

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 532.613

ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ МЕТОДОМ АПРОКСИМАЦІЇ ПОЛІНОМАМИ КОНТУРУ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

*І.С. Кісіль, О.Б. Барна**Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, (0342) 72-71-68, zarichna@nuing.edu.ua*

Проаналізовані відомі методи вимірювання крайового кута змочування на основі аналізу форми лежачої краплі. Вказані їх переваги і недоліки та рекомендації щодо їх застосування. Запропоновано метод апроксимації поліномами різних степенів частини контуру краплі в області точки трифазного контакту з метою вимірювання крайового кута змочування. На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано використовувати поліноми 3 – 6 порядків, досліджувати ділянку експериментального контуру, в якій відсутня зміна знака тангенса кута нахилу дотичної до контуру. Розраховані відносні відхилення від дійсних значень контактних кутів, визначених за допомогою поліномів різних степенів.

Ключові слова: крайовий кут змочування, метод лежачої краплі, аналіз форми краплі, відносне відхилення.

Проанализированы известные методы измерения краевого угла смачивания на основе анализа формы лежащей капли. Указанные их преимущества, недостатки и рекомендации по их применению. Предложен метод аппроксимации полиномами различных степеней части контура капли в области точки трехфазного контакта с целью измерения краевого угла смачивания. На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложено использовать полиномы 3 - 6 порядков, исследовать участок экспериментального контура, в котором отсутствует изменение знака тангенса угла наклона касательной к контуру. Рассчитаны относительные отклонения от действительных значений контактных углов, определенных с помощью полиномов различных степеней.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, метод лежащей капли, анализ формы капли, относительное отклонение.

There are analyzed the known methods of contact angle measuring by sessile drop shape analysis. The advantages and weaknesses of this methods and recommendations for their use are shown. The method of various degrees polynomial fitting curve of drop contour in the three-phase contact point is proposed for contact angle measuring. There is offered using of polynomial of 3rd – 6th orders on the basis of theoretical and experimental studies, investigating experimental contour with constant slope of tangent. There are calculated the relative deviation of actual values of contact angles determined by polynomials.

Keywords: contact angle, sessile drop method, drop shape analysis, relative deviation.

Вступ. Процеси, що протікають на межі поділу фаз, в багатьох випадках визначають найважливіші технологічні й природні процеси у всіх галузях народного господарства, побуті, медицині. Фундаментальною властивістю межі поділу фаз є поверхневий натяг, який визначає питому вільну поверхневу енергію рідини на межі контакту тверде тіло – рідина –

навколишній газ та зумовлює широке коло капілярних явищ, а саме, кавітацію, змочування твердих поверхонь рідинами, просочення пористих тіл тощо.

Важливу роль у міжфазних процесах відіграє крайовий кут змочування (ККЗ), що характеризує змочуваність широкого спектру матеріалів в різних галузях промисловості,

включаючи нафтохімічну, текстильну, авіаційну, автомобільну, медичну, металургію, гірничодобувну, харчову тощо. Вимірювання контактних кутів з достатньою точністю і відтворюваністю є важливим в багатьох областях прикладної термодинаміки поверхонь.

Аналіз останніх публікацій. Широко розповсюджений метод вимірювання ККЗ включає проведення дотичної до профілю лежачої краплі в точці контакту з твердою поверхнею. Найчастіше це здійснюється безпосередньо за допомогою мікроскопа, що обладнаний окуляром-гоніометром. Мікроскоп розміщений з легким нахилом ($1^\circ - 2^\circ$) відносно горизонтальної осі. На гладких відбиваючих поверхнях частина профілю відбивається від поверхні, і в точці контакту з твердим тілом створюється гострий виступ.

До профілю краплі в точці контакту проводять дотичну і вимірюють ККЗ (рис. 1). Це, зазвичай, роблять при відносно великих збільшеннях зображення (до 50 разів), що дозволяє детально дослідити область контакту профілю краплі із твердою поверхнею і отримати більш точні виміряні значення.

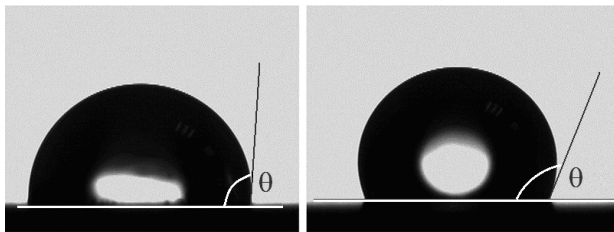


Рисунок 1 – вимірювання ККЗ за допомогою гоніометра

Метод вимірювання ККЗ за допомогою гоніометра можна легко реалізувати, він простий у виконанні, тим не менш, результати суб'єктивні і залежать від досвіду оператора. Даним методом можуть бути отримані ККЗ з точністю $\pm 2^\circ$ за умови певної підготовки до проведення вимірювань [1, 2].

Широко розповсюджений також метод дослідження форми краплі (Drop Shape Analysis – DSA), причому є можливість досліджувати як профіль лежачої краплі, так і форму бульбашки газоподібної фази (повітря) під пластиною. Наприклад, у відомій німецькій компанії KRÜSS GmbH [3, 4], що займається дослідженням та виробництвом високоякісної продукції у сфері поверхневої та міжфазної хімії, всі DSA програми визначають ККЗ за два етапи. На першому етапі зображення краплі

піддається обробленню до рівнів сірого, в результаті отримують оптично визначену лінію контуру вздовж міжфазних зв'язків на зображенні краплі. На наступному етапі математично описується отриманий контур. ККЗ визначається із кута між знайденою функцією контуру краплі і твердою поверхнею [3, 4].

Криву контуру краплі можна математично описати кількома моделями, що і впроваджено у приладах фірми KRÜSS GmbH. Програми для досліджень форми краплі розроблені таким чином, щоб мати можливість одночасно спостерігати оптично отриманий контур краплі і розраховану криву. Це дозволяє вибрати ту математичну модель кривої контуру, яка б найбільш відповідала отриманому контуру із зображення краплі. Одним із методів математичного опису контуру є метод кола. При цьому методі форма краплі приймається рівною дузі кола з деяким радіусом. Проте основною вимогою для використання даного методу є забезпечення малих значень ККЗ та об'ємів крапель. Однією із модифікацій даного методу є метод висоти-ширини, у якому визначаються висота та ширина прямокутника, що описаний навколо дуги.

При методі перерізу конуса форма краплі розглядається як частина еліпса. У даному методі підбирається рівняння перерізу конуса для опису контуру краплі. ККЗ визначається як кут між основою і дотичною до кривої перерізу конуса в точці трифазного контакту.

Одним із найточніших методів є метод Юнга-Лапласа. При цьому методі використовують диференціальні рівняння капілярності (1), що описують форму краплі (рис. 2), утворену під впливом поверхневих сил та сил Земного тяжіння [1, 2, 5]:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{ds} &= 2b \pm \Delta\rho g z / \sigma - \sin \varphi / x; \\ \frac{dx}{ds} &= \cos \varphi; \\ \frac{dz}{ds} &= \sin \varphi; \\ x(0) &= z(0) = \varphi(0) = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

де x, z – координати точки профілю краплі; φ – кут між дотичною до точки профілю і віссю абсцис; s – довжина дуги. Знак «+» відповідає лежачій краплі, знак «-» висячій краплі, кут φ в точці трифазного контакту для лежачої краплі рівний ККЗ θ .

Проте, даний метод ефективний лише для

осесиметричних крапель, його не можна використовувати, наприклад, для дослідження краплі на похилій площині чи краплі, що контактує із капіляром, з якого витискається рідина.

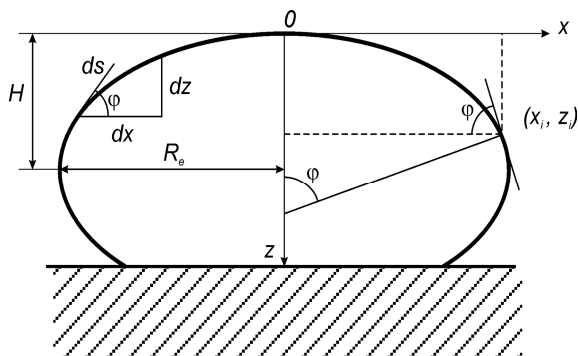


Рисунок 2 – Профіль лежачої краплі з основними параметрами

Метою роботи є розроблення методу дослідження отриманого експериментального контуру краплі для вимірювання ККЗ, який би дозволяв проводити вимірювання в широкому діапазоні значень ККЗ, а також при дослідженні несиметричних крапель.

У кожному конкретному випадку підбирається найбільш відповідний метод опису контуру. При малих ККЗ, частково у поєднанні із малими об'ємами, контур краплі досить добре описується дугою кола. Для низьких значень ККЗ (в районі 10°) метод кола має найбільшу точність. Для значень кутів від 20° контур краплі стає все більш подібним до еліптичної форми, що можна застосовувати і для великих кутів. Метод кола та метод висоти-ширини можна використовувати для ККЗ, значення яких менше 20° . Метод перерізу конуса можна використовувати для значень кутів до 100° . Метод Юнга-Лапласа можна застосовувати для всього діапазону вимірювання, починаючи від 10° . Також складно описати контури великих крапель (об'єм яких більше 3мкл), оскільки їх форма більш приплюснута, що не можна описати ні дугою кола, ні еліпсом. На основі проведеного аналізу, можна зробити висновок, що найбільш універсальним є метод Юнга-Лапласа, проте за допомогою диференціальних рівнянь капілярності неможливо описати форму несиметричної краплі, наприклад, на похилій площині.

Основна частина. Для вирішення поставленої задачі у випадку вимірювання ККЗ методом лежачої краплі пропонується здійснювати наступні етапи.

Отримують зображення лежачої краплі (рис. 3, а). Після деякої цифрової обробки зображення (переведення у відтінки сірого, виділення контурів зображення) отримують контур краплі у логічному форматі (рис. 3, б), де білий колір – логічний 0, чорний – логічна 1.

Покроково переведення контуру краплі у систему координат, де одиницею довжини є піксель, та згладжування отриманого контуру (рис. 4). Для зручності початок координат розташований в омбілічній точці і напрям осі z направлений до основи краплі, оскільки така система координат використовується при подальшому підборі теоретичного контуру лежачої краплі на основі диференціальних рівнянь капілярності (1).

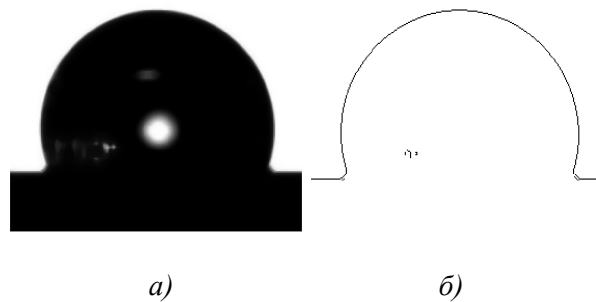


Рисунок 3 – Отримане зображення краплі (а) та виділений контур краплі (б)

На останньому етапі пропонується апроксимувати частину контуру краплі. Наприклад, доцільно брати половину контуру – від омбілічної точки до точки трифазного контакту для крапель рідин, що змочують поверхню ($\theta < 90^\circ$), або тільки частину, що наближається до точки трифазного контакту для крапель рідин, що не змочують поверхню ($\theta \geq 90^\circ$). Для апроксимації функцією $z = f(x)$ пропонується брати поліном 3-6 порядків, оскільки поліноми вищих порядків дають деяке “коливання” функції відносно реального контуру. Враховуючи, що похідна функції в точці є тангенсом кута нахилу дотичної в цій точці до осі абсцис $dz/dx = \tan \phi$, можна обчислити кут нахилу дотичної до контуру в точці контакту.

Були проведені дослідження з визначення ККЗ методом апроксимації поліномами із теоретично побудованими контурами та експериментальними контурами лежачих крапель з наперед відомими значеннями ККЗ, результати яких занесені в табл. 1.

Таблиця 1 – Розраховані ККЗ методом апроксимації частини контуру лежачої краплі

Порядок полінома виду $\sum p_i x^i + p_0$	Теоретичні контури з відомим значенням ККЗ θ				Експериментальні контури		Середнє значення відносних відхилень, %	
	$\theta=60^\circ$	$\theta=90^\circ$	$\theta=100^\circ$	$\theta=120^\circ$	$\theta=110^\circ$ (рис.2, рис.3)	$\theta=132^\circ$	від теор. контуру	від експер. контуру
1	56,83°	86,83°	95,7°	117,6	105,1°	127°	3,82	4,12
2	59,41°	87,18°	118,7°	121,2°	106,5°	128,9°	5,95	2,77
3	59,64°	87,98°	99,5°	119,5°	107,6°	129,1°	0,94	2,19
4	59,61°	88,41°	113,2°	119,7°	105,7°	129,5°	3,97	2,90
5	59,56°	88,7°	100,1°	119,5°	108,5°	129,7°	0,67	1,55
6	59,51°	88,64°	100,1°	119,5°	108,4°	130,3°	0,71	1,37

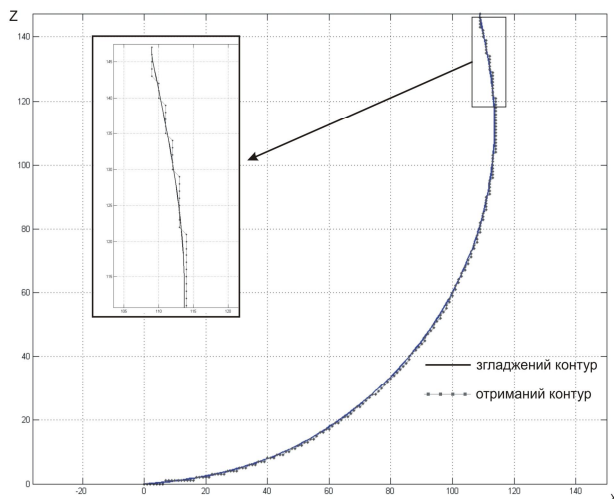


Рисунок 4 – Контур краплі в системі координат до згладжування і після

У першому випадку побудований за допомогою чисельного інтегрування системи (1) контур із відомим значенням ККЗ опрацьовувався за допомогою згладжування і апроксимації поліномами різних степенів від 1 до 6. Значення розрахованих ККЗ і відносні відхилення для кожного із поліномів занесені в табл. 1.

Також були опрацьовані експериментальні зображення із наперед відомим значенням ККЗ, виміряним гоніометром.

ВИСНОВКИ

При опрацьованні контурів найкраще користуватися поліномами 3, 5 чи 6 порядків. Лінеаризація частини контуру біля точки трифазного контакту завжди дає значно менші

значення ККЗ. Апроксимація поліномами 2-го і 4-го порядків дає більші відхилення від дійсних значень. Важливо, щоб при апроксимації поліномами в межах досліджуваної ділянки контуру не змінювався знак тангенса кута нахилу (був відсутній «перехід» контуру через максимальний радіус краплі).

Апроксимація поліномами потребує якісного експериментального зображення краплі і подальшого оброблення зображення, що впливає на точність отриманих результатів. В подальшому планується удосконалити даний метод з метою усунення вказаних недоліків.

1. Neumann A.W. *Applied surface thermodynamics*. – 2nd ed. / A.W. Neumann, Robert David, Yi Zuo. – N.Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. – 768 p.
2. Möbius D. *Drops and Bubbles in Interfacial Research* / D. Möbius, D. Miller - *Studies in Interface Science*, 1998. – 715p.
3. *Contact angle measurement in practice: [Електронний ресурс]* // Kruss. *Technical Note*. - Режим доступу: <https://cmi.epfl.ch/metrology/files/Kruss-DSA30/kruss-tn311-315-en.pdf>.
4. *Comparison of Wilhelmy and Sessile Drop Technique: [Електронний ресурс]* // Kruss. *Technical Note*. - Режим доступу: http://www.kruss.de/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-tn303-en.pdf.
5. Русанов А. И. *Межфазная тензиометрия* / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400с.

Поступила в редакцію 11.12.2015р.

Рекомендували до друку: докт. техн. наук, проф. Горбійчук М.І., докт. фіз.-мат. наук, проф. Галушак М. О.