

ВИЗНАЧЕННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ ЗА ВИМІРЯНИМ ТИСКОМ В КРАПЛІ

© Боднар Р. Т., Кісіль І. С., 2000

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

Запропоновано методу визначення крайового кута змочування за виміряним тиском в краплі визначеного об'єму, яка формується на поверхні досліджуваного твердого тіла.

Всі процеси в природі характеризуються різними видами взаємодії - фізичними, хімічними, біологічними, між якими в багатьох випадках не можна встановити чіткої межі. В фізиці та хімії вивчають взаємодію між приведеними в контакт поверхнями конденсованих тіл різної природи, які знаходяться в різних агрегатних станах, тобто взаємодіють між різними конденсованими фазами. Ці міжфазні взаємодії характеризуються поняттями адгезії, змочування та розтікання.

Явища адгезії і змочування широко розповсюджені як в природі, так і в різних галузях промисловості. Склеювання матеріалів, нанесення лакофарбових і неорганічних покриттів, одержання різних матеріалів на основі зв'язуючих речовин та наповнювачів (пластмаси, гума, бетон і т.д.), зварювання та паяння металів, друкування, збагачення руд, добування нафти тощо - всі ці процеси зв'язані з адгезією і змочуванням, які в значній мірі визначають якість матеріалів і виробів.

Незважаючи на виключно важливість, процеси змочування і адгезії до цих пір недостатньо зрозумілі, вивчення їх продовжується в усіх розвинених країнах. Дослідників тепер особливо цікавить кінетика змочування, нерівноважне змочування та інші сторони процесів змочування.

Теоретична оцінка адгезії в даний час дуже приблизна, що пояснюється не тільки недосконалістю рівнянь, за якими розраховуються сили міжмолекулярних зв'язків, але й тим, що неможливо оцінити реальну кількість зв'язків, які припадають на одиницю площі. Крім того, важко оцінити справжню площу контакту, яка завжди значно більша візуально спостережуваної завдяки наявності шорсткості в поверхневому шарі.

Для збільшення міцності з'єднань шорсткість часто спеціально збільшують шляхом обробки поверхонь матеріалів.

Роботу адгезії і адгезійну міцність експериментально визначають при безпосередньому руйнуванні з'єднань. Роботу адгезії можна оцінити посередніми методами, які особливо зручні, якщо хоча б

однією із взаємодіючих фаз є рідина і можна виміряти, наприклад, крайовий кут змочування при наявності одночасного контакту трьох незмішуваних фаз, одна з яких звичайно є газом (повітрям).

Зв'язок роботи адгезії і крайового кута змочування описується рівнянням Юнга [1]

$$\frac{W_a}{\sigma_{p2}} = 1 / \cos \Theta, \quad (1)$$

де W_a - робота адгезії між рідиною і поверхнею твердого тіла; σ_{p2} - коефіцієнт поверхневого натягу рідини на межі з газом; Θ - крайовий кут змочування, який утворений дотичними до міжфазних поверхонь, які обмежують змочуючу рідину (рис. 1)



Рис. 1. Крапля рідини на поверхні твердого тіла.

Рівняння (1) дозволяє розрахувати роботу адгезії, якщо відомі поверхневий натяг рідини і крайовий кут. Обидві ці величини можна порівняно легко визначити експериментально.

Всі відомі методи і пристрої визначення поверхневого натягу розглянуті і проаналізовані [2, 3], причому в [3] описані технічні засоби, які дають можливість автоматизувати процес вимірювання. Вимірювання крайового кута змочування здійснюється в основному геометричними методами [4], які не піддаються автоматизації. Автоматизувати процес вимірювання крайового кута можна, застосовуючи фізичні методи, які базуються на рівнянні Лапласа [5], яке виражає зв'язок між тиском P_{\max} в середині флюїдної меніскової поверхні та коефіцієнтом поверхневого натягу рідини і кривизнами K_1 , K_2 меніскової поверхні у взаємоперпендикулярних площинах:

$$P_{\max} = \sigma \cdot (K_1 + K_2). \quad (2)$$

Спроби використати рівняння (2) для одержан-

ня залежності крайового кута змочування від максимального тиску у флюїдному меніску і реалізувати на практиці або не дозволяли автоматизувати вимірювання [6], або були недостатньо технологічними [7] (калібровка “нуля”, “кінця” шкали, зміна досліджуваної рідини тощо).

Якщо розглядати меніскову поверхню на прикладі краплі досліджуваної рідини, яка витискується з капілярного отвору в досліджуваному твердому тілі вертикально вгору і враховувати вплив сили тяжіння, то з умови рівноваги всіх сил, прикладених до меніскової поверхні в точці, рівняння Лапласа залишиться в такому вигляді:

$$\sigma \cdot (K_1 + K_2) = \Delta\rho \cdot g \cdot z + c, \quad (3)$$

де $\Delta\rho$ - різниця густин рідини і газу; g - гравітаційне прискорення; z - віддаль по вертикалі від омболічної точки краплі до розглядуваного перерізу краплі (рис.2); C - деяка константа, яка визначається початковими умовами.

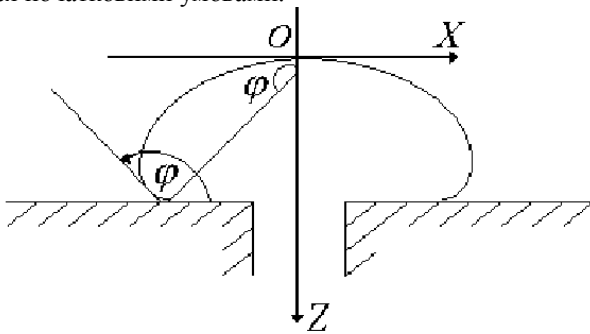


Рис.2. Меридіальний переріз краплі, витискуваної із отвору в твердому тілі.

Із умови омболічності краплі (у вершині краплі радіуси кривизни $R_1=R_2=R_0$ або $K_0 = 2/R_0$), а також використовуючи такий вираз для капілярної сталості:

$$a^2 = \frac{\sigma}{\Delta\rho \cdot g}, \quad (4)$$

рівняння (3) запишеться у вигляді:

$$K = \frac{z}{a^2} + K_0. \quad (5)$$

Зміна кривизни по осі Z буде описуватися таким чином:

$$\frac{dK}{dz} = \frac{1}{a^2}. \quad (6)$$

Зміна кривизни визначається тільки параметром a^2 , або, що більш наглядно, відношенням поверхневого натягу до густини рідини. Так як при $Z=0$ $K=K_0$, то визначені початкові умови рівняння (3), тобто кривизна в будь-якій точці поверхні краплі визначається початковою кривизною в омболічній

точці K_0 і параметром a^2 . Радіуси кривизни поверхні краплі в будь-якій її точці зв'язані між собою певними співвідношеннями. Так R_1 - радіус кривизни в площині рис. 2 визначається такою залежністю [8]:

$$R_1 = \frac{1}{\cos\varphi} \cdot \frac{dx}{d\varphi}, \quad (7)$$

або

$$R_1 = \frac{1}{\sin\varphi} \cdot \frac{dx}{d\varphi}, \quad (8)$$

а радіус кривизни в площині, перпендикулярній до рис. 2, визначається наступною залежністю:

$$R_2 = \frac{x}{\sin\varphi}. \quad (9)$$

Так як R_1 і R_2 підлягають вищевказаним початковим умовам, то можна сказати, що форма поверхні краплі цілком визначається значеннями R_0 і a^2 . Використовуючи рівняння (5), (7), (8) і (9) легко одержати таку систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\varphi} = \frac{R_0 \cdot \cos\varphi}{\left(\frac{z}{R_0}\right) \cdot \left(\frac{R_0^2}{a^2}\right) + 2 - \left(\frac{R_0}{x}\right) \cdot \sin\varphi} \\ \frac{dz}{d\varphi} = \frac{R_0 \cdot \sin\varphi}{\left(\frac{z}{R_0}\right) \cdot \left(\frac{R_0^2}{a^2}\right) + 2 - \left(\frac{R_0}{x}\right) \cdot \sin\varphi} \end{cases}, \quad (10)$$

які після приведення їх до безрозмірної форми з одиницею масштабу R_0 визначають масштабовану поверхню краплі тільки через параметр β , який дорівнює

$$\beta = \frac{R_0^2}{a^2}. \quad (11)$$

Позначивши приведені безрозмірні величини таким чином

$$z_\delta = \frac{z}{R_0}, \quad x_\delta = \frac{x}{R_0}, \quad (12)$$

одержимо таку систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dx_\delta}{d\varphi} = \frac{\cos\varphi}{z_\delta \cdot \beta + 2 - \frac{\sin\varphi}{x_\delta}} \\ \frac{dz_\delta}{d\varphi} = \frac{\sin\varphi}{z_\delta \cdot \beta + 2 - \frac{\sin\varphi}{x_\delta}} \end{cases} \quad (13)$$

з початковими умовами

$$x_\delta(\varphi=0) = 0; \quad z_\delta(\varphi=0) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{dx_\delta}{d\varphi}(\varphi=0) = 1; \quad \frac{dz_\delta}{d\varphi}(\varphi=0) = 0.$$

Розв'язуючи чисельно систему рівнянь (13) з початковими умовами (14) можна розрахувати координати точки на менісковій поверхні x_n і z_n , які

функціонально залежні від крайового кута Θ і параметра β . Одержаних даних розрахунку буде достатньо для визначення безрозмірного тиску в краплі в залежності від крайового кута змочування Θ і параметра β за формулою

$$P_\delta = \frac{P}{R_0 \cdot \Delta\rho \cdot g} = \frac{2 \cdot \frac{\sigma}{R_0} + \Delta\rho \cdot g \cdot z}{R_0 \cdot \Delta\rho \cdot g} = \frac{2}{\beta} + z_\delta, \quad (15)$$

де $z_\delta = f(\varphi, \beta)$, $P = 2 \cdot \sigma / R_0 + \Delta\rho \cdot g \cdot z$ - розмірний тиск в краплі. Так як параметром β практично задатись не можна, то одержати залежність крайового кута змочування від тиску в краплі і інших реально вимірюваних величин безпосередньо із (15) неможливо.

Тому на основі відомих методик [2], [3], [7] розроблена методика розрахунку крайового кута змочування в залежності від тиску в краплі (яка витискається вниз з отвору у досліджуваному твердому тілі), її об'єму та капілярної сталої рідини a^2 , тобто величин, які можуть бути реально виміряні.

Для цього після розрахунку безрозмірних координат точки на менісковій поверхні краплі розраховувався безрозмірний її об'єм від горизонтальної площини її перерізу, який проходить через точку із розраховуваними координатами до омболічної точки за допомогою такої залежності:

$$V_\delta = \frac{V}{R_0^3} = \pi \cdot \int_0^z x^2(z) \cdot dz = \int_0^\varphi \left(x(\varphi) \cdot \frac{dz}{d\varphi} \right) d\varphi. \quad (16)$$

Одержані в результаті інтегрування (16) дані в загальному випадку можна записати так:

$$\frac{1}{V^{1/3}} = f(\varphi, \beta). \quad (17)$$

Поділивши обидві частини залежності (17) на безрозмірний параметр $\alpha = \frac{V^{1/3}}{a}$, одержимо, що

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \cdot f(\varphi, \beta). \quad (18)$$

Поділивши обидві частини (15) на параметр $\alpha = \frac{V^{1/3}}{a}$ і, враховуючи (11), одержимо, що

$$P_V = \frac{P}{\Delta\rho \cdot g \cdot V^{1/3}} = \frac{z}{\beta^2 \cdot \alpha} + \frac{z_\delta}{V^{1/3}}. \quad (19)$$

Рівняння (18) і (19) утворюють систему типу

$$\begin{cases} \varphi = F_1(\beta, \alpha), \\ P_V = F_2(\beta, \alpha). \end{cases} \quad (20)$$

Виключивши параметр β в системі (20) одержимо, що

$$\varphi = F(P_V, \alpha), \quad (21)$$

або для конкретного α

$$\varphi_\alpha = F_\alpha(P_V) = F_\alpha \left(\frac{P}{\Delta\rho \cdot g \cdot V^{1/3}} \right). \quad (22)$$

Дані для визначення функції F_α для ряду значень α (0,5; 1,0; 1,5; 2,0) розраховувались шляхом чисельного розв'язування диференціального рівняння (13) для кожного φ від 1° до 180° . Одержані результати тиску в краплі від крайового кута змочування приведені на рис. 3.

Одержані результати були також апроксимовані за допомогою ортогональних поліномів Чебишева типу

$$\cos \varphi = 1 - P_V \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot P_V^i. \quad (23)$$

Коефіцієнти поліномів (23) до дев'ятого степеня включно приведені в табл. 1.

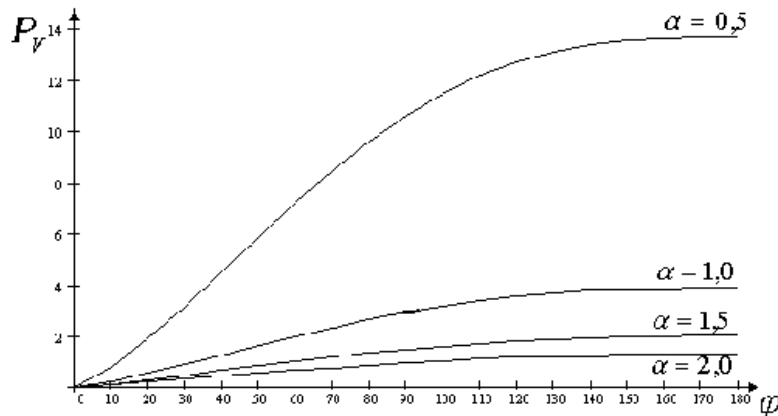


Рис. 3. Залежність тиску в краплі від крайового кута змочування.

Таблиця 1 – Значення коефіцієнтів поліноміальної залежності (23) різних степенів.

C_i	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 1,5$	$\alpha = 2,0$
0	0,0011758	0,0015147	0,0006326	0,0004868
1	0,0366513	0,3461365	0,9613551	1,8145017
2	-0,0272720	-0,6110026	-2,0131620	-3,73903060
3	0,0150703	1,0166612	5,6463416	14,9356302
4	-0,0049546	-1,0845511	-11,1725000	-45,111483120
5	0,0009859	0,7245163	14,2836125	88,8851542
6	0,0001197	-0,3005443	-11,4517421	-109,6253660
7	0,0000097	0,0750457	5,5471116	81,5300371
8	0,0000003	-0,0103134	-1,4810057	-33,3752160
9	0,0000001	0,0005989	0,16724770	5,77510041
Макс. відн. похибка	0,01	0,005	0,002	0,001

Одержані результати дозволяють реалізувати таку методику вимірювання крайового кута змочування:

1) за відомим значенням поверхневого натягу σ і густини ρ досліджуваної рідини розраховують параметр a^2 ;

2) для одержання значення α вибирають такий об'єм краплі V , щоб значення параметра α було рівне одному із значень ряду 0,5, 1,0, 1,5, 2,0;

3) витискають краплю розрахованого об'єму на поверхню твердого тіла і вимірюють надлишковий тиск в краплі (в капілярі, який з'єднує краплю з пристроєм її утворення);

4) за отриманим значенням тиску визначають згідно (23) крайовий кут змочування φ .

Приведений метрологічний аналіз показав, що наведена методик розрахунку $\cos\Theta$ таким чином не перевищує 0,1 %.

І. Фролов Ю. Г. Курс колоїдної хімії (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник

для вузов. - М., Химия, 1982, 400 с. 2. А. К. Русанов, В. А. Прохоров. Межфазная тензометрия. СПб : Химия, 1994, 440 с. 3. Кисиль И. С. Методы и приборы контроля качества растворов поверхностноактивных веществ путём измерения поверхностного и межфазных натяжений. Дисс. докт. техн. наук, М. : МИХИМ, 1991, 390 с. 4. Fisher L. R. Measurement of Small Contact Angles for Sessile Drops. J. Col. Inter. Sci., 1979, v. 72, № 2, P. 200-205. 5. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974, 416 с. 6. А.С.767623 (СССР) Способ измерения угла смачивания. Авт. изобр. Н. А. Макаревич. Бюл. изобрет. 1980, № 36. 7. Малько А. Г. Методы и прибор для определения поверхностных свойств веществ по измеренному давлению в жидкостном мениске. Авторефер. канд. техн. наук, М. 1985. 8. Иващенко Ю. Н. Еременко В. Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов по методу крапли. К., Наукова думка, 1972, 231 с.