ГЛАВА VI

Движение на контактната линия при спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност: влияние на температурата, ПАВ и йонната сила

Публикувано в: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 1309-1321.

Анотация: Тази глава е продължение на Глава V. В нея сме представили експериментален метод и теоретичен модел за откъсването на капки хексадекан от твърди подложки (стъклени пластинки) в разтвор на анионен ПАВ и добавен електролит, при различни температури. Изследвали сме влиянието на експерименталните условия върху движението на трифазната контактна линия. В хода на нашите анализи получихме индикации за това, че водните молекули навлизат чрез латерална дифузия в тънък слой на повърхността на подложката. Движеща сила на процеса на откъсване е дисбалансът на повърхнините напрежения на контактната линия, който е породен от проникването на вода. Линейната сила на триене компенсира този дисбаланс и определя скоростта на процеса. Налице е много добро съвпадение между теорията и експеримента. Предложената методика, позволява определяне на параметрите, които могат да бъдат използвани за количествено описание на скоростта на откъсване на капката, изчисляване на техните стойности при различни експериментални условия и идентифициране факторите за контрол на разглеждания процес.

1. Увод

Процеси с движеща се трифазна контактна линия имат важни приложения при наслояването на покрития, печатането, боядисването, прането на тъкани и мембранната емулсификация. Най-изучени са случаите, в които движението на контактната линия на твърда повърхност е причинено от някаква външна сила или градиент на потенциал, включително процеси на отлагане на течност върху движеща се или порьозна основа, виж [1–14] и цитатите в тях. Ситуацията е различна в случаи с дифузионен механизъм, наблюдаван при откъсване на маслени капки от твърда повърхност [15,16]. Там движението на контактната линия става спонтанно, при ненулев контактен ъгъл, управлявано от някакъв молекулярен механизъм, например дифузия на вода и ПАВ по границата между маслото и твърдата повърхност. В този случай скоростта е по-ниска, отколкото в случая на конвенционално разтичане (нулев контактен ъгъл, виж [17]) или свръхразтичане [18].

В литературата са обсъждани няколко механизма във връзка с почистването на твърди повърхности от маслени отлагания. Най-популярни от тях са механизмите на откъсването (“roll-up”), емулсификацията и солюбилизацията [19–26]. В зависимост от конкретната система, може да преобладава един или друг механизъм. От физична гледна точка е важно да се открият физикохимичните фактори, които могат да бъдат използвани за ефективен контрол на процеса на почистване, като вида и концентрацията на използвания ПАВ и добавен електролит [15,16,27–31]. Технологично ориентирани експерименти по откъсване на маслени капки от твърди подложки са извършени от Дилън и съавтори [21], които са получили голямо количество данни за ефективността на “roll-up” механизма. Експериментите показват, че откъсването е свързано със свиването на трифазната контактна линия твърдо тяло/масло/вода, случващо се поради проникване (дифузия) на водни молекули между маслената капка и твърдата подложка [15]. Описаният процес е наречен дифузионен маханизъм на откъсване на маслени капки. Чатърджи [32,33] е изследвал критичните условия за откъсване на маслени капки от подложка под действието на подемната сила поради нестабилност на профила на границата масло/вода.

Васан и съавтори [15], са изследвали откъсването на капки суров петрол от стъкло в разтвори на 1 тегл. % C_{16}-алфаолефинсулфонат + 1 тегл. % NaCl. Те пряко са наблюдавали динамиката на проникване на водния филм между маслената и твърдата фази. След образуването на разклинящия воден филм, дори и слаб хидродинамичен поток е в състояние да откъсне капката от стъклената подложка. Изследванията в [15] са свързани с третичното извличане на петрол, но подобен механизъм намира и други приложения в миенето, свързани с откъсване на маслени капки.

Настоящата работа може да се разглежда като продължение на Глава V [16]. Изследването там бе директно насочено към анализа на механизма на спонтанно откъсване на маслени капки от твърди подложки в разтвори на йонни ПАВ. Преките микроскопски наблюдения бяха проведени с хидрофилизирани стъклени подложки в опит да се разкрие главния стадий процеса на откъсване на маслената капка. Вниманието бе фокусирано върху баланса на силите върху движещата се трифазна контактна линия. Сила на триене бе включена в уравнението на Нойман-Юнг за контактната линия [34,35]. Чрез анализ на експериментални данни, в Глава V установихме, че силата на триене е пропорционална на скоростта на движение на контактната линия. От наклона на прекараната линейна регресия определихме стойността на коефициента на триене при контактната линия за конкретната експериментална система.

Физическият смисъл на силата на триене при движение на контактната линия и нейната значимост за различни процеси свързани с динамични контактни линии, са обект на дискусии в някои изследвания, от Блейк, де Конинк и съавтори [10,35–41], Атард [34] и фон Бар и съавтори [42]. Експериментите, описани в Глава V показват, че релаксацията на контактния ъгъл към равновесната му стойност се забавя от въпросната сила на триене. Това ни дава основание да смятаме, че големината на съответния коефициент на триене, β, определя скоростта на свиване на контактната линия, а оттам времето за откъсване на капката. Следователно стойността на β, и нейната зависимост от експерименталните условия, представлява задача с научна и практическа значимост, която заслужава по-подробно

изучаване.

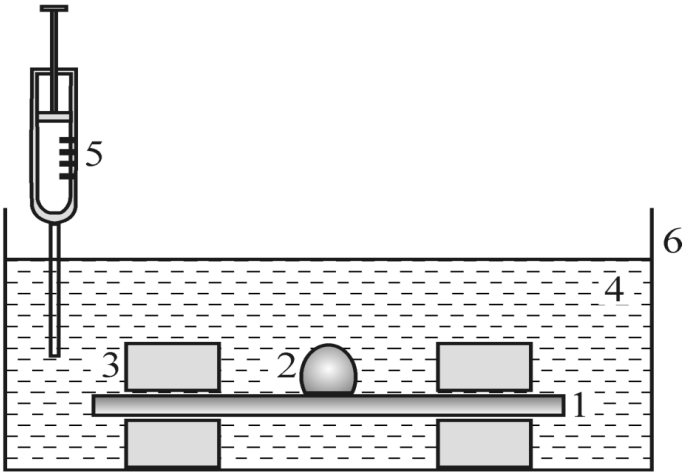
Тук продължаваме изследването от Глава V в два аспекта. Първо, ще изследваме влиянието на факторите, които влияят най-силно върху откъсването на маслените капки: температурата и концентрацията на ПАВ и добавен електролит. Второ, ще представим количествен модел, който позволява да се интерпретира експерименталната зависимост на радиуса на контактната линия от времето, и да се определят стойностите на участващите физикохимични параметри.

Съдържанието на тази глава е структурирано по следния начин. В раздел 2 е направено описание на експерименталната система и на използваните експериментални методи. Експерименталните резултати са публикувани в раздел 3. Раздел 4 е посветен на теоретичния модел, а в раздел 5, е направено сравнение на теорията с експеримента и са интерпретирани данните. Резултатите показват, че проникването и дифузията на водни молекули в тънък слой на твърдата повърхност, влияят значително върху динамиката на откъсването на маслени капки.

2. Експеримент

В нашите експерименти, съпътстващи описаната в тази глава работа, маслената фаза е чист хексадекан, продукт на Aldrich. Водната фаза е разтвор на анионно ПАВ. В ролята на ПАВ са използвани две вещества: натриев додецилсулфат (SDS), продукт на Merck, и C_{16}-алфаолефинсулфонат (AOS), технически продукт “Hostapur OSB” на Clariant. Като неорганичен (добавен) електролит е използван чист NaCl. В експериментите е изследвана ролята на три фактора: (i) концентрацията на ПАВ; (ii) концентрацията на NaCl и (iii) температурата.

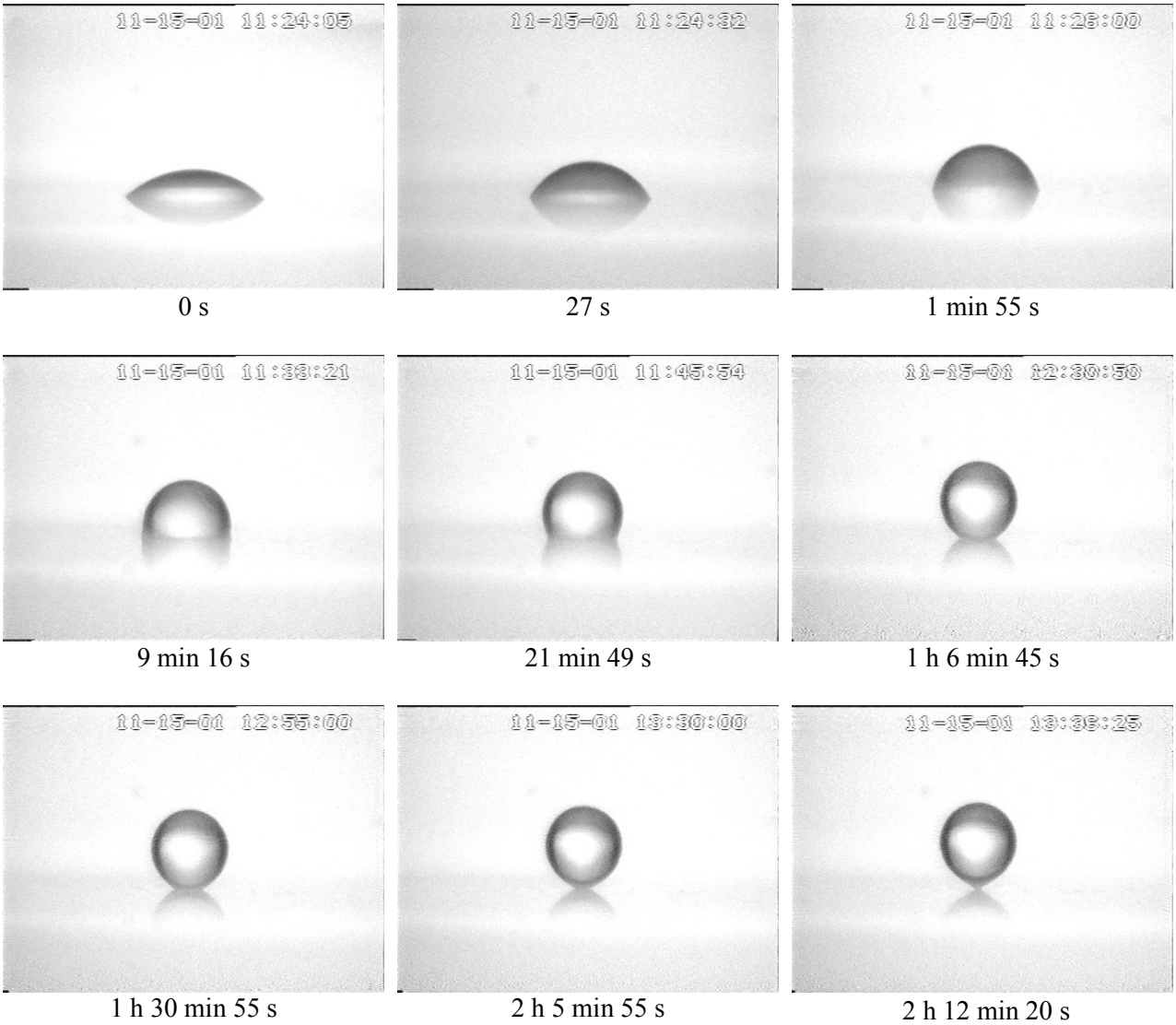
Използвана е проста експериментална установка, чиято схема е показана на Фигура 1. Квадратна стъклена пластинка с размери 22×22 mm, която представлява плоскопаралелно предметно стъкло за оптичен микроскоп (Menzel-Glaser), служи за твърда подложка. За да



Фигура 1. Схема на експерименталната клетка: 1 – стъклена пластинка; 2 – маслена капка с обем ≈ 1 μl; 3 – стъклени държатели; 4 – разтвор на ПАВ; 5 – спринцовка; 6 – кювета.

бъдат предотвратени невъзпроизводими вариации на повърхностните свойства на използваните стъклени пластинки, във всеки отделен експеримент се използва нова пластинка, както е получена от производителя, без допълнителна обработка. Микроскопското стъкло се поставя хоризонтално, върху два правоъгълни държателя в кювета и се притиска с други два държателя (детайл 3 на Фигура 1).

Първоначално върху сухата стъклена пластинка, чрез микропипета се поставя хексадеканова капка с обем около 1 μl. Капката се оставя в покой за 10 минути, за да умокри добре подложката и да прилепне добре към нея. След това, с помощта на спринцовка (детайл 5 на Фиг. 1), в кюветата се наливат 20 ml разтвор на ПАВ. Наливането става внимателно за да не бъде откъсната капката от хидродинамичния поток. От изключителна важност е хоризонталното позициониране, за да може течността да се разлива равномено във всички посоки. Понякога част от маслената капка се откъсва още при контакта с разтвора на ПАВ (чрез образуване на нестабилна шийка под действието на подемната сила). След това се наблюдава и записва еволюцията на остатъчната капка, виж илюстративните снимки на Фиг. 2. Във всички експерименти, с течение на времето контактната линия се свива, контактната площ масло/твърдо тяло намалява и капката се удължава вертикално под



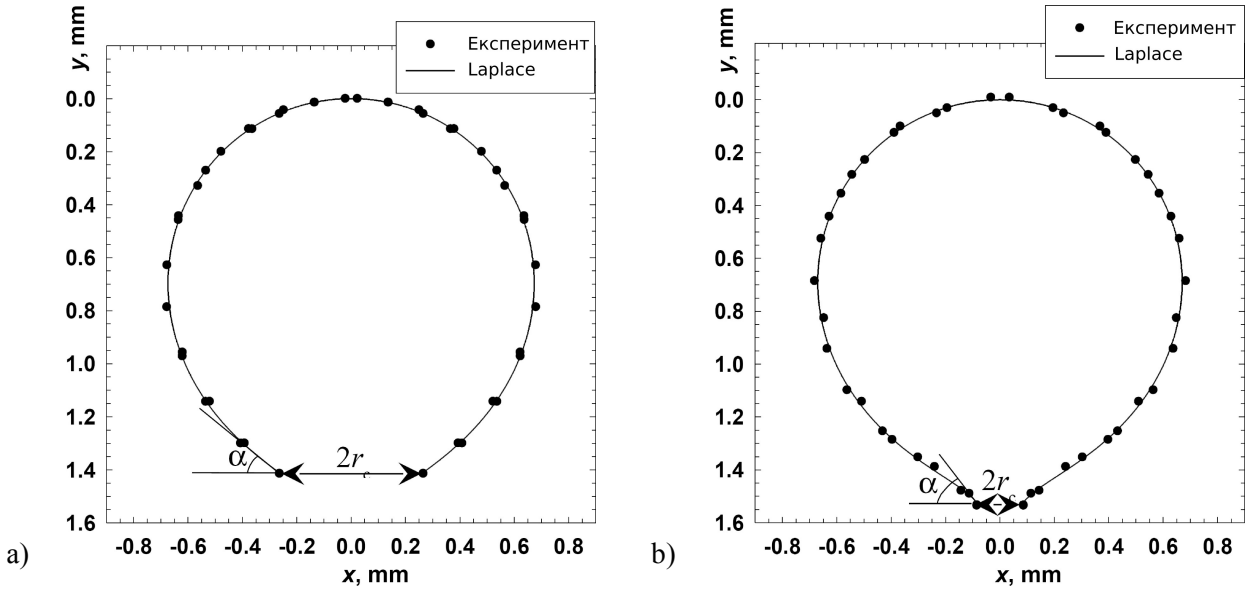
Фигура 2. Последователни кадри от процеса на спонтанно откъсване на капка хексадекан от хоризонтална стъклена подложка, потопена в разтвор на 20 mM SDS + 0.1 mM NaCl при 23 ºC. Обемът на капката е постоянен, 0.7415 mm^3.

действието на подемната сила (профил на "висяща капка"). В крайната фаза на процеса (последния кадър на Фиг. 2), се оформя шийка и накрая капката се откъсва много бързо. Обикновено откъсването е пълно, без образуване на остатъчна капка върху подложката.

Профила на капката наблюдавахме отстрани, през стената на стъклената кювета. За целта използвахме хоризонтален микроскоп, съоръжен с обектив за дълги разстояния. За

записване на еволюцията на капката, използвахме цифрова камера (Kappa CF 8/1 DX) и видеозаписващо устройство (Samsung SV-4000). За повечето изследвани експериментални системи, извършвахме по три независими експеримента с три различни капки. Резултатите в [43] показват липса на солюбилизация в разглежданата тук експериментална система, т.е. обемът на маслената капка не се променя по време на нейното откъсване от подложката.

Профилите на капките са заснети от видеокамерата. Извадка от последователни изображения, показващи отделните етапи на еволюцията на капката (като тези на Фиг. 2), са оцифровани и оразмерени за координатно описание на точките от профила. Пример е даден на Фиг. 3, където са представени данни за профила на капките и тяхнната интерпретация по метода на най-малките квадрати с капилярното уравнение на Лаплас (непрекъсната линия). Детайли за обработката на профилите на капките са публикувани в раздел 3 на Глава V. От интерполационните криви са определени стойностите на радиуса на контактната линия, r_c, контактния ъгъл, α (виж Фиг. 3) и междуфазовото напрежение на границата масло-вода, σ,



Фигура 3. Оцифровани профили за две последователни състояния на една и съща капка от хексадекан в различни моменти време. Обемът на капката е 1.377 mm^3, а разтворът, в който е потопена съдържа 20 mM SDS и 0.1 mM NaCl. Интерполацията с уравнението на Лаплас е показана с непрекъсната крива [16]. От напасването са получени стойностите на контактния радиус, r_c, контактния ъгъл, α, и междуфазовото напрежение на границата масло-вода, σ.

като функции на времето, t. На практика определянето на σ от профила на капката е аналогично на това в познатия метод на висящата капка или чрез компютърен анализ на профила на капка [44].

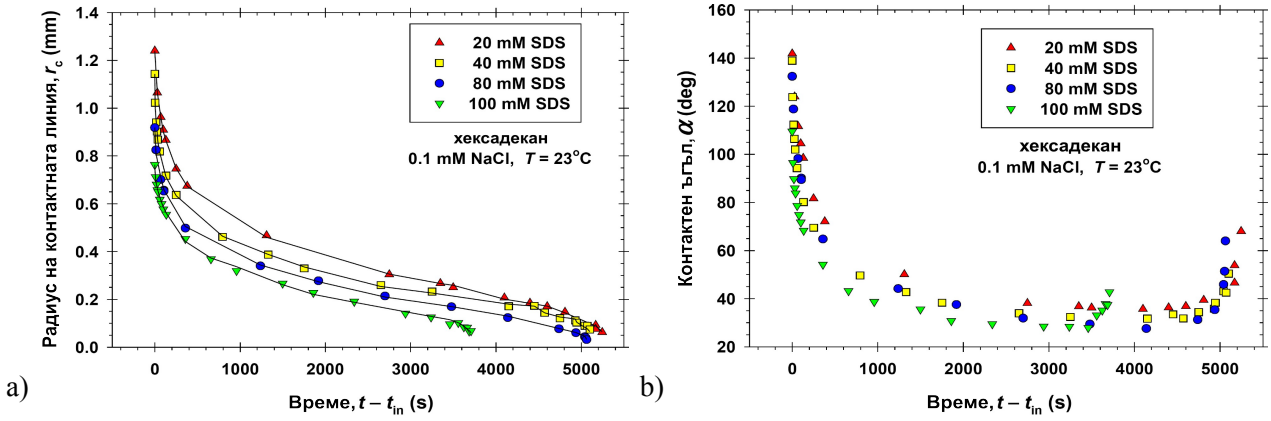
Трябва да отбележим, че протичането на процеса на откъсване на капката от стъклената подложка, зависи много силно от състоянието на стъклената повърхност. В контролни експерименти, стъклените пластинки бяха потапяни във вода за един час (вместо да бъдат използвани сухи и без предварителна обратботка). След това, те бяха сушени за 5 мин. във вакуумна сушилня и бяха използвани в експеримента. За разлика от процеса заснет на Фиг. 2, в този случай следва почти незабавно откъсване на капката от стъклената подложка. Това поведение може да се обясни с проникване на молекули вода в тънък слой (“гел-слой”) на повърхността на стъклената пластинка, която е била накисната във вода [16].

3. Експериментални резултати и обсъждането им

3.1. Ефекти от ПАВ, добавен електролит и температура

Фигури 4–7 показват експериментални данни за времевата зависимост на радиуса на контактната линия, r_c, и контактния ъгъл, α, за хексадеканови капки (като тези на Фиг. 2). На всяка фигура данните за r_c и α, са отбелязани с еднакви символи, съответстващи на една и съща капка. Всяка експериментална точка е получена от оцифрования профил на капката, като този представен на Фиг. 3. На Фигури 4а–7а символите са експерименталните стойности на r_c, докато непрекъснатите линии са теоретични криви, получени чрез интерполиране на данните с модела от раздел 4. Съгласуването на теорията с експеримента е обсъдено в раздел 5.2 по-долу.

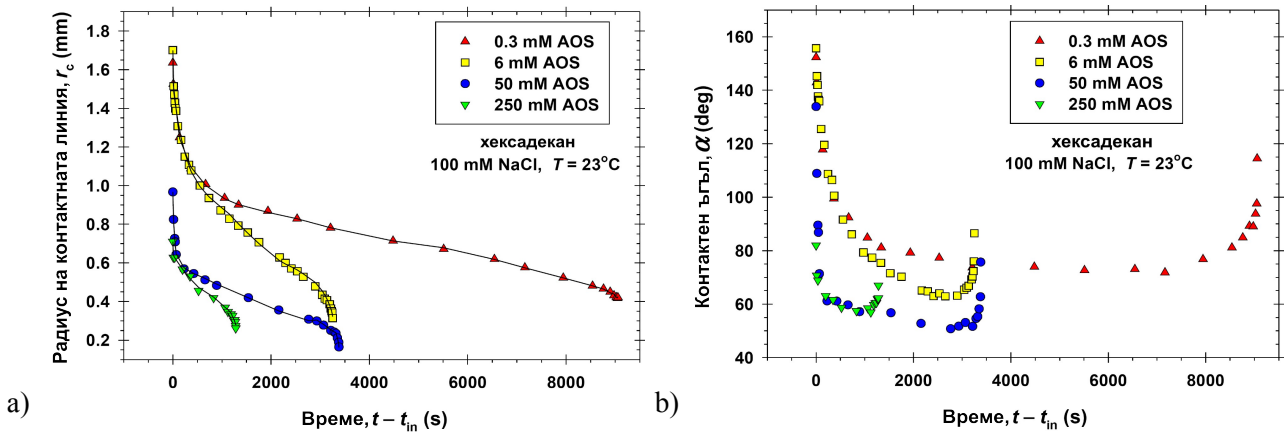
Както се вижда от Фиг. 4–7, първоначално стойностите на r_c и α намаляват бързо, но по-късно тяхното изменение се забавя. Най-вероятно подобно поведение се дължи на понижаването (релаксирането) на междуфазовото напрежение σ_{ow} (виж ур. 3.2). В крайния стадий на процеса, радиусът на контактната линия, r_c, става толкова малък, че започва да се



Фигура 4. Ефект от концентрацията на SDS върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, r_c, и (b) за контактния ъгъл, α, като функция на времето; t_{in} съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрацията на NaCl е 0.1 mM, а температурата е 23 °C.

образува шийка, виж Фиг. 2 и 3b. На Фигури 4b–7b образуването на шийка се проявява като нарастване на стойностите на α в крайния стадий на еволюцията на капката, точно преди да тя да се откъсне от подложката. Стойностите на контактния ъгъл, α, се менят (съответно намаляват, а след това се повишават) през целия процес, без да се достига равновестната стойност, α_{eq}. Подобно поведение на данните за контактния ъгъл, е различно от това, което наблюдавахме в Глава V, където стойността на α е практически постоянна и може да се приеме за равновесна. При внимателен оглед на детайлите в двата експеримента, се налага убеждението, че разликата в поведението се дължи на различните стъклени подложки. От друга страна формата на зависимостта $r_c(t)$ е подобна за двата експеримента.

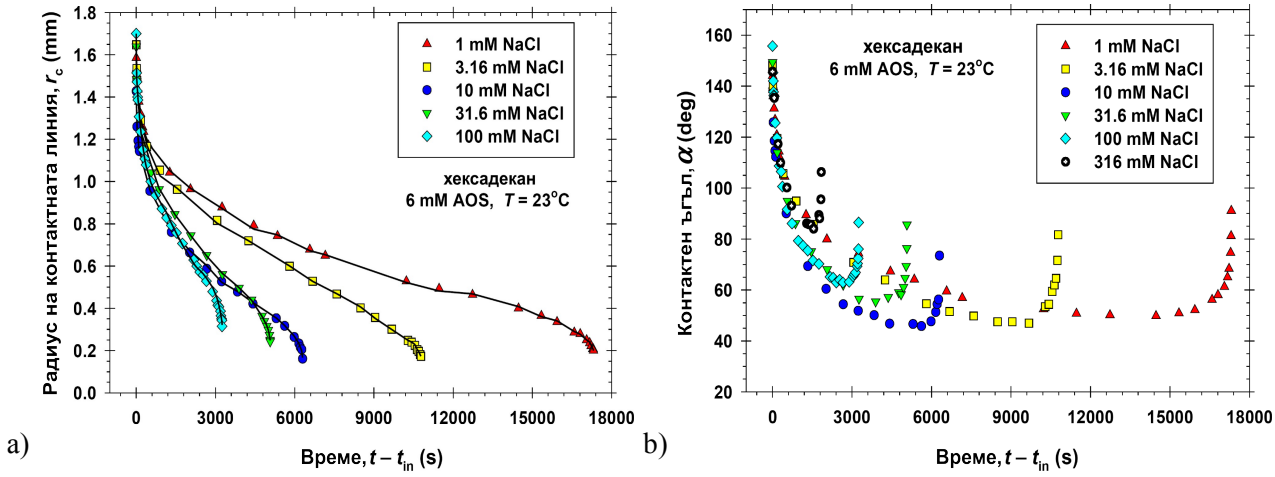
Фигура 4 показва данните за четири капки от хексадекан потопени в разтвори с различна концентрация на ПАВ (SDS). Фигура 5 показва подобни данни, но за различни концентрации на AOS. От фигурите се вижда, че времето необходимо за откъсване на капката намалява с повишаване на концентрацията на ПАВ. Фигура 6 показва, че концентрацията на добавен електролит има ясно изразен ефект върху времето за откъсване на капката: то значително намалява с повишаване на концентрацията на електролита (в случая NaCl). Накрая, Фиг. 7 показва, че съществува аналогичен ефект от температурата: откъсването



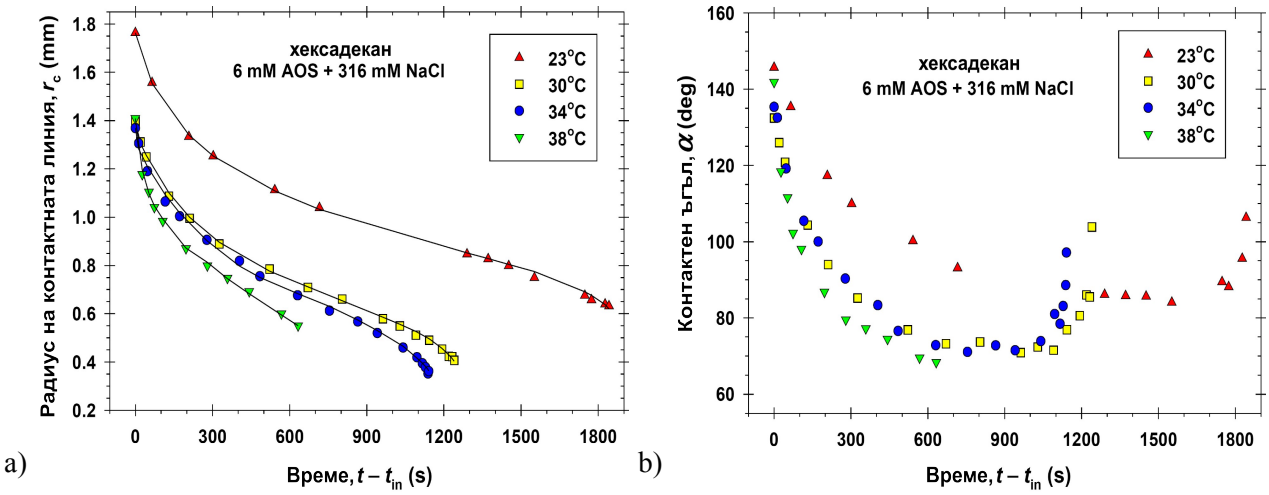
Фигура 5. Ефект от концентрацията на AOS върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, r_c, и (b) за контактния ъгъл, α, като функция на времето; t_{in} съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрацията на NaCl е 100 mM, а температурата е 23 °C.

протича по-бързо при високи температури.

Трябва да се отбележи обаче, че времето на откъсване зависи не само от физикохимични фактори, като температура, концентрация на ПАВ и добавен електролит, но и от геометричен фактор, какъвто е обемът на капката (по-продължително откъсване при по-големите капки). Поради тази причина времето на откъсване не е подходяща характеристика на динамиката на процеса. Както бе отбелязано по-горе, трудно е да се реализира експеримент, при който върху стъклената подложка да се нанасят маслени капки с еднакъв обем. След наливане на разтвора на ПАВ, някои части от маслената капка спонтанно се откъсват поради образуване на шийка и затова се провежда експеримент с остатъчната капка, чийто обем, разбира се, е различен от първоначалния. Следователно динамиката на откъсването на капки е по-добре да бъде описвана с параметри, чиито стойности не зависят от обема. Теоретичните анализи на експерименталните данни показват, че *времето за проникване*, t_p, и линейният коефициент на триене, β, са величини, чиито стойности не зависят от обема на капката, което означава, че могат да бъдат използвани като адекватни динамични характеристики на изследвания процес (виж по-долу).



Фигура 6. Ефект от концентрацията на NaCl върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, r_c, и (b) за контактния ъгъл, α, като функция на времето; t_{in} съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрацията на AOS е 6 mM, а температурата е 23 °C.



Фигура 7. Ефект от температурата върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, r_c, и (b) за контактния ъгъл, α, като функция на времето; t_{in} съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрациите на AOS и NaCl са съответно 6 и 316 mM.

3.2. Обсъждане на експерименталните зависимости

За отбелязване е, че всички стойности на контактния ъгъл α на Фиг. 4–7 са динамични, т.е. неравновесни. При фиксиран обем на капката, V, стойността на контактния радиус, r_c,

точно определя стойността на контактния ъгъл, α. В действителност, дори чисто геометрични разглеждания дават завимостта $V=V\left(r_{\mathrm{c}},\alpha\right)$, която може да бъде трансформирана в $\alpha=\alpha\left(V,r_{\mathrm{c}}\right)$. Последната зависимост може лесно да бъде изведена за случая на сферична фазова граница масло/вода (виж ур. 4 в [37]), освен това не съществува проблем такова извеждане да се направи и за деформирана от гравитацията повърхност ("висяща капка"). Последната може да бъде пресметната числено, чрез интегриране на уравнението на Лаплас, виж Глава V. С други думи, измереният контактен ъгъл, α, е чисто геометрична характеристика на процеса (определен от радиуса, r_{c}, на свиващата се контактна линия), за разлика от *равновесния* контактен ъгъл, α_{eq}, който е физически параметър, свързан с повърхностното напрежение чрез уравнението на Юнг:

$$\sigma_{\mathrm{os}}=\sigma_{\mathrm{ws}}+\sigma_{\mathrm{ow,eq}}\cos\left(\alpha_{\mathrm{eq}}\right) \tag{3.1}$$

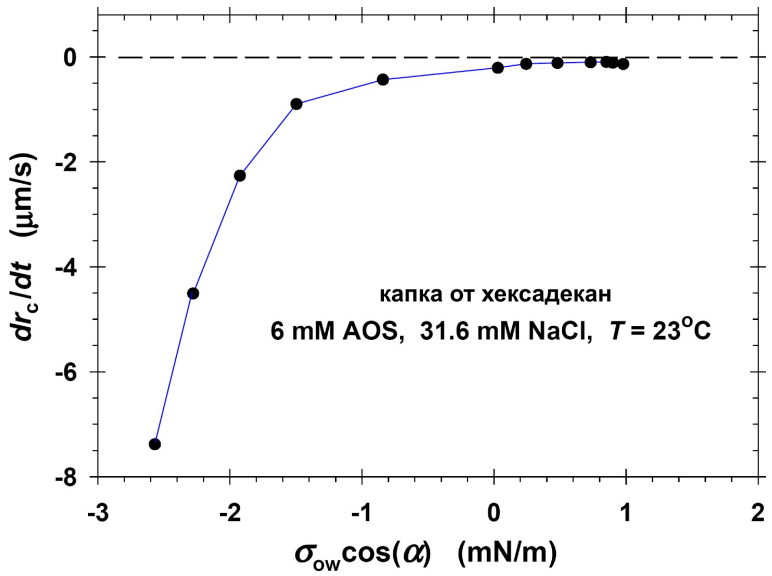
в което σ_{os} и σ_{ws} са междуфазовите напрежения на границите масло/твърдо тяло и вода/масло. Следва да се отбележи, че уравнението на Юнг може да бъде получено по два начина: чрез енергетично и чрез силово разглеждане, като получените разултати са еквивалентни. В частност, силовата интерпретация на σ_{os} и σ_{ws} води началото си от работите на Гибс [45], където те са наречени *повърхнинни* напрежения (interfacial tensions). По дефицнията повърхнинното напрежение се противопоставя на всяко увеличаване на течната площ, без деформация на твърдата подложка, по същия начин, по който σ_{ow} се противопоставя на всяко разтягане на повърхността между два флуида. От тази гледна точка, повърхностните напрежения σ_{os} и σ_{ws} могат да бъдат разглеждани като повърхнинни напрежения, т.е. като *сили* за единица дължина. Следователно уравнението на Юнг има смисъла на тангенциална проекция на векторния силов баланс върху контактната линия. Съответно, нормалната компонента на повърхностното напрежение, $\sigma_{\mathrm{ow}}\sin\left(\alpha\right)$, се балансира от реакцията на опората на твърдата подложка.

Експериментално наблюдаваната вариация на стойностите на α (Фигури 4–7), е причинена от спонтанното свиване на контактната линия, т.е. намаляването на r_{c}, което е се дължи на дисбаланса на междуфазовите напрежения върху контактната линия. Силовият

баланс за единица дължина на *движещата* се контактна линия включва и силата вискозно триене, което точно компенсира дисбаланса на междуфазовите напрежения в условията на квазиравновесие [16,37].

$$\beta \frac{dr_c}{dt} = \sigma_{ow} \cos(\alpha) + \sigma_{ws} - \sigma_{os} \tag{3.2}$$

където β е коефициентът на триене при движение на контактната линия. Появата на линейната сила на триене, $\beta(dr_c/dt)$, може да бъде обяснена с обстоятелствата, при който се извършва движението на контактната линия: молекулите на маслената фаза се изтласкват от потенциалните ями на твърдата повърхност и се заместват с водни молекули, така че в зоната на контактната линия има дисипация на кинетична енергия [16,35]. За отбелязване е, че дисбалансът на междуфазовото напрежение (дясната страна на ур. 3.2) определя скоростта на придвижване на контактната линия, dr_c/dt (лявата част на ур. 3.2). Освен това, ако стойността на члена отчитащ триенето, $\beta(dr_c/dt)$, е достатъчно висока (както бе установено в Глава V [16]), бързата релаксация на дисбаланса на напреженията би била сериозно затруднена. Контактната линия ще се придвижва относително бавно, препятствана от вискозното триене.



Фигура 8. Типична зависимост на dr_c/dt от $\sigma_{ow}\cos(\alpha)$: експерименталните данни са за хексадеканова капка закрепена на стъклена подложка в разтвор на 6 mM AOS и 316 mM NaCl при t = 23 °C.

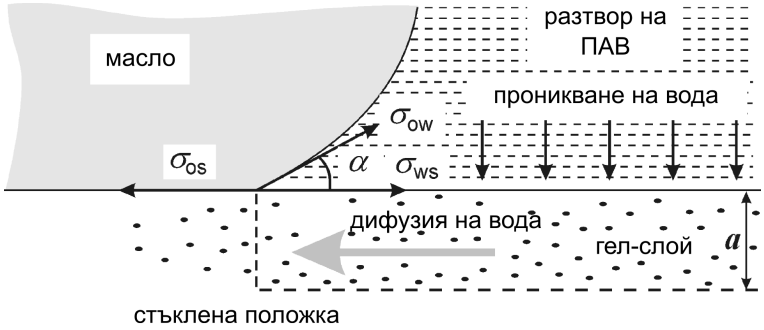
В Глава V [16] установихме, че данните за откъсване на маслени капки се съгласуват много добре с ур. 3.2. Ако разликата $\sigma_{ws}-\sigma_{os}$ е постоянна, може да се нанесат стойностите на dr_c/dt като функция $\sigma_{ow}\cos(\alpha)$, и зависимостта да се интерполира с линейна регресия. От наклона на правата може да се определи стойността на линейния коефициент на триене, β; виж ур. 3.2. Обаче, за данните докладвани в настоящата глава, зависимостта на dr_c/dt от $\sigma_{ow}\cos(\alpha)$ не е линейна; типичен пример е даден на Фиг. 8. Ситуацията е подобна за всички изследвани разтвори и температури.

По-задълбочено изследване на нелинейната зависимост от Фиг. 8 , показва причината за подобно поведение. За експерименталните точки в дясната част на Фиг. 8, е в сила $dr_c/dt\approx 0$, но стойностите на контактния ъгъл α продължават да се променят (σ_{ow} е постоянно). Съгласно ур. 3.2 това може да се случи само, ако стойността на разликата $\sigma_{os}-\sigma_{ws}$ не е постоянна, а се променя с времето в хода на експериментите. Подобно поведение може да бъде следствие от образуването на гел-слой върху стъклената повърхност при контакта й с водната фаза. Последното предположение е в основата на предложения в следващия раздел теоретичен модел.

4. Теоретичен модел

4.1. Физикохимични основи

Първо ще обсъдим възможния механизъм на проникване на водни молекули между стъклото и маслената фаза. Има много експериментални факти за това, че вода може да прониква и дифундира в стъклото и то да набъбва с образуването на повърхностен гел-слой [46–54]. Този ефект е бил открит чрез измервания на повърхностни сили [50,52,54] и при експерименти по адсорбция на макромолекули върху стъкло [53]. В хода на дифузионния процес, водата може да разкъса връзките Si-O на хидроксилираната повърхност [54]. Допълнително, образуването на гел-слой може да включва в себе си процеси на йонообмен, при които протони заместват натриеви катиони на стъклената повърхност [47,49,53]. Набъбването на повърхностния слой може да бъде измерено директно при някои видове

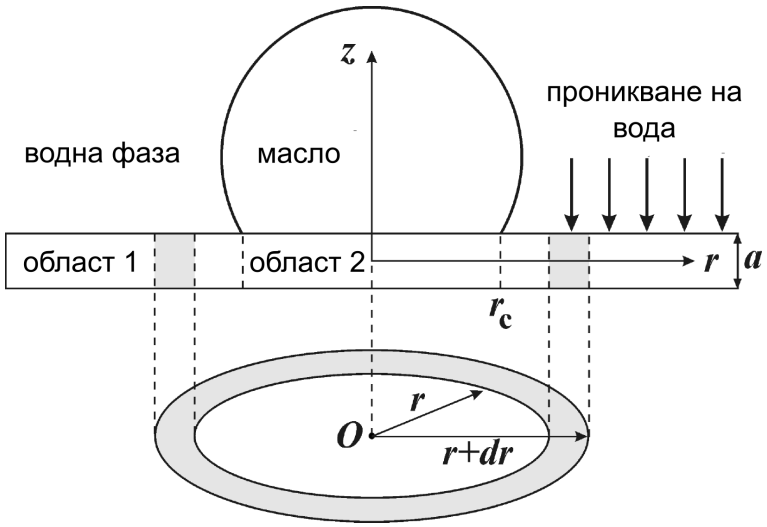


Фигура 9. Модел на спонтанното откъсване на маслена капка от стъклена подложка в разтвор на ПАВ. Водните молекули от гел-слоя на границата стъкло/вода проникват чрез дифузия под повърхността стъкло-масло (в близка околност на контактната линия) и изменят локалните стойности на двете повърхнинни напрежения, σ_{ws} и σ_{os}, които на свой ред променят силовия баланс върху контактната линия.

стъкла във влажна атмосфера чрез аналитични методи: площта нараства най-малко 10 пъти, а на повърхността се обазруват микропори и клъстери [51]. Ако се направи паралел между описваната тук система и изложените по-горе експериментални факти, може да се приеме хипотезата, че водните молекули в гел-слоя на границата вода/стъкло, могат да проникват чрез дифузия през повърхността масло/стъкло, най-малко в близка околност на контактната линия (Фиг. 9). Наличието на водни молекули в повърхностния слой на стъклената пластина, променя стойностите на повърхнинните напрежения σ_{ws} и σ_{os}, които на свой ред влияят върху баланса на силите, описван от уравнението на Юнг, ур. 3.2. Резултантната некомпенсирана сила води до свиване на контактната линия. По-долу е представено количествено описание на процеса дифузията на вода в повърхностния слой на подложката (Фиг. 9).

4.2. Дифузия на вода в повърхностния слой

Да разгледаме цилиндрична координатна система, чиято ос z съвпада с оста на симетрия на капката; виж Фигура 10. Отчитаме наличието върху твърдата повърхност на гел-слой с дебелина a. Слоят може да бъде разделен на две области: *област 1* на повърхността вода/стъкло ($r_c < r < \infty$), и *област 2* на повърхността масло/стъкло ($0 \le r < r_c$), където r е



Фигура 10. Илюстрация към ур. 4.2, отчитащо баланса на вода в гел-слоя. Оста z на координатната система съвпада с оста на симетрия на капката; r е радиалната координата, а r_c е радиусът на трифазната контактна линия.

радиалната координата. С $c_1(r,t)$ и $c_2(r,t)$ са означени концентрациите на вода в областите 1 и 2:

$$c(r,t)=\begin{cases} c_1(r,t) \text{ за } r>r_c \\ c_2(r,t) \text{ за } 0<r<r_c \end{cases} \tag{4.1}$$

Образуването на гел-слоя се описва като повишаване на концентрацията на вода, $c(r,t)$, в слой от подложката с времето, t, до достигане на максимална концентрация, c_{eq}. В описвания модел, дебелината, a, на разглеждания тънък повърхностен слой, се приема за постоянна и се предполага, че дифузията на водни молекули става в радиално направление, т.е. c_1 и c_2 не зависят от z.

За да опишем количествено масовия баланс на вода в област 1, разглеждаме пръстени с радиуси r и $r+dr$ (Фиг. 10). При такова моделно разглеждане, изменението на броя водни молекули в елементарния обем е равно на разликата между входящия и изходящия потоци:

$$2\pi r\,dr\,a\frac{\partial c_1}{\partial t}=2\pi(r+dr)aQ(r+dr)-2\pi raQ(r)+2\pi rdr\,Q_{\mathrm{p}} \tag{4.2}$$

Тук $Q(r+dr)$ е входящият дифузионен поток на вода през външната стена на пръстена, докато $Q(r)$ е изходящият поток през вътрешната стена. Съответно Q_{p} е притокът на водни молекули проникнали през горната граница на пръстена (през повърхността вода-стъкло). Разделянето на ур. 4.2 на $2\pi ar\,dr$, последвано от прехода $dr\to 0$, води до:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rQ)+\frac{Q_{\mathrm{p}}}{a} \tag{4.3}$$

В този израз са използвани стандартните изрази [55]:

$$Q=D\frac{\partial c_1}{\partial r} \tag{4.4}$$

$$Q_{\mathrm{p}}=\alpha_{\mathrm{m}}(c_{\mathrm{eq}}-c_1) \tag{4.5}$$

в които D е дифузионен коефициент, c_{eq} е равновесната концентрация на водата в гел слоя, а α_{m} е коефициент на масообмен. Заместването на уравнения 4.4 и 4.5 в ур. 4.3 води до частно диференциално уравнение за $c_1(r,t)$:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=\frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_1}{\partial r}\right)+\frac{1}{t_{\mathrm{p}}}(c_{\mathrm{eq}}-c_1) \tag{4.6}$$

което е валидно за $r>r_{\mathrm{c}}$ и $t>0$; тук $t_{\mathrm{p}}=a/\alpha_{\mathrm{m}}$.

Масовият баланс на вода в област 2 на слоя от гел е подобен на този за област 1, като единствената разлика е липсата на последния член в ур. 4.6, поради отсъствието на проникване на вода през горната граница (през повърхността масло/твърдо вещество):

$$\frac{\partial c_2}{\partial t}=\frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_2}{\partial r}\right) \qquad (0\le r\le r_{\mathrm{c}}) \tag{4.7}$$

($t>0$). Граничните условия на контактната линия са:

$$c_1(r_c,t)=c_2(r_c,t)\equiv c_b(t) \tag{4.8}$$

$$D\frac{\partial c_1}{\partial r}=D\frac{\partial c_2}{\partial r} \qquad \text{при} \qquad r=r_c \tag{4.9}$$

Тук $c_b(t)$ е концентрацията на водни молекули на границата, $r=r_c$, между областите 1 и 2. Уравнение 4.9 представя равновесието на дифузните потоци на тази граница. Допълнително се задават две гранични условия на безкрайност и върху оста на симетрия:

$$\left.\frac{\partial c_1}{\partial r}\right|_{r\to\infty}=0 \qquad \left.\frac{\partial c_2}{\partial r}\right|_{r=0}=0 \tag{4.10}$$

В модела предполагаме, че в началния момент от време, $t=0$, няма водни молекули в разглеждания слой от твърдата повърхност.

Най-напред ще намерим асимптотичното поведение на $c_1(r,t)$ далеч от контактната линия ($r\gg r_c$), където дифузионният член в ур. 4.6 (включващ D) е пренебрежим. В този частен случай решението на ур. 4.6 има вида:

$$c_1\approx c_{eq}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{t_p}\right)\right]\equiv c_\infty(t) \qquad (r\gg r_c) \tag{4.11}$$

виж Фиг. 11 за означенията. В граничния случай $t\to\infty$, ур. 4.11 дава $c_1\to c_{eq}$, което означава, че гел-слоят влиза в равновесие с водната фаза.

За да намерим изменението на c_1 в близост до контактната линия, удобно е да използваме помощната функция:

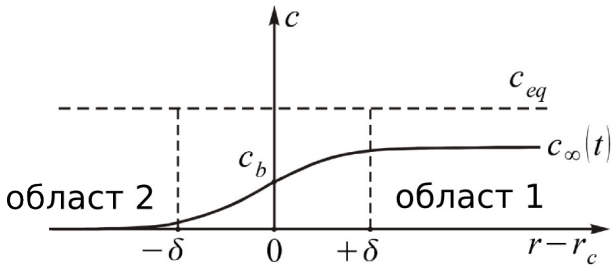
$$c_{1\delta}(r,t)\equiv c_1(r,t)-c_\infty(t) \tag{4.12}$$

където $c_\infty(t)$ е дефинирана с ур. 4.11. Заместването на ур. 4.12 в 4.6 води до следното

диференциално уравнение за $c_{1\delta}$:

$$\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial t}=\frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial r}\right)-\frac{c_{1\delta}}{t_{\mathrm{p}}} \tag{4.13}$$

Най-голямо изменение на концентрацията на вода в разглеждания повърхностен слой се наблюдава в зоната на контактната линия (около точката $r-r_c=0$ на Фиг. 11). Нека с δ



Фигура 11. Схематично представяне на зависимостта на концентрацията на вода, *c*, в повърхностния слой на стъклото като функция на разстоянието до контактната линия, $r-r_{\mathrm{c}}$; c_{b} е стойността на *c* върху контактната линия, която служи като разделителна линия на областите 1 и 2; δ характеризира ширината на преходната зона между двата региона; $c_\infty(t)$ е граничната стойност на *c* в област 1, далеч от преходната зона; c_{eq} е стойността на *c* за стъклена повърхност, която е в равновесие с водната фаза.

означим характерната ширина на зоната. Тогава за описание на изменението на $c_{1\delta}$ е удобно да преминем от променливи (r,t) към променливи (x,τ):

$$x=\frac{r-r_{\mathrm{c}}(t)}{\delta} \qquad \tau=\frac{t}{\delta^2} \tag{4.14}$$

В термини на новите променливи, производната в лявата страна на ур. 4.13 се представя във вида:

$$\left(\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial t}\right)_r=\left(\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial \tau}\right)_x\left(\frac{\partial \tau}{\partial t}\right)_r+\left(\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial x}\right)_\tau\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_r \tag{4.15}$$

Такова представяне прави възможно трансформирането на ур. 4.13 (с помощта на уравнения

4.14 и 4.15) до:

$$\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial \tau}=\delta\frac{dr_{\mathrm{c}}}{dt}\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial x}+D\frac{1}{1+x\delta/r_{\mathrm{c}}}\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(1+\frac{x\delta}{r_{\mathrm{c}}}\right)\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial x}\right]-\frac{\delta^2}{t_{\mathrm{p}}}c_{1\delta} \tag{4.16}$$

Стойността на коефициента на дифузия на водата в гел-слоя, D, не е предварително известна. Поради тази причина, проверихме (чрез сравнение с експериментални данни) предвижданията давани от различни версии на модела: с бърза, бавна и стационарна дифузия. Извършената проверка показва, че случая на *бърза* дифузия (ур. 4.17) най-добре описва експерименталните данни. При него харектерното дифузионно отношение, D/δ, е много по-голямо от скоростта на движение на котнактната линия, dr_{c}/dt, което води до малка ширина, δ, на преходната зона около контактната линия и съответно до малки стойности на δ/t_{p}:

$$\frac{dr_{\mathrm{c}}}{dt}\ll\frac{D}{\delta} \qquad \frac{\delta}{t_{\mathrm{p}}}\ll 1 \qquad \frac{\delta}{t_{\mathrm{p}}}\ll\frac{D}{\delta} \tag{4.17}$$

С отчитане на последните съотношения, ур. 4.16 добива следната проста приближена форма:

$$\frac{\partial c_{1\delta}}{\partial \tau}=D\frac{\partial^2 c_{1\delta}}{\partial x^2} \qquad (x\geqslant 0) \tag{4.18}$$

По подобен начин, с използване на уравнения 4.14 и 4.17, ур. 4.7 се записва във вида:

$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau}=D\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \qquad (x\leqslant 0) \tag{4.19}$$

С помощта на интегралното преобразувание на Лаплас от ур. 4.18 и ур. 4.19 извеждаме:

$$\tilde{c}_{1\delta}=-\tilde{c}_{\mathrm{b}}\exp\left(-x\sqrt{\frac{s}{D}}\right) \qquad \tilde{c}_2=\tilde{c}_{\mathrm{b}}\exp\left(x\sqrt{\frac{s}{D}}\right) \tag{4.20}$$

където с тилда са означени лапласовите образи:

$$\tilde{c}_{1\delta}(x,s)\equiv L\left[c_{1\delta}(x,\tau)\right] \qquad \tilde{c}_2(x,s)\equiv L\left[c_2(x,\tau)\right] \qquad \tilde{c}_{\mathrm{b}}(s)\equiv L\left[c_{\mathrm{b}}(t)\right] \tag{4.21}$$

Тук s е лапласовата интегрална променлива, а $c_{\mathrm{b}}(t)$ е граничната концентрация върху контактната линия ($x=0$), виж ур. 4.8. За получаване на ур. 4.20 използвахме граничното условие $c_2(x=0)=c_{\mathrm{b}}$, и равенството на дифузионните потоци, ур. 4.9. След това, нека да проеобазуваме дефиницията на $c_{1\delta}$, ур. 4.12, и в резултата да положим $x=0$:

$$\tilde{c}_{1\delta}=\tilde{c}_{\mathrm{b}}(s)-L\left[c_{\infty}(t)\right] \tag{4.22}$$

От друга страна, полагането на $x=0$ в ур. 4.20, води до $\tilde{c}_{1\delta}(0,s)=-\tilde{c}_{\mathrm{b}}(t)$. Чрез заместване на този израз в ур. 4.22, получаваме $\tilde{c}_{\mathrm{b}}(t)=0.5\,L\left[\tilde{c}_{\infty}(t)\right]$. Накрая, прилагаме обратна лапласова трансформация и използваме ур. 4.11:

$$c_{\mathrm{b}}(t)=\frac{1}{2}c_{\infty}(t)=\frac{c_{\mathrm{eq}}}{2}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{t_{\mathrm{p}}}\right)\right] \tag{4.23}$$

По принцип ур. 4.23, заедно с ур. 4.20, дава решение на разглежданата дифузионна задача. Понеже за нас интерес представлява силовият баланс върху контактната линия, се оказва, че ур. 4.23 е достатъчно за количественото описание на ефекта от дифузията на вода върху движението на контактната линия. Следва да напомним, че ур. 4.23 е получено за случая на бавно движение и тясна зона на пренос (виж. ур. 4.17), който съответства на конкретната експерименталната ситуация. Последното бе установено чрез сравнение на теоретичния модел с експерименталните данни, виж по-долу.

4.3. Описание на движението на контактната линия

В общия случай, повърхнинните напрежения, σ_{ws} и σ_{os}, зависят от концентрацията на водни молекули, c_{b}, в повърхностния слой при контактната линия. За количественото определяне на тази зависимост ще приемем, че за напреженията е в сила законът на Хенри:

$$\sigma_{\mathrm{ws}}=\sigma_{\mathrm{ws}}(0)-\lambda_{\mathrm{ws}}c_{\mathrm{b}} \qquad \sigma_{\mathrm{os}}=\sigma_{\mathrm{os}}(0)-\lambda_{\mathrm{os}}c_{\mathrm{b}} \tag{4.24}$$

В ур. 4.24 $\sigma_{\mathrm{ws}}(0)$ и $\sigma_{\mathrm{os}}(0)$ са съответните стойности на напреженията за сухата твърда повърхност, а λ_{ws} и λ_{os} са коефициенти на пропорционалност. Заместването на уравнения 4.23 и 4.24 в уравнението на движение на контактната линия, ур. 3.2, дава:

$$\beta \frac{dr_{\mathrm{c}}}{dt} = \sigma_{\mathrm{ow}} \cos[\alpha(t)] - \Delta\sigma + \gamma \exp\left(-\frac{t}{t_{\mathrm{p}}}\right) \tag{4.25}$$

където са използвани означенията:

$$\gamma \equiv (\lambda_{\mathrm{ws}} + \lambda_{\mathrm{os}}) \frac{c_{\mathrm{eq}}}{2} \tag{4.26}$$

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_{\mathrm{os}}(0) - \sigma_{\mathrm{ws}}(0) + (\lambda_{\mathrm{os}} + \lambda_{\mathrm{ws}}) \frac{c_{\mathrm{eq}}}{2} \tag{4.27}$$

а γ и $\Delta\sigma$ са параметри на модела. Трябва да отбележим, че предвид уравнения 4.24 и 4.27 имаме:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_{\mathrm{os}}\left(\frac{c_{\mathrm{eq}}}{2}\right) - \sigma_{\mathrm{ws}}\left(\frac{c_{\mathrm{eq}}}{2}\right) \tag{4.28}$$

т.е. $\Delta\sigma$ е разликата между повърхнинните напрежения за “полу-уравновесен” слой от стъкло. Смисълът на трите члена в дясната част на ур. 4.25 е обсъден в раздел 5.2 по-долу. Нампомняме, че зависимостта $\alpha(t)$ е известна в числен вид от експеримента, виж Фиг. 4b, 5b, 6b и 7b. Тогава ур. 4.25 може да бъде интегрирано и да се получи зависимостта на радуиса на контактната линия от времето:

$$r_{\mathrm{c}}(t) = r_{\mathrm{c}}(0) + \frac{\sigma_{\mathrm{ow}}}{\beta} \int_0^t \cos[\alpha(\hat{t})]\, d\hat{t} - \frac{\Delta\sigma}{\beta} t + \frac{\gamma t_{\mathrm{p}}}{\beta}\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{\mathrm{p}}}\right)\right] \tag{4.29}$$

където $r_{\mathrm{c}}(0)$ е стойността на радиуса на контактната линия в началния момент, $t=0$, а $\hat{t}$ е интеграционна променлива.

5. Сравнение на теорията с експеримента

5.1. Процедура за обработка на данните

Стойността $r_{\mathrm{c}}(0)$ не е известна, понеже изминава известно време (различно за различните експерименти) между момента $t=0$ (в който разтвора се налива в експерименталната клетка), и началния момент на видеозапис, t_{in}. Тази разлика може да бъде преодоляна чрез специална конструкция на процедурата за обработка на данни, описана по-надолу. Първо, $t=t_{\mathrm{in}}$ се замества в израза на ур. 4.29 и след това се изважда от оригиналния израз:

$$r_{\mathrm{c}}\left(t_{\mathrm{in}}+\Delta t\right)=r_{\mathrm{c}}\left(t_{in}\right)+\frac{\sigma_{\mathrm{ow}}}{\beta}\int_{0}^{\Delta t}\cos\left[\alpha\left(\hat{t}\right)\right]d\hat{t}-\frac{\Delta\sigma}{\beta}\Delta t+A\frac{t_{\mathrm{p}}}{\beta}\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta t}{t_{\mathrm{p}}}\right)\right] \tag{5.1}$$

$$\Delta t\equiv t-t_{\mathrm{in}} \qquad\qquad A=\gamma\exp\left(-\frac{t_{\mathrm{in}}}{t_{\mathrm{p}}}\right) \tag{5.2}$$

С Δt е означено експерименталното време. В началния момент на видеозапис имаме $\Delta t=0$. Експерименталните точки на Фиг. 4а–7а имат координати $(\Delta t_i, r_i^{\mathrm{exp}})$, където r_i^{exp} е експерименталната стойност на r_{c} в момента Δt_i. Съответната теоретична стойност, $r_i^{\mathrm{th}}=r_{\mathrm{c}}\left(t_{\mathrm{in}}+\Delta t_i\right)$, се пресмята от ур. 5.1. Радиусът на контактната линия в началния момент, $r_{\mathrm{c}}\left(t_{\mathrm{in}}\right)$, междуфазовото напрежение масло/вода, σ_{ow}, и контактният ъгъл, $\alpha(t)$, са извстни от експеримента. Следователно, в ур. 5.1 остават четири неизвестни параметъра: β, $\Delta\sigma$, A и t_{p}. Те могат да бъдат определени чрез напасване на експерименталните данни за зависимостта на r_{c} от Δt. От гледна точка на процедурата по напасване, е удобно ур. 5.1 да се представи във вида:

$$r_i^{\mathrm{th}}=r_{\mathrm{c}}^{\mathrm{exp}}\left(t_{\mathrm{in}}\right)+b_1F_1\left(\Delta t_i\right)+b_2F_2\left(\Delta t_i\right)+b_3F_3\left(\Delta t_i\right) \tag{5.3}$$

(i = 1, 2, …, N), където $b_1\equiv\sigma_{\mathrm{ow}}/\beta$, $b_2\equiv\Delta\sigma/\beta$, и $b_3\equiv At_{\mathrm{p}}/\beta$ са параметри, които се определят при напасването на данните; N е броят на експериментални точки, а F_1, F_2 и F_3 са функции дефинирани както следва:

$$F_1(\Delta t) \equiv \int_0^{\Delta t} \cos[\alpha(t)]\,dt \qquad F_2(\Delta t) \equiv -\Delta t \qquad F_3(\Delta t) \equiv 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{t_\mathrm{p}}\right) \tag{5.4}$$

Стойностите на F_1 се изчисляват за всяка стойност на Δt_i от експерименталните данни за зависимостта на контактния ъгъл α от времето, Фигури 4b–7b. За численото интегриране се използва метода на трапеците [56].

За напасването на експерименталната зависимост на r_c от Δt, например тези на Фиг. 4a–7a, първо се задава стойност на t_p. С помощта на зададената стойност се изчислява

Таблица 1. Ефект от концентрацията на SDS върху стойностите на параметрите на системата в присъствие на 0.1 mM NaCl и при температура 23 ºC.

C_SDS (mM)	σ_ow (mN/m)	β (Pa.s)	t_p (*s*)	$\Delta\sigma$ (μN/m)	Стандартно отклонение (mm)
20*	7.7	20.7	1568	38.1	0.032
20**	7.7	20.9	1582	38.0	0.028
40	7.5	18.1	1100	38.4	0.026
80	7.4	15.2	745	38.2	0.029
100	7.5	15.1	691	38.9	0.028

*Капка с обем 0.7415 mm^3. **Капка с обем 1.142 mm^3.

$F_3(\Delta t_i)$ от ур. 5.4. След това се намира минимума на целевата функция (напасването на стойностите на параметрите се извършва посредством метода на най-малките квадрати):

$$\Phi(b_1, b_2, b_3, t_\mathrm{p}) = \sum_{i=1}^{N} \left[r_i^\mathrm{exp} - r_i^\mathrm{th}(b_1, b_2, b_3, t_\mathrm{p}) \right]^2 \tag{5.5}$$

Минимизирането е улеснено поради линейната зависимост на r_i^th от параметрите b_1, b_2 и b_3, зададена с ур. 5.3. Стойностите на последните три параметъра, които минимизират Φ (за

дадено t_{p}), могат да бъдат пресметнати чрез решаването на следната система от три линейни алгебрични уравнения:

$$\sum_{j=1}^{3}\left[\sum_{i=1}^{N} F_j(\Delta t_i) F_k(\Delta t_i)\right] b_j = \sum_{i=1}^{N} F_k(\Delta t_i)\left[r_i^{\mathrm{exp}} - r_i^{\mathrm{th}}(t_{\mathrm{in}})\right] \tag{5.6}$$

(k = 1, 2, 3). За решаване на линейната система от ур. 5.6 може да се използва правилото на Крамер. То дава точен и бърз изчислителен метод за пресмятане на зависимостите $b_1(t_{\mathrm{p}})$, $b_2(t_{\mathrm{p}})$ и $b_3(t_{\mathrm{p}})$. Така целевата функция от ур. 5.5 зависи единствено от стойностите на параметъра t_{p}. Последното изключително много облекчава процедурата по напасването

Таблица 2. Ефект от концентрацията на AOS върху стойносите на параметрите на системата в присъствие на 0.1 mM NaCl и при температура 23ºC.

C_{AOS} (mM)	σ_{ow} (mN/m)	β (Pa.s)	t_{p} (s)	$\Delta\sigma$ (μN/m)	Стандартно отклонение (mm)
0.3	3.7	14.9	2450	4.40	0.027
6	3.6	3.2	1240	7.36	0.024
50	3.6	2.0	501	7.46	0.016
250	3.6	1.6	261	7.56	0.017

(минимизирането). За намирането на минимума на $\Phi(t_{\mathrm{p}})$ използвахме числения метод на Левенберг-Маркуард [57]. След като оптималната стойност на t_{p} бъде определена, чрез нея се изчисляват оптималните стойности $b_1(t_{\mathrm{p}})$, $b_2(t_{\mathrm{p}})$ и $b_3(t_{\mathrm{p}})$, и след това и останалите параметри в модела по формулите:

$$\beta = \frac{\sigma_{\mathrm{ow}}}{b_1} \qquad \Delta\sigma = \beta b_2 \qquad A = \frac{\beta b_3}{t_{\mathrm{p}}} \tag{5.7}$$

За всички обработени експериментални данни (представени на фигурите), изчисленият минимум на $\Phi\left(t_{\mathrm{p}}\right)$ е дълбок и се определя точно. Това е аргумент в полза на адекватността на теоретичния модел. Друг аргумент в тази посока е сходното поведение на определените от напасването параметри за различни (независимо) обработени експериментални зависимости на r_{c} от Δt, като функция на температурата, концентрацията на ПАВ и на добавения електролит.

Таблица 3: Ефект от концентрацията на NaCl върху стойностите на параметрите на системата в присъствието на 6 mM AOS и при температура 23 ºC.

C_{NaCl} (mM)	σ_{ow} (mN/m)	β (Pa.s)	t_{p} (*s*)	$\Delta\sigma$ (μN/m)	Стандартно отклонение (mm)
1	6.6	48.7	4457	30.4	0.027
3.16	5.8	35.3	3635	25.0	0.024
10	5.1	20.2	1784	19.2	0.025
31.6	4.4	9.0	1325	13.4	0.023
100	3.6	3.2	1240	7.4	0.024
316	2.9	3.1	1200	4.2	0.022

Конкретните резултати от напасването са приведени по-долу. Тук ще отбележим в аванс, че по дефициния стойността на параметъра A зависи от случайно избрания начален момент, t_{in}, виж ур. 5.2. Поради тази причина определените стойности на A се очаква да са разсеяни, т.е. не би следвало да зависят системно от изследваните фактори: температура и концентрация на ПАВ и добавен електролит. Точно такова поведение бе получено от напасването на опитните данни. Различно е поведението на физичните параметри β, t_{p}, и $\Delta\sigma$, които имат ясна зависимост от стойностите на температурата, концентрацията на ПАВ и на добавен електролит. Това се вижда много добре от резултатите приведени в Таблици 1–4.

Таблица 4. Ефект на температурата върху стойностите на параметрите на системата в присъствие на 6 mM AOS и 316 mM NaCl.

T (°C)	σ_{ow} (mN/m)	β (Pa.s)	t_p (s)	$\Delta\sigma$ (μN/m)	Стандартно отклонение (mm)
20	3.10	5.46	2414	5.93	0.030
23	2.94	3.10	1200	4.20	0.022
25	2.86	3.04	1168	4.32	0.026
30	2.74	2.92	946	4.50	0.014
34	2.58	2.34	797	4.46	0.022
38	2.47	0.38	245	2.70	0.023

5.2. Числени резултати и обсъждането им

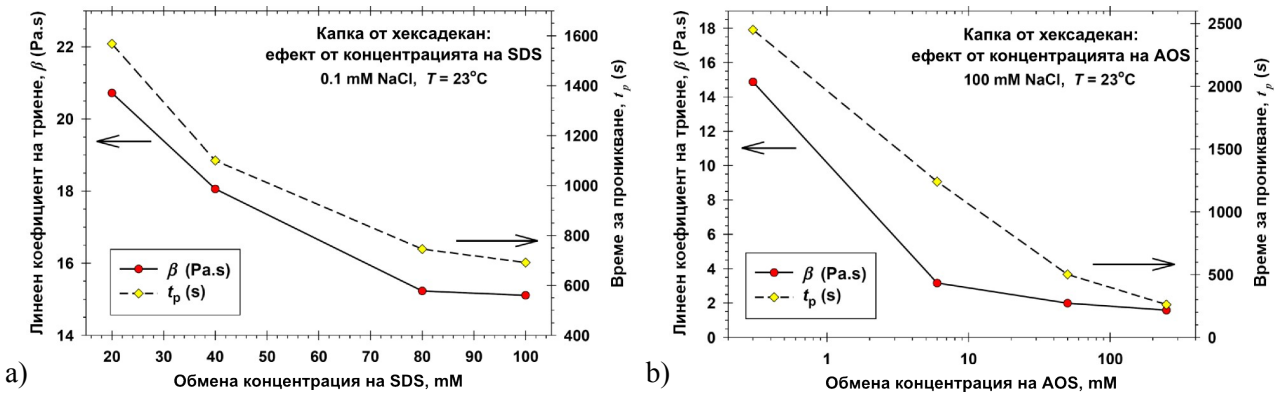
Както бе отбелязано по-горе, точките изобразени със символи на Фигури 4а–7а представляват експерименталните стойности на r_c, докато непрекъснатите криви представляват теоретичните стойности, получени по процедурата описана в раздел 5.1. Фигурите 4а–7а показват много добро съвпадение между теорията и експеримента. Това е видно и от сравнително ниските стойности на стандартното отклонение за всеки конкретен случай, виж Таблици 1–4. Стойността на стандартното отклонение се определя от израза $\sqrt{\Phi_{\min}/N}$, в който $\Phi_{\min}$ е минималната стойност на Φ, получена от процедурата по напасаване (виж ур. 5.5).

Стойностите на междуфазовото напрежение хексадекан-вода, σ_{ow}, дадени в Таблици 1–4, са използвани като изходни в процедурата по напасване на зависимостта на r_c от времето. Както е обяснено в раздел 2, стойностите на σ_{ow} се определят чрез сравнение на решението на капилярното уравнение на Лаплас с експерименталния оцифрован профил на

капката (виж Фигура 3). За различни кадри на една и съща капка при различни стадии на процеса на откъсването (като тези на Фигура 2), е определена практически една и съща стойност на σ_{ow}, която може да бъде приета за равновесната. С други думи, динамиката на адсорбцията на ПАВ на повърхността масло/вода е толкова бърза, че равновесието се установява много преди началото на измерването. Освен това, изменението на площта на границата масло/вода, по време на процеса, е много по-бавно от скоростта на установяване на равновесие между процесите на адсорбция и десорбция на повърхността масло/вода. Това се вижда и от практически постоянните стойности на σ_{ow} в Таблици 1 и 2, при различни концентрации на ПАВ. Такова поведение е типично за повърхностното (междуфазовото) напрежение на разтвори на ПАВ над критичната концентрация за мицелообразуване (CMC) [58]. Добре известно е, че кинетиката на адсорбция на ПАВ е много бърза над CMC. Може да се провери от данните в Табл. 3, че стойностите на σ_{ow} намаляват линейно с нарастване на $\ln\left(C_{NaCl}\right)$, което е типично поведение при наличие на адсорбция на Na^+ противойони (C_{NaCl} е концентрацията на NaCl) [59]. Накрая, данните от Таблица 4 показват, че σ_{ow} намалява линейно с повишаване на температурата, както и би следвало да се очаква [17].

Както бе споменато по-горе, всички експерименти са извършени с хексадеканови капки, чийто обем е различен за всеки отделен експеримент. Стойностите на параметрите β, t_p и $\Delta\sigma$, определени от напасването на експерименталните данни, не показват зависимост от обема на конкретната капка, което е за очакване, предвид физическия им смисъл (описан по-горе в изложението). За илюстрация, първите два реда от Табл. 1 съпоставят данни за две хексадеканови капки с различни обеми, получени при еднакви експериментални условия. Вижда се, че изчислените за двете капки стойности на β, t_p и $\Delta\sigma$ са много близки.

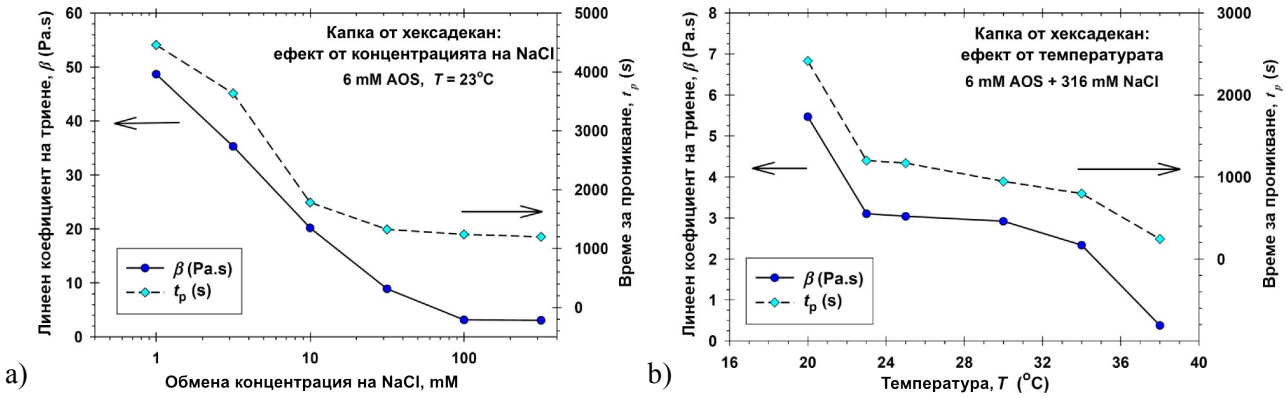
На практика, приведените в тази глава системни измервания на линейния коефициент на триене, β, за системи твърдо тяло/вода/масло, са първите по рода си. В Глава V [16] определихме стойност β = 1.6 Pa.s за много специфични експериментални условия на системата стъкло/вода/масло. Тук стойностите на β са от същия порядък, но в зависимост от условията, могат да бъдат измерени и по-високи стойности; виж Таблици 1–4 и Фигури 12 и



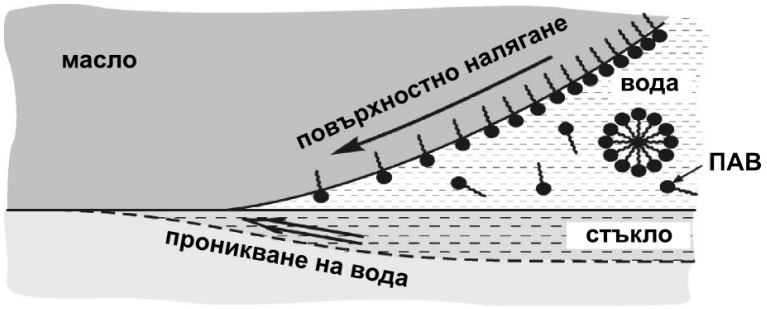
Фигура 12. Ефект от концентрацията на ПАВ върху линейния коефициент на триене, β, и времето за проникване, t_p. (a) Разтвори на SDS с 0.1 mM добавен NaCl. (b) Разтвори на AOS с 100 mM добавен NaCl. Стойностите на β и t_p са получени от експериментални данни за хексадеканова капка при температура 23 °C.

13. Литературната справка показва, че освен в Глава V [16], единична стойност на линеен коефициент на триене, $\beta \approx 4.5$ Pa.s, е публикувана в [19] за водна капка (със 75% съдържание на разтворен глицерол), отложена върху тефлонова подложка (третата фаза е въздух).

Данните от Таблици 1 и 2 показват, че коефициентът на линейно триене, β, и времето за проникване на вода в повърхностния слой на стъклената подложка, t_p, намаляват с увеличаване на концентрацията на ПАВ. Този ефект е ясно изразен в Таблица 2: както β така



Фигура 13. Коефициент на линейно триене, β, и време за проникване, t_p, определени от напасването на експерименталните данни за хексадеканова капка във водни разтвори на 6 mM AOS. (a) Ефект от концентрацията на NaCl при T = 23 °C. (b) Ефект от температурата при фиксирана концентрацията на NaCl, 316 mM.



Фигура 14. Йоните на ПАВ могат да улеснят откъсването на маслената капка от стъклената подложка, защото покриват новосъздадената повърхност масло/вода (в зоната на трифазния контакт) и намаляват нейната свободна повърхностна енергия.

и t_p нарастват 9.3 пъти при нарастването на концентрацията на AOS от 0.3 до 250 mM. По подобен начин Таблица 3 показва, че β и t_p намаляват с повишаване на концентрацията на NaCl: β се понижава 16 пъти, а t_p – около 4 пъти при повишаване на концентрацията на NaCl от 1 до 316 mM. Стойностите на β и t_p се променят по един и същи начин с промяната на температурата и концентрацията на ПАВ и добавен електролит, виж Фиг. 12 и 13.

Горните резултати за поведението на β и t_p изискват по-детайлно обсъждане. Корелацията между β и t_p (Фиг. 12 и 13) не е изненада, защото и β, и t_p са свързани с проникването на вода в подповърхностния слой на стъклената подложка. В частност, водните молекули проникват в трифазната контактна зона, измествайки адсорбираните молекули на маслената фаза от техните потенциални ями на твърдата повърхност, което води до придвижване на контактната линия. Йоните на ПАВ подпомагат откъсването на маслото от стъклената подложка, защото те се адсорбират върху новообразуваната повърхност масло/вода (в зоната на трифазния контакт) и намаляват повърхностната свободна енергия (Фиг. 14). Добавеният електролит подтиска електростатичното отблъскване между йоните на ПАВ и това повишава скоростта на адсорбция, вкл. равновесната адсорбция. Това може да бъде едно възможно обяснение за понижението на стойностите на линейния коефициент на триене, β, с повишаване на концентрацията на ПАВ и добавен електролит (Фиг. 12 и 13).

От друга страна, t_p е свойство на повърхността твърдо тяло/вода така, както β е

характеристика на трифазната контактна зона. Оголената повърхност стъкло-вода е отрицателно заредена [60] и анионният ПАВ не се адсорбцира върху стъклото. По тази причина, не е съвсем ясно как йоните на ПАВ и добавен електролит влияят върху времето за проникване на вода в повърхностния слой на стъклото, t_p. Тук ще разгледаме две възможни обяснения.

Първото обяснение е свързано с експериментални данни, които показват, че тънък хидрофобен слой (като слой лак), покрива използваните стъклени пластини, които са търговски продукт. И действително измереният контактен ъгъл е в границите 140º–160º (хидрофобна подложка), виж Фигури 4b–7b и първия кадър на Фиг. 2. Това хидрофобно покритие може да бъде премахнато чрез потапяне на пластинката в сулфохромна киселина (бирхомна смес). Но така обработените стъклени пластинки стават до такава степен хидрофилни, че нанесената върху тях хексадеканова капка се отделя много бързо след наливане на разтвора на ПАВ в експерименталната клетка (виж Фиг. 1). По този начин, обработените пластинки стават неизползваеми, защото поради високата скорост на процеса по откъсване, не може да бъде направен видеозапис, като този чрез който са получени кадрите на Фиг. 2. Това е причината, поради която пластините са използвани директно във вида, в който са получени от производителя, без никакви допълнителни обработки. Оттук следва, че измерваният ефект върху стойностите на t_p, причинен от йоните на ПАВ и добавен електролит, най-вероятно е свързан с ролята им на хидрофилизиращи агенти или отстранители на хидрофобното покритие върху стъклената повърхност.

Второто възможно обяснение е свързано с наличие на недесорбирани молекули масло, останали върху стъклената повърхност на фазовата граница стъкло/вода след свиването на контактната линия. Мицелите на ПАВ би трябвало да солюбилизират това остатъчно масло и по този начин да се усили проникването на вода в повърхностния слой на стъклото. Освен това, известно е, че добавянето на електролит понижава електростатичната бариера, препятстваща контакта между мицелите и маслото, и по този начин подпомага процеса на солюбилизация [43].

Описаният в тази глава модел не е в конфликт с модела на Гаров и съавтори [31] относно възможния пренос на ПАВ през контактната линия. Наистина, когато водните молекули проникват между твърдото тяло и маслото (Фигура 14), йоните ПАВ също влизат в образувания тънък воден филм, за да намалят свободната му енергия на границата с маслото. Трябва да се отбележи, че маслените капки могат да се откъсват от стъклена подложка дори в чиста вода (без добавен ПАВ), но процесът е значително по-бавен. Следователно, в разглеждания случай, присъствието на ПАВ не е необходимо условие за проникването на водни молекули между стъклото и маслото, а е ускорител на процеса. От друга страна, ако подложката е доста хидрофобна и поради това няма образуване на гел-слой, наличието на ПАВ във водната ваза и неговият пренос към контактната линия [31], ще бъде необходимо условие за спонтанно откъсване на маслената капка.

Ефектът на температурата върху стойностите на линейния коефициент на триене, β, и времето за проникване на вода, t_p (Табл. 4 и Фиг. 13b) е лесно разбираем, понеже е известно, че повишаването на темперарурата води до намаляване на вискозитета и ускоряване на дифузията. В описаните тук експерименти, нарастването на температурата от 20 to 38 ºC намалява 14 пъти β и снижава 10 пъти t_p (Табл. 4). Това е значителен ефект, който изисква експериментите по откъсване на капки да бъдат извършвани в термостатирани клетки, за да се получават възпроизводими резултати.

И накрая, разликата между стойностите на повърхнинните напрежения, $\Delta\sigma$, дефинирана чрез ур. 4.28, е твърде ниска, между 3 и 39 μN/m; виж Таблици 1–4. Понеже стойността на $\Delta\sigma$ се определя от решенията на линейната система, виж ур. 5.3, е възможно определянето на експерименталната грешка на $\Delta\sigma$. Определените стойности на $\Delta\sigma$ са надеждни, независимо от ниската им стойност. Относителните грешки на β и $\Delta\sigma$ типично са около 1 %. Например, от последния ред на Табл. 5 (този съдържащ на β и $\Delta\sigma$), се определя β = 0.379 ± 0.004 Pa.s и $\Delta\sigma$ = 2.70 ± 0.02 μN/m.

Фактът, че стойностите на $\Delta\sigma$ могат да се определят прецизно от експериментални данни показва, че $\Delta\sigma$, независимо от ниската си стойност, има значителен ефект върху

движението на контактната линия. Действително, от Табл. 1 $\Delta\sigma \approx 38$ μN/m и $\beta \approx 20$ Pa.s и следователно $\Delta\sigma/\beta \approx 1.9$ μm/s. Ако този член е доминиращ в изменението на радиуса на контактната линия, r_c, виж ур. 4.25, то би се получило $\Delta r_c \approx (\Delta\sigma/\beta)\Delta t$ = 7.6 mm при Δt = 4000 s; виж Фиг. 4а. Но типичните стойности на Δr_c в цитираните тук експерименти, са десет пъти по-ниски (Фиг. 4а). Следователно отрицателният член с $\Delta\sigma$ в ур. 4.25 е напълно компенсиран от другите два члена в ур. 4.25, които са положителни при $\alpha < 90^\circ$. С други думи, трите члена в дясната страна на ур. 4.25 са от един и същ порядък и никой от тях не може да се пренебрегне.

Стойността на $\Delta\sigma$ може да се използва за определяне на равновесния контактен ъгъл на полуизграден гел-слой (виж ур. 3.2 и 4.28):

$$\cos(\alpha_{1/2}) = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{ow}} \tag{5.8}$$

Тъй като $\Delta\sigma/\sigma \ll 1$, ур. 5.8 дава $\alpha_{1/2} \approx 90^\circ$. Както се вижда на Фиг. 2, експерименталният неравновесен контактен ъгъл е $\alpha > 90^\circ$ в ранните стадии на откъсване на капката и $\alpha < 90^\circ$ при по-късните. За съжаление, не е възможно да определим параметрите в ур. 4.24 от опитните данни и следователно не можем да определеим стойността на равновесния контактен ъгъл на запълнен гел-слой ($c = c_{eq}$). Ако в крайна сметка се образува водният филм между стъклото и маслената фаза, тогава равновесната стойност на α би била много малка, близка до нула.

6. Резюме и заключения

В тази глава са представени нови експериментални данни и теоретичен модел за динамиката на откъсване на маслени капки от хексадекан от твърди подложки (стъклени пластинки) във водни разтвори на анионно ПАВ в присъствие на добавен електролит. Изследвано е влиянието на температурата и концентрацията на ПАВ и добавен електролит върху движението на трифазната контактна линия (твърдо тяло/вода/масло) и динамичния контактен ъгъл (Фигури 4–7). Установено е, че и трите изброени по-горе фактора, влияят

върху процеса на откъсване.

Намаляването на квазиравновесния контактен ъгъл (Фигура 8) показва, че повърхността на твърдата пластинка увеличава хидрофилността си при контакт с водната фаза. Този резултат показва посоката, в която можем да търсим възможно обяснение на експерименталните факти. Действително, опитните данни показват хидрофилизация на първоначално хидрофобния тънък слой, покриващ стъклените плочки, при контакт с разтвора на ПАВ. Проникването на вода води до образуването на гел-слой върху стъклената повърхност. И в двата случая водните молекули могат да се навлизат чрез дифузия в тънък слой на стъклената повърхност (Фигури 9 и 10). По този начин те могат да проникват по протежение на границата масло/твърдо тяло, както е предположено в литературата [15]. Проникването на вода в подложката променя междуфазовите напрежения твърдо тяло/масло и твърдо тяло/вода в зоната на трифазния контакт (ур. 4.24). Следователно балансът на напреженията върху контактната линия също бива повлиян. В динамични условия той включва линейната сила на триене, $\beta\left(dr_{\mathrm{c}}/dt\right)$, виж ур. 3.2.

По такъв начин, разработеният теоретичен модел съдържа два кинетични параметъра: линейния коефициент на триене, β, и характерното време на проникване на вода в повърхностния слой на подложката, t_{p}. Скоростта на движение на контактната линия се определя от съвместното действие на два ефекта: (1) движещата сила на процеса на откъсване, т.е. дисбалансът на междуфазовите напрежения на контактата линия, причинен от проникването на вода; и (2) линейната сила на триене, която компенсира дисбаланса и определя стационарната скорост (ур. 4.25). Първо е решена задачата за латералната дифузия на вода по протежение на повърхността на подложката и е изведена формула за определяне на концентрацията на водни молекули в зоната на контактната линия (ур. 4.23). След това, динамичното уравнение на Юнг (ур. 4.25) е интегрирано и е определена теоретичната зависимост на радиуса на контактната линия от времето, $r_{\mathrm{c}}(t)$ (ур. 4.29). Последната е използвана за напасване на експерименталните данни и определяне на стойностите на параметрите β и t_{p} (Таблици 1–4).

Налице е много добро съвпадение между теорията и експеримента (Фигури 4а–7а). Получените стойности на параметрите на модела проявяват системна зависимост от температурата и концентрациите на ПАВ и добавен електролит (раздел 5.2). В заключение, настоящата работа може да се използва за количествено охарактеризиране и моделиране на откъсването на маслени капки от твърди подложки, за определянето на стойностите на влияещите на процеса параметри при различни експериментални условия и за намиране на факторите за контрол на разглеждания спонтанен процес.

Литература

1. Dussan, V. E. B.; Rame, E.; Garoff, S., *J. Fluid Mech*. **1991**, *230*, 97.
2. Haley, P. J.; Miksis, M. J., *Phys. Fluids A, Fluid Dynamics* **1991**, *3*, 487.
3. Brochard-Wyart, F.; de Gennes, P. G., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *39*, 1.
4. Shikhmurzaev, Y. D., *Int. J. Multiphase Flow* **1993**, *19*, 589.
5. Ruckenstein, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 284.
6. Savelski, M. J.; Shetty, S. A.; Kolb, W. B.; Cerro, R. L., *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *176*, 117 (1995).
7. Neumann, A. W.; Rame, E.; Garoff, S.,*Colloids Surf. A* **1996**, *116*, 115.
8. Blake, T. D.; Clarke, A.; de Coninck, J.; de Ruijter, M. J., *Langmuir* **1997**, *13*, 2164.
9. Petrov, J. G.; Ralston, J.; Hayes, R. A., *Langmuir* **1999**, *15*, 3365.
10. Blake, T. D.; de Coninck, J., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 21.
11. Starov, V. M.; Kostvintsev, S. R.; Sobolev, V. D.; Velarde, M. G.; Zhdanov, S. A., *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*, 397.
12. Blake, T. D.; Shikhmurzaev, Y. D.,. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253*, 196.
13. Chi, M. P.; Anh, N. V.; Evans, G. M., *Langmuir* **2003**, *19*, 6796.
14. Christov, N. C.; Ganchev, D. N.; Vassileva, N. D.; Denkov, N. D.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A., *Colloids Surf. A* **2002**, *209*, 83.
15. Kao, R. L.; Wasan, D. T.; Nikolov, A. D.; Edwards, D. A., *Colloids Surf.* **1988/89**, *34*, 389.
16. Kolev, V. L.; Kochijashky, I.I.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A., *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 357.
17. Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition. Wiley: New York, 1997; Chapter IV.
18. Nikolov, A. D.; Wasan, D. T.; Chengara, A.; Koczo, K.; Policello, G. A.; Kolossvary, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 325.
19. Christian S. D.; Scamehorn J. F. *Solubilization in Surfactant Aggregates*. New York: Marcel Dekker, 1995.
20. Cutler, W. G.; Kissa, E., Eds., *Detergency: Theory and Technology*. M. Dekker: New York, 1987.
21. Dillan, K. W.; Goddard, E. D.; McKenzie, D. A., *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1979**, ***56***, 59.
22. Mahé, M.; Vignes-Adler, M.; Rosseau, A.; Jacquin, C. G.; Adler, P. M. *J. Colloid Interface Sci*. **1988**, *126*, 314.
23. Carroll, B., *Colloids Surf. A* **1993**, *74*, 131.
24. Miller C. A.; Raney, K. H., *Colloids Surf. A* **1993**, **74**, 169 (1993).
25. L. Thompson,, *J. Colloid Interface Sci*. **1994**, *163*, 61.

26. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*. Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 6, p. 268.
27. von Bahr, M.; Tiberg, F.; Zhmud, B. V., *Langmuir* **1999**, *15*, 7069.
28. Eriksson, J.; Tiberg, F.; Zhmud, B. V., *Langmuir* **2001**, *17*, 7274.
29. Rams, E., *J. Fluid Mech.* **2001**, *440*, 205.
30. Davis, A. N.; Morton III, S. A.; Counce R. M.; DePaoli, D. W.; Hu, M. Z.-C., *Colloids Surf. A* **2003**, *221*, 69.
31. Kumar, N.; Varanasi, K.; Tilton, R. D.; Garoff, S., *Langmuir* **2003**, *19*, 5366.
32. Chatterjee, J., *Adv. Colloid Interface Sci*. **2002**, *98*, 265.
33. Chatterjee, J., *Adv. Colloid Interface Sci*. **2002**, *99*, 163.
34. Attard, P., *Langmuir* **2000**, *16*, 4455.
35. de Ruijter, M. J.; Blake, T. D.; de Coninck, J., *Langmuir* **1999**, *15*, 7836.
36. de Ruijter, M. J.; de Coninck, J.; Oshanin, G., *Langmuir* **1999**, *15*, 2209.
37. Semal, S.; Voué, M.; de Coninck, J., *Langmuir* **1999**, *15*, 7848.
38. de Ruijter, M. J.; Charlot, M.; Voué, M.; de Coninck, J., *Langmuir* **2000**, *16*, 2363.
39. Decamps, C.; de Coninck, J., *Langmuir* **2000**, *16*, 10150.
40. Seveno, D.; Ledauphin, V.; Matric, G.; Voué, M.; de Coninck, J., *Langmuir* **2002**, *18*, 7496.
41. Seveno, D.; de Coninck, J., *Langmuir* **2004**, *20*, 737.
42. von Bahr, M.; Tiberg, F.; Zhmud, B., *Langmuir* **2003**, *19*, 10109.
43. Todorov, P. D.; Marinov, G. S.; Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D.; Broze, G.; Mehreteab, A., *Langmuir* **2002**, *18*, 7896.
44. Rusanov, A. I.; Prokhorov, V. A. *Interfacial Tensiometry*. Elsevier: Amsterdam, 1996.
45. Gibbs, J. W. *The Scientific Papers of J.W. Gibbs, Vol. 1*. Dover: New York, 1961.
46. Tadros, Th. F.; Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.* **1968**, *17*, 267.
47. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. Wiley: New York, 1979.
48. Hunter, R. *Foundation of Colloid Science*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
49. Doremus, R. H. *Glass Science, 2nd Ed.* Wiley: New York, 1994.
50. Vigil, G.; Xu, Z.; Steinberg, S.; Israelachvili, J. N., *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *165*, 367.
51. Trens, P.; Denoyel, R.; Guilloteau, E., *Langmuir* **1996**, *12*, 1245.
52. Yaminsky, V. V.; Ninham, B. W.; Pashley, R. M., *Langmuir* **1998**, *14*, 3223.
53. van Duijvenbode, R. C.; Koper, G. J. M.; Böhmer, M. R., *Langmuir* **2000**, *16*, 7713.
54. Adler, J. J., Rabinovich, Y. I., Moudgil, B. M., *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *237*, 249.
55. Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press: Oxford, 1984.
56. Korn, G. A.; Korn, T. M. *Mathematical Handbook*, McGraw-Hill: New York, 1968.

57. Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P., *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing, Second Ed.* Cambridge University Press: Cambridge, 1992; p. 678.

58. Pletnev, M. Y. in: *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 1.

59. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Broze, G.; Mehreteab, A., *Langmuir* **1999**, *15*, 2351.

60. Dimov, N. K.; Ahmed, E. H.; Alargova, R. G.; Kralchevsky, P. A.; Durbut, P.; Broze, G.; Mehreteab, A., *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 116.