

1. Быховский А.И. Растекание. К., 1983. 2. Волков Б.Н., Воляк Л.Д. К вопросу о расчете капиллярной постоянной // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. N4. С.1025-1026. 3. Кисиль И.С., Фабри Л.П. Учет влияния формы менска на результаты измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в газовом пузырьке // Журн. физ. хим. 1974. Т.48. N7. С.1532-1533. 4. Кисиль И.С., Малько А.Г., Дранчук М.М. О точности измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в газовом пузырьке // Журн. физ. хим. 1981. Т. 55. N2.

С.318-326. 5. Dugne J. Mesure de la tension superficielle par la methode de la pression maximale de bulle / Rapport CEA-R-4240. Paris: Gif-sur-Yvette, 1971. 6. Feustel R. Uber Kapillaritatskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen // Ann. der Physik. 1905. T. 16. S.61-92. 7. Schrodinger E. Notiz uber der Kapillardruck im Gasblasen // Ann. der Physik. 1915. T. 46. S.413-418. 8. Sugden S. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. Part I. // J. Chem. Soc. 1922, Vol. 121. P.858-866.

УДК 541.1+681.2

## ВИЗНАЧЕННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛЕННЯ ТВЕРДЕ ТІЛО-РІДИНА МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ В ГАЗОВОМУ ПУХИРЦІ

© 1997, Р.Т.Боднар

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

*В статті проаналізовано переваги і недоліки різних методів визначення крайового кута змочування. Вибрано визначення крайового кута змочування за методом максимального тиску в газовому пухирці, утворюваного в досліджуваній рідині в контакт з досліджуванним твердим тілом. З цією метою математично змодельовано на основі рівняння Лапласа форму пухирця, яка пов'язана з тиском всередині пухирця і з крайовим кутом змочування. Одержані диференціальні рівняння розв'язано за методом Рунге-Кутта, а чисельні результати розв'язку були зведені до простої аналітичної залежності косинуса крайового кута змочування від максимального тиску в пухирці.*

Явище адгезії та змочування має важливе значення в багатьох процесах, а саме поліграфії, фарбуванні, склеюванні, флотації, нанесенні покриттів, паянні, зварюванні, бурінні, нафтовидобуванні тощо. Параметром, який характеризує змочування, є крайовий кут змочування (ККЗ) на межі поділу трьох фаз: тверде тіло - рідина - газ. Чим меншим є ККЗ, тим краще відбуваються вищезгадані процеси. Інформація про величину ККЗ дає можливість ще на стадії розробки оптимально вибрати як рецептуру, так і компонентний склад розчинів, а також твердих тіл, які повинні входити в систему. Як бачимо вимірювання крайового кута змочування є актуальною проблемою, але, незважаючи на це, серійні прилади для вимірювання ККЗ в даний час відсутні. Дослідники в своїх експериментах користуються прямими вимірюваннями ККЗ на фотознімках крапель рідини на твердому тілі або за збільшеними зображеннями цих крапель за допомогою проектора на екран [2, 4, 9, 11]. Ці методи є прості, доступні, але не оперативні, дають інформацію тільки про дві точки із усього периметра

контакту краплі із твердим тілом, не дають можливості вивчати кінетику процесу і автоматизувати процес вимірювань. Величина ККЗ, визначена такими способами не має методичної похибки, а тільки інструментальну. Точність вимірювань, в принципі, визначається прецизійністю вимірювальних та оптичних вузлів. Але висока точність інструментів у цих методах і не потрібна, тому що периметр змочування та точка зходження контуру краплі з поверхнею підкладки (крапля рідини та підкладка з досліджуваного твердого тіла — дві компоненти взаємодіючої системи) не визначаються з достатньою точністю. Окрім того, різні значення ККЗ, у різних точках периметра змочування значно коливаються через енергетичну неоднорідність твердої поверхні, шорсткість поверхні, наявність механічних та хімічних забруднень [4, 9].

Останні чинники обмежують точність визначення ККЗ і іншими геометричними методами (наприклад, за вимірюванням висоти та діаметра в максимальному перерізі лежачої краплі). Але й у цьому випадку вимірювання

треба проводити в різних меридіальних площинах краплі, а результати усереднювати.

Окрім вищезгаданих геометричних методів вимірювання ККЗ існують і методи, основані на вимірюванні фізичних параметрів капілярних менісків:

- вимірювання ваги і глибини занурення твердого тіла різної форми в досліджувану рідину [4, 6, 9, 11];

- метод флотажі [9];

- метод максимального тиску в газовому пухирці (МТПГ) [1].

З метою розробки приладу для вимірювання ККЗ були теоретично проаналізовані різні методи визначення ККЗ і здійснено математичне моделювання менісків.

Багато методів визначення поверхневих параметрів на межі рідина-газ чи рідина-рідина тисю чи іншою мірою базуються на вивченні менісків, зокрема, осесиметричних менісків-фаз, обмежених поверхнями обертання. Це пов'язано з тим, що, по-перше, саме цей тип менісків найбільш легко реалізується в лабораторних умовах; по-друге, при наявності обертальної симетрії достатнім є аналіз не всієї поверхні, а тільки її меридіана, тобто плоскої кривої, яка утворює дану поверхню при її обертанні навколо деякої осі.

Під меніском розуміють одну (звичайно меншу за об'ємом) із двох флюїдних фаз (газ-рідина), яка обмежена викривленою поверхнею поділу цих фаз. Якщо поверхня має обертальну симетрію, то меніск називають осесиметричним. Фазу меніска позначають буквою  $\alpha$ , а навколишній флюїд —  $\beta$ .

Кривизну поверхні в даній точці можна охарактеризувати за допомогою кривизни двох плоских кривих, які перетинаються. Ці криві є результатом перетину двох взаємно перпендикулярних площин, які орієнтовані нормально до поверхні в даній точці А. Кривизна кожної з цих кривих залежить від напрямку перетинів. Але завжди існують такі перетини, в яких значення кривизни для одної кривої буде максимальним, а для другої — мінімальним. Ці особливі значення кривизни називаються головними кривизнами поверхні у даній точці і саме вони ( $K_1$  і  $K_2$ ) фігурують у формулі Лапласа [1, 5, 6]:

$$p_\alpha - p_\beta = \sigma(K_1 - K_2), \quad (1)$$

де  $p_\alpha$  - надлишковий тиск всередині меніска на рівні т. А;  $p_\beta$  - надлишковий тиск зовні меніска на

рівні т. А;  $\sigma$  - коефіцієнт поверхневого натягу;  $K_1$ ,  $K_2$  - головні кривизни поверхні меніска в т. А.

При вивченні параметрів часто використовують різні типи згорнутих осесиметричних менісків, якими є меніски лежачої краплі на горизонтальній поверхні твердого тіла, висячої краплі під поверхнею твердого тіла, притисненої бульбашки під горизонтальною поверхнею твердого тіла, а також інші типи менісків, наприклад, типу мостиків між двома твердими поверхнями.

Для згорнутих менісків початок декартових координат зручно вибрати у вершині меніска, тобто в місці перетину поверхні обертання з її віссю (вісь Z), а саму вісь направити всередину меніска (рис.1). Термін "вершина" вживається незалежно від того чи є точка перетину осі найвищою чи найнижчою точкою меніска.

Меридіальна кривизна поверхні осесиметричного меніска визначається як [2, 8]

$$K_1 = \frac{d\varphi}{dS}, \quad (2)$$

де  $\varphi$  - кут нахилу дотичної в даній точці меридіана (рис. 1.); S - довжина дуги.

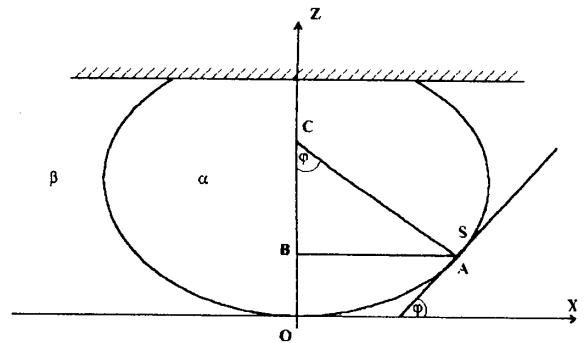


Рис.1. Меридіанний профіль меніска притисненої бульбашки.

Другу головну кривизну  $K_2$  можна виразити через кривизну паралелі згідно з теоремою Мен'є, в якій стверджується, що відхилення кривизни кривих в даній точці А (рис.2) в нормальному та похилому перетинах дорівнює косинусові кута між ними [7].

$$K_2 = K_3 \cos \angle CAB = K_3 \cos(90^\circ - \varphi) = K_3 \sin \varphi, \quad (3)$$

оскільки

$$K_3 = \frac{1}{R_3} = \frac{1}{X}, \quad (4)$$

то азимутальна кривизна (іноді її називають циліндричною) буде

$$K_2 = \frac{\sin \varphi}{X} = \frac{1}{R_2} \quad (5)$$

Підставивши вирази (2) та (5) у рівняння Лапласа (1), одержимо

$$\left(\frac{d\varphi}{dS} + \frac{\sin \varphi}{X}\right)\sigma = (p_{0\alpha} - p_{0\beta}) \pm (\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})gZ \quad (6)$$

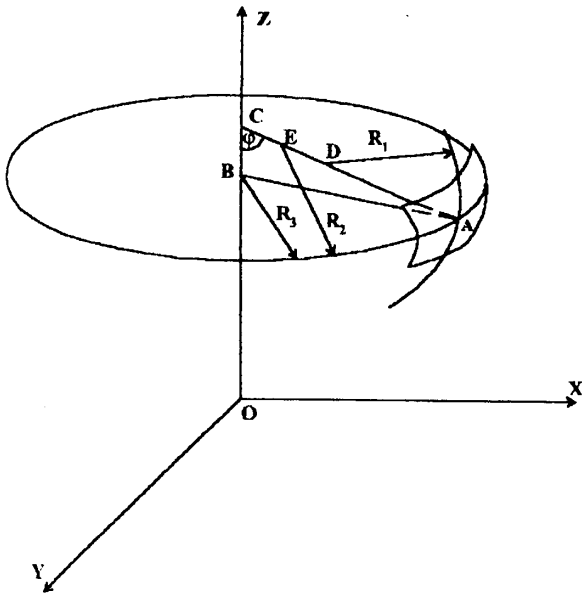


Рис. 2. Радіуси кривизни елемента поверхні меніска.

У цьому рівнянні знак «+» відповідає лежачій краплі і витягнутому пухирцю, а знак «-» — висячій краплі і притиснутому пухирцю, тому що в перших двох випадках напрям осі Z збігається, а в двох інших - протилежний до напрямку сил тяжіння. На основі цього і, поділивши рівняння (6) на  $\sigma$ , одержимо

$$\frac{d\varphi}{dS} + \frac{\sin \varphi}{X} = \frac{p_{0\alpha} - p_{0\beta}}{\sigma} \pm \frac{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}{\sigma}gZ \quad (7)$$

Якщо ввести позначення

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}{\sigma} g \right) = \frac{1}{a^2} \quad (8)$$

тобто

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{(\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})g}} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\Delta \rho g}} \quad (9)$$

то одержимо рівняння Лапласа у вигляді

$$\frac{d\varphi}{dS} + \frac{\sin \varphi}{X} = \frac{\Delta P}{\sigma} - \frac{2}{a^2}Z \quad (10)$$

Введене значення  $a$  є капілярною сталою, яка має розмір довжини і визначає вплив сили тяжіння на форму капілярних поверхонь. Якщо розмір капілярної поверхні (меніска) набагато менший від значення  $a$ , то впливом сили тяжіння на форму меніска можна знехтувати. Наприклад, для води капілярна стала становить  $a \approx 3,85$  мм, значить, радіуси кривизни водяних менісків повинні бути

$$R < 0,5 \text{ мм.} \quad (11)$$

Якщо розглянути рівняння (10) у вершині пухирця, тобто візьмемо граничний перехід при  $X \rightarrow 0$  і  $Z \rightarrow 0$ , то члени рівняння набудуть значень:

$$\frac{d\varphi}{dS} \rightarrow K_{10}, \quad \frac{\sin \varphi}{X} \rightarrow K_{20}, \quad \frac{2}{a^2}Z \rightarrow 0 \quad (12)$$

Але в вершині меніска кривизни однакові:  $K_{10} = K_{20} = K_0$ . Звідси

$$\frac{\Delta P}{\sigma} = 2K_0 \quad (13)$$

З урахуванням (13) рівняння (10) матиме вигляд:

$$\frac{d\varphi}{dS} + \frac{\sin \varphi}{X} = 2K_0 - \frac{2}{a^2}Z \quad (14)$$

Ввівши позначення

$$S_{\delta} = \frac{S}{a}, \quad \beta = \frac{1}{K_0 a^2}, \quad Z_{\delta} = \frac{Z}{a}, \quad X_{\delta} = \frac{X}{a} \quad (15)$$

одержимо диференціальне рівняння, яке описує висячу краплю або притиснений пухирець у безрозмірній формі

$$\frac{d\varphi}{dS_{\delta}} + \frac{\sin \varphi}{X_{\delta}} = \frac{2}{\sqrt{\beta}} - 2Z_{\delta} \quad (15)$$

Інші параметри меніска визначають з рис. 1.

$$\frac{dX_{\delta}}{dS_{\delta}} = \cos \varphi, \quad \frac{dZ_{\delta}}{dS_{\delta}} = \sin \varphi \quad (16)$$

Диференціали об'єму та площі поверхні осесиметричного меніска, враховуючи інтегральні формули об'єму  $V$  та площі  $A$  тіл обертання, матимуть такий вигляд:

$$\frac{dA_{\delta}}{dS_{\delta}} = 2\pi X_{\delta}, \quad \frac{dV_{\delta}}{dS_{\delta}} = \pi X_{\delta}^2 \frac{dZ_{\delta}}{dS_{\delta}} = \pi X_{\delta}^2 \sin \varphi \quad (17)$$

Вирази (15) - (17) утворюють систему диференціальних рівнянь, які сумісно описують осесиметричні поверхні менісків. Цю систему можна розв'язати разом із початковими умовами

$$Z_{\delta} = X_{\delta} = \varphi = A_{\delta} = V_{\delta} = 0, \text{ при } S_{\delta} = 0, \quad (18)$$

для фіксованого значення  $\beta$ , яке фактично визначає форму поверхні меніска, і тим самим

визначити геометричні форми притиснутого пухирця для кожного заданого значення  $\beta$ .

Для розв'язку одержаних рівнянь застосовано метод Рунге-Кутта [3, 10]. Похибка обчислення під час використання даного методу  $p$ -го порядку дорівнює  $k \cdot h^{p+1}$ , де  $k$  - постійне значення,  $h$  - крок інтегрування.

Основною метою розв'язання системи диференціальних рівнянь (15)-(17) було визначити залежність між крайовим кутом змочування і максимальним тиском на лінії зрізу ножового капіляра. Потрібний тиск буде дорівнювати:  $P_{\max} = K + Z \cdot a$ , де всі значення подані в безрозмірній формі,  $K$  - приведена кривизна меніска.

Вихідними геометричними параметрами є радіус капіляра (величина  $r/a$ ), відстань від зрізу капіляра до поверхні твердого тіла (приведене значення  $Z/r$ ). Вихідним фізичним параметром для визначення параметрів газового пухирця, тобто координат його лінії меридіанного перерізу, є заданий крайовий кут змочування  $\Theta$ .

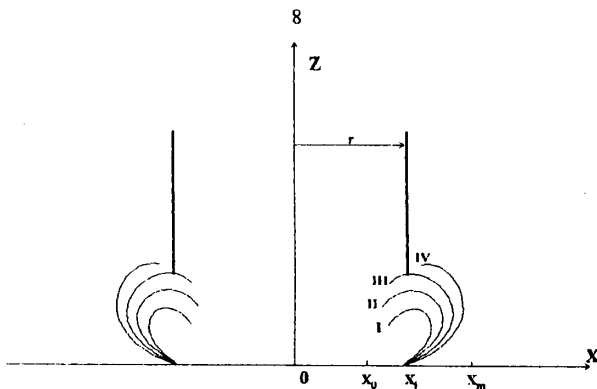


Рис.3. Моделювання поверхні пухирця, утвореного з ножового капіляра до твердї поверхні.

При розв'язуванні даної задачі були визначені декілька особливостей, які впливають на вигляд поверхні. Локальною задачею при розрахунку тиску була задача визначення такої поверхні, яка б з'єднувала точку  $x_1$  на поверхні твердого тіла і край зрізу ножового капіляра (рис.3). Для цього вибирали точки  $x_1$  в інтервалі  $x_0 \leq x_1 \leq x_m$ , де  $x_0 = 0,7r$  і  $x_m = 1,5r$ . У цьому інтервалі  $x_1$  приймає значення

$$x_1 = x_0 + i \frac{x_m - x_0}{20} \quad (19)$$

Далі обчислюємо в кожній точці  $x_1$  кривизну  $K$  з рівнянь (15)-(17). Визначивши наближено

точку максимальної кривизни, звужували інтервал і уточнювали значення максимальної кривизни. У результаті для конкретних значень вказаних параметрів  $Z/r=0,5$ ,  $a^2/r^2=1,2,\dots,10$  і  $\Theta=0\dots180^\circ$  були одержані значення максимальної кривизни, тобто значення максимального тиску  $P_{\max}$  на рівні торців ножових капілярів і відповідні значення  $\cos\Theta$ .

Отже, для відомого дискретного значення  $a^2/r^2=1,2,\dots,10$  і одержаних внаслідок обчислень таблиць можна визначити ККЗ у вигляді  $\cos\Theta$ . Однак така методика є незручною, оскільки вимагає екстраполяцій як за параметром  $a^2/r^2$ , так і  $\cos\Theta$ , що є затруднюючим чинником і призводить до значних похибок у розрахунках.

У зв'язку з цим була розроблена методика розрахунку значення  $\cos\Theta$  на основі вимірюного, а потім приведенного в безрозмірну форму тиску  $P_{\max}$ . Для кожного з конкретних значень  $a^2/r^2$  шляхом апроксимації методом найменших квадратів були отримані коефіцієнти  $C_0, C_1, C_2$  залежності

$$\cos\Theta = C_0 + C_1 P_{\max} + C_2 P_{\max}^2 \quad (20)$$

Значення коефіцієнтів  $C_0, C_1$  і  $C_2$  для будь-яких значень параметра  $a^2/r^2$ , відмінних від вузлових в діапазоні від 1 до 10, розраховують за допомогою апроксимації і інтерполяції сплайн-функціями третього порядку.

Проведений метрологічний аналіз такої методики показав, що наведена методика розрахунку  $\cos\Theta$  таким чином не перевищує 0,37 %.

1. А.с.767623(СССР) Способ измерения краевого угла смачивания. Авт. изобр. / Н.А.Макаревич // Бюл. изобрет., 1980. N 36. 2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. М., 1979. 3. Бахвалов Н.С. Численные методы. М., 1975. 4. Зимон А. Д. Адгезия жидкости смачивание. М., 1974. 5. Кисиль И.С. Методы и приборы контроля качества растворов поверхностно-активных веществ путем измерения поверхностного и межфазного натяжений. Автореф. ... докт. техн. наук. М., 1991. 6. Малько А.Г. Методы и прибор для определения поверхностных свойств веществ по измеренному давлению в жидкостном мениске. Автореф. ... канд. техн. наук. М., 1985. 7. Погорелов А.В. Дифференциальная геометрия. М., 1974. 8. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. С.-Петербург, 1994. 9. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976. 10. Шпроффер Э. Обработка сигналов: цифровая обработка дискретизированных сигналов / Пер. с нем. К., 1995. 11. Ficher L. R. Measurement of Small Contact Angles for Sessile Drops // J.Col. Inter. Sci. 1979, Vol. 72. N 2. P.200-205.