

УДК 532.6:541.8

РЕГУЛЯРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ЛИНИИ ТРЕХФАЗНОГО КОНТАКТА НА ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ РАСТЕКАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКАПЕЛЬ¹

Н.А. Ванюшева

Тверской государственный университет,
кафедра теоретической физики

С использованием метода молекулярной динамики обнаружено, что при растекании полимерных наночапель, имеющих примесь мономеров, проявляется флуктуационная неустойчивость линии трехфазного контакта. Учитывая, что аналогичный эффект наблюдается на совершенно иных линейных масштабах (10–100 мкм), сделано предположение о том, что макроскопический периметр смачивания может рассматриваться в качестве самоподобного фрактала.

В 80–90 гг. интенсивно изучалась неустойчивость наступающей линии трехфазного контакта, названная «пальцевой неустойчивостью» ('fingering instability') [1; 2]. Имеется в виду, что под влиянием внешних сил (центробежной, гравитационной) или температурного градиента (обобщенная сила в терминах термодинамики необратимых процессов [3; 4]) на периметре смачивания формируются выступы («пальцы»), опережающие продвижение линии трехфазного контакта в целом. Под ее неустойчивостью понимаются потеря периметра смачивания формы окружности, т.е. гладкой кривой. В [1; 2] и [5] особо отмечается, что когда на линии контакта образуется ободок (rim) наблюдаются периодические модуляции (periodic modulations) периметра смачивания, причем потеря круговой формы смоченной площади имеет место на завершающей стадии растекания.

В [5] особо отмечены, что авторы исследовали новый тип неустойчивости периметра смачивания – спонтанную неустойчивость в отсутствие внешних сил и градиентов. Впервые неустойчивости такого типа были обнаружены в [6] при растекании сквалана по стали. Позднее Вильямс [7] наблюдал «пальцы» ('digitations') контура малых капель силиконовых масел. Он допустил, что эффект может быть связан со слабой летучестью этих масел. Но поскольку силиконовые масла практически нелетучи, то даже слабую летучесть можно объяснить наличием низкомолекулярных примесей, вызывающих некоторый эффект Марангони. Вместе с тем, Вильямс допускал альтернативное объяснение, сводящееся к тому, что спонтанная неустойчивость просто

¹ Работа выполнена под руководством и при участии проф. В.М. Самсонова

присуща наступающей линии трехфазного контакта, вне связи с внешними или внутренними градиентами.

Последовательные подходы к проблеме стабильности реальных термодинамических систем – область термодинамики необратимых процессов [8; 9], причем это направление современной термодинамики тесно связано с теорией катастроф и синергетикой. Следует особо отметить диалектическую взаимосвязь между явлениями самоорганизации (спонтанного повышения упорядоченности системы) и хаосом [10–12]. Хаос часто выступает в качестве необходимого условия и предшественника регулярности (упорядоченности). С этой точки зрения, нет ничего удивительного в том, что нестабильность линии трехфазного контакта сочетается с формированием регулярной (квазипериодической) структуры линии трехфазного контакта. Таким образом, такая линия трехфазного контакта может рассматриваться в качестве одного из паттернов самоорганизации и перехода от хаоса к упорядоченности. На рис. 1, *а* представлен вид сверху на каплю полидиметилсилоксана (ПДМС), взятый из работы французских авторов [5] и демонстрирующий, по их мнению, рассматриваемую нестабильность. Однако гораздо интереснее представляется рис. 1, *б*, на котором представлена интерферограмма линии трехфазного контакта для капли фреонового масла на стекле.² Из рисунка видно, что выступы (пальцы) являются бимодальными: размером порядка 100 и 10 мкм.

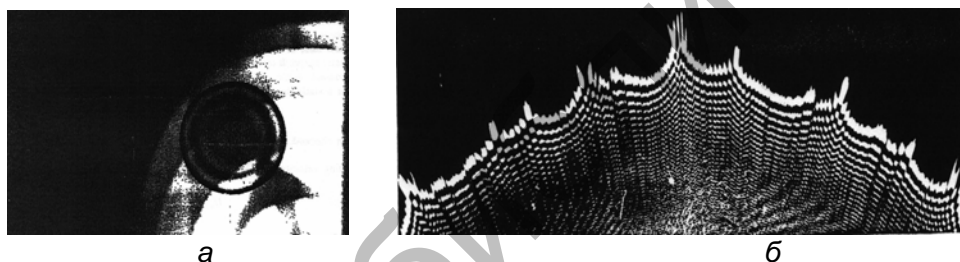


Рис. 1. Интерферограммы периметра смачивания растекающейся капли: *а* – работа [5], *б* – интерферограмма полученная Б.Д. Суммом и В.В. Незовцевым

Для выяснения природы спонтанной нестабильности линии трехфазного контакта и выяснения возможности аналогичного эффекта при растекании наноразмерных капель нами было осуществлено

² Данная интерферограмма была впервые представлена в 1999 г., в стендовом докладе Б.Д. Сумма и В.В. Низовцева на конференции в Москве, посвященной 100-летию со дня рождения академика П.А. Ребиндера. Данный доклад не представлен в тезисах, а соответствующую публикацию нам отыскать не удалось. Рисунок был предоставлен В.М. Самсонову Б.Д. Суммом с разрешением включать его в публикации.

компьютерное молекулярно-динамическое моделирование растекания полимерных наноразмерных капель, в том числе нанокapель с примесью низкомолекулярного компонента (мономеров). Цепные молекулы моделировались системой взаимодействующих центров. Каждый участок такой модельной цепи воспроизводит сегмент Куна реальной полимерной цепи (подробнее см. в нашей предыдущей работе [12]). Согласно [13], степень гибкости полимерных цепей оказывает очень сильное влияние на механические и иные свойства полимеров. Достаточно отметить, что материалы на основе гибкоцепных полимеров называют каучукоподобными, а материалы на основе жесткоцепных полимеров – пластическими массами. Ниже будут представлены результаты, относящиеся к случаю идеальных гибких цепей (коэффициент жесткости $K = 0$) и полужестких цепей $K = 0.5$. Этот параметр программы варьируется в пределах от нуля до единицы. Именно поэтому модельные системы, характеризующиеся значением $K = 0.5$ названа полужесткими. Очевидно, этот случай наиболее адекватен ПДМС при обычных (комнатных) температурах. Действительно, с одной стороны, силиконовые масла обладают хорошей текучестью, что свидетельствует о достаточно высокой гибкости соответствующих олигомерных молекул. С другой стороны, как отмечается в [13], боковые заместители, в том числе метильные группы, должны в той или иной степени понижать степень гибкости молекул.

На рис. 2 и рис. 3 представлены конечные (квазистатические) конфигурации каплей, отвечающих случаю идеально-гибких цепей в отсутствие примесей мономеров (рис. 2) и при добавлении 5% мономеров (по отношению к общему числу взаимодействующих центров $N = 5000$). Рис. 2 и рис. 3 не выявляют существенных отличий, а периметр смачивания имеет форму, близкую к окружности.

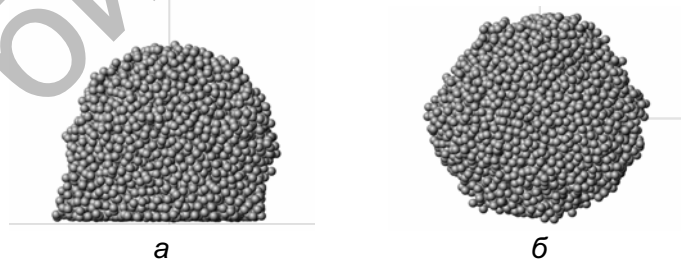


Рис. 2. Конечная квазистатическая конфигурация нанокapли, состоящей из гибких октамеров ($K=0$). *a* – вид сбоку, *б* – вид сверху

Ситуация радикально меняется при переходе к полугибким полимерам: рис. 4, *б* демонстрирует формирование заметного выступа («пальца») в системе, не содержащей низкомолекулярной примеси. При

наличии примеси (рис. 5) наблюдается ряд регулярных выступов меньшего размера (их контуры показаны на рисунке линией). На отдельных участках периметра смачивания эти выступы расположены с той или иной степенью периодичности.

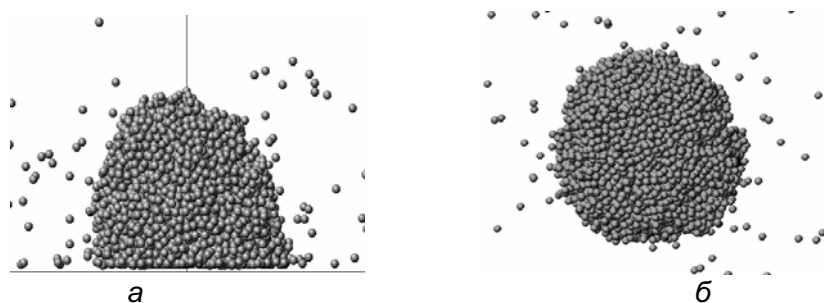


Рис. 3. Одна из конечных конфигураций нанокapли, состоящей из гибких октамеров ($K=0$) с примесью 5% мономеров (a – вид сбоку, b – вид сверху)

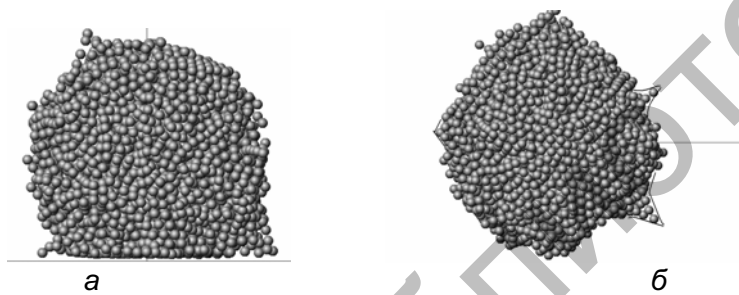


Рис. 4. Конечная конфигурация нанокapли, состоящей из полужестких октамеров ($K=0.5$): a – вид сбоку, b – вид сверху

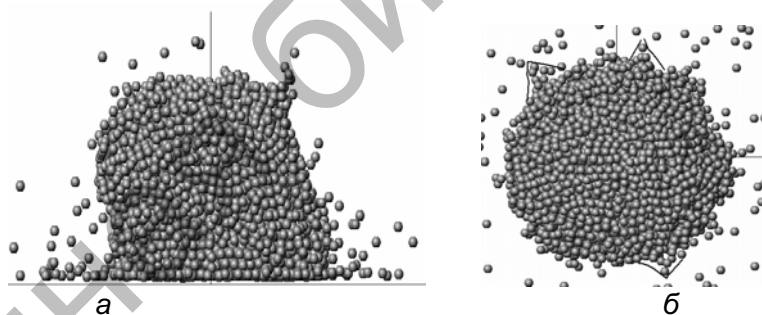


Рис. 5. Конечная конфигурация нанокapли, состоящей из полужестких октамеров ($K=0.5$) с примесью 5% мономеров: a – вид сбоку, b – вид сверху

Заключение. Таким образом, конфигурации полимерных наночапель с примесью мономеров, полученные в молекулярно-динамических экспериментах, также демонстрируют фестонную структуру периметра смачивания, что подтверждает мнение французских авторов [5] о том, что нестабильность периметра смачивания обуславливается наличием примеси низкомолекулярного компонента. Более того, рис. 5, б воспроизводит, в той или иной степени, форму края интерферограммы, показанной на рис. 1, б. Однако «пальцы» на рис. 1, б и рис. 5, б имеют совершенно разные линейные масштабы: 10 мкм и 1 нм. Очевидно этот результат свидетельствует о том, что нестабильную линию трехфазного контакта с регулярными выступами и впадинами можно рассматривать как самоподобный фрактал [14].

Список литературы

1. Troian S.M., Wu X.L. and Safran S.A. Fingering instability in thin wetting films //Phys. Rev. Lett.1989. V. 62(13). P. 1496–1499.
2. Melo F., Joanny J.F., and Fauve S. Fingering instability of spinning drops //Phys. Rev. Lett.1989. V. 63(18). P. 1958–1961.
3. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.-Ижевск: РХД, 2001.
4. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
5. Redon C., Brochard-Wyart F., Rondelez F. Festoon instabilities of slightly volatile during spreading //J.Phys.II France. 1992. No. 2. P. 1671–1676.
6. Bascom W.D., Cottingham R.L., Singletery C.R. Contact angle, wettability and adhesion, F.M. Fowkes Ed. //American Chemical Society: Washington DC. P.381
7. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985.
8. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуации. М.: УРСС, 2003.
9. Пригожин И., Стенгерс И. Время, хаос, квант. М.: УРСС, 2000. С.65–79.
10. Пригожин И. Конец определенности. Ижевск: РХД. 1999. С. 83–97.
11. Весслер О. Турбулентность и хаос. Синергетика. М.: Мир, 1984. С. 180–219.
12. Самсонов В.М., Ратников А.С. Сравнение молекулярно-динамическое изучение растекания простых и полимерных наночапель //Физико-химия полимеров. Тверь: 2006. В.12. С. 118–124.
13. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. С. 89–97
14. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных технологий, 2002.