

Получена: 5 октомври 2012
Рецензирана: 14 октомври 2012
Приета: 14 октомври 2012
Излязла online: 15 октомври 2012

Капилярни мостове

СТАТИИ

Борян Радоев*, Пламен Петков

Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Дж. Баучър“ №1, София 1164
*Автор за кореспонденция. E-mail: radoev@chem.uni-sofia.bg

Настоящата статия информира читателя за съвременното разбиране относно условията на съществуване на обекта капилярен мост (КМ). Сравнително подробно е описан модел на КМ (раздел 2), но методите за решение, резултатите, както и тяхната интерпретация са далеч от изчерпателното изложение. В тази връзка е направена уговорката, че статия трябва да се схваща като начало на една поредица върху капилярни системи. Единствено по-подробен коментар е направен върху т. нар. тънки КМ. Освен геометричните параметри, е разгледан и динамичния баланс на тънките мостове. Показана е една инструктивна от експериментална гледна точка аналогия между кинетиката на изтъняване на капилярни мостове и пенните филми.

Ключови думи: изогони, капилярен мост, катеноид, тънък капилярен мост, Янг-Лаплас.

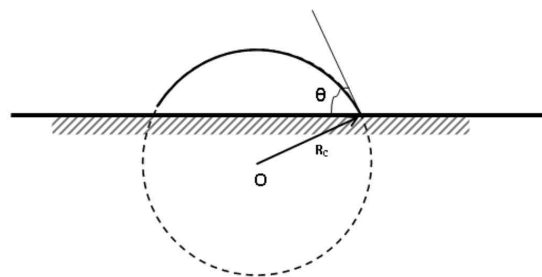
1. Увод

Като кажем *капилярни* системи обикновено си представяме малки капчици, мехурчета и разбира се тънки тръбички (капилярки), по които се засмуква течност, най-често – вода. Интересно е да се знае, че понятието *капилярност* идва от латинското *capillus*, означаващо косъм, т.е. капилярните системи и явления са обърнали внимание върху себе си преди всичко чрез обекти от животинския и растителен свят като косми, власинки и др., умокдени от водни капчици. Най-разнообразни и понякога повече от странни са последиците от капилярните ефекти върху живия свят. Нашето изложение няма за цел да ги разглежда подробно, но ще споменем все пак две от тях, играещи

изключителна роля за съществуването на съответните организми. На първо място – капилярният характер на механизма на хранене при растенията. Корените и свързаната с тях система на стъблата и листата (т.нар. склеп) много добре се умокрят, което комбинирано със ситно омержената структура на растителната тъкан води до засмукване на водата (и разтворените в нея вещества). Всъщност, имаме разновидност на известното покачване на воден стълб в тънка капилярка. Следващ пример – непроникването на вода в перата на плаващите птици. Всеки е наблюдавал как патицата „омаслява“ долните си пера, в резултат на което по време на престоя във водата само повърхностните пера са умокдени. Нещо подобно на влошаване на разтичането на вода (разпадането и на отделни капки) върху мазна повърхност, или накратко – за

хидрофобизация. Но има и един допълнителен, много по-слабо познат ефект усилващ действието на мазнината, това е ефектът на влакнестата структура на перото (гъстата мрежа от тънки нишки), съществено усилващ непропускането на водата навътре. Така например, именно влакнестата структура прави възможно, при специфичното отръскване на патицата на брега, голяма част от водните капки се откъсват от перата. Ефектът, който се проявява тук е намаляната контактна площ между капката и влакното (в сравнение с контакта, който би се получил с плоскост). Този „ефирност“ на контакта почти художествено се наблюдава при водни капки (от дъжд или роса) върху мъхесто листо. Капката стои като набодена върху влакните; не допира повърхността на листото и при леко поклащане лесно се изтъркохва и листото остава сухо. На тази нагласа на растителния свят (а както виждаме – и на животинския) към капилярните свойства дори е дадено специално наименование – *лотос* ефект. Тъй като предметът на нашето изложение не е в тази насока, а темата е впечатляваща, ние препоръчваме на заинтригувания читател да потърси обилната информация в интернет по темата Lotus effect (http://en.wikipedia.org/wiki/Lotus_effect).

Подходът към изследването на реалните природни обекти е свеждането им до система от прости елементи, или – модели. Такъв елемент за описаните по-горе явления е т.нар. капилярен мост (КМ). Да си представим малка капка, лежаща върху хоризонтална пластинка (най-просто – стъклена). В международната терминология е възприет термина *седяща* капка (*sessile droplet*), което е възприето и у нас и ние ще използваме този термин по-нататък. Казваме *малка* капка за да избегнем всички усложнения (деформации), възникващи от гравитацията и да можем с достатъчна точност да разглеждаме формата на капката като сферична (Фиг. 1). От геометрията следва, че тази фигура е определена от два параметъра: радиус на сферата R_c и радиус на контакта R ; един от тези радиуси и контактния ъгъл θ ; обем на сферата и един от предишните елементи и пр. Сега върху описаната седяща капка допираме нова пластинка, при което, естествено възниква нов контакт и тази комбинация (капка, умокряща две повърхности течност), най-общо се нарича капилярен мост (*capillary bridge*). Не е трудно да си представим многообразието от положенията на течността в зависимост от формата на повърхностите (плоски, огънати), тяхната позиция една спрямо друга (паралелни, наклонени), повърхностните им свойства (еднакви/различни повърхностни енергии) и пр. Ние

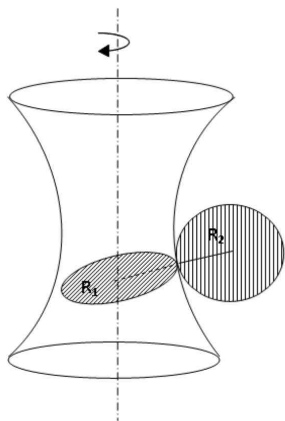


Фигура 1. Скица на умокряща капка; R_c – радиус на кривина на капката; θ – контактен ъгъл

ще се съсредоточим върху най-простия вариант: КМ между две еднакви плоски паралелни повърхности. В раздел 2 „Описание на модела“ ще дадем физическа картина на проблема, важните определящи го параметри и неговото решение. Раздел 3 „Решение, резултати и обсъждане“ е посветен на по-важните изводи, придружени от кратки коментари.

2. Описание на модела

Забележителното при капилярните повърхности е, че механичното равновесие се осъществява при различни налягания от двете им страни: $\Delta P = P_\gamma$, където в разликата $\Delta P = P_i - P_e$ налягането P_i ще наричаме вътрешно, а P_e – външно предвид затвореността на течната фаза. В общия случай (например на вълни върху течна повърхност) тази терминология не е напълно адекватна, но това, както казахме няма да ни смущава. Същественният елемент тук е т.н. капилярно налягане P_γ – пряко следствие от стремежа на една изкривена повърхност да се свие. Проблемите на капилярното налягане са основна тема в науката за повърхностите, тясно свързана с тензорното смятане и диференциалната геометрия. Тук ние сме далече от тази проблематика, но бихме препоръчали на интересувашите се по този въпрос монографията на Р.А. Kralchevsky, and Nagayama [1]. Ще приведем само някои положения, които ще използваме по-нататък. Първо, качественият вид на формулата за капилярното налягане, известна още като уравнение на Янг-Лаплас (Young-Laplace, 1805-1806) [2]: $P_\gamma = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$; γ – капилярно налягане; R_1, R_2 , т.н. главни радиуси на кривина на повърхността. Радиусите на кривина имат знак, грубо казано характеризиращ посоката, накъдето е изгънатата повърхността. Така например при сферата (и всички изпъкнали форми) двата радиуса са с един и същи знак (плюс или минус съгласно допълнителна



Фигура 2. Скица на седловидна капилярна фигура с ротационна симетрия (вталан капилярен мост); R_1 – ротационен радиус на кривина (с дължина на нормалата до оста на ротация); R_2 – радиус на кривина на образувателната; двата радиуса лежат във взаимно перпендикулярни равнини.

конвенция). Но съществуват и един особен род, т.н. седловидни форми (повърхности), при които в една и съща точка радиусите R_1 и R_2 са с различни знаци. В нашето изследване седловидните повърхности заемат важно място, тъй като всички КМ с контактни ъгли $\theta < 90^\circ$ са такива. Ще споменем още една знаменателна форма, на която отделяме специално внимание и това е цилиндърът. Неговата реализация можем да си представим, ако ъгълът на умокряне е точно равен на 90° , нещо, което, както ще видим, не е крайно трудно осъществимо. Особеното при цилиндричните повърхности е, че в едната посока (по оста на цилиндъра) повърхността не е огъната, следователно съответният радиус (напр. R_2) на кривина е безкраен и за капилярното налягане остава $P_\gamma = \gamma/R_1$, където R_1 е просто радиусът на цилиндъра. В увода уточнихме, че ще разглеждаме капилярни повърхности между еднакви плоски повърхности, нещо, което предопределя осева симетрия на моста, т.е. повърхност с форма породена от въртенето на определена крива около ос (перпендикулярна на паралелните плоскости). В геометрията въпросните криви се наричат образувателни (generatrices).

Даденият по-горе вид на уравнението на Янг-Лаплас е ориентиращ за някои качествени характеристики на капилярните повърхности, но безполезен за по-нататъшното решение на проблема, напр. – за получаване на уравнението на образувателната. Тази следваща и същинска стъпка в теорията се извършва с методите на диференциалната геометрия. Осевата симетрия силно опростява диференциалния запис,

приемащ вида [2]:

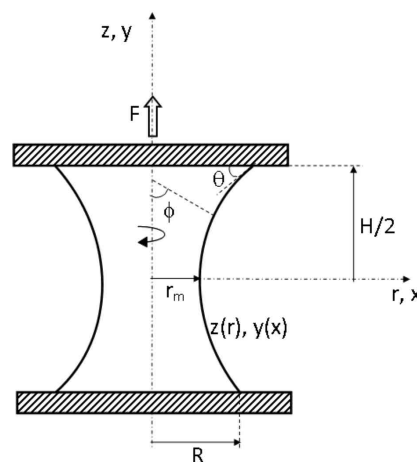
$$P_\gamma = \gamma \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \sin \phi, \quad (1)$$

където всички величини са обяснени на Фиг. 3. Тук само ще обърнем внимание, че ъгълът ϕ (между нормалата към образувателната и ординатата) е равен на ъгъла между допирателната към образувателната и абсцисата.

Както отбелязахме в увода, ние пренебрегваме гравитационните ефекти, което прави наляганията константи, т.е. $P_\gamma = \text{const}$. Този факт, отчетен в (1) дава възможност директно да извършим (първо) интегриране, при което получаваме $r \sin \phi - r_m = (P_\gamma/2\gamma)(r^2 - r_m^2)$, с r_m – радиус на талията/екватора на моста. По-долу, за по-ясно различаване на двата вида КМ, средата на вталения мост ще наричаме талия, а на издутия – екватор. В точката на талията/екватора е отчетен факта, че нормалата пресича оста на ротация (оста z) под 90° . В израза за първия интеграл веднага забелязваме, че текущата координата r допуска обезразмеряване (скалиране) с r_m , което води до следния безразмерен вид:

$$x \sin \phi - 1 = C(x^2 - 1); \quad (2)$$

където: $x = r/r_m$ и $C = P_\gamma r_m / 2\gamma$. Уравнение (2) съдържа само един параметър (C), наричан по-нататък безразмерно капилярно налягане. Очевидно в него е концентрирана основната част от спецификата на КМ и поради това заслужава специално внимание. Освен средната точка ($x = 1, \phi = 90^\circ$) имаме още една точка с



Фигура 3. Скица на втален капилярен мост с означения на всички параметри използвани в текста.

познати (по-точно експериментално измеряеми) координати – точката на контакт ($x = X = R/r_m$, $\phi = \theta$), където R е радиусът на контакт, а θ – контактният ъгъл (Фиг. 3). Решението на (2) спрямо C в точката на контакта води до

$$C = \frac{X \sin \theta - 1}{X^2 - 1} \quad (3)$$

– един сравнително прост и същевременно с висока степен на информативност израз. Двата параметъра (X и θ) определящи C не са напълно независими. Например, отношението $X = R/r_m$ зависи от θ в смисъл, че $X(\theta < 90^\circ) > 1$ и обратно – $X(\theta > 90^\circ) < 1$. Случаят $X(\theta = 90^\circ) = 1$ отговаря на споменатата по-горе цилиндрична форма. След това уточнение веднага изпъкна алгебричния характер на C а от там – и на капилярното налягане. При изпъкнала образувателна ($X < 1$) капилярното налягане е положително ($C > 0$) в целия диапазон от ъгли ($90^\circ < \theta \leq 180^\circ$). Този качествен извод е напълно естествен, защото при тези мостове двата радиуса на кривина са също като при сфера – от една и съща (вътрешната) страна на фигурата. Споменаването на сфера не е случайно, тъй като има едно положение, когато изпъкналият мост заема формата на част от истинска сфера (образувателната – с формата на хорда от окръжност). Това положение може да се определи от (3), като съобразим, че за сфера $C = 1$ (вж. (2)) и получаваме $X = \sin \theta$. Казано още по-образно, във въпросното положение мостът представлява част сфера с радиус r_m , отсечена на разстояние $h/2 = r_m \cos \theta$ от двете страни на екватора. Положението сфера е интересно и с това, че при него върху двете плочи на моста не действа никаква капилярна сила, но за динамичния баланс – по-нататък. При вдлъбнатата образувателна ($X > 1$, $\theta < 90^\circ$), C , т.е. капилярното налягане може да си мени знака, включва и да се анулира ($C = 0$), като цялото това разнообразие формално се определя от големината на произведението $X \sin \theta > 1$ (вж. числителя на ур. (3)). При $X \sin \theta < 1$ имаме $C < 0$ (отрицателно капилярно налягане); при $X \sin \theta > 1$, $C > 0$ (положително капилярно налягане). От геометрична гледна точка смяната на знака на капилярното налягане следва от два факта: (i) двата радиуса на кривина, R_1 и R_2 са с различни знаци (имаме седловидна повърхност) и (ii) двата радиуса могат да сменят големината си (по абсолютна стойност) в зависимост от контактния ъгъл θ и разстоянието между двете плочи. Не можем да пропуснем точката $C = 0$. Тя се достига при $X = 1/\sin \theta$, или ка-

чествено, когато двата радиуса на кривина се изравнят по абсолютна стойност. Това е една знаменателна течна повърхност, поддържаща нулево капилярно налягане, наричана катеноид (*catenoid*) и, предимно поради простотата на формата си, може би е най-подробно анализираният (след сферата) капилярен обект [2,3]. Оригиналният и можем да го наречем класически катеноид (Euler, 1744) всъщност не е свързан с представата за мост (затворена течност), а – с поведението на сапунена ципа опъната между два концентрични, паралелни пръстена [4]. Тази система е отворена, поради което при всички (допустими) положения между пръстените ципата трябва да поддържа нулево капилярно налягане. Ще завършим коментарите около безразмерното капилярно налягане C за цилиндричен КМ. Стойността му $C = 1/2$ от гледна точка на уравнениена на Янг-Лаплас е тривиална; въпросът е малко по-интересен, (и инструктивен за по-нататъшния анализ!) как тази стойност следва от общата формула (3). Проблемът тук е, че приближавайки се към цилиндъра, $X \rightarrow 1$; $\theta \rightarrow 90^\circ$, C клони към неопределена форма. За разрешаването на тази неопределеност класическият път е правилото на Лопитал, но е възможно и чрез последователния преход (вж. (3)): $C(\theta \rightarrow 90^\circ) = 1/(X + 1)$, което при $X \rightarrow 1$ дава стойността $C = 1/2$.

От експериментална гледна точка е важен въпросът, как могат да се реализират всички изброени по-горе състояния и предварителният отговор е – напр., чрез разтегляне или притискане на двете плочи, т.е. чрез промяна на разстоянието между плочите. Но намесвайки разстоянието ние минаваме към следващата стъпка в решаването на проблема – към втория интеграл на баланса на наляганията. От (2) чрез връзката на $\sin \phi$ с производната на образувателната непосредствено получаваме самата образувателна (в безразмерен вид):

$$\begin{cases} y(x, C) = I_0(x, C) \\ I_0(x, C) = \pm \int_1^x \frac{1 + C(\xi^2 - 1)}{\sqrt{\xi^2 - [1 + C(\xi^2 - 1)]^2}} d\xi \end{cases} \quad (4)$$

където $y(x, C)$ е безразмерната текуща ордината ($y = z/r_m$). Интегралът описва горната част (над екватора) на образувателната, а знакът (\pm) зависи от това дали имаме вдлъбнат ($-$) или изпъкнал ($+$) мост. Традиционният вид на представяне на I_0 е чрез елиптични интеграла, но ние няма да се ползваме от този подход. Ще оставим I_0 във вида (4), който ще ни позволи ясно да демонстрираме някои от интересующите ни

негови свойства. Всъщност, цел на нашето изследване не е самата форма, а връзката на височината на моста с останалите параметри. Имайки предвид, че по дефиниция $y(X, C) = H/2$ от (4) получаваме, $H = 2r_m I_0(X, C)$. Нарочно сме записали резултата с размерен вид на H и r_m , тъй като сега предстои едно много съществено преоразмеряване (прескалиране) на параметрите.

Досега всички дължини бяха оразмерени (скалирани) чрез радиуса на талията r_m , но предвид крайната ни цел – изучаване как се изменят параметрите на КМ, при изменение на неговата височина H , радиусът на талията r_m не е удобен като мащаб за интерпретация на теоретичните резултати от експериментална гледна точка, понеже също се мени, $r_m(H)$. Необходим е някакъв размер, оставящ постоянен при разтегляне/сплескване на КМ. Ние предлагаме (както и други автори [5]) това да бъде $\sqrt[3]{V}$, тъй като течностите в областта на капилярните налягания практически се отнасят като несвиваеми. Но, както ще видим, постоянството на обема, освен като обезразмеряващ елемент задава и една допълнителна връзка между параметрите на моста затваряйки (дефинирайки) задачата. Съгласно геометрията обемът V на КМ (като фигура с осева симетрия) се дава с изрза

$$V = 2\pi \int_0^{H/2} r^2 (dz/dr) dr$$
 (Фиг. 3; внимание всички величини са размерни!). Въвеждайки новото скалиране $r^* = r/\sqrt[3]{V}$; $H^* = H/\sqrt[3]{V}$, постоянството на обема се превръща в релация между геометричните характеристики $1 = 2\pi \int_0^{H^*/2} r^{*2} (dz/dr) dr^*$. За да можем да използваме резултата от първия интеграл (ур.(4)) трябва да минем от r^* в x , което превръща интеграла за обема в окончателен вид:

$$\left[\begin{aligned} 1 &= 2\pi(r_m^*)^3 I_2(X, C) & ; & \quad 1 = 2\pi(R^*)^3 I_2/X^3 \\ I_2(X, C) &= \int_1^x \frac{1+C(\xi^2-1)}{\sqrt{\xi^2-[1+C(\xi^2-1)]^2}} \xi^2 d\xi & ; & \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Първите две връзки са еквивалентни, но ние ще работим предимно с втората, където променливите са R^* , X , C . Формално, така моделираният КМ съдържа четири параметъра – H^* , R^* , X , C (по-точно – H^* , R^* , X , θ , тъй като $C(X, \theta)$, вж. ур.(3)) чиито брой се намалява до два от ур. (5) и връзката на функцията $H^*(R^*, X, C)$, т.е. ур. (4) (в новите безразмерни величини),

$$H^* = 2 \frac{R^*}{X} I_0(X, C) \quad (4')$$

От експериментална гледна точка, крайното решение изисква от една измеряема величина (например височината H^*) да можем да определим всички останали параметри и за тази цел е необходимо още едно условие (извън постоянството на обема). Известните условия, описващи двете крайни състояния на трифазния контакт са $\theta = const$ и $R = const$. Постоянството на контактния ъгъл отговаря на т.н. обратими контакти, а постоянството на контактния радиус се свързва с т.н. блокирани (хистерезисни) контакти. В рамките на модела са възможни и други ограничителни условия (вместо θ или $R = const.$), напр. $C = const.$, което ние ще засегнем накратко. С това дефинирането на модела е завършено и предстои неговото решение и изследване на резултатите.

3. Решение, резултати и обсъждане

Видът на основните връзки (интегралите I_n , $n = 0, 2$ в ур. (4', 5)) задължително предполага използване числени методи, като само за някои частни положения се отдава да се получат и аналитични изводи. Главният проблем и за двата подхода (числения и аналитичния) са появяващите се сингулярности в интегралите. Една очевидна сингулярност е например, положението на цилиндричен мост, с образувателна – вертикална отсечка. В този случай, подинтегралната функция в I_n е безкрайност ($\text{tg}(90^\circ)$) в целия интеграционен интервал, което компроментира всякакви директни пресмятания. От друга страна, разглежданите фигури не притежават никакви особени точки и следователно става въпрос само за подходяща преформулировка за да се избегнат съответните (псевдо-)сингулярности. Всички тези тънкости, да не забравяме и оценката на точността на числените резултати изискват обстойно обсъждане. От друга страна получените резултати обхващат широк спектър от свойства на КМ, някои от тях нетривиални, заслужаващи не по-малко внимание. Целият този материал е подходящ за отделна монография, но ние тук ще се ограничим само с някои избрани случаи, които ще изложим в една поредица в следващите броеве на списанието. Някъде в тази поредица ще обсъдим по-подробно и методите за решение, като тук съвсем накратко ще маркираме изчислителната схема.

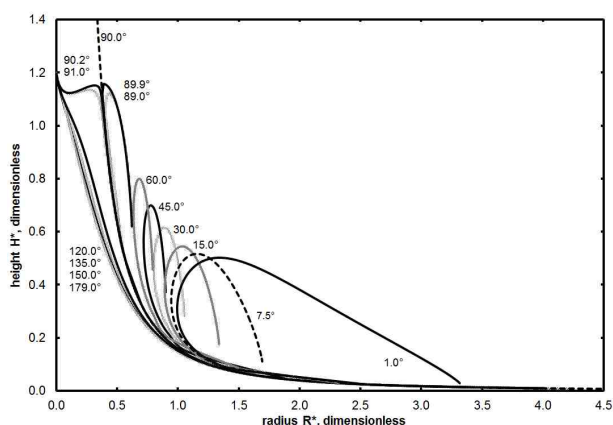
Числената методика засяга пресмятането на интегралите I_n . Както споменахме I_n са интегрируеми, но нерегулярни (за всички ъгли в долната им граница,

$X = 1$), причиняващи съществена неустойчивост на числените резултати. Ние предлагаме един път за избягване на тези проблеми чрез предварителното екстрахиране на съдържащата нерегулярностите част от интегралите, за щастие поддаваща се на директно интегриране (вж. \arcsin функцията в ур.(5)). Остатъкът от интегралите вече е регулярен и е оценен числено. Това разделяне е представено, по-долу както следва [6]:

$$I_0(X, C) = \left\{ \frac{\pi}{4C} - \frac{1}{2C} \arcsin \left[\frac{(1-2C) - 2C^2(X^2-1)}{(1-2C)} \right] - \int_1^X \frac{\sqrt{|x - [C(x^2-1)+1]|}}{\sqrt{|x + [C(x^2-1)+1]|}} dx \right\} \quad (5a)$$

$$I_2(X, C) = \left\{ \left[1 + \frac{(1-2C)}{2C^2} \right] \frac{\pi}{4C} - \frac{\sqrt{(1-2C)(X^2-1) - C^2(X^2-1)^2}}{2C^2} - \left[1 + \frac{(1-2C)}{2C^2} \right] \frac{1}{2C} \arcsin \left[\frac{1-2C-2C^2(X^2-1)}{(1-2C)} \right] - \int_1^X \frac{x^2 \sqrt{\frac{x-1+C(x^2-1)}{x+1+C(x^2-1)}} dx}{\sqrt{x+1+C(x^2-1)}} \right\} \quad (5b)$$

Практически оценката на I_n , в рамките на схемата (5) се извършва чрез задаване на серия стойности на X за фиксиран контактен ъгъл θ . Тази процедура се повтаря за различни ъгли в целия интервал ($0 \div \pi$) от стойности. Отчитайки, че стойностите на X са корелирани с ъглите θ , изчислителната процедура е разделена на два подинтервала: $X > 1$, $0 \leq \theta < \pi/2$ и $X < 1$, $\pi/2 < \theta \leq \pi$. Точката $X = 1$, $\theta = \pi/2$ (цилиндър), сингуларен от формална гледна точка е построяван директно (Фиг. 4). Ние сме работили с изчислителна стъпка за X , т.е. $\Delta X = 0.05$; ъглите θ , за които са правени изчисленията бяха $1^\circ, 7.5^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 89^\circ, 89.9^\circ, 90.2^\circ, 91^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ, 179^\circ$ (Фиг. 4).



Фигура 4. Графики на зависимости на дебелини от радиуси на контакт, $H^*(R^*)$ на капилярен мост с обратим контакт ($\theta = const$); пунктирната графика се отнася за цилиндричен мост ($\theta = 90^\circ$); ясно личи различното поведение на двата клона: термодинамичния (левият долен) и неустойчивия (десният горен; пояснение в текста).

За настоящото изложение ще разгледаме конкретно КМ с обратими контакти, т.е. мостове, които при разтягане или сплескване (изменение на дебелината H) запазват контактния си ъгъл ($\theta = const.$), освен, разбира се и обема си.

3.1 Капилярни мостове с постоянен контактен ъгъл

Основните въпроси, подлежащи за изясняване при тези деформации е как се изменят параметрите на КМ като функция от дебелината H : контактният радиус, $R^*(H^*)$; радиусът на талията/екватора, $r_m^*(H^*)$; капилярното налягане $P_\gamma(H^*)$ и пр. Но преди всичко трябва да се отговори на фундаменталния въпрос, каква е дефиниционната област на съществуване, с други думи, каква е долната и горната граница от дебелини, при които този тип мостове (с постоянен ъгъл) могат да съществуват. Припомняме, че под област на съществуване ние разбираме областта от стойности на параметрите, удовлетворяващи ур. (4', 5). Правим това уточнение, понеже редица автори включват в областта на съществуване и условията за устойчивост [7,8].

На Фиг. 4 са дадени числено пресметнати диаграми $H^*(R^*)$ за различни стойности на контактни ъгли. Това, което личи от пръв поглед е ограничеността на отделните криви отгоре, с изключение на диаграмата за ($\theta = 90^\circ$), т.е. за цилиндъра. За долната граница на дебелини на КМ отговорът не е така очевиден, понеже вертикалата на едно и също R^* пресича кривата $H^*(R^*)$ в две точки (двузначност на решението при ъгли $\theta < 90^\circ$). По-внимателното разглеждане на диаграмите от Фиг. 4 ще ни убеди и в други съществени разлики на изогоните (изогона – кривата при постоянен ъгъл) от двете страни на цилиндъра. Например, значителното сбиване на изогоните при тъпите ъгли към 180° ; една и същата им горна граница на дебелината H при едно и също $X = 0$ и пр. Тези различия най-общо можем да свържем с изпъкналостта (при тъпите ъгли) и седловидността (при острите ъгли) на двата типа КМ, но подробният анализ е онзи, който може изчерпа тези особености [6]. Както много пъти вече правим уговорки, настоящата публикация няма претенции за подробно изложение, а само амбицията да запознае читателя с основни свойства в поведението на КМ. В помощ на постигането на тази цел нека проследим хода на една произволно избрана изогона (Фиг. 4). Първото и основно свойство е, че изогоните $H^*(R^*)$ в диапазона

$0 \leq \theta < 90^\circ$ не са монотонни функции и притежават екстремуми и по двете координати, $(\partial R^*/\partial H^*)_\theta = 0$; $(\partial H^*/\partial R^*)_\theta = 0$. Ще започнем с екстремума на дебелината $(\partial H^*/\partial R^*)_\theta = 0$. Както вече споменахме, стойността в максимума (H^*_{\max}) е възможната най-голяма дебелина, до която можем да разтягаме даден мост. Поставя се въпроса: на какво отговарят двата клона вляво и вдясно под максимума на кривата $H^*(R^*)$? Анализът показва, че десният клон отговаря на фигура с по-голяма повърхностна енергия и следователно е термодинамично неустойчив. Ако си представим, че тръгвайки от H^*_{\max} отпускате пластинките да се приближават една към друга (за силата удържаща пластинките, вж. по-долу), мостът ще тръгне по левия клон, който накратко се нарича *термодинамичен*. Обаче, движейки се по термодинамичния клон някои от параметрите, по-точно безразмерният радиус на контакт R^* (а това важи и за размерния радиус R) проявяват необичаен ход. В началото, с намаление на H^* , R^* намалява до достигане на един минимум $((\partial R^*/\partial H^*)_\theta = 0$, най-лявата точка на изогоната), след което започва да нараства. Ходът от H^*_{\max} до R^*_{\min} е неочакван, в смисъл че не следва „нормалното“ поведение продиктувано от запазването на обема: при намаление на височината мостът да се разширява. Едва след точката R^*_{\min} , при то-нататъшно изтъняване, поведението на моста става „тривиално“. Към тривиалното поведение може да се отнесе и възможността КМ да изтънява до нула дебелина. И действително, както се вижда от *Фиг. 4*, долният клон на изогоните асимптотично клонят към нула ($H^*(R^* \rightarrow \infty) \rightarrow 0$). Нещо повече, това поведение показват всички изогони, независимо от контактния ъгъл. Тази универсалност в поведението оправдава едно по-подробно разглеждане на тази област, която ние ще наричаме тънък капиларен мост.

3.2 Тънки капиларни мостове

Понеже в тази категория се включат КМ с контактни ъгли в целия диапазон (но обратими контакти!) ще подчертаем още веднъж общата им характеристика – височина много по-малка от радиалните размери ($H \ll R; r_m$), а в безразмерна форма същите величини клонят както следва: $H^* \rightarrow 0$; $R^* \rightarrow \infty$; $r_m^* \rightarrow \infty$. Областта на безкрайните стойности е неудобна за анализ и тук се проявява отново предимството на параметъра X , който при тънките мостове клони

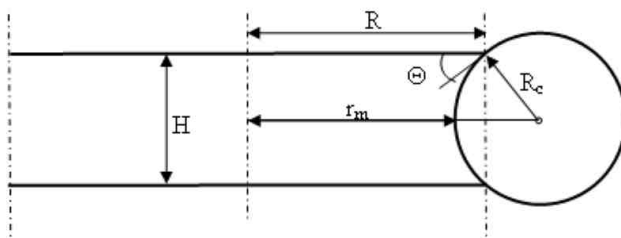
към единица ($X(R^* \rightarrow \infty) \rightarrow 1$). Асимптотичният анализ изисква въвеждането на $X = 1 + \Delta$, като интересувашите ни характеристики се изследват при $\Delta \rightarrow 0$. Ще започнем с поведението на безразмерното капиларно налягане C , което ще ни даде ценна информация и за размерното капиларно налягане P_γ . От (3) в първо приближение получаваме:

$$C(X = 1 - \Delta) \approx -\frac{1 - \sin \theta}{2\Delta} + \frac{1 + \sin \theta}{4} \quad (6)$$

Двата члена вдясно представляват двете (безразмерни) кривини: първият – $(1 - \sin \theta)/2\Delta$ – кривината на образувателната на мениска; вторият $(1 + \sin \theta)/4$ – ротационната кривина (реципрочната дължина на нормалата). Разбира се това са параметрите на дъгата в точката на контакта (*Фиг. 5*). Така например, при $\theta = 90^\circ$ имаме цилиндър, образувателната се превръща в права отсечка с кривина нула и остава само втората кривина равна на $1/2$. Ние споменахме обаче горе, че безразмерното капиларно налягане на цилиндър винаги е $1/2$. За по-голяма нагледност ще продължим този анализ върху размерното капиларно налягане. От (6), с помощта на дефиницията (2) и (3) се получава:

$$P_\gamma = \frac{2\gamma}{r_m} \left(-\frac{1 - \sin \theta}{2\Delta} + \frac{1 + \sin \theta}{4} \right) \quad (7)$$

В този вид веднага проличава очакваното поведение на ротационната кривина $(1 + \sin \theta)/4r_m$, клоняща към нула при $r_m \rightarrow \infty$. Тъкмо обратно е поведението (също очаквано от геометрични съображения) на кривината на образувателната – $(1 - \sin \theta)/r_m \Delta$, която (при $\theta = \text{const} \neq 90^\circ$) отива към безкрайност при $H \rightarrow 0$. Това следва от вида на знаменателя, който съгласно дефинициите представлява $r_m \Delta = R - r_m$. Оставяме на интересувания се читател да се убеди сам, че $2(R - r_m) = H(1 - \sin \theta)/\cos \theta$ и насочваме вниманието си към знака



Фигура 5. Скица на тънък (вталан) КМ; мениска е хорда от дадената окръжност.

на тази кривина. Очевидно при изпъкнал мост ($\theta > 90^\circ$) тя е положителна ($R - r_m < 0$), а при вдлъбнат ($\theta < 90^\circ$) – отрицателна ($R - r_m > 0$). Впрочем смяната на знака естествено следва и от крайната формула $1/2r_m\Delta = -\cos\theta/H$. Във връзка с изменението на знака само на едната кривина в зависимост от контактния ъгъл е интересен въпросът за знака на капилярното налягане като цяло. От (7) виждаме че: 1) P_γ би могло да сменя знака си само за вдлъбнати мостове и 2) стойността на ъгъла θ_c на смяната на знака зависи от Δ . Но смяната на знака означава минаване през нулата, т.е. $P_\gamma = 0$, откъдето намираме:

$$2tg^2 \frac{90^\circ - \theta_c}{2} = \Delta \quad (8')$$

или след обезразмеряване се получава:

$$4tg^2 \frac{90^\circ - \theta_c}{2} \cos\theta_c = H/r_m \quad (8)$$

Тъй като цялото разглеждане се прави за тънки мостове, т.е. за Δ и $H/r_m \rightarrow 0$, то θ_c трябва да са близки до 90° и решението на (8) придобива вида $(\pi/2 - \theta_c)^3 = H/r_m$. Обръщаме внимание, че при тази асимптотика ($tg(\alpha \rightarrow 0) \rightarrow \alpha$) ъглите трябва да са в радиани. Горното решение означава, че при остри ъгли близки до $\pi/2$ има задължително едно положение, когато капилярното налягане се анулира. Подобни ротационни капилярни фигури (поддържащи $P_\gamma = 0$) се наричат катеноиди (*catenoid*) и върху тях в литературата и в интернет има богат изследователски и илюстративен материал [2,4].

В заключение към геометрията на тънките КМ ще приведем уравненията на окръжностите, чиито хорди представляват образувателни на КМ. Използвайки обезразмерени координати x, y тези уравнения имат

$$\text{вида } y^2 + (x - 1 \pm \frac{R_c}{r_m})^2 = (\frac{R_c}{r_m})^2, \text{ където } R_c = h/2|\cos\theta|$$

е радиусът на окръжността (съвпадащ с единия от радиусите на кривина на моста); знакът за модул е поставен за да се елиминира промяната на знака от ъгъла, отчетена чрез \pm в уравнението на окръжността (знак „+“ за $\theta < \pi/2$; знак „-“ за $\theta > \pi/2$; Фиг. 5).

Ще завършим настоящото разглеждане с кратък коментар върху динамиката на тънките КМ. Върху плочите на КМ, откъм течността, действат капилярни сили, така че оставени сами на себе си плочите спонтанно биха се притискали или отблъсквали, в зависимост от посоката на резултантната капилярна си-

ла F_γ . Силата F_γ е съставена от две компоненти $\pi R^2 P_i$ (P_i – вътрешното налягане; πR^2 – контактната площ) и $2\pi R\gamma\sin\theta$ ($\gamma\sin\theta$ – нормалната проекция на повърхностното напрежение), т.е. $F_\gamma = 2\pi R\gamma\sin\theta - \pi R^2 P_i$. За пълната равнодействаща към F_γ трябва да прибавим силата от външното налягане P_e по контактната площ, т.е. $F = 2\pi R\gamma\sin\theta - \pi R^2 P_\gamma$, където $P_\gamma = P_i - P_e$. Знаците на съответните компоненти са съобразени с посоките на действията им. Замествайки изразите за P_γ от (2) и (3) получаваме за силата

$$F = 2\pi R\gamma \frac{X - \sin\theta}{X^2 - 1} \quad (9)$$

От начина на дефиниране, F в (9) можем да интерпретираме като външната сила, необходима за да се установи статично състояние на дадения мост (Фиг. 3). Резултатът (9) е общ, валиден за всички контактни ъгли. За вталени мостове ($X > 1$) силата винаги е положителна (на разтегляне), а при издутите мостове ($X < 1$) може да сменя знака: при $X > \sin\theta$, $F < 0$, т.е. външната поддържаща сила е на притискане; при $X < \sin\theta$, $F > 0$, силата е на разтегляне; при $X = \sin\theta$, $F = 0$. Точката $F = 0$, наричана понякога равновесна е забележителна с това, че при нея течните повърхности имат формата на симетрично пресечена сфера от двете страни на екватора (на разстояния $H/2$), центрирана върху оста на ротация с радиус $R_c = r_m$ (сравни с центровката и радиусите на окръжностите при тънките мостове, Фиг. 5). Все пак ние разглеждаме тънките КМ, поради което е важно да получим съответната асимптотична формула за F :

$$F(X = 1 + \Delta) = \pi R\gamma(1 + \frac{1 - \sin\theta}{\Delta}); = \pi R\gamma(1 + 2R \frac{\cos\theta}{H}) \quad (9')$$

Тук аналогично, както при капилярното налягане, интересен е случаят на $\theta \neq 90^\circ$, който в крайна сметка (при достатъчно изтъняване) става водещ, $F(H \rightarrow 0) = 2\pi R^2\gamma\cos\theta/H$. Отчитайки постоянството на обема ($\pi R^2 H = const$) асимптотичната зависимост на силата F се оказва обратно пропорционална на квадрата на дебелината: $F \sim \gamma\cos\theta/H^2$. При оценката на обема ние сме го приравнили на цилиндричната част като сме пренебрегнали частите от менискусите – приближение, което е напълно коректно при достатъчно тънки мостове.

Започнатият динамичен анализ поставя интересният въпрос за еволюцията на КМ оставен без външно въздействие. Разбира се, теглото на горната пластинка е неизбежна силова компонента, но от една

дебелина надолу тя сигурно може да се пренебрегне. Да си представим, капиларен мост с мокреща течност, (напр. вода между стъклени пластинки; още по-добре – между слюдени люспички). Спонтанното умокряне ще доведе до прогресивно изтъняване и в края на крайщата – до образуване на тънък мост; по-точно – до тънък изтъняващ мост. Но изтъняването на тънък слой течност между успоредни пластинки е добре изучен обект в хидродинамиката, за който важи следният закон за вискозно триене $F_{\eta} = 3V\eta R^4/8H^3$ (формула на Рейнолдс, [9,10]). Прилагайки отново съображенията за постоянство на обема, стигаме до аналогична, както за капиларната, еднозначна зависимост на силата на триене от дебелината $F_{\eta} \sim V\eta/H^5$. Сега не ни остава нищо друго, освен да приравним силата F на умокряне на силата на триене F_{η} за да опишем кинетиката на изтъняване на КМ: $V\eta \sim H^3$. Тук трябва да се направи уговорката, че аналогично, както при оценката на обема, във формулата на Рейнолдс е пренебрегнато съпротивлението в крайщата на изтъняващия мост. Анализът може да продължим взимайки предвид, че $V = -dH/dt$, с последващо интегриране и т.н., но ние оставяме това разглеждане предполагащо по-тясно преплитане с експеримент. Във връзка с възможния експеримент трябва да споменем много близката (от формална гледна точка – идентична) динамична ситуация на тънките КМ с динамиката на тънките течни (пенни) филми [11]. Там скоростта на изтъняване също е пропорционална на дебелината на филма на трета степен, а основния обект за изследване са били повърхностните сили (т.н. разклинящото налягане) възникващо между повърхностите на филма – нещо напълно актуално и за тънките КМ.

4. Заключение

Въпреки многовековния интерес към капиларните системи, те са били и остават обект преди всичко на теоретични (да не кажем подчертано математични) изследвания. Същевременно, природата и бита изобилстват от примери на проява на капиларни ефекти, не само като участващи в жизнено важни механизми, както беше загатнато в увода, но и в технологични производства. Пример за това могат да се споменат проблемите с избирателното умокряне, проблемите на капиларната кондензация и пр. В настоящото разглеждане, изхождайки отново от теоретични анализи ние показваме една възможност за експлоатиране

на сравнителни прости капиларни ефекти (капиларно притегляне на пластинки от мокреща течност) в посока измерване на междумолекулни сили. Опитът натрупан от изследването на пенни и емулсионни филми през втората половина на миналия век е безценна основа [12], първо да се прецени перспективността на подобни изследвания и второ, да посочи посоката на търсене на адекватното разрешение на експерименталните проблеми.

Цитирана литература

- [1] P.A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Particles at Interfaces and Membranes*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [2] N.M. Princen, "The equilibrium Shape of Interfaces, Drops, and Bubbles. Rigid and Deformable Particles at Interfaces," в *Surface and Colloid Science* (E. Matijevich, ред.), (1969), Vol.3, New York.
- [3] J. Plateau, *Statique Experimentale et theoretique de liquides soumis aux seules forces moleculaires*, Paris, **1873**.
- [4] R. Finn, *Equilibrium Capillary Surfaces*, Sprigler-Verlag, New York, **1986**.
- [5] H. Kusumaatmaja and R. Lipowsky, *Langmuir* **26** (2010) 18734-18741.
- [6] П. Петков, Параметричен анализ на капиларен мост между твърди успоредни плоски повърхности, дипломна работа, Софийски университет, Хим.факултет, **2010**.
- [7] J. Rayleigh, *Royal Proc. Lond. A* **29** (1879) 71-79.
- [8] J. Meseguer, L.A. Slobozhanin and J.M. Perales, *Adv. in Space Res.* **16** (1995) 5-14.
- [9] O. Reynolds, *Phil.Trans.* **177** (1866) 157-235.
- [10] B. Radoev, D.S. Dimitrov, I.B. Ivanov, *Colloid & Polymer Sci.* **252** (1974) 50.
- [11] А. Шелудко, Тънки течни филми, Наука изкуство, 1966.
- [12] J. Israelshvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, **1992**.

Capillary Bridges

Boryan Radoev* and Plamen Petkov

Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia University, 1 J. Bourchier Blvd., Sofia 1164

*Corresponding author. E-mail: radoev@chem.uni-sofia.bg

Article history:

Received: 5 October 2012

Revised: 14 October 2012

Accepted: 14 October 2012

Available online: 15 October 2012

The present study informs the reader about the contemporary understanding of the conditions about existence of the subject capillary bridge (CB). The model of CB is described relatively in detail (Section 2), but the methods of solution, the results and their interpretations are considered rather briefly. In this connection is suggested, this article to be considered as starting point of series devoted to capillary systems. A relatively detailed discussion is made on the so-called thin CBs. Besides the geometric parameters, analyzed is the dynamic balance of thin bridges. An instructive analogy from experimental viewpoint between the kinetics of thinning of CBs and soap films is pointed out.

Keywords: capillary bridge, catenoid, isogonic, thin capillary bridge, Young-Laplace.