

УДК 539.216.2

## О МЕХАНИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ СВОБОДНОЙ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ С МЕНИСКОМ

Г. А. Мартынов, И. Б. Иванов, Б. В. Тошев

Рассмотрены условия механического равновесия мениска жидкости с тонкой пленкой в случае прямой линии контакта. При наличии переходной области можно дать три различных определения краевого угла. Полученные результаты обобщены на случай круглых пленок.

Изучение условий механического равновесия свободной жидкой пленки с мениском объемной жидкости позволяет получить информацию о таких важнейших термодинамических параметрах тонких слоев, как расклинивающее давление, натяжение и т. д. Первый шаг в этом направлении был сделан Дерягиным, Мартыновым и Гутопом [1], установившими теоретическую связь между натяжением пленки и краевым углом. В дальнейшем найденная ими зависимость была широко использована в ряде экспериментальных работ [2, 3]. Ценность полученных результатов позволяет утверждать, что определение краевых углов представляет в настоящее время один из основных методов изучения свойств тонких пленок.

В черных пленках, когда переходная (между пленкой и мениском) область мала, никаких трудностей в определении краевого угла не возникает (по крайней мере с теоретической точки зрения). Положение меняется в случае относительно толстых пленок, в которых переход от пленки к мениску объемной жидкости осуществляется постепенно. Здесь вообще непонятно, что надо подразумевать под краевым углом, так как величина угла существенно зависит от того, в какой точке производится измерение. В настоящем сообщении мы проанализируем этот вопрос более подробно и покажем, что существует три различных способа определения краевого угла, причем каждому из них соответствует свое положение линии натяжения.

**1. Условия равновесия в случае прямой линии контакта пленка — мениск.** Рассмотрим симметричную плоскопараллельную пленку толщиной  $2h$ , находящуюся в равновесии с жидкостью и газовой фазой\* (рис. 1). Предположим, что эта пленка образует в плоскости  $xy$ , перпендикулярной поверхности чертежа, прямую линию контакта с переходной областью  $\alpha\beta\beta'\alpha'$ , расположенной между пленкой и мениском объемной жидкости. Будем описывать распределение напряжений в системе с помощью тензора давлений  $P_{ij}$ . Очевидно, что в газе  $P_{ii}=P_g$ ,  $P_{ij}=0$  ( $i \neq j$ ), а внутри мениска  $P_{ii}=P_l$ ,  $P_{ij}=0$  ( $i \neq j$ ). На границе газа с жидкостью (т. е. на поверхности мениска) эти простые соотношения нарушаются, но, как известно, возникающие отклонения можно учесть, введя поверхностное натяжение  $\sigma$ . Внутри пленки  $P_{zz}=P_g=P_N$ ,  $P_{xx}=P_{yy}=P_T(z)$ ,  $P_{ij}=0$  ( $i \neq j$ ). Сложнее обстоит дело с переходной областью, где все компоненты тензора напряжений различны и где нельзя учесть возникающие отклонения с помощью  $\sigma$ . Так как в явном виде значения  $P_{ij}$  в переходной

\* В эмульсионных пленках роль газовой фазы может играть другая жидкость.

области нам неизвестны и эта область отделяет пленку от мениска, то, казалось бы, установление закономерностей механического равновесия пленки с мениском невозможно. Однако эту трудность можно обойти с помощью приема, предложенного Стевиным еще в 1586 г. (см. его трактат «Принципы равновесия»).

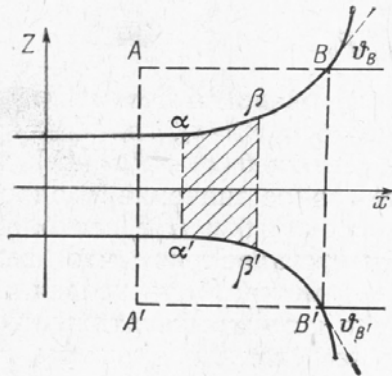


Рис. 1

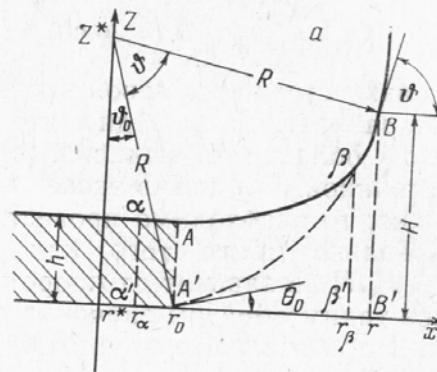


Рис. 2

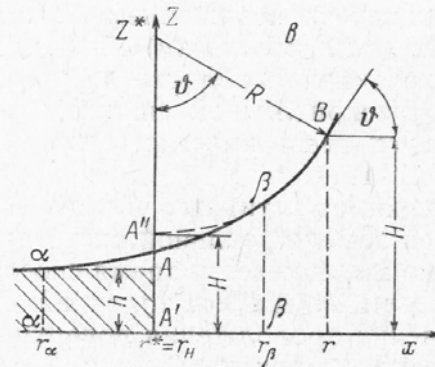
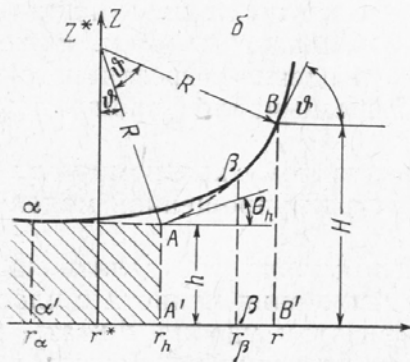


Рис. 1. Схематическое изображение пленки, находящейся в равновесии с мениском (прямая линия контакта)

Рис. 2. Три модели переходной области (пояснения в тексте)

Вырежем мысленно объем  $ABB'A'$ , включающий в себя переходную область  $\alpha\beta\beta'\alpha'$ , и предположим, что все вещество внутри этого объема затвердело (при этом, как показал Стевин, равновесие в системе не нарушится).

Очевидно, что на грань  $AA'$  «затвердевшей» области действует сила  $F_{AA'} = \int_{-H}^{-h} P_g dz + \int_{-h}^{+h} P_T(z) dz + \int_{+h}^{+H} P_g dz = \int_{-H}^{+H} P_{xx}(z) dz$ , а на плоскость  $BB'$  — равная ей и противоположно направленная сила  $F_{BB'} = - \int_{-H}^{+H} P_l dz + \sigma \cos \vartheta_B + \sigma \cos \vartheta_{B'}$ . Приравняв  $F_{AA'} = -F_{BB'}$ , прибавляя к обеим сторонам этого равенства  $2HP_g$  и учитывая, что  $\vartheta = \vartheta_B = \vartheta_{B'}$ , получим

$$\Delta = 2\sigma \cos \vartheta + 2P_c H \quad (1)$$

где  $P_c = P_g - P_l = \sigma/R$  — капиллярное давление в жидкости,  $R$  — радиус мениска и натяжение пленки

$$\Delta = \int_{-\infty}^{+\infty} [P_N - P_T(z)] dz \quad (2)$$

(здесь мы заменили конечные пределы интегрирования  $\pm H$  на  $\pm \infty$ , так как в газе  $P_T = P_N = P_g$  и подинтегральное выражение при  $|z| > h$  обращается в нуль).

Входящие в правую часть (1) угол наклона  $\vartheta$  и толщина мениска  $2H$  являются функциями координаты  $x$ . Поэтому в общем случае можно написать

$$\Delta = 2\sigma \cos \vartheta(x) + 2P_c H(x) \quad (3)$$

Поскольку стоящее в левой части этого равенства натяжение пленки  $\Delta$  от  $x$  не зависит, то очевидно, что при любом  $x > x_\beta$ , где  $x_\beta$  — граница переходной области и мениска, сумма  $2[\sigma \cos \vartheta(x) + P_c H(x)]$  должна быть постоянной. Так как в эксперименте точное значение  $x_\beta$  определить невозможно, то необходимо провести измерения  $\vartheta$  и  $H$  в нескольких сечениях. Только после того как будет установлено, что величина  $2[\sigma \cos \vartheta + P_c H]$  не зависит от координаты  $x$ , можно быть уверенным, что найденное таким образом значение  $\Delta$  равно истинному натяжению пленки. Однако при этом вопрос о краевом угле остается открытым, так как в качестве последнего можно взять любое из значений  $\vartheta$ , удовлетворяющих условию  $2(\sigma \cos \vartheta + P_c H) = \text{const}$ . Более того, для прямой линии контакта пленка — мениск можно вообще не пользоваться этим понятием, а ограничиться натяжением  $\Delta$ . Положение, однако, меняется в случае круглых (в плоскости  $xy$ ) пленок, для которых уже невозможно исключение переходной области из уравнения баланса сил (см. ниже). Для систем с искривленной линией контакта введение эффективного краевого угла  $\theta^*$  очень полезно, так как оно чрезвычайно упрощает все формулы.

Переход от истинных углов  $\vartheta$  к эффективному краевому углу  $\theta$  эквивалентен замене реальной системы некоторой упрощенной моделью. Последнюю можно ввести тремя способами:

А. Если  $0 \leq \Delta \leq 2\sigma$ , то «край» пленки можно определить как точку пересечения продолжения поверхности натяжения мениска с плоскостью симметрии пленки  $z=0$  (рис. 2, а). При этом удобно считать, что все свойства пленки и мениска сохраняются постоянными вплоть до точки пересечения, что позволяет исключить из рассмотрения переходную область, заменив ее линией натяжения [4], проходящей через точку  $A'$  перпендикулярно плоскости чертежа. В этом случае уравнение баланса сил сводится к

$$\Delta = 2\sigma \cos \theta_0 \quad (4)$$

В. Если  $0 \leq \Delta \leq 2(\sigma + P_c h)$ , то можно расположить линию натяжения в точке пересечения продолжения мениска с плоскостью  $z = \pm h$  (рис. 2, б). В этом случае мы будем иметь дело с моделью, в которой к торцу пленки (т. е. к линии  $AA'$ ) со стороны жидкости приложена распределенная сила  $P_l 2h$  (поскольку мы считаем, что свойства объемной жидкости распространяются вплоть до самой границы раздела), а к поверхностям  $z = \pm h$  — сосредоточенная сила поверхностного натяжения  $\sigma \cos \theta_h$ . При этом уравнение баланса сил запишется как

$$\Delta = 2[\sigma \cos \theta_h + P_c h] \quad (5)$$

С. Наконец, если  $\Delta > 2(\sigma + P_c h)$ , то продолжение мениска не будет пересекаться ни с плоскостью  $z=0$ , ни с плоскостями  $z = \pm h$ . В этом случае можно определить координаты линии натяжения из условия  $\theta_H = 0$  (рис. 2, в). В данной модели к торцу пленки приложена сила  $2(\sigma + P_l H_0)$  где  $H_0 > h$ , а уравнение баланса сил принимает вид

$$\Delta = 2[\sigma + P_c H_0] \quad (6)$$

\* При наличии переходной области истинного краевого угла не существует, так как нет строго определенного «края» пленки.

Та же самая модель может быть использована и при  $2\sigma \leq \Delta \leq 2(\sigma + P_c h)$ , но тогда  $0 \leq H_0 \leq h$ .

Возможны, конечно, и другие способы размещения линии натяжения, но, по всей вероятности, они менее удобны.

**2. Условия равновесия круглой пленки с мениском.** Рассмотрим круглую (в плоскости  $xy$ , рис. 3) симметричную плоскопараллельную пленку, находящуюся в равновесии с мениском объемной жидкости, также имеющим форму тела вращения. Мысленно вырежем цилиндр радиуса  $r \geq r_\beta$  и высоты  $2H$ , где  $r_\beta$  — расстояние от центра пленки до границы переходной области с мениском. Затем разрежем этот цилиндр вдоль плоскости  $xz$  и предположим, что одна его половина отвердела. Как и выше, составим уравнение баланса сил, действующих на окаменевшую половину. Со стороны мениска в направлении оси  $y$  к ней приложена сила

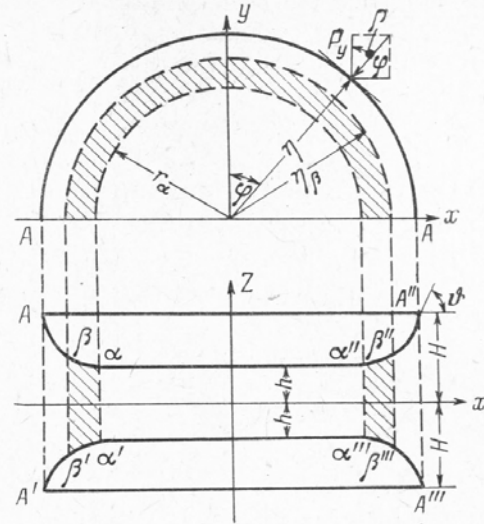


Рис. 3. Схематическое изображение круглой пленки, находящейся в равновесии с мениском (пояснения в тексте)

$$F'_y = \int_{-H}^{+H} dz \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (-P_{rr}) r \cos \varphi d\varphi + \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} r 2\sigma \cos \vartheta \cos \varphi d\varphi = 4r (\sigma \cos \nu - P_l H) \quad (7)$$

а со стороны разреза —

$$\begin{aligned} F''_y &= \int_{-r}^r dx \int_{-H}^{+H} P_{yy} dz - P_g 4Hr + P_g 4Hr = 4P_g Hr - \\ &- 2 \int_0^{r_\alpha} dx \int_{-H(r)}^{+H(r)} (P_g - P_{yy}) dz - 2 \int_{r_\alpha}^r dx \int_{-H(r)}^{+H(r)} (P_g - P_{yy}) dz = \\ &= 4P_g Hr - 2r_\alpha \Delta - 2\chi(r_\alpha, r) \end{aligned} \quad (8)$$

Так как  $F'_y = -F''_y$ , то

$$r_\alpha \Delta + \chi(r_\alpha, r) = 2r [\sigma \cos \vartheta(r) + P_c H(r)] \quad (9)$$

где капиллярное давление  $P_c = P_g - P_l = \sigma(1/R^* + 1/R^{**})$  (в общем случае  $R \neq R^{**}$  и мениск не является сферическим). В (9) входит функция

$$\chi(r_\alpha, r) = \int_{r_\alpha}^r dx \int_{-\infty}^{+\infty} [P_g - P_{yy}(z)] dz \quad (10)$$

учитывающая вклад переходной области и той части мениска, которая вошла в цилиндр. Как и в предыдущем случае, окаменевшая область должна захватывать часть мениска, так как иначе вклад от границы раздела жидкость — газ и жидкость — переходная область нельзя описывать с помощью поверхностного натяжения  $\sigma$  и  $P_l$ . В (10) мы заменили пределы интегрирования по  $z$  на  $\pm \infty$ , так как в газе  $P_g = P_{yy}$  и под-интегральное выражение обращается в нуль.

Уравнение (9) неудобно для практического пользования ввиду того, что в него входит неизвестная функция  $\chi(r_\alpha, r)$ . Последней можно придать более простой вид, если воспользоваться одной из трех моделей переходной области, рассмотренных в предыдущем параграфе.

Предположим сначала, что  $0 \leq \Delta \leq 2\sigma$ . Тогда, определив из эксперимента радиус кривизны мениска  $R$  в плоскости  $xz$  и положение центра кривизны мениска (т. е. расстояние центра окружности кривизны от центра пленки  $r^*$  и высоту  $z^*$  этого центра над плоскостью симметрии  $z=0$ , см. рис. 2, а), можно найти радиус линии натяжения  $r_0$  и соответствующий ему угол  $\theta_0$ , под которым продолжение мениска пересекает плоскость  $z=0$ . Если бы переходная область имела структуру, изображенную на рис. 2, а, то функция  $\chi(r_a, r)$  имела бы вид \*

$$\begin{aligned} \chi_0^{(id)}(r_a, r) = & \int_{r_a}^{r_0} dr \int_{-\infty}^{+\infty} [P_g - P_{yy}(z)] dz + \\ & + \int_{r_0}^r dr \int_{-H(r)}^{+H(r)} [P_g - P_l] dz + 2\sigma R (\vartheta - \theta_0) = (r_0 - r_a) \Delta + \\ & + 2\sigma R (\vartheta - \theta_0) + \frac{1}{2} [(r - r_0) z^* + (r - r^*) H - R^2 (\vartheta - \theta_0)] \end{aligned} \quad (11)$$

Очевидно, что  $\chi(r_a, r)$  всегда можно представить в виде  $\chi(r_a, r) = -\kappa_0 + \chi_0^{(id)}(r_a, r)$ , где константа  $-\kappa_0$  учитывает различие между выбранной моделью и реальной системой. Поскольку это различие сконцентрировано только внутри переходной области, то можно считать что  $-\kappa_0$  — точечная сила, приложенная к пленке в точке  $A'$  (т. е. к окружности радиуса  $r_0$ ) и действующая в направлении оси  $y$ . Подставляя  $\chi = -\kappa_0 + \chi_0^{(id)}$  в (9), получим

$$\begin{aligned} \Delta - \frac{\kappa_0}{r_0} = & 2(\sigma \cos \vartheta + P_c H) + \frac{1}{r_0} \{ (P_c R - 2\sigma) [R(\vartheta - \theta_0) - \\ & - (r - r_0) \cos \vartheta] - P_c H (r_0 - r^*) \} \end{aligned} \quad (12)$$

В этом выражении справа стоят величины, которые можно определить из эксперимента, зная кривизну мениска, а слева — натяжение пленки  $\Delta$  и линейное натяжение мениска  $\kappa_0$ , которые неизвестны. Устремляя в (12)  $\vartheta \rightarrow \theta_0$  и  $H \rightarrow 0$ , получим

$$\Delta - \frac{\kappa_0}{r_0} = 2 \cos \theta_0 \quad (13)$$

В эту формулу уже входит только расчетная величина  $\theta_0$ , фактически это эквивалентно тому, что мы вообще отбросили мениск, заменив его некоторой фиктивной силой  $2\sigma \cos \theta_0$ , приложенной к окружности пленки.

Если  $0 \leq \Delta \leq 2(\sigma + P_c h)$ , то можно воспользоваться второй моделью переходной области для расчета  $\chi^{(id)}(r_a, r)$ . Повторяя те же рассуждения, легко показать, что в этом случае

$$\begin{aligned} \Delta - \frac{\kappa}{r_h} = & 2(\sigma \cos \vartheta + P_c H) + \frac{1}{r_h} \{ (P_c R - 2\sigma) [R(\vartheta - \theta_h) - \\ & - (r - r_h) \cos \vartheta] - P_c (H - h) (r_h - r^*) \} \end{aligned} \quad (14)$$

где  $r_h$  — радиус пленки при данном определении ее границы (см. рис. 2, в). Устремляя  $H \rightarrow h$ ,  $\vartheta \rightarrow \theta_h$ , получим [5]

$$\Delta - \frac{\kappa_h}{r_h} = 2(\sigma \cos \theta_h + P_c h) \quad (15)$$

Наконец, если  $\Delta > 2\sigma$ , то можно воспользоваться третьей моделью переходной области (см. рис. 2, с), что дает

$$\Delta - \frac{\kappa_H}{r_H} = 2(\sigma \cos \vartheta + P_c H) + \frac{1}{r_H} (P_c R - 2\sigma) [R\vartheta - (r - r_H) \cos \vartheta] \quad (16)$$

\* Здесь мы предполагаем, что мениск является сферическим, что, вообще говоря, не всегда имеет место.

где  $r_H$  — радиус пленки. Устремляя  $\vartheta \rightarrow \theta_H = 0$ ,  $r \rightarrow r_H$ ,  $H \rightarrow H_0$ , получим

$$\Delta - \frac{\kappa_H}{r_H} = 2(\sigma + P_c H_0) \quad (17)$$

Сделаем несколько замечаний по поводу полученных формул. Во-первых, из (13), (15) и (17) следует, что из измерения кривизны мениска можно найти только сумму величин  $\Delta - \kappa/r$ , а не каждую из них в отдельности. По всей вероятности, в большинстве случаев  $\Delta \gg \kappa/r$ . Тем не менее априори пренебрегать этой поправкой нельзя, так как для практики представляет интерес не само натяжение  $\Delta$ , а разность  $\Delta - 2\sigma$ , которая может быть того же порядка, что и  $\kappa/r$ .

Во-вторых, не только значения эффективных радиусов пленки  $r_0$ ,  $r_h$  и  $r_H$ , но и сопряженные им линейные натяжения  $\kappa_0$ ,  $\kappa_h$  и  $\kappa_H$  различны между собой.

Действительно, вычитая из (14) формулу (12), получим

$$\frac{\kappa_0}{r_0} - \frac{\kappa_h}{r_h} = \frac{1}{r_h} \{ (P_c R - 2\sigma) [R(\vartheta - \theta_h) - (r - r_h) \cos \vartheta] - P_c (H - h)(r_h - r^*) \} - \frac{1}{r_0} \{ (P_c R - 2\sigma) [R(\vartheta - \theta_0) - (r - r_0) \cos \vartheta] - P_c H (r_0 - r^*) \} \quad (18)$$

Полагая здесь  $r_0 = r_h + \delta r$  и ограничиваясь членами первого порядка по  $\delta r/r_h$ , получим

$$\kappa_0 - \kappa_h = (P_c R - 2\sigma)(\delta\theta - \delta r \cos \vartheta) + P_c [H\delta r - h(r_h - r^*)] \quad (19)$$

где  $\delta\theta = \theta_0 - \theta_h$ . Аналогичную формулу легко получить и для разности  $\kappa_H - \kappa_h$ . Однако здесь надо подчеркнуть, что установление соответствия между различными значениями  $\kappa$  имеет смысл только в той области параметров, в которой возможен произвол в выборе модели. Так, например, при  $\Delta < 2\sigma$  можно установить соответствие между  $\kappa_0$  и  $\kappa_h$ , но нельзя определить величину  $\kappa_H$ , так как здесь эта модель вообще неприемлема. Из (19) следует, что с ростом  $\theta_0$  и  $\theta_h$  и уменьшением  $h$  величина  $\kappa_0 \rightarrow \kappa_h$ .

В заключение авторы выражают благодарность чл.-кор. Б. В. Дерягину за многократные и ценные дискуссии.

Институт физической химии АН СССР  
Москва

Поступила в редакцию  
12 июня 1975 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, Г. А. Мартынов, Ю. В. Гупон. Коллоидн. ж., 27, 357, 1965.
2. A. Sheludko, B. Radoev, T. Kolarov. Trans. Faraday Soc., 64, 2213, 1968; T. Kolarov, A. Sheludko, D. Exerova. Trans. Faraday Soc., 64, 2864, 1968.
3. K. J. Mysels, H. F. Huisman, R. I. Razouk. J. Phys. Chem., 70, 1339, 1966; D. A. Haydon, J. L. Taylor. Nature, 217, 739, 1968; H. M. Princen. J. Phys. Chem., 72, 3342, 1968; A. J. Prins. J. Colloid Interface. Sci., 29, 177, 1969; H. F. Huisman, K. J. Mysels. J. Phys. Chem., 73, 489, 1969; K. J. Mysels, J. W. Buchanan. J. Electroanal. Chem., 37, 23, 1972; П. М. Кругляков, Ю. Г. Ровин, А. Ф. Корецкий. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 8, вып. 1, 11, 1972.
4. А. И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», Л., 1967, гл. 16.
5. J. A. De Feijter, A. Vrij. J. Electroanal. Chem., 37, 9, 1972.

#### ON THE MECHANICAL EQUILIBRIUM OF A FREE LIQUID FILM WITH THE MENISCUS

G. A. Martynov, I. B. Ivanov, B. V. Toshev

#### Summary

The conditions of mechanical equilibrium of the meniscus of a liquid with a thin film in the case of a straight line contact are considered. In the presence of a transition region, the contact angle can be given three different definitions. The obtained results are generalized to the case of circular films.