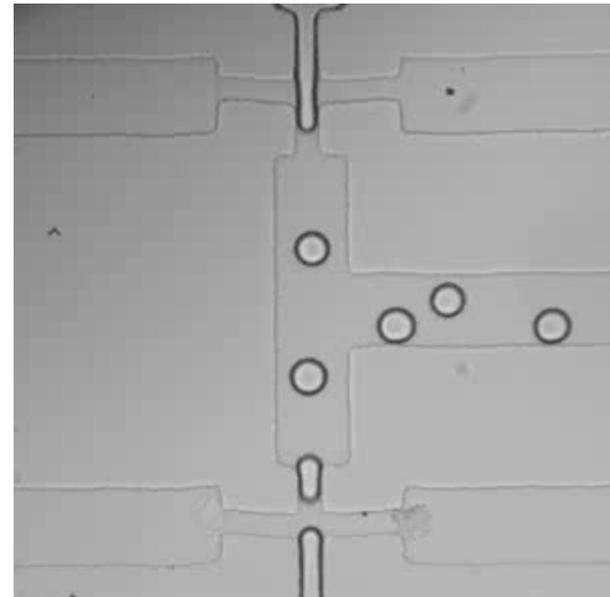
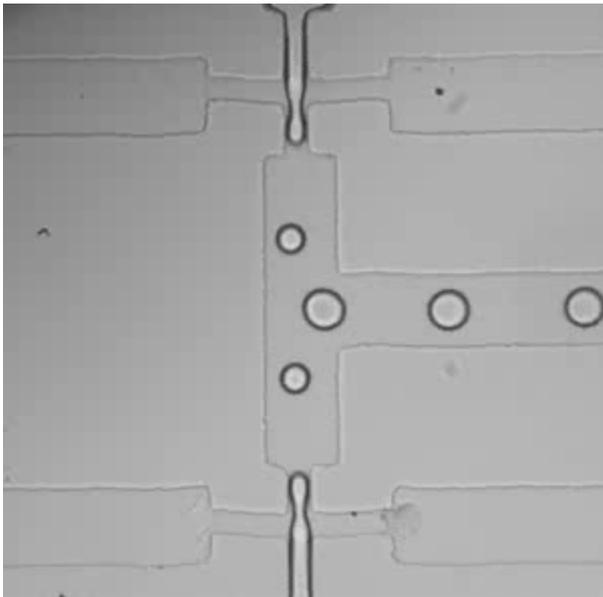
# Приготовление эмульсии в микроканале



Клипы иллюстрируют образование эмульсии в потоке. (Слева) В медленно текущую воду (в центре) инжектируется с 4 раза большей скоростью (в 6 раз более вязкое) силиконовое масло. Проходя через отверстие ( $40 \mu\text{m}$ ) струя масла образует капли, которые не коалесцируют благодаря добавленному ПАВ. (Справа) Поток масла увеличен в 50 раз. В результате, струя воды имеет меньший диаметр и распадается на капли меньшего размера

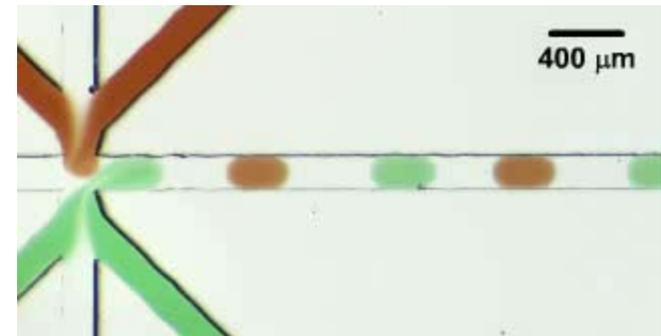
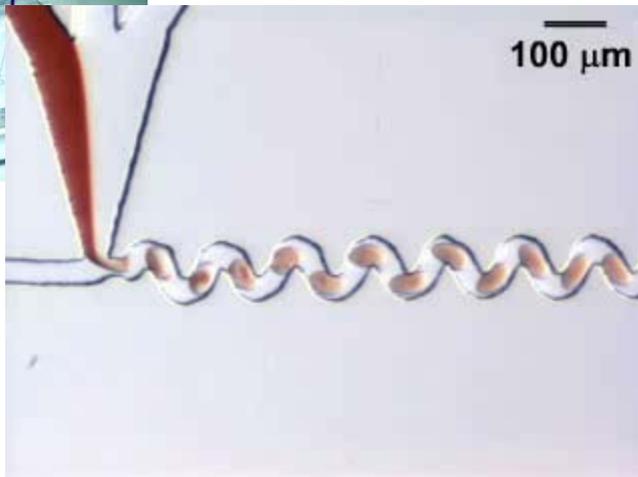
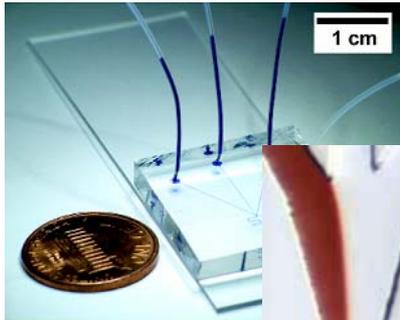
# Управление коалесценцией капель

Weitz



**Слева: Т используется для коалесценции капель, вызванной электрическим полем. Справа: то же устройство, но из-за отсутствия поля и добавления ПАВ коалесценции не происходит**

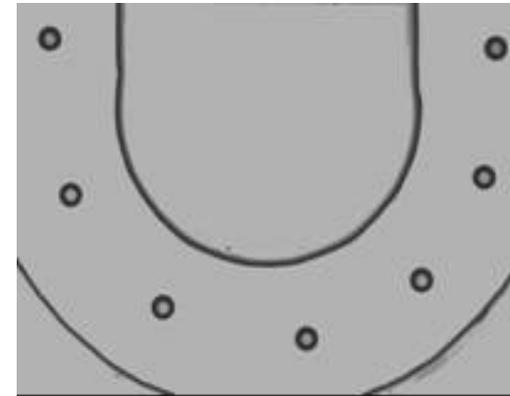
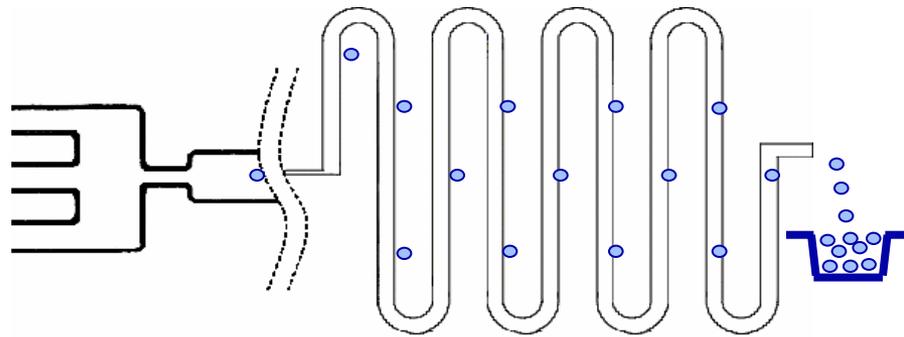
# Управление перемешиванием



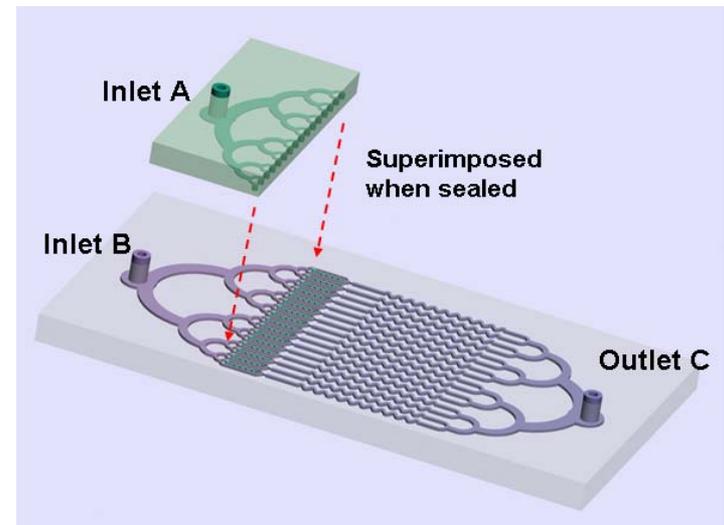
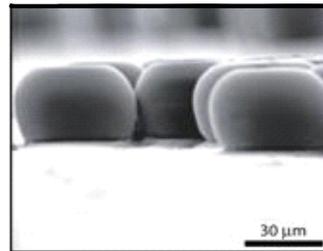
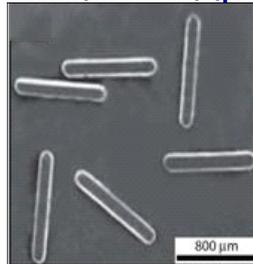
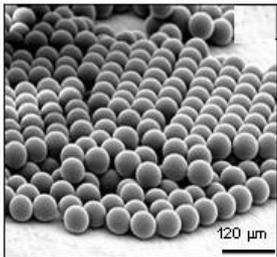
Управление перемешиванием с помощью геометрии каналов и гидродинамики. (Слева) Быстрое перемешивание. (Справа) Подавление перемешивания.

# Приложение: Реактор для непрерывного синтеза полимерных частиц

Фото- или термоиницированное, redox полимеризация, гелеобразование



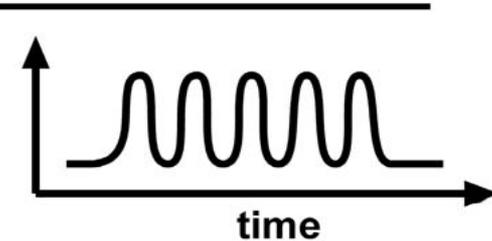
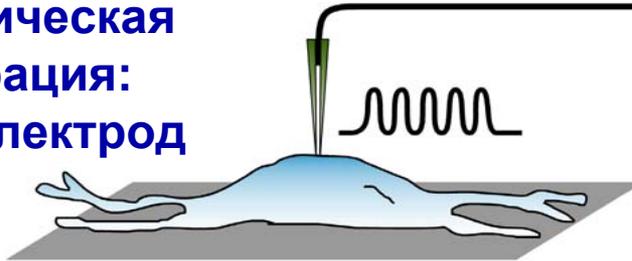
Синтез моодисперсных частиц с заданным размером, формой, внутренней структурой, морфологией и составом. Параметры и геометрия управляются с помощью гидродинамики



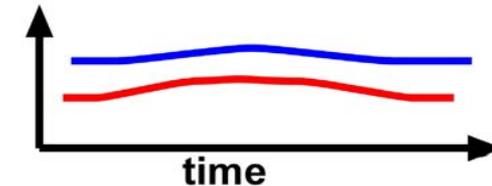
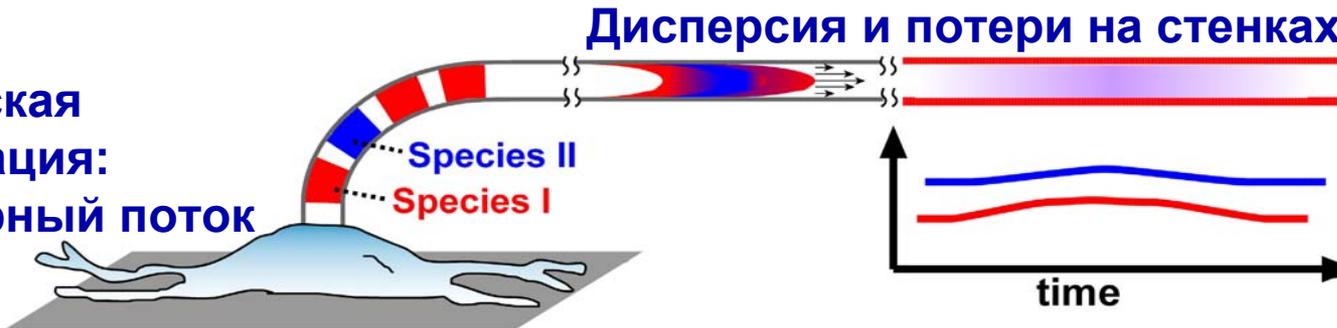
*Kumacheva & Whitesides*

# Приложение: Химическая стимуляция, регистрация

Электрическая регистрация:  
микроэлектрод

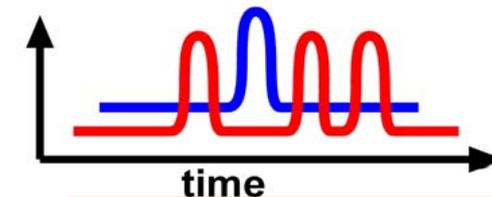
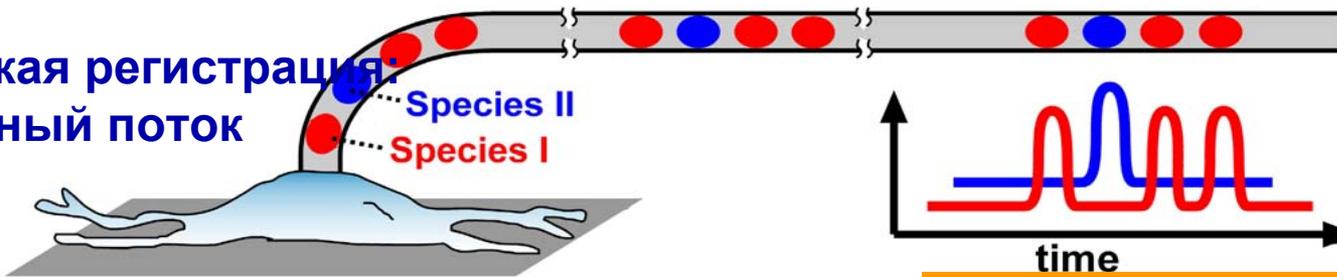


Химическая регистрация:  
Ламинарный поток



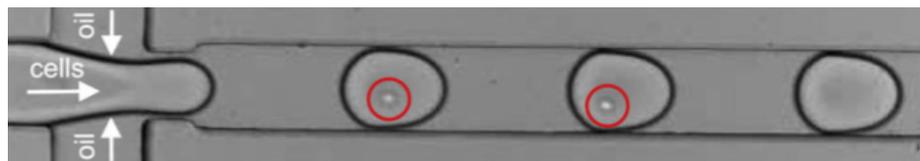
Отсутствие дисперсии и потерь на стенках

Химическая регистрация:  
Двухфазный поток

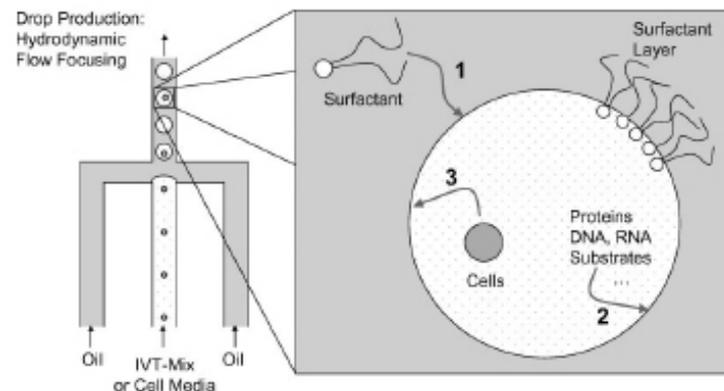


# Приложение: Капсулирование клеток.

Гибридома – клеточный гибрид, полученный при слиянии нормальной антителообразующей клетки (лимфоцита) и миеломной опухолевой клетки, способный синтезировать моноклональные антитела и к неограниченному росту в искусственной питательной среде

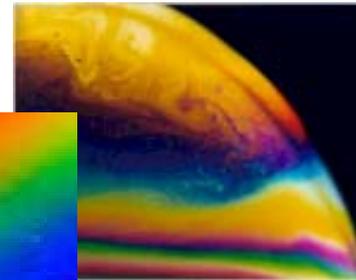
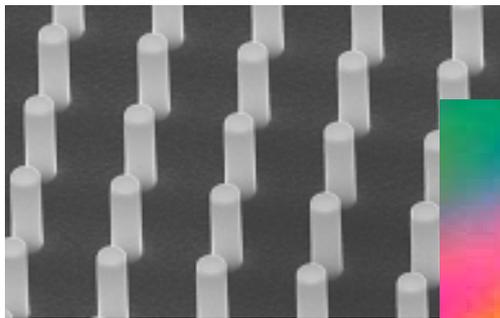


Weitz



Эмульсии в устройствах для микрофлюидики могут быть использованы для манипуляций с клетками. Пример – капсулирование и инкубация гибридомы. Средой является фторсодержащее масло. Для стабилизации пиколитровых капель воды используется фторсодержащий ПАВ на основе блок-сополимеров (PFPE, PEG). Эмульсия является биосовместимой. Капсулирование наночастиц с антигеном ведёт к их адгезии к антителам. Затем производится сепарация и анализ.

# Конец



# Благодарности

- A.Ajdari
- J.Bico
- L.Vocquet
- Р.Исмагилов
- Е.Кумачёва
- P.Tabeling
- J.Santiago
- D.Quere
- T.Squires

