

Б. В. ЖЕЛЕЗНЫЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА КРАЕВОГО УГЛА

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 30 V 1972)

Динамический гистерезис краевого угла исследовался в ряде экспериментальных⁽¹⁻⁵⁾ и теоретических⁽⁶⁻⁸⁾ работ. Однако до настоящего времени не существует единой точки зрения на природу этого явления и не установлены основные закономерности, им управляющие. Такое положение имеет место, в частности, из-за недостаточного количества систематических экспериментальных данных в этой области. Это определило постановку настоящей работы.

Использованный нами экспериментальный метод близок к описанному в⁽³⁾ и заключается в скоростной киносъемке движущегося мениска в капилляре. Для уменьшения оптических искажений применялась наружная иммерсия капилляра в глицерине. По киноснимкам определялись: скорость движения мениска, его высота H и диаметр капилляра D . Величина краевого угла θ определялась по отношению H/D в предположении сферичности мениска. Определенный таким образом угол является эффективным, поскольку при этом не учитывается наличие зоны переходной кривизны вблизи линии смачивания⁽⁶⁻⁹⁾ *. В исследованных нами случаях величина переходной зоны была мала по сравнению с радиусом капилляра, и угол θ можно считать параметром, определяющим форму мениска. Все дальнейшее относится именно к эффективному краевому углу. Эксперименты проводились при комнатной температуре 21°.

Первым объектом исследования была выбрана система глицерин — кварцевое стекло (из него вытягивались капилляры) по двум соображениям: глицерин дает почти полную иммерсию с внутренней поверхностью кварцевого капилляра, что уменьшает оптические искажения и обеспечивает хорошее качество изображения мениска; глицерин обладает большой вязкостью, что приводит к значительному изменению θ уже при малых скоростях. Использовался стандартный реактив глицерина, значения поверхностного натяжения $\sigma = 62$ дн/см и коэффициента вязкости $\eta = 14$ пз при 21° взяты из таблиц. В процессе эксперимента делалось четкое различие между первым движением мениска по сухой поверхности и последующими движениями по смоченной поверхности капилляра. Толщина h смачивающей пленки, оставляемой столбиком глицерина на поверхности канала капилляра, определялась по убыли длины столбика **. Величина h регулировалась скоростью прогона столбика.

На рис. 1 (где $\Delta \cos \theta = 1 - \cos \theta$) приведены результаты исследования движения наступающего мениска глицерина по сухой поверхности кварца в капиллярах разного радиуса (кривая 1) и по смачивающей пленке толщиной $h = 0,3$ м в капилляре радиуса $r = 93$ м (кривая 2, усредненные данные). В пределах ошибки эксперимента θ не зависит от радиуса капилляра при движении по сухой поверхности, т. е. для данной системы и температуры является однозначной функцией скорости v .

Деформация краевого угла при движении по смачивающей пленке много меньше, чем при движении по сухой поверхности (кривая 2, рис. 1). Качественным отличием случая движения по смоченной поверхности яв-

* В случае движения по смачивающей пленке понятие линии смачивания является чисто условным.

** Метод определения толщин смачивающих пленок будет подробно описан в специальном сообщении.

ляется зависимость θ от толщины пленки, выстилающей капилляр перед мениском (рис. 2), и от радиуса капилляра.

Из двух теорий (⁶, ⁷), посвященных рассмотрению движения наступающего мениска по смачивающей пленке, первая не предсказывает какой-либо зависимости θ от h и r , так как выведенная в ней формула $\operatorname{tg} \theta = 3,4 \sqrt[3]{\nu \eta / \sigma}$ не содержит h и r . Полученная в (⁷) формула $\operatorname{tg} \theta = 0,75 \eta v r / \sigma h$ содержит h и r , но не соответствует экспериментальным данным (рис. 2).

На рис. 3 представлены все полученные нами результаты для случая движения мениска глицерина по смачивающей пленке. Пунктиром обозначена подобранная эмпирически зависимость θ от безразмерного комплекса $\nu \eta r / \sigma h$:

$$\operatorname{tg} \theta = 0,35 \sqrt{\nu \eta r / \sigma h}. \quad (1)$$

Учитывая, что представленные результаты охватывают широкий диапазон изменения h (от 0,1 до 8 μ), r (от 53 до 415 μ) и v (от 0,18 до 3,2 мм/сек), можно заключить, что комплекс $\nu \eta r / \sigma h$, по-видимому, однозначно определяет величину θ в рассматриваемом случае, и зависимость (1) удовлетворительно соответствует эксперименту.

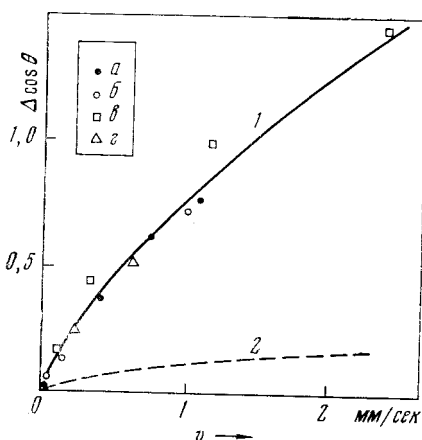


Рис. 1

Рис. 1. Для 1 $r(\mu)$: а — 53; б — 93; в — 112; г — 298

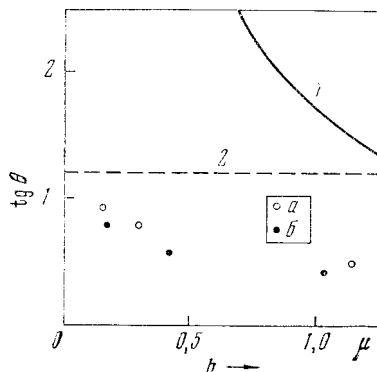


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективного наступающего краевого угла глицерина от толщины смачивающей пленки, выстилающей капилляр: а — $r = 93 \mu$, $v = 1$ мм/сек; б — $r = 53 \mu$, $v = 2$ мм/сек; 1 — расчет по (⁷) для случая $r = 50 \mu$; $v = 2$ мм/сек; 2 — расчет по (⁶) для $v = 2$ мм/сек

В исследованных нами случаях движения по смачивающей пленке толщина пленок глицерина была порядка микрона*, превышая более чем на порядок толщину термодинамически равновесных смачивающих пленок (¹⁰). Поэтому свойства жидкости в пленке в нашем случае можно с полным основанием считать объемными, а механизм деформации мениска — чисто гидродинамическим. Однако было бы неправильно целиком сводить к последнему механизм деформации краевого угла при движении по сухой поверхности (а также по пленкам малой толщины, сравнимой с равновесной). В этом случае важную роль должны играть специфические поверхностные явления.

* Такие толстые пленки термодинамически не устойчивы и со временем собираются в ундулоиды. Однако высокая вязкость глицерина делает этот процесс медленным, и киносъемка наступающего мениска сразу после создания пленки позволяет исследовать движение по толстой пленке однородной толщины.

Качественным подтверждением этому могут служить результаты исследования гистерезиса наступающего и отступающего угла в случае неполного смачивания для системы вода — твердый парафин (рис. 4). Парафиновое покрытие создавалось прогоном столбика расплавленного парафина через капилляр. Из рис. 4 видно, что кривые зависимости $\cos \theta(v)$ для наступающего (θ_a) и отступающего (θ_r) угла примерно симметричны. Это говорит, во-первых, о характерности параметра $\cos \theta$ в процессах, определяющих гистерезис краевого угла при движении по сухой поверхности; во-вторых, такую симметрию трудно было бы ожидать, если бы процесс управлялся чисто гидродинамическим механизмом. Последний не может также объяснить статический гистерезис, наблюдаемый при неполном смачивании (рис. 4).

Учитывая выявленную специфичность параметра $\cos \theta$ и симметрию зависимостей $\cos \theta_a(v)$ и $\cos \theta_r(v)$, можно предполагать, что величина равновесного краевого угла θ_0 , обеспечивающего абсолютный минимум свободной энергии данной системы, определяется соотношением

$$\cos \theta_0 = (\cos \theta_a + \cos \theta_r) / 2, \quad (2)$$

где θ_a и θ_r берутся при одинаковой скорости движения линии смачивания, в частности, при $v = 0$ для предельных углов статического гистерезиса. В последнем случае равенство (2) совпадает с предложенным в ⁽¹¹⁾.

Однозначность зависимости θ от скорости при движении по сухой поверхности (независимость θ от размеров системы) позволяет вывести соотношение для скорости приближения подобных систем, первоначально находящихся вне положения равновесия, к стационарному состоянию, к характеризующему параметрами $v = 0$; $\theta = \theta_0$, где θ_0 — один из предельных углов статического гистерезиса. Подобными, если пренебречь силой тяжести, являются, например, две капли одной и той же жидкости различных размеров, но одинаковой формы, находящиеся на одной и той же плоской твердой поверхности при одинаковой температуре.

Рассмотрим этот случай в предположении, что капли имеют форму шаровых сегментов. Пусть начальное значение $\theta = \theta_1$ находится вне диапазона углов статического гистерезиса и одинаково у обеих капель. В обоих случаях θ

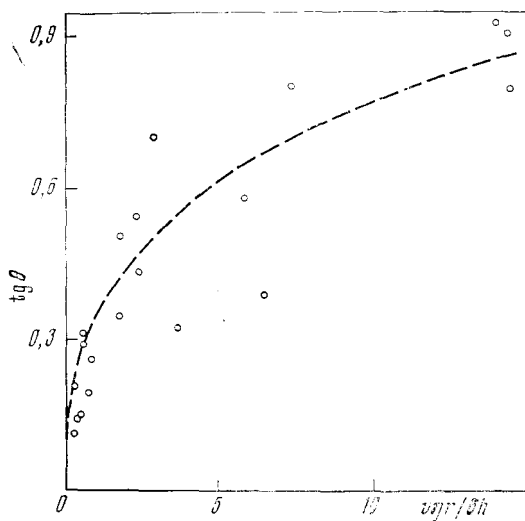


Рис. 3.

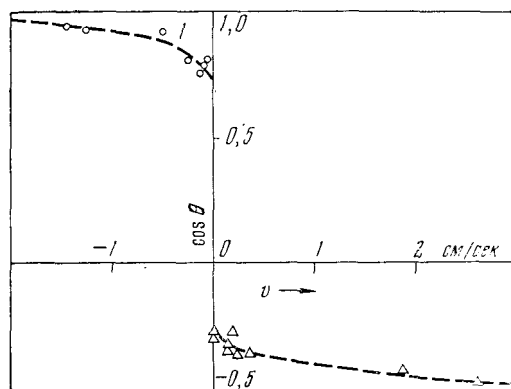


Рис. 4. 1 — наступающий угол, 2 — отступающий угол

будет стремиться к одной и той же величине θ_* . Обозначим $\Delta\theta = \theta - \theta_*$; $\Delta\theta_1 = \theta_1 - \theta_*$; x — радиус основания капли, v — скорость движения линии смачивания (предполагается достаточно малой, чтобы процесс движения можно было считать квазистационарным), τ — время. Введем понятие времени релаксации капли τ_r как время, необходимое для уменьшения $\Delta\theta_1$ в e раз. Тождество $v = dx/d\tau$ позволяет записать

$$\tau_r = \int_{\Delta\theta_1}^{\Delta\theta_1/e} d\tau = \int_{\Delta\theta_1}^{\Delta\theta_1/e} \frac{dx}{v}. \quad (3)$$

Величину x можно представить в виде: $x = a\eta(\theta)$, где коэффициент a пропорционален $\sqrt[3]{V}$ (V — объем капли); $\eta(\theta)$ — безразмерная функция краевого угла. Однозначность зависимости $\theta(v)$ позволяет записать $v = v(\Delta\theta)$. Подставляя выражения для x и v в (2), получаем для времени релаксации подобных капель при одинаковых начальных $\Delta\theta_1$

$$\tau_{r1}/\tau_{r2} = \sqrt[3]{V_1/V_2} = a_1/a_2, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 относятся к каплям разного объема, a_1 и a_2 — подобные линейные размеры капель в положении с одинаковыми θ .

Нетрудно видеть, что соотношение (4) справедливо для любых одинаковых начальных и конечных $\Delta\theta$ обеих капель и для подобных капель любой формы*. Заметим, что (4) может быть получено из формул, выведенных в ряде работ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ для вязкого режима растекания капель по плоской сухой поверхности. Таким образом, соотношения (4) характеризуют общее свойство рассматриваемых систем.

Задавшись конкретным видом зависимости $v(\Delta\theta)$, можно использовать (3) для нахождения закона растекания. Для сферической капли на плоской поверхности имеем: $a = (6V/\pi)^{1/3}$; $\eta(\theta) = (3 \operatorname{tg} \theta / 2 + \operatorname{tg}^3 \theta / 2)^{-1/3}$. Приняв в качестве первого приближения $\beta v = \sigma \Delta \cos \theta = \sigma |\cos \theta - \cos \theta_*|$, где β — постоянный феноменологический коэффициент**, из (3) при $\Delta\theta_1 \ll \theta_*$ находим:

$$\tau_r = \alpha \beta [\sigma (2 + \cos \theta_*) \sin^2 \theta_*]^{-1} \eta(\theta_*). \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что при одинаковых β , V и $\Delta\theta_1$ наименьшее время требуется для установления стационарных углов, близких к $\pi/2$, и наибольшее — для углов, близких к 0.

Автор благодарен Л. Ф. Леонову за ценные консультации по технике киносъемки.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. P. Elliot, A. C. Riddiford, J. Coll. Int. Sci., **23**, 389 (1967). ² G. D. Yarnold, B. J. Mason, Proc. Phys. Soc. B, **62**, 125 (1949). ³ W. Rose, R. W. Heins, J. Coll. Sci., **17**, 39 (1962). ⁴ N. V. Churaev, V. D. Sobolev, Z. M. Zorin, Spec. Discuss. Farad. Soc., № 1, 213 (1970). ⁵ R. J. Hansen, T. Y. Toong, J. Coll. Int. Sci., **36**, 410 (1971). ⁶ G. Friz, Zs. angew. Phys., **19**, 374 (1965). ⁷ V. Ludviksson, E. N. Lightfoot, Am. Inst. Chem. Eng. J., **14**, 674 (1968). ⁸ R. J. Hansen, T. Y. Toong, J. Coll. Int. Sci., **37**, 196 (1971). ⁹ Б. В. Железный, ДАН, **206**, № 2 (1972). ¹⁰ Б. В. Дерягин, Б. В. Железный, А. П. Ткачев, ДАН, **206**, № 5 (1972). ¹¹ Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.—Л., 1947. ¹² Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **18**, 659 (1948). ¹³ H. Lomas, J. Coll. Int. Sci., **33**, 548 (1970). ¹⁴ Е. Д. Шукин, Ю. В. Горюнов и др., Колл. журн., **25**, 108 (1963). ¹⁵ St. Srella, J. Appl. Phys., **41**, 4242 (1970). ¹⁶ В. В. Арсланов, Т. И. Иванов, В. А. Огарев, ДАН, **198**, 1113 (1971).

* Для случая «плоских» капель⁽¹²⁻¹⁴⁾ соотношение (4) нужно записать в виде $\tau_{r1}/\tau_{r2} = \sqrt{S_1/S_2} = a_1/a_2$, где S — площадь поперечного сечения капли.

** Коэффициент β имеет размерность, одинаковую с η , и может быть назван коэффициентом угловой вязкости.