

РАЗКЛИНЯЩО НАЛЯГАНЕ В СВОБОДНИ ФИЛМИ ОТ ХЕКСАДЕКАН

Хр. Ст. Василиев, Е. Д. Манев, З. П. Абаджиева и И. Б. Иванов

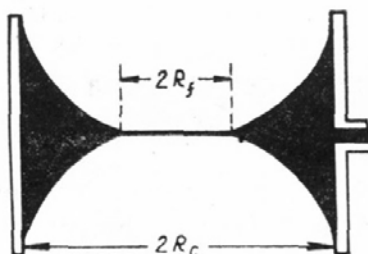
Катедра по физикохимия

В изтъняващите филми от неполярни течности разклинящото налягане се определя единствено от вандерваалсовите взаимодействия, поради което те са най-удобни за проверка на теорията на Лифшиц [1], а и изчислителната процедура се опростява. Същевременно се налага използването на динамичния метод на Шелудко и Ексерова [2, 3], при който се регистрира скоростта на изтъняване на филма с времето.

В тази работа са сравнени експериментални резултати с пресметнатата от теорията на Лифшиц изотерма на разклинящото налягане [1]. Неполярният хексадекан като течност със сравнително голям вискозитет и малка летливост е подходящ обект за подобни изследвания.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА РАЗКЛИНЯЩОТО НАЛЯГАНЕ ПО ДИНАМИЧНИЯ МЕТОД

Експериментално изследваните свободни течни филми, образувани при приближаването на повърхностите на двойно вдлъбната капка (фиг. 1), са обикновено с правилна кръгла форма и имат цилиндрична симет-



Фиг. 1. Модел на филм с радиус R , образуван между повърхностите на двойно вдлъбната капка в капилара с радиус R_c

рия. Филмите са хоризонтални, радиусът им (R) е от порядък 10^{-4} m, а дебелината на образуване — от порядъка 10^{-6} m (дебелината на филма h е винаги много по-малка от радиуса). Отначало филмът изтича само под действие на капилярното налягане P_c , а при дебелини от порядък 10^{-7} m се проявява разклинящото налягане Π . Силата, предизвикваща изтъняването (отнесена за единица площ), е

$$(1) \quad \Delta P = P_c - \Pi.$$

За скоростта на изтичане на свободен кръгъл течен филм е изведен израз [4, 5], който е аналогичен на получения от Рейнолдс [6] за изтичане на течност, притискана от два твърди диска:

$$(2) \quad V_{Re} = -\frac{dh}{dt} = \frac{2h^3}{3\eta R^2} \cdot \Delta P$$

(t — време, η — динамичен вискозитет, ΔP — движещо налягане). Прилагането на рейнолдсовото уравнение на скоростта на изтъняване на филмите се основава на две основни предпоставки:

- течението се извършва между плоскопаралелни стени,
- радиалният компонент на скоростта е нула на повърхностите на филма.

Уравнение (2) е залегнало в основата на динамичния метод за определяне на разклинящото налягане. Π се определя от скоростта на изтъняване на филма при дадена дебелина h , сравнена със скоростта на изтъняване при голяма дебелина (около 10^{-7} m), където Π може да се пренебрегне в сравнение с P_c . За двата случая (2) може да се запише съответно като

$$(3a) \quad \text{големи } h \quad - \quad \frac{dh^{-2}}{dt} = \frac{4P_c}{3\eta R^2},$$

$$(3b) \quad \text{малки } h \quad - \quad \frac{dh^{-2}}{dt} = \frac{4(P_c - \Pi)}{3\eta R^2}.$$

От (3) за Π при дадена дебелина получаваме

$$(4) \quad \Pi = P_c \left[1 - \frac{(dh^{-2}/dt)_h}{(dh^{-2}/dt)_\infty} \right],$$

където индексите h и ∞ се отнасят съответно за дебелината, при която се определя Π , и за голяма дебелина, където Π се пренебрегва ($\Pi \ll P_c$). Ясно е, че точността, с която се измерва Π , ще зависи от факторите, които водят до грешки при изчисляването на скоростите на изтъняване и на капилярното налягане.

При пенните и емулсионните филми условието за анулиране на радиалната скорост на повърхностите на филма, строго взето, никога не се осъществява, защото концентрационният градиент, предизвикан от увеличаването на повърхностно активните вещества при изтичането (съответно — градиентът на повърхностното напрежение, който забавя течението на повърхността), частично се компенсира чрез дифузия на ПАВ от обема на филма или чрез повърхностна дифузия. Този ефект е бил изследван

теоретично [7, 8], а ускорено, спрямо рейнолдсовото изтъняване, дължащо се на обемна дифузия при големи дебелини ($\Pi \approx 0$), е било констатирано и експериментално [7]. Влиянието на обемната и повърхностната дифузия на ПАВ върху определянето на Π по динамичния метод е обсъдено по-долу.

За отношението на скоростта на изтъняване V на плоскопаралелен филм с течащи повърхности към скоростта, изчислена от (3) (означена с V_{Re}), Радоев, Димитров и Иванов [8] са намерили

$$(5) \quad \frac{V}{V_{Re}} = 1 - \left(1 + \frac{2D_s}{Dh} \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right) \frac{3D\eta}{\Gamma \partial \sigma / \partial c}.$$

Тук обменът на ПАВ между повърхността и обема се отчита посредством обемния дифузионен коефициент D , а преносът на ПАВ по повърхността — чрез повърхностния дифузионен коефициент D_s . Производните $\partial \Gamma / \partial c$ и $\partial \sigma / \partial c$ (Γ е равновесната повърхностна концентрация на ПАВ, c — обемната концентрация, а σ — повърхностното напрежение) отчитат спецификата на двойките разтворител — ПАВ при различни концентрации. Уравнение (5) е изведено при условие, че определящият скоростта стадий при преминаване на молекулите на ПАВ от обема на повърхността е дифузията и че отклоненията на Γ и σ по време на изтичането от равновесните им стойности са малки.

Влиянието на повърхностната и обемната дифузия води до ускорено изтъняване на филма в целия концентрационен интервал. Критерий за преобладаващото влияние на обемна или повърхностна дифузия е стойността на отношението $\frac{2D_s}{Dh} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial c}$. При $\frac{2D_s}{Dh} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \gg 1$ преобладава повърхностната дифузия и (5) преминава в

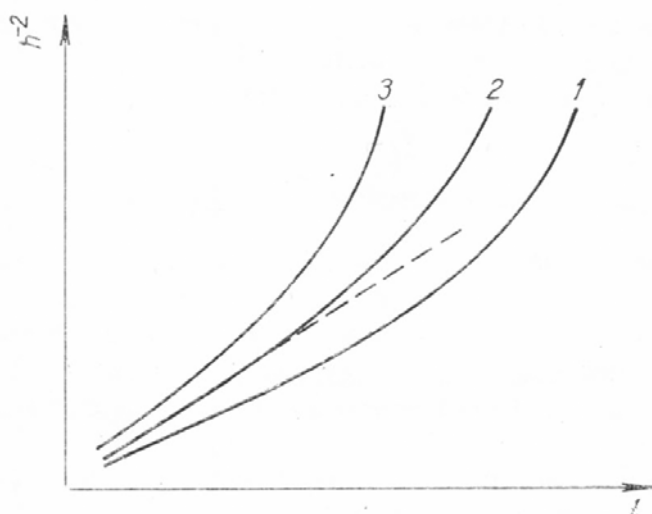
$$(6) \quad \frac{V}{V_{Re}} = 1 - \frac{6D_s \eta \partial \Gamma / \partial c}{\Gamma h \partial \sigma / \partial c},$$

а при $\frac{2D_s}{Dh} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \ll 1$ преобладава обемната дифузия и (5) преминава в

$$(7) \quad \frac{V}{V_{Re}} = 1 - \frac{3D\eta}{\Gamma \partial \sigma / \partial c}.$$

При преобладаващо влияние на обемната дифузия отклонението от рейнолдсовата скорост не зависи от дебелината и обработката на експерименталните данни от уравнение (4) ще даде верен резултат за Π , тъй като множителите, отчитащи обемната дифузия, се съкращават. Не така стоят нещата при преобладаващо влияние на повърхностната дифузия. В този случай ускоряването спрямо рейнолдсово изтичане нараства с намаление на дебелината. Този ефект не може да бъде отделен от ускоряването, дължащо се на отрицателно разклинящо налягане. На фиг. 2 са илюстрирани три примерни зависимости $h^{-2} - t$ при едно и също движещо налягане: валидност на уравнението на Рейнолдс (закривяването се дължи само на отрицателно Π) (крива 1), преобладаващо влияние на обемната дифузия (крива 2) и преобладаващо влияние на повърхностната дифузия (крива 3). Ако крива 3 се обработи с помощта на уравнение

(4), при извеждането на което не е отчетено допълнителното ускоряване, дължащо се на повърхностна дифузия, ще се получат стойности на разклинящото налягане, по-високи от действителните. До същия ефект ще доведе и обработването на данни от крива 2, ако началният наклон се

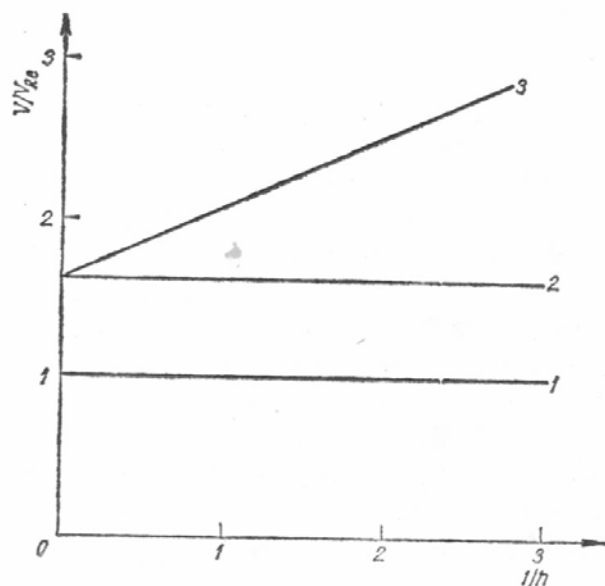


Фиг. 2. Примерни зависимости $h^{-2} - t$ за плоскопаралелен филм при неподвижни повърхности (1), преобладаващо влияние на обемната дифузия (2) и преобладаващо влияние на повърхностната дифузия (3)

определя от уравнението на Рейнолдс, а не от действителния начален наклон $(dh^{-2}/dt)_0$ (даден на фигурата с пунктир; той е по-голям от рейнолдсовия вследствие на обемна дифузия).

Същият проблем възниква и при комбинирано влияние на обемна и повърхностна дифузия $\frac{2D_s}{Dh} \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \approx 1$ [9]. И в този случай пренебрегването на ускоряването на изтичането вследствие дифузия на ПАВ при обработване на опитните данни по (4) ще доведе до по-високи стойности на Π от действителните.

По-ясно влиянието на обемната и повърхностната дифузия на ПАВ може да бъде разграничено, ако опитните резултати се нанесат в мащаб V/V_{Re} от $1/h$; в този случай е необходимо да се познава действителното движещо налягане — вж. уравнения (2), (5)—(7). Такива примерни зависимости са представени на фиг. 3.



Фиг. 3. Примерни зависимости на отношението V/V_{Re} от $1/h$

1 — валидно е уравнението на Рейнолдс (2); 2 — преобладаващо влияние на обемната дифузия — уравнение (7); 3 — комбинирано влияние на обемната и повърхностната дифузия — уравнение (5)

Следователно динамичният метод за определяне на Π може да бъде използван само при системи, в които повърхностната дифузия на ПАВ не играе роля.

Ако е налице ускорено изтичане на филма вследствие повърхностна дифузия на ПАВ, при познато движещо налягане от опитни данни с помощта на уравнения (2) и (6) може да се определи коефициентът на повърхностна дифузия на ПАВ D_s . Както изглежда, това е единственият начин за определяне на D_s за разтворими ПАВ. Такава задача бе решена в [11]. Тук ще потърсим условия, при които повърхностната дифузия на ПАВ не играе роля, за да определим разклинящото налягане в изтъняващи свободни филми.

ОПИТНА ЧАСТ

Използувахме хексадекан (цетан), произведен от фирмата Aldrich Chemical Company Inc. (USA) (Catalog No. 15488 — I-Spectrophotometric grade, M. T. 226,45, $\rho=0,778 \text{ kg/dm}^3$, $n^{20}=1,4335$), а като ПАВ — силиконово масло, произведено от фирмата E. Merck-Darmstadt (Тип 350 за газова хроматография, арт. 12526, M. T. 190, $\rho=0,97 \text{ kg/dm}^3$). Тези вещества не бяха подлагани на допълнителна обработка.

Изследването беше проведено по описаната в [9] микроинтерферометрична методика, като бяха взети всички мерки за работа при чисти, дефинирани условия.

С цел да получим възпроизводимо стабилно изтичане на филмите до възможно най-малки дебелини изменяхме повърхността на държателя на филма. Опитвахме със стъклена повърхност, силиконизирана стъклена повърхност и пластмасова втулка (поставена в стъкления държател). Оказа се, че е най-благоприятно да се работи с пластмасовата втулка, която обработихме по начин описан в [12].

Всички опити бяха проведени при температура $(20^{\circ} \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$. Преди получаването на всеки следващ филм от даден разтвор изчакахме по 10 min след образуването на двойно вдлъбнатата капка, с цел да се установи адсорбционно равновесие. Предварително установихме чрез изчакване до 1 h, че след 10-тата минута резултатите не се променят.

С цел да се подобри възпроизводимостта на резултатите, беше премахната въздушната връзка между живачното бутало и измерителната клетка [13, 14].

За да се намали фонът от отразена от менискуса светлина, използвахме идеята на Коларов [15] за допълнително блендиране на светлинния лъч, преди той да влезе в оптичната система на микроскопа. Блендирането бе проведено така, че да се осветява само една централна част от филма и се фотометрираше само отразена от тази площ светлина.

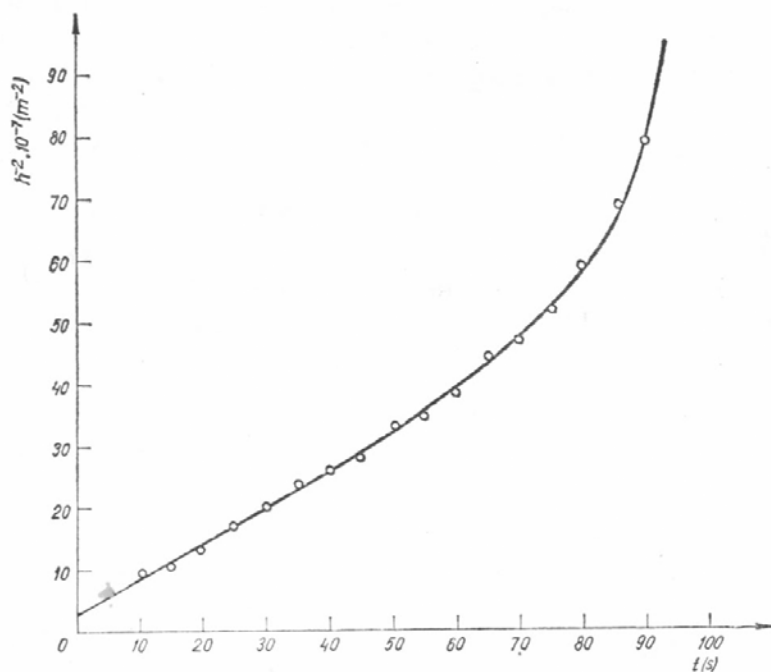
Стойностите на P_c определяхме по метода на изкачване на течност в капиляра. Основното изискване в случая е пълната идентичност на държателя на филма в клетката с капилярата, в която се мери P_c [16]. Затова пластмасовата втулка и тръбичката, в която се мери P_c бяха направени от едно парче и всички манипулации с тях бяха извършвани по един и същ начин. Височината на стълба течност в капилярата измервахме с катетометър. Оценката на грешката показва, че точността, с коя-

то се определя P_c , е по-добра от 5%. По същия метод беше определено и повърхностното напрежение на разтворите в стъклена капиляра, където контактният ъгъл не надвишаваше 5°.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фиг. 4 е показана една от получените криви $h^{-2}-t$, която е типична за изследваната система (свободни филми от хексадекан, стабилизирани със силиконово масло с концентрации $2,2 \cdot 10^{-4}$, $4,4 \cdot 10^{-4}$ и $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$). От фигурата се вижда, че до около 60 nm се получава линейна зависимост, така че първоначалният наклон отговаря на дебелини 120—60 nm.

Праволинейната зависимост в този широк интервал от дебелини е указание за това, че в случая ефектът от повърхностна дифузия на ПАВ не е съществен. Още по-убедително това личи от проверката, която направихме в мащаб V/V_{Re} от $1/h$ (V беше определяна от опитните данни чрез графично диференциране, а V_{Re} — изчислявана от уравнение (2) с опитни стойности за P_c и R и теоретичната изотерма на Π , изчислена от макроскопската теория на Лифшиц — по аналитичните уравнения за Π , получени в [17]; начинът на пресмятане и получените стойности за Π са дадени в приложението към статията). При всички изследвани концентрации се оказва, че отношението V/V_{Re} не зависи от дебелината, което отговаря на валидност на уравнение (7) (пренебрежимо влияние на повърхностната дифузия). На фиг. 5 е показан резултатът, получен при сред-

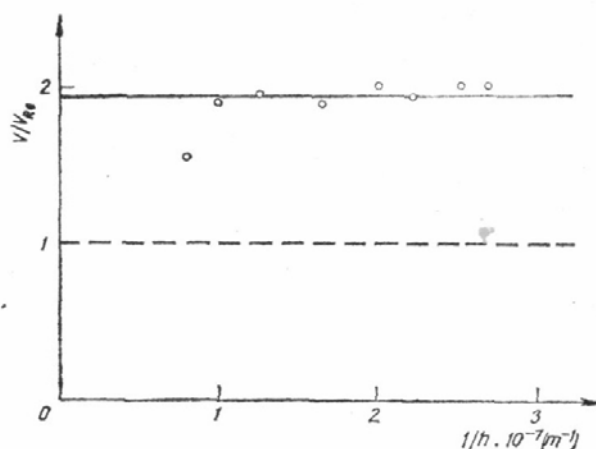


Фиг. 4. Крива $h^{-2}-t$ за филм от хексадекан ($+4,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ силиконово масло). Радиус на филма $8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$

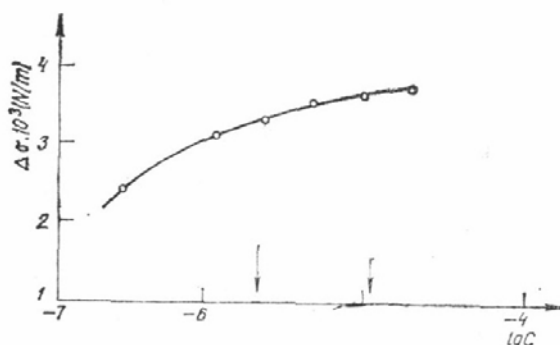
ната изследвана концентрация. Стойностите на отношението V/V_{Re} са в интервал 1,6—2,4 и за трите изследвани концентрации. Този резултат съвпада с количествена оценка, направена въз основа на експериментално получената изотерма на повърхностното напрежение на силиконово масло в хексадекан, показана на фиг. 6 (със стрелки е означен изследваният

интервал от концентрации повърхностното напрежение σ е определено по метода на изкачване на течност в стъклена капилляра).

При изследваните концентрации адсорбционната изотерма на Гибс е неприложима (поради мицелообразуване или двумерен фазов преход на



Фиг. 5. Зависимост на отношението V/V_{Re} от $1/h$ за филми от хексадекан ($+4,4 \cdot 10^{-4}$ kg/m³ силиконово масло)

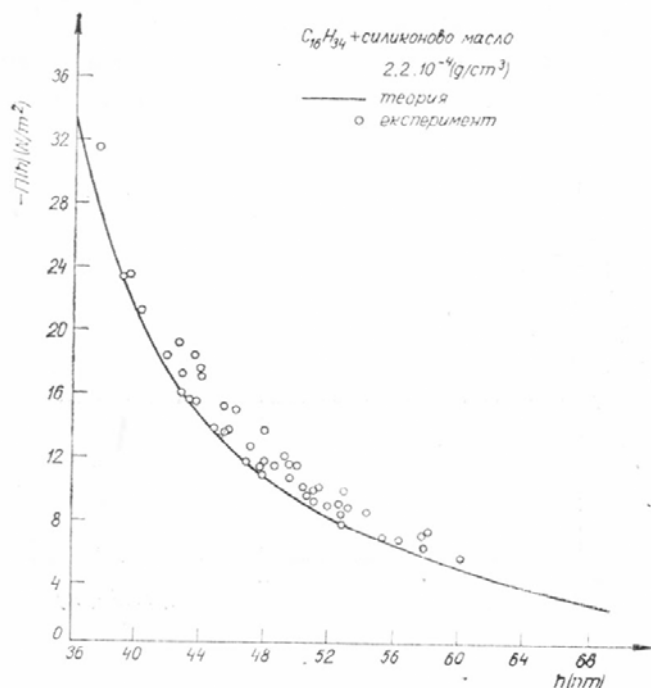


Фиг. 6. Зависимост на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ за разтвори на силиконово масло в хексадекан

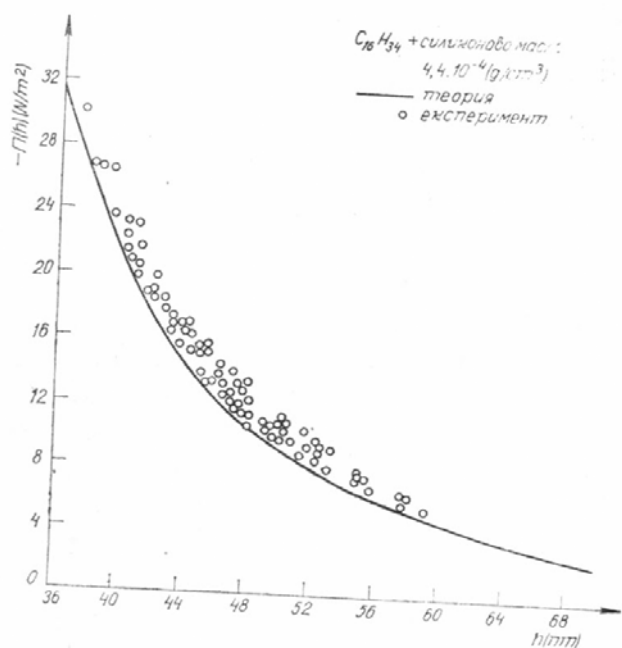
повърхността), но бихме могли да определим стойност на Γ от максималния наклон на кривата $\Delta\sigma - \lg c$ при по-ниски концентрации. Така за повърхностната концентрация Γ получаваме стойност $5,4 \cdot 10^{-12}$ kM/m². Това е една разумна стойност за неводни течности (вж. за анилин [9]). Ако допуснем, че наистина в случая е съществена само обемна дифузия на ПАВ ($\partial \Gamma / \partial c \rightarrow 0$), за V/V_{Re} получаваме стойности между 1,5 и 2 ($D = 10^{-9}$ m²/s и $\eta = 3,34 \cdot 10^{-2}$ P).

От получените криви $h^{-2} - t$ с изчислените стойности на капилярното налягане за съответните разтвори чрез графично диференциране беше определяно разклинящото налягане в интервала от дебелини $60 \div 36$ nm. Долната граница на изследваните дебелини се задава от критичната дебелина на скъсване на филмите. Всички изследвани филми са с малък радиус: $(7 \div 10) \cdot 10^{-4}$ m, тъй като те са с по-малка критична дебелина и изследваният интервал от дебелини се разширява, а същевременно се подобрява и режимът на изтичането (по-малка неравномерност в дебелината).

Получените стойности на разклинящото налягане при различни дебелини за трите изследвани разтвора са представени с точки на фиг. 7, 8 и 9. С плътни точки е представена теоретичната изотерма на разклинящото налягане, изчислена по дадения по-долу начин.



Фиг. 7. Зависимост на разклинящото налягане Π от дебелината h на филми от хексадекан ($+2,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$) силиконово масло); плътната крива е теоретично изчислена зависимост

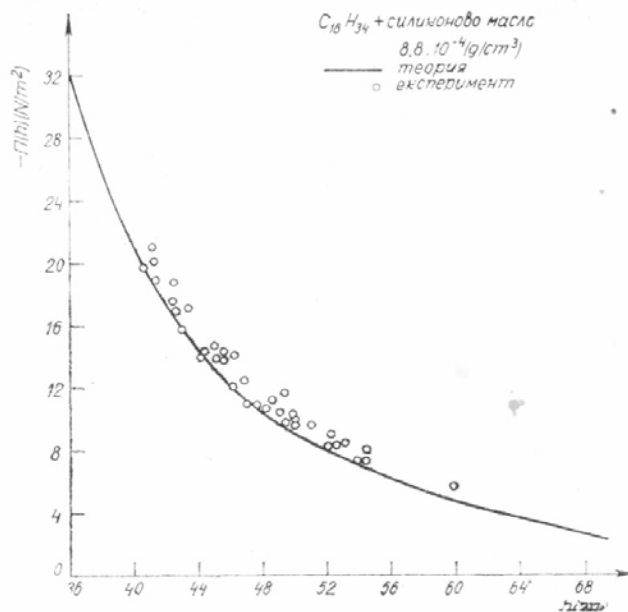


Фиг. 8. Зависимост на разклинящото налягане Π от дебелината h на филми от хексадекан ($+4,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ силиконово масло); плътната крива е теоретично изчислена зависимост

Както се вижда, получените опитно по динамичния метод стойности на разклинящото налягане задоволително съвпадат с получените от теоретичните изчисления.

Такова добро съвпадение между теоретичните пресмятания на разклинящото налягане от физически най-удовлетворителната макроскопска теория на Лифшиц и опитните данни от динамичния метод се получава за първи път. В [18] е показано, че предишните динамични измервания [19] дават от 2 до 7 пъти по-големи стойности за разклинящото налягане от теоретичните. Направеният в първата част на работата анализ

Фиг. 9. Зависимост на разклинящото налягане Π от дебелината h на филми от хексадекан ($+8,8 \cdot 10^{-4}$ kg/m³ силиконово масло); плътната крива е теоретично изчислена за висимост



показва, че най-вероятна причина за това отклонение е влиянието на дифузията на ПАВ върху скоростта на изтъняване на свободните филми.

Приложение

ТЕОРЕТИЧНО ПРЕСМЯТАНЕ НА Π ВЪВ ФИЛМИ ОТ ХЕКСАДЕКАН ПО МАКРОСКОПСКАТА ТЕОРИЯ НА ЛИФШИЦ

Теоретичното пресмятане на разклинящото налягане във филмите от хексадекан беше проведено по получената в [17] формула.

Общата формула на Дзялошинский, Лифшиц и Питаевский [1] за разклинящото налягане (силата на взаимодействие на единица площ, взета с обратен знак) между две полубезкрайни фази, разделени от плоскопаралелен филм с дебелина h , може да се запише във вида на закона на Хамакер:

$$(8) \quad \Pi = -\frac{A(h, T)}{6\pi h^3},$$

където $A(h, T)$ е хамакерова функция, която за свободни филми от неполярни вещества има вида

$$(9) \quad A(h, T) = \frac{3\hbar}{4\pi} \frac{a^2}{2b} \left[1 - \left(\frac{Dh}{2b + Dh} \right)^3 \right],$$

където D е параметър, отчитащ ефекта на електромагнитно закъснение на дисперсионните взаимодействия; $\left(D = 2\epsilon^{1/2}/c, \epsilon^{1/2} = \frac{1}{2}(n_0 - 1) \right)$, n_0 — коефициент на пречупване, c — скорост на светлината във вакуум, а $0 < a < 1$ и $b > 0$ са емпирични константи от формулата на Круп [20], приложима според [17] за целия съществен за пресмятане на Π честотен интервал във вида

$$(10) \quad \tilde{\Delta} = \frac{\epsilon(i\xi) - 1}{\epsilon(i\xi) + 1} = a \cdot e^{-b\xi}$$

(тук $\epsilon(i\xi)$ е диелектричната проницаемост при имагинерни честоти $i\xi$).

С аналитичната зависимост (10), използвайки подхода на Ninham и Parsegian [21] за определяне на $\epsilon(i\xi)$, могат да се опишат всички честотни области (както тези, за които са налице достатъчно достоверни данни, така и междинната област $10^{16} - 10^{17}$ rad/s, за която такава информация липсва). По този начин се избягва произволният избор на интерполацията в областта, където няма данни за $\epsilon(i\xi)$.

За ниски честоти $\epsilon(i\xi)$ се определя от резонансната формула

$$(11) \quad \epsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{UV}}{1 + \left(\frac{\xi}{\omega_{UV}}\right)^2}$$

Използуваме я в този вид, тъй като се касае за неполярна молекула и не се държи сметка за поляризуемостта на молекулата от ротация на постоянни диполи, т. е. тук отсъствува ориентационно взаимодействие. Константите $C_{UV} = \epsilon_0 - 1 = 1,052$ и $\omega_{UV} = 1,53 \cdot 10^{16}$ rad/s са определени по данни от „Справочник химика“ т. 1, където за диелектричната константа на хексадекана е посочена стойността 2,052, а за йонизационния потенциал — 10,1 eV.

За високи честоти използваме плазмената формула

$$(12) \quad \epsilon(i\xi) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{\xi^2},$$

където $N = \rho n N_A / M$ е електронната плътност,

n — брой на електроните в молекулата (за $C_{16}H_{34}$ $n = 130$),

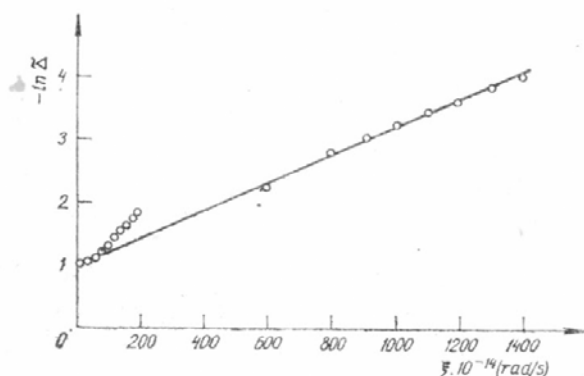
ρ — плътност ($\rho = 0,78$ kg/dm³),

N_A — число на Авогадро,

M — молекулно тегло ($M = 226,45$).

Графично зависимостта $\ln \tilde{\Delta} / \xi$ е представена на фиг. 10. Константите a и b могат да се определят от отреза и наклона на правата, прекарана през изчислените точки. Така получихме за a 0,35 и за b $2,1 \cdot 10^{-17}$.

Посредством определените по описания начин стойности за константите a и b , прилагайки уравнение (9), получаваме съответните стойности



Фиг. 10. Зависимост $\ln \tilde{\Delta} / \xi$ за хексадекан, изчислена от уравнения (11) и (12).

DISJOINING PRESSURE IN FREE HEXADECANE FILMS

Chr. St. Vassilieff, E. D. Manev, Z. P. Abadjieva and I. B. Ivanov

Department of Physical Chemistry

(Summary)

The Van der Waals disjoining pressure in microscopic foam films (of about 10 μm radius) of a non-polar liquid (hexadecane) is studied in this paper. The experimental results are compared with results calculated theoretically by the macroscopic theory.

The dynamic method was used in the experimental study. An analysis is made on the applicability of this method to studies on the disjoining pressure in fluid films and more specifically about the system hexadecane-silicon oil as surfactant. To this purpose, the surface tension isotherm of this system was obtained and the effect of the surface and bulk diffusion on the flow of the studied films was estimated. The analysis has revealed the predominant effect of the bulk diffusion, hence the disjoining pressure may be found sufficiently accurately by the film thinning rate.

Measures were taken in the experimental studies to eliminate error sources in registering the relation between the film thickness and time, which is used to determine the disjoining pressure.

A simple semi-empirical method was used to calculate theoretically the disjoining pressure isotherm by the macroscopic theory.

The experimental results about the disjoining pressure are in agreement with the isotherm calculated theoretically.

Received March 15, 1977