

М. М. ВИКТОРИНА, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,  
И. Г. ЕРШОВА, Н. В. ЧУРАЕВ

### ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ СМАЧИВАЮЩИХ ПЛЕНОК НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

При исследовании испарения полярных жидкостей из капилляров обнаружены аномалии, для объяснения которых было сделано предположение о зависимости устойчивости смачивающих пленок от их площади (<sup>1, 2</sup>). В работе (<sup>3</sup>) разработана методика изучения этого явления, основанная на наблюдениях за прорывом смачивающих пленок (при  $\Pi = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , где  $\Pi$  — расклинивающее давление и  $T$  — температура), при растяжении пузырька воздуха в кварцевых капиллярах.

Схема экспериментов и результаты нескольких опытов приведены на рис. 1. В свежетенутом кварцевом капилляре формировался за счет испарения части жидкости пузырек воздуха длиной  $l_0 < l_*$ . Здесь  $l_*$  — предельная длина участка смачивающей пленки, оценка которой делалась на основании (<sup>1, 2</sup>). Радиусы использованных капилляров  $r$  составляли от 1 до 80  $\mu$ . Объем пузырька ограничен менисками и смачивающей пленкой на стенках капилляра. Сформированный пузырек передвигался давлением воздуха в центральную часть капилляра, после чего один из его концов запаивался. Это позволяло исключить быстрое самопроизвольное смещение пузырька из-за небольшой конусности или негоризонтальности расположения капилляра. Капилляр помещался в жидкость, заполнявшую часть стеклянной трубки диаметром 2—3 мм. Плавно и медленно откачивая воздух из трубки, вызывали постепенное растяжение пузырька, сопровождавшееся увеличением длины смачивающей пленки  $l$  и, соответственно, ее площади  $s = 2\pi rl$ . Как и ранее (<sup>3</sup>), вводились поправки на небольшие изменения длины пузырька в результате растворения воздуха. Длина пузырька измерялась с помощью компаратора ИЗА-2 с точностью  $\pm 1 \mu$ . Давление воздуха определялось по ртутному манометру.

После каждой ступени понижения давления  $p$  проверялась неизменность начальной длины пузырька  $l_0$  путем восстановления начального давления  $p_0$ , обычно несколько большего, чем атмосферное. Для неполярных жидкостей ( $\text{CCl}_4$  и бензол) даже после увеличения длины пузырька в 3—4 раза значения  $l_0$  практически не менялись: изменения длины пузырька  $l$  были полностью обратимыми. Иначе обстоит дело в случае полярных жидкостей: воды и этилового спирта. Как видно из рис. 1, после растяжения до некоторой критической длины  $l_c$  начальная длина пузырька не восстанавливается. Она изменяется скачком и принимает несколько большее, но также постоянное значение  $l'_0 > l_0$ . Начальную длину пузырька  $l_0$  нельзя теперь восстановить ни путем длительного выдерживания при  $p_0 = \text{const}$ , ни путем повторного растяжения пузырька до значений  $l < l_c$ . Это означает, что смачивающая пленка на поверхности капилляра претерпевает после увеличения ее длины до  $l \geq l_c$  необратимые изменения.

Увеличение длины пузырька  $l'_0$  по сравнению с  $l_0$  при том же значении внешнего давления  $p_0$  можно объяснить изменением капиллярного давления в связи с изменением краевого угла смачивания  $\theta$ . Так как со смачивающей пленкой мениск образует краевой угол  $\theta = 0$ , то ясно, что наблюдаемый необратимый переход вызван изменением строения пленки. Это

позволяет предположить, что скачок длины пузырька обусловлен переходом смачивающей или  $\beta$ -пленки в более тонкую полимолекулярную  $\alpha$ -пленку. Возможность и условия такого  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода теоретически рассмотрены Б. В. Дерягиным и Л. М. Щербаковым (4). Как было показано Б. В. Дерягиным и З. М. Зориным (5), объемная фаза образует с  $\alpha$ -пленкой конечный краевой угол  $\theta > 0$ . Таким образом, изменение длины пузырька при  $p = p_0$  связано с прорывом метастабильной смачивающей пленки толщ-

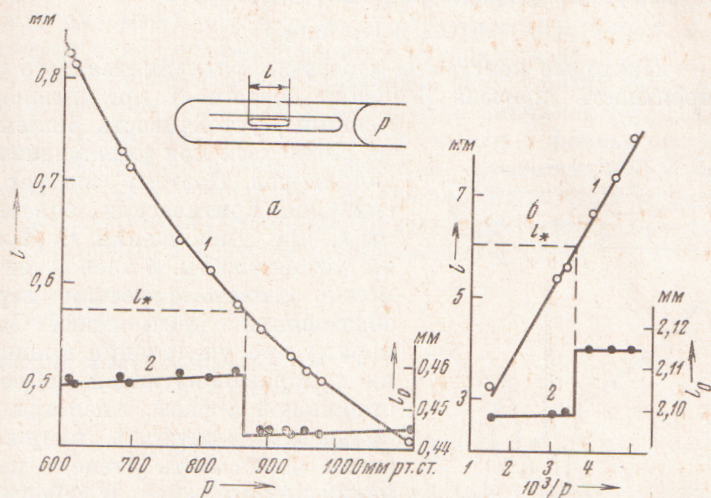


Рис. 1. 1 — зависимость длины пузырька  $l$  от давления воздуха  $p$ ; 2 — изменение начальной длины пузырьков  $l_0$  при  $p = p_0$ . а — бидистиллированная вода,  $r = 3,2 \mu$ ,  $t = 17^\circ \text{C}$ ,  $p_0 = 1116 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $l_0 = 0,44 \text{ мм}$ ,  $l_* = 0,57 \text{ мм}$ ; б — бидистиллированная вода,  $r = 18,3 \mu$ ,  $t = 22^\circ \text{C}$ ,  $p_0 = 650 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $l_0 = 2,1 \text{ мм}$ ,  $l_* = 6 \text{ мм}$

вой в сотни  $\text{\AA}$  и ее переходом в более устойчивое состояние —  $\alpha$ -пленку толщиной в несколько десятков  $\text{\AA}$  (5).

Если начальная длина сформированного пузырька  $l_0$  была с самого начала больше, чем  $l_*$ , то в этом случае изменений  $l_0$  при растяжении пузырька, естественно, не наблюдалось, так как смачивающая пленка в этих условиях не могла сохраниться. При  $l_0 > l_*$  поверхность капилляра уже была покрыта тонкой  $\alpha$ -пленкой. При  $l_0 < l_*$  восстановить смачивающую пленку после прорыва можно лишь с затратой работы на перемещение пузырька в капилляре под действием градиента давления. При этом за отступающим мениском остается смачивающая пленка, самопроизвольный переход которой  $\beta \rightarrow \alpha$  после растяжения до  $l \geq l_*$  можно наблюдать повторно в том же капилляре.

Используя закон Бойля — Мариотта, справедливость которого для пузырьков воздуха подтверждается графиками зависимостей  $l$  (рис. 1) \*, найдем выражение, позволяющее определить краевой угол объемной жидкости с  $\alpha$ -пленкой:

$$\cos \theta = \frac{l_0}{l'_0} - \frac{p_0 r}{2\sigma} \left( 1 - \frac{l_0}{l'_0} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости.

Полученные из 20 опытов средние значения  $\theta$  составили  $\theta_{cp} = 22 \pm 6^\circ$ , что согласуется с результатами, полученными для малых капель воды на свежетианутой поверхности кварцевых нитей (6).

\* Кривая 1 на рис. 1а отвечает участку гиперболической зависимости  $pl = \text{const}$ . В координатах  $l(1/p)$  график, как видно на рис. 1б, является линейным.

Значения критической длины смачивающих пленок  $l_*$  обнаруживают зависимость от радиуса капилляра: с увеличением  $r$  значения  $l_*$ , как правило, растут\*. Такой же характер зависимости обнаруживается и при обработке графиков скоростей испарения воды из капилляров (1-3). Прямую зависимость  $l_*$  от  $r$  можно объяснить, рассматривая превращение смачивающей пленки в полимолекулярную как фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Как известно (7), толщина равновесной смачивающей пленки  $h$  связана с диаметром капилляра зависимостью

$$\Pi = A / h^n = \sigma / r, \quad (2)$$

где  $A$  и  $n$  — некоторые константы изотермы раскливающего давления. Так как вероятность прорыва  $\beta$ -пленки возрастает при уменьшении ее

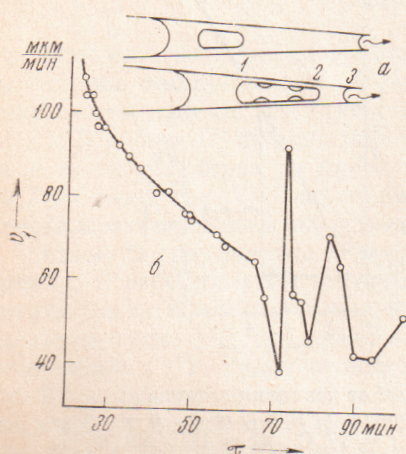


Рис. 2. а — схема опытов. Пузырек в коническом капилляре до ( $l < l_*$ , верхняя схема) и после ( $l > l_*$ , нижняя схема) прорыва смачивающей пленки; б — зависимость скорости перемещения  $v_1$  наступающего мениска 1 пузырька воздуха от времени испарения  $\tau$ ;  $t = 22^\circ \text{C}$ ,  $r_{\text{ср}} \sim 10 \mu$

толщины, устойчивость  $\beta$ -пленок должна снижаться при уменьшении радиуса капилляров. Поэтому следует ожидать снижения критических значений длины  $l_*$  при уменьшении  $r$ . Зависимость же устойчивости  $\beta$ -пленок от площади можно связать с ростом вероятности образования критических зародышей  $\alpha$ -фазы при увеличении площади пленки  $s$ , характеризующей «объем» метастабильной  $\beta$ -фазы. Аналогом этого явления может служить, например, известная зависимость степени переохлаждения мелких капель и небольших столбиков жидкостей от их объема (8-10). Эта зависимость, как известно, объясняется тем, что в малых объемах понижается вероятность образования критических зародышей стабильной в данных условиях фазы.

Обнаруженное явление потери устойчивости смачивающих пленок при увеличении их площади было воспроизведено также и при других условиях экспериментирования. В этих опытах пузырек воздуха создавался тем же методом, но в конических открытых с двух сторон кварцевых капиллярах (рис. 2а). Под действием градиента капиллярного давления столбик с пузырьком был смещен в сторону узкого конца капилляра. Наблюдали за ходом испарения воды, которое шло наиболее интенсивно с поверхности правого мениска, расположенного вблизи узкого конца капилляра. Испарение вызывало перемещение левого мениска и пузырька в сторону узкого конца. Перемещение в сужающуюся часть капилляра вызывало увеличение длины пузырька  $l$ . Такой способ растяжения пузырька при его движении в коническом капилляре был применен ранее в работе (14), где также наблюдался (по скачку электропроводности) прорыв смачивающих пленок 0,5 N раствора LiCl.

В ходе опытов регистрировалось положение менисков 1 и 2 пузырька (рис. 2а) и скорости их смещения. При достижении некоторой критической длины  $l_*$ , близкой к полученной в опытах с цилиндрическими капиллярами того же радиуса, происходил прорыв смачивающей пленки, что можно было обнаружить по резкому изменению скорости движения  $v_1$  наступающего мениска 1 (рис. 2б). В начале опыта, когда  $l < l_*$  и пузырек граничит со смачивающей пленкой ( $\theta = 0$ ), скорость  $v_1$  постепенно снижа-

\* Вследствие статистического характера прорыва  $\beta$ -пленки значения  $l_*$  испытывают естественный разброс.

ется в связи с отступанием испаряющего мениска  $3$  в глубь капилляра. После прорыва пленки, наступающего при  $l > l_*$ , скорость перемещения мениска  $1$  резко падает и затем начинает, как видно из графика на рис. 2б, колебаться. Мениск движется рывками, в связи с тем, что он попадает то на участки, покрытые тонкой  $\alpha$ -пленкой (когда сказывается в связи с  $\theta > 0$  влияние гистерезиса смачивания), то на места, где находятся микрокапельки, образовавшиеся после распада  $\beta$ -пленки. Аналогичные колебания скорости смещения испытывает и отступающий мениск  $2$ , которому они передаются через деформирующийся пузырек газа.

Результаты проведенных экспериментов дают прямое экспериментальное подтверждение зависимости устойчивости смачивающих пленок от их площади. Это явление может играть важную роль в физике процессов массопереноса. Критическая площадь пленок  $s_*$ , зависящая от геометрии порового пространства и степени его заполнения жидкостью, может служить критерием, определяющим толщину образующихся поверхностных пленок ( $\beta$  или  $\alpha$ ) и, следовательно, их проводящую способность.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Астраханский технический институт  
рыбной промышленности и хозяйства

Поступило  
21 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, И. Г. Ершова, ДАН, 182, 132 (1968). <sup>2</sup> Н. В. Чураев, И. Г. Ершова, Колл. журн., 33 № 5—6 (1971). <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова, Н. В. Чураев, Сборн. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», М., 1971. <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков, Колл. журн., 23, 40 (1961). <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, ЖФХ, 29, 1755 (1955). <sup>6</sup> В. П. Сафронов, Метод определения равновесных краевых углов по линейным параметрам малой капли на нити, Одесск. гос. унив., Кандидатская диссертация, 1970. <sup>7</sup> Б. В. Дерягин, С. В. Нерпин, ДАН, 99, 1029 (1954); 100, 17 (1955). <sup>8</sup> Б. Дж. Мейсон, Физика облаков, Л., 1961. <sup>9</sup> R. S. Chahal, R. D. Miller, Brit. J. Appl. Phys., 16, 231 (1965). <sup>10</sup> I. E. Kuhus, B. J. Mason, Proc. Roy. Soc. A, 302, 437 (1968). <sup>11</sup> В. Я. Волкова, С. В. Нерпин и др., Сборн. тр. по агрофизике, в. 22, Л., 1970, стр. 69.