

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО- ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 681.2

ВИЗНАЧЕННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ РІДИНАМИ ПОВЕРХОНЬ ТВЕРДИХ ТІЛ ШЛЯХОМ ВИМІРЮВАННЯ ГЕОМЕТРИЧНИХ РОЗМІРІВ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

© Горєлов В. О., Кісіль Р. І., Боднар Р. Т., Степанюк Я. В., 2004
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Описано методику та прилад для визначення крайового кута змочування рідиними поверхонь твердих тіл з використанням відеотехніки. В основу взято метод лежачої краплі

Використання речовин із яскраво вираженими поверхневими властивостями характерне для низки галузей промисловості, таких як: хімічна, нафтогазовидобувна, текстильна тощо. Істотною рисою поверхневих явищ є концентрація дуже малих домішок поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі, що має значний вплив на його будову, на поверхневий натяг σ та явища, які залежать від властивостей компонентів у поверхневому шарі.

Під впливом поверхневого натягу маса рідини, за відсутності зовнішніх сил, завжди намагається набрати форми кулі, оскільки найменшою поверхнею, що обмежує даний об'єм, є поверхня кулі. Однак, в результаті дії земного тяжіння ця форма є іншою і її конкретні розміри можуть бути розрахованими.

У випадку, коли існують сили взаємодії між молекулами різноманітних речовин, спостерігається явище змочування, котре визначається інтенсивністю взаємодії між молекулами рідкої, твердої і газоподібної фаз, на границі контакту між якими саме і має місце цей кут змочування.

Якщо молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то розтікання рідини по його поверхні не відбувається. Якщо ж молекули рідини взаємодіють з молекулами твердої речовини сильніше, ніж між собою, то рідина змочує поверхню твердого тіла.

Між цими двома крайніми випадками у залежності від співвідношення інтенсивності молекулярних сил, що діють між молекулами рідини, та сил взаємодії між молекулами рідини і твердого тіла, спостерігаються перехідні випадки неповного змочування.

Для вимірювання крайового кута змочування,

що утворюється рідиною на твердому тілі в середовищі іншої третьої фази, на його поверхню наносять краплю рідини і за допомогою пучка променів світла, направлено паралельно до твердої поверхні, проєктують зображення краплі на екран. На екрані окреслюють контур краплі, що знаходиться на поверхні твердого тіла і через точку дотику трьох фаз проводять дотичну до контуру краплі, за кутом нахилу якої визначають крайовий кут змочування.

Очевидно, що існує потреба у більш високоточному вимірюванні поверхневих властивостей речовин, так як провести вказані вище дотичні є досить складно.

Одним із шляхів отримання інформації про капілярні властивості рідини і, зокрема, крайовий кут змочування поверхні рідиною, є аналіз форми капілярної поверхні за допомогою телевізійної техніки. Такий підхід дозволяє значно прискорити процес вимірювання і підвищити його точність [1,2].

Зв'язок між поверхневою енергією і розмірами краплі складний і недостатньо наочний. Поверхневі сили надають краплі кулястої форми з мінімальною площею поверхні, у той час як гравітаційні розплющують краплю в шар мінімальної товщини. Такі міркування дають підстави для формулювання системи диференціальних рівнянь, розв'язок яких неможливо одержати в елементарних функціях [3,4]:

$$\begin{cases} \frac{d\varphi}{dl} = 2/b - \frac{\sin \varphi}{x} + \frac{2}{a^2} z; \\ \frac{dx}{dl} = \cos \varphi; \\ \frac{dz}{dl} = \sin \varphi. \end{cases} \quad (1)$$

У цих рівняннях $a^2 = 2\sigma / \Delta\rho$ – капілярна стала, σ – поверхневий натяг рідини, $\Delta\rho$ – різниця густин контактуючих фаз, φ – кут нахилу дотичної до профілю лежачої краплі у даній точці, l – довжина дуги профілю краплі від омболічної точки до поточної, x – горизонтальна координата точки профілю, z – вертикальна координата точки профілю, b – радіус кривизни при вершині краплі.

Рівняння капілярності (1) дають можливість описати реальний профіль лежачої краплі у безрозмірних координатах:

$$\frac{d\varphi}{dl_1} + \frac{\sin \varphi}{x_1} = \frac{2}{\sqrt{\beta}} + 2z_1. \quad (2)$$

Форма краплі визначається коефіцієнтом β . Діапазон зміни коефіцієнта β можна оцінити, виходячи із реально можливих значень a^2 та R_0 ($\beta = 0,1 \div 10$), де R_0 – радіус кривизни при вершині краплі.

Розв'язок системи рівнянь (1), (2) – це набір значень $\varphi_i, l_i/a, x_i/a, z_i/a$ для певного значення β , де $i=1..n$, n – кількість точок, отриманих у процесі розв'язку.

Таким чином, існує можливість розраховувати геометричні параметри лежачої краплі шляхом розв'язку основного рівняння капілярності з одного боку і визначати їх за допомогою відеотехніки на реальній краплі – з іншого, що дозволяє запропонувати методикку визначення крайового кута змочування рідинами поверхонь твердих тіл, яка базується на вимірювання цих параметрів краплі.

Пропонується як параметри, що однозначно характеризують меридіанний переріз лежачої краплі рідини, використати значення площі цього перерізу S , висоту лежачої краплі z та ширину профілю у місці контакту із поверхнею твердого тіла d .

Необхідно за вказаними параметрами лежачої краплі та площею її меридіанного перерізу визначити значення крайового кута змочування даною рідиною матеріалу підкладки, на якій ця крапля сформована.

На рис. 1 наведено блок-схему алгоритму розрахунку, який пов'язує вказані параметри краплі із крайовим кутом змочування.

Значення коефіцієнта форми β змінюється від 0,1 до 1 з кроком 0,1; а від 1 до 10 – з кроком 1. На кожному кроці циклу знаходяться розв'язки основного рівняння капілярності (2) (блок 3). Далі проводять вибірку тих розв'язків, що відповідають значенням кута $\varphi = 1 \div 180^\circ$ ($\Delta\varphi = 1^\circ$). Отримані дані зберігаються. Наступний етап – це обчислення значень S/z^2 та d/z (блок 6), які відповідають цим

значенням кутів φ .

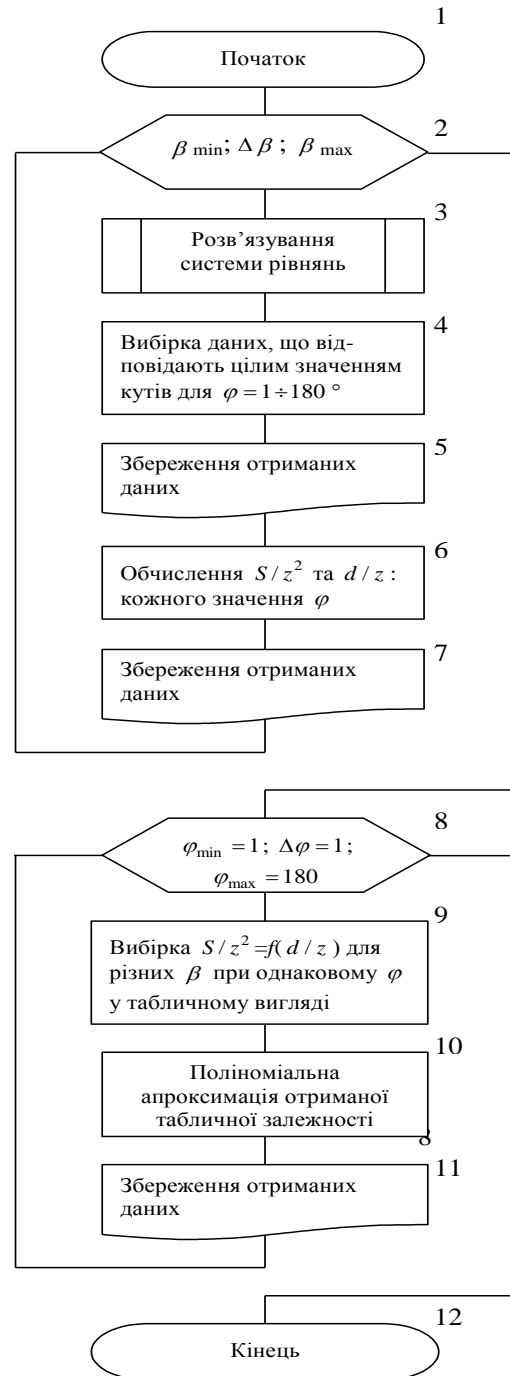


Рис. 1. Блок-схема алгоритму отримання залежностей $S/z^2 = f(d/z)$ для $\varphi = 1 \div 180^\circ$

Отримані значення зберігаються. Далі з кожної збереженої групи розв'язків, отриманої при зміні коефіцієнта форми, здійснюють вибірку значень S/z^2 та d/z , що відповідають кожному із значень $\varphi = 1 \div 180^\circ$ (блок 9). Таким чином отримують залежності параметра S/z^2 від d/z у табличному

вигляді. Після цього табличні залежності замінюються поліноміальними.

Так, для кута $\varphi = 59^\circ$ вказана залежність має вигляд $y = -0,0003x^2 + 0,0361x + 2,5031$, а для кута $\varphi = 149^\circ$: $y = -0,0004x^2 + 0,0377x + 1,0374$.

На рис. 2 показано результати розрахунку вказаної залежності для $\varphi = 59^\circ$ (рис.2а) та $\varphi = 149^\circ$ (рис.2б).

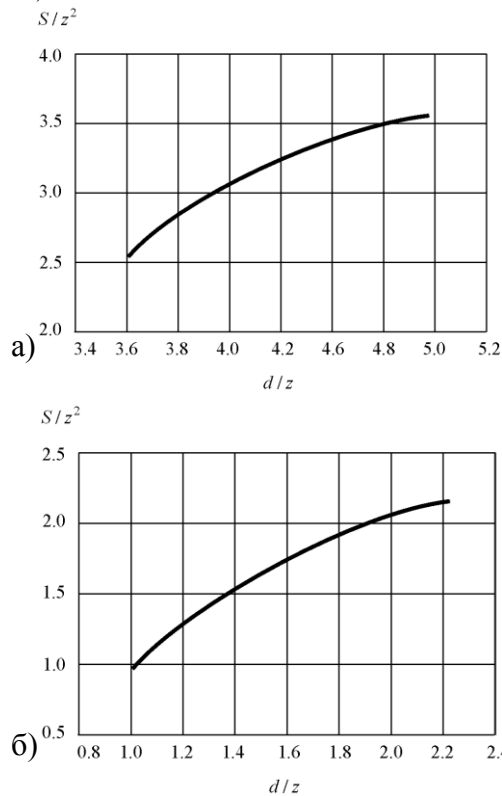


Рис. 2. Залежності S/z^2 від d/z для $\varphi = 59^\circ$ (а) та $\varphi = 149^\circ$ (б)

На рис. 3 наведено блок-схему алгоритму знаходження значення крайового кута змочування рідиною підкладки з твердого тіла. За допомогою спеціальної відеокамери визначаються параметри S/z^2 та d/z лежачої краплі рідини (блок 2). Далі знаходять залежності, для яких значення d/z є реальними. Для кожної залежності обчислюється відхилення Δ розрахованого значення S/z^2 від знайденого у ході дослідження (блоки 4, 5). Після цього знаходять мінімальне відхилення з усіх знайдених. Значення φ , що відповідатиме мінімальному відхиленню, буде шуканим крайовим кутом змочування θ .

Слід зазначити, що визначити істинне значення крайового кута змочування буває нелегко. Причини цього полягають у наступному.

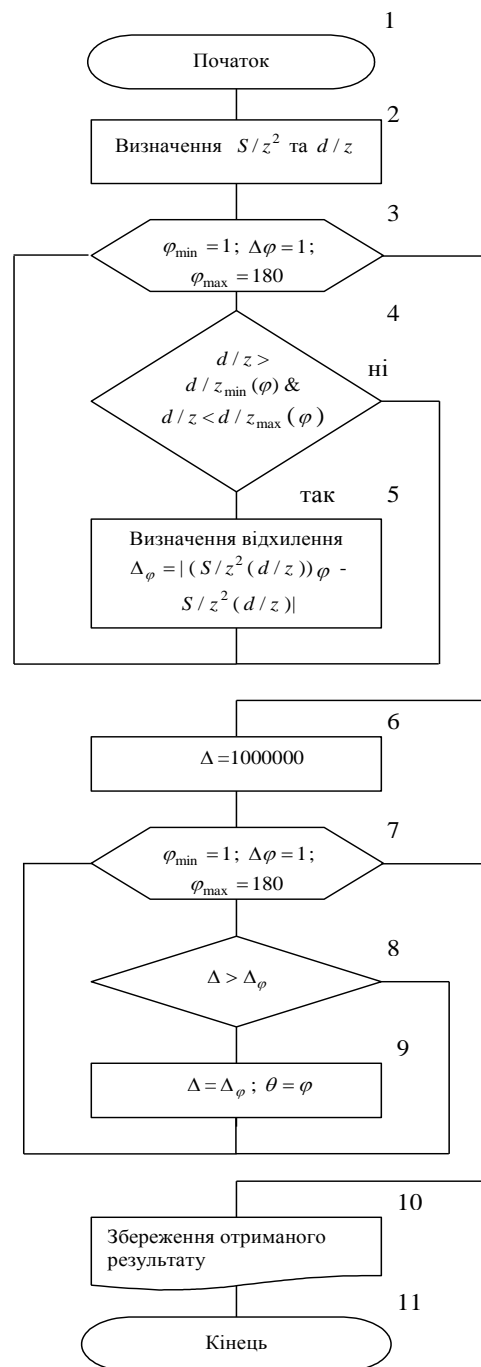


Рис. 3. Блок-схема алгоритму визначення крайового кута змочування згідно із запропонованою методикою

Існує неоднорідність кута змочування уздовж лінії контакту фаз. На крайовий кут можуть впливати залишки речовин, що забруднюють поверхню. Це зрозуміло, оскільки різка зміна змочування відбувається вже при утворенні на поверхні мономолекулярного шару, для чого потрібна мізерна кількість забруднюючої речовини.

Багато речовин, наприклад, метали, добре

окислюються, що веде до утворення на їхній поверхні дуже тонкої плівки окислів. Ця плівка також впливає на величину крайового кута, отже і на форму краплі у випадку $\theta < 90^\circ$. Тому при проведенні вимірювань на твердому тілі потрібно використовувати незабруднені і неокислені поверхні.

Поверхні, як правило, добре адсорбують повітря. Зрозуміло, що адсорбоване повітря сповільнює процес розтікання рідини по поверхні твердого тіла, оскільки для витіснення повітря з поверхні і встановлення рівноважного крайового кута потрібен певний час. Подібна затримка встановлення рівноважного крайового кута змочування називається гістерезисом змочування.

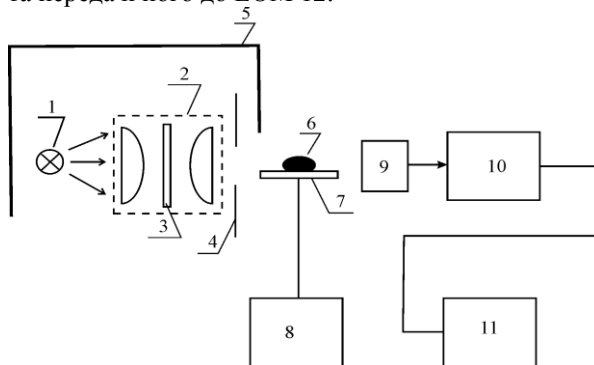
На змочування твердого тіла також впливає шорсткість його поверхні, причому чим більша шорсткість, тим різкіше проявляються властивості поверхні щодо притягання або відштовхування води. Подібне явище можна пояснити тим, що при $\theta < 90^\circ$ рідина потрапляє у заглиблення поверхні подібно до того, як вона всмоктується у змочувані нею капіляри. Зрозуміло, що це покращує змочування. При $\theta > 90^\circ$ рідина не потрапляє у заглиблення, що погіршує змочування. Іншими словами, у випадку гідрофільної поверхні шорсткість надає поверхні ще більшої гідрофільності, а у випадку гідрофобної поверхні шорсткість сприятиме збільшенню її гідрофобності. Для виключення впливу мікрорельєфу на результати вимірювання поверхня, на якій буде сформована крапля, повинна бути як можна більш гладкішою.

На величину крайового кута і, як наслідок, на форму нижньої частини краплі також впливають зовнішні умови при утворенні краплі.

Для реалізації даної методики розроблено прилад, спрощена структурна схема якого показана на рис. 4.

Промені світла, що утворюються джерелом 1, проходячи через коліматор 2, формують пучок паралельних променів, який забезпечує формування тінювого зображення лежачої краплі на світлочутливій приймальній матриці телевізійної камери 10. Шляхом введення у оптичну систему освітлювача світлофільтра 4, пучок променів набуває монохроматичності, що є необхідною умовою для проведення подібних дослідів. З метою уникнення сторонніх бліків використовується світлозахисний кожух 6. Механізм орієнтації підкладки 8, на якій формується крапля рідини 7, дозволяє встановити підкладку строго у горизонтальній площині. Пристрій відеозахоплення

11 служить для перетворення стандартного телевізійного сигналу відеокамери у цифрову форму та передачі його до ЕОМ 12.



1 – джерело світла; 2 – коліматор; 3 – змінний світлофільтр; 4 – діафрагма; 5 – світлозахисний кожух; 6 – лежача крапля; 7 – підкладка; 8 – механізм орієнтації підкладки у просторі; 9 – телевізійна камера; 10 – пристрій відеозахоплення; 12 – ЕОМ

Рис. 4. Спрощена структурна схема приладу для вимірювання крайового кута змочування

Введення до складу приладу для визначення крайового кута змочування телевізійної системи обробки інформації дозволяє автоматизувати процес вимірювання, підвищити його точність і виключити суб'єктивні фактори, які притаманні проєкційним методам.

Застосування розробленої методики усуває необхідність побудови дотичних до профілю краплі. Вимірювання лінійних параметрів (висоти та довжини проєкції лінії контакту між рідиною та твердим тілом) та інтегрального параметра (площі меридіанного перерізу) спрощує процес вимірювання, підвищує точність і надійність отриманих результатів.

1. Горелов В. О. Шляхи підвищення точності визначення поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі. // Методи і прилади контролю якості. – 2002. – №8. – С. 47-50. 2. Горелов В. О., Кісіль І. С. Процес утворення лежачої краплі та вимірювання поверхневого натягу рідин однойменним методом. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2002. – №460. – С. 109-114. 3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с. англ. / Под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. — М.: Мир., 1979. — 568с. 4. Межфазная тензиометрия /А. И. Русанов, В. А. Прохоров. — СПб: Химия, 1994. — 400с.