ГЛАВА V

Спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност: основни характеристики

Публикувано в: *J. Colloid Interface Sci*. **257** (2003) 357-363.

Анотация: В тази глава сме описали разработен от нас експериментален метод за откъсване на капки от стъклени пластинки и теоретичен метод за описание на процеса. В хода на експеримента става спонтанно свиване на трифазната контактна линия. Този процес записваме чрез видео апаратура и от кадрите определяме зависимостта на контактния радиус и контактния ъгъл от времето. Различаваме три стадия на откъсването на капката от хоризонталната подложка, които съответстват на влиянието на три фактора: (1) повърхностното напрежение намалява поради адсорбцията на ПАВ, (2) водният менискус спонтанно настъпва поради проникването на вода между маслото и твърдата подложка, и (3) при достатъчно малък контактен радиус, профилът на повърхността масло/вода става нестабилен и капката се откъсва под влияние на подемната сила. Чрез анализ на експерименталните данни, определихме две важни характеристики на процеса на откъсването на капката: скоростта на спонтанно свиване на контактната линия и вискозното напрежение действащо върху контактната линия. Последният се отчита в динамичното уравнение на Юнг, което сме използвали за случая на движение на контактната линия. Вискозното напрежение е пропорционално на скоростта на движение на контактната линия и нашите експериментални данни потвърждават тази зависимост.

1. Увод

В литературата са дискутирани няколко механизма на почистване на твърди повърхности от маслени замърсявания. Най-популярните от тях са “roll-up” механизмът, емулсификацията и солюбилизацията [1–10]. В зависимост от конкретната система, преобладава един или друг механизъм. От практическа гледна точка е важно да се разкрият физикохимичните фактори, които могат да бъдат използвани за ефикасен контрол на процеса на почистване. Един от тези фактори е видът и концентрацията на използваното ПАВ. То може да въздейства върху процеса на почистване чрез промяната на междуфазовото напрежение масло-вода и твърдо тяло-вода, трифазния контактен ъгъл, разтворимостта на маслото във водната фаза и др. Важни детайли от процеса на измиване с разтвори на ПАВ все още не са добре изяснени, тъй като истинският процес е твърде комплексен и може да комбинира два или няколко елементарни механизма.

Описаното в тази глава изследване има отношение към анализа на маханизма на спонтанно откъсване на маслени капки от твърди повърхности (подложки) в разтвори на йонни ПАВ. Проведени са преки микроскопски наблюдения на процеса на измиване на слой масло от хидрофобни стъклени повърхности с цел намиране на основните стадии на процеса на откъсване на маслените капки. Крайната цел е да се получи допълнителна информация за главните фактори, които контролират процеса на измиване и които биха могли да бъдат използвани за неговата оптимизация.

Технологично ориентирани експерименти по откъсване на маслени капки от твърди повърхности са били проведени от Дилън и съавтори [3], които са получили много данни за ефективността на “roll-up” механизма. Експериментите на няколко автори [6,11–13] показват, че този механизъм е свързан със свиването на трифазната контактна линия “твърда фаза–масло–вода”, което от своя страна се дължи на проникването (дифузия) на водни молекули между маслената капка и твърдата подложка. Механизмът на този процес е бил наречен *дифузионен* механизъм. Например, в експериментите на Kao и съавтори [6], капки от суров петрол са били откъсвани от стъкло в разтвори на един тегловен процент C_{16}–

алфаолефинсулфонат и един тегловен процент NaCl. Тези автори са наблюдавали директно динамиката на свиването на тънкия течен филм, образуван между маслената фаза и твърдата подложка. След като веднъж се образува (прониква) разклинящ воден филм, дори слаб хидродинамичен поток е достатъчен да откъсне маслената капка от подложката. Изследването в [6] е насочено към третичното извличане на нефт. Подобен механизъм може да бъде използван също при други процеси на измиване. Физикохимичните и динамичните аспекти на дифузионния механизъм все още не са добре изучени и разбрани.

От по-обща гледна точка, процеси свързани с движение на трифазна контактна линия са решаващи за много приложения при нанасянето на покрития, печатането, боядисването и миещото действие. Най-изучени са случаите, при които движението на контактната линия върху твърдата подложка е причинено от външни сили или градиент на потенциал, включително процеси на отлагане на течности върху движеща се или порьозна основа [14–28]. Обратно, в случая на дифузионен механизъм [6], движението на контактната линия се извършва спонтаннно, при крайна стойност на контактния ъгъл, под действие на различни молекулни механизми, но неговата скорост е доста по-ниска в сравнение с конвенционалното разтичане (нулев контактен ъгъл, виж също така [29]) или “свръх-разтичане” [30].

Целта ни в настоящата глава е да изследваме *динамичните* аспекти на дифузионния маханизъм на откъсване на маслени капки от хоризонтална стъклена пластина потопена в разтвор на ПАВ. Вниманието ни е фокусирано върху баланса на силите при придвижването на трифазната контактна линия. В тези случаи, в уравнението на Нойман-Юнг отчитащо силовия баланс върху контактната линия, трябва да бъде включена вискозна сила. Една от целите е да се потвърди наличието на тази сила и да се определи съответния вискозен коефициент, който може да бъде важна физикохимична характеристика на динамиката на откъсване на маслени капки.

2. Експериментален метод и процедури

В нашия експеримент като ПАВ използвахме AOS (C_{14}/C_{16}–алфаолефинсулфонат, натриева сол), технически продукт (Hostapur OSB). Работната концентрация на разтворите на AOS е варирана в границите от 0.3 до 1 mM. Разтворите съдържат също така и различни концентрации на NaCl като добавен електролит. За нуждите на експеримента е използван NaCl производство на Merk с класификация "чист за анализ", допълнително подложен на термична обработка в продължение на пет часа при температура 450 °C. За приготвяне на разтворите използвахме дейонизирана вода, получена от "Milli-Q Organex" пречистваща система. За маслена фаза използвахме хексадекан (класификация "чист за анализ").

Като твърди подложки в експеримента използвахме сухи стъклени плочки, чиято повърхност е допълнително почистена чрез накисване в сулфохромна киселина ("бихромна смес") и след това обилно измита с вода. След измиването им, стъклените плочки се сушат в продължение на един час при температура 80 °C. Експериментът започва с нанасяне на капка от хексадекан с диаметър около 1 милиметър върху почистената по описания по-горе начин повърхност на стъклената плочка. След това плочката се поставя в хоризонтално положение в правоъгълен стъклен съд, който има плоски стени, през които може да се наблюдава процеса без оптическо изкривяване на образа. След това внимателно се налива разтвора на ПАВ до ниво, което да покрие маслената капка. С помощта на хоризонтално позиционирен микроскоп с дългофокусен обектив, се наблюдава промяната на профила на маслената капка с времето. Чрез цифрова камера (Kappa CF 8/1 DX) изображението от микроскопа се подава за аналогов запис към видеозаписващо устройство (Samsung SV–4000). Експериментите провеждахме при стайна температура на работната среда, 22 ± 2 °C.

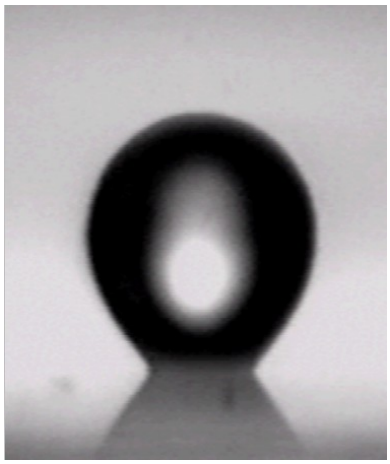
Последователни кадри показващи различните стадии на спонтанното откъсване на маслена капка от подложката, са представени на Фигура 1 за разтвор съдържащ 0.3 mM AOS и 100 mM NaCl. Вижда се, че първоначално капката има сферичен профил. С течение на времето, контактната линия се свива, контактния ъгъл масло/твърдо тяло намалява и капката става продълговата (придобива профил на *висяща капка*). На последния стадий от

a) $t = 0\ s$

b) $t = 41\ s$

c) $t = 131\ s$

d) $t = 443\ s$



e) $t = 776\ s$

f) $t = 878\ s$

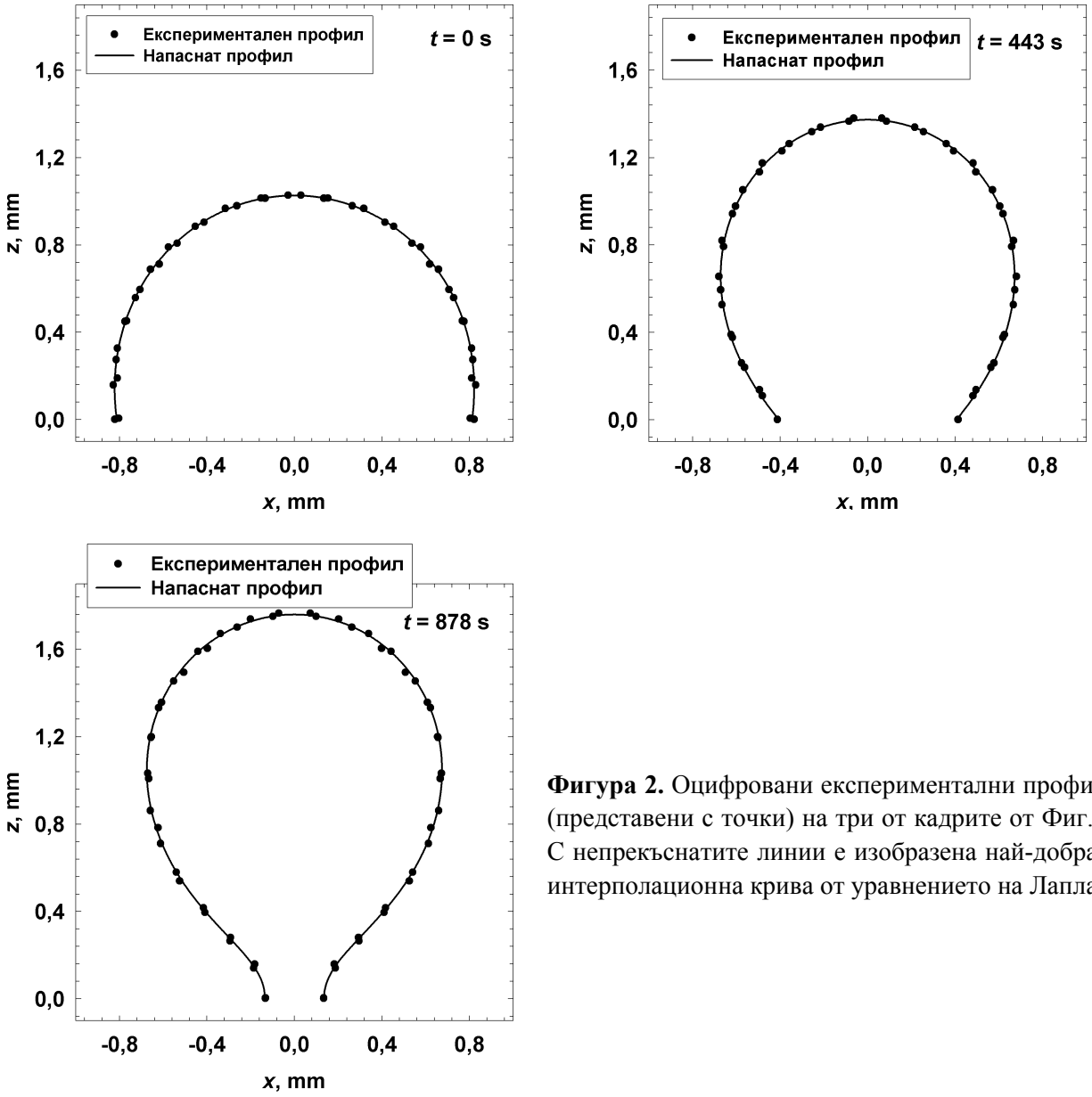
Фигура 1. Последователни кадри илюстриращи еволюцията на профила на капка (времето от началото на процеса е дадено под всяка снимка). Експериментът е проведен в разтвор на AOS с концентрация 0.3 mM, в присъствие на 0.1 mM NaCl (добавен електролит).

еволюцията на профила (в случая 878 секунди след началото на експеримента), се образува шийка.

След това, следва бързо откъсване на капката от подложката. В зависимост от концентрацията на ПАВ и обема на капката, понякога се наблюдава остатъчна капка, която не се откъсва, а остава върху подложката, след като образувалата се шийка се скъса. В други случаи се наблюдава пълно откъсване на капката без образуване на остатъчна капка.

Видео кадрите от процеса се оцифроват и записват като текстов файл с данни. Цифровите данни от така получения файл дават координатно описание на точките от профила на капката. Те се подлагат на допълнителни обработки, най-важната от които е координатна трансформация, чиято цел е да премести центъра на координатната система във върха на капката. Това се прави за нуждите на профила чрез решаване на уравнението на Лаплас и напасването на експерименталните данни. При оцифроването на профила на капката, се използва координатната система на софтуера, визуализиращ кадрите от видеозаписа (GIMP 2.0). Визуалното поле на софтура реализира координатна система, за чиито център е в един от ъглите на полето (обикновено в горния ляв ъгъл). От друга страна няма как преди да бъде оцифрован профилът, да се определи точно къде се намира върхът на капката. Допълнителната обработка на изображението трябва да отчете и факта, че подложката може да не е точно хоризонтална спрямо равнината на запис на изображението, което означава не само преместване на координатното начало, но и завъртане на осите на координатната система на определен ъгъл.

За решаване на уравнението на Лаплас (вж. Фиг. 2), трябва да се знае стойността на междуфазовото напрежение на границата масло/вода за конкретната система. Тази стойност се измерва чрез независим експеримент по метода на въртящата се капка. Съгласно направените измервания по този метод, междуфазовото напрежение на границата масло/вода е 3.9 mN/m за чист хексадекан в работния разтвор на ПАВ (0.3 mM AOS + 0.1 M NaCl), при стайна тепмература.



Фигура 2. Оцифровани експериментални профили (представени с точки) на три от кадрите от Фиг. 1. С непрекъснатите линии е изобразена най-добрата интерполационна крива от уравнението на Лаплас.

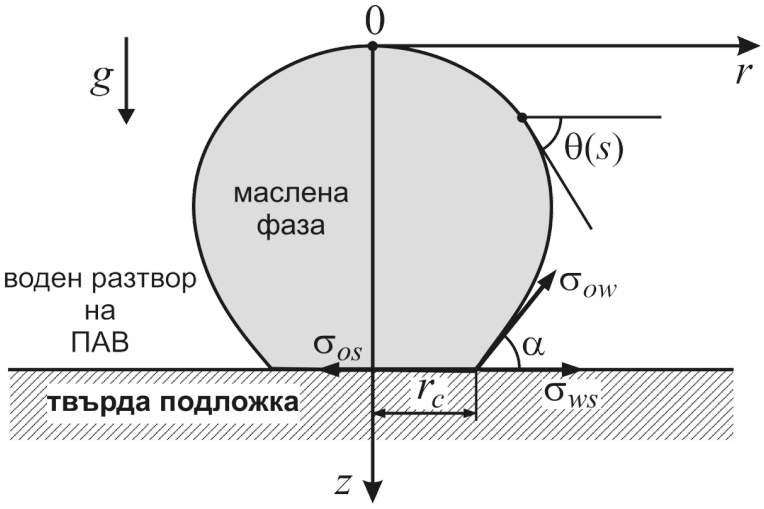
3. Обработка на оцифрованите профили

За да измерим точно радиуса на трифазната контактна линия, r_c и трифазния контактен ъгъл α, използваме изчислителна процедура, основаваща се на напасване на данните с решението на капилярното уравнение на Лаплас. Физичните параметри, чиито стойности се варират в процеса на напасване, са капилярното налягане и характеристичната капилярна дължина:

$$l=\sqrt{\frac{\sigma_{\mathrm{ow}}}{\left(\rho_{\mathrm{w}}-\rho_{\mathrm{o}}\right)g}} \tag{1}$$

където σ_{ow} е междуфазовото напрежение на границата масло/вода, g е земното ускорение, а ρ_{w} = 0.998 g/cm^3 и ρ_{o} = 0.772 g/cm^3 са плътностите на водата и хексадекана при температура 22 °C.

За решаването на уравнението на Лаплас използвахме цилиндрична координатна система *Orz*, където *r* е радиалната, а *z* е вертикалната координата. В този случай е удобно центърът на координатната система да бъде поместен на върха на капката, а оста *z* да е



Фигура 3. Вертикално сечение на маслена капка в разтвор на ПАВ, поставена върху хоризонтална твърда подложка. Показани са трите междуфазови напрежения, σ_{ow}, σ_{os} и σ_{ws}, действащи на трифазната контактна линия (с радиус r_{c}); α е контактният ъгъл; θ е текущият ъгъл на наклон на профила; g е земното ускорение.

насочена надолу (Фиг. 3). Освен това, удобно е да се дефинират следните безразмерни променливи:

$$x_1=\frac{r}{l} \qquad x_2=\frac{z}{l} \qquad v=\frac{V}{\pi l^3} \tag{2}$$

където V е обемът на капката, който остава постоянен в хода на експеримента по откъсването (в хода на експеримента не се наблюдава процес на солюбилизация на маслото в мицелите на ПАВ). За да може да се улесни численото интегриране, е удобно да се запише уравнението на Лаплас в термини на дължината на дъгата s, по протежение на профила на капката [32]:

$$\frac{d\theta}{ds}=\frac{2}{b}-\frac{\sin\theta}{x_1}-x_2 \qquad \frac{dx_1}{ds}=\cos\theta \qquad \frac{dx_2}{ds}=\sin\theta \tag{3}$$

където θ е текущ ъгъл на наклона, а b е безразмерен радиус на кривината под върха на капката (Фиг. 3). По този начин задачата за решаването на уравнението на Лаплас се свежда до задача за намиране на решението на система от три обикновени диференциални уравнения, които дават параметрично описание на профила на капката като функция от параметъра s: $x_1=x_1(s)$, $x_2=x_2(s)$ и $\theta=\theta(s)$. За решаването на системата от обикновени диференциални уравнения, ур. 3, се изискват три гранични условия, които за конкретния случай са естествени и съответстват на върха на капката (където стойността на параметъра s е нула):

$$x_1(0)=0 \qquad x_2(0)=0 \qquad \theta(0)=0 \tag{4}$$

Уравнение 4 определя числено компонентите на начален вектор от стойности на решението, чрез който се стартира числената процедура с използване на метода на Рунге-Кута-Фелберг.

В дефинираната по-горе система от обикновени диференциални уравнения, участват три параметъра: (i) междуфазовото напрежение, σ_{ow}, което определя капилярната дължината, l; (ii) обемът на капката, V, чиято стойност е константа за дадена капка и (iii) радиусът на кривината на капката при върха й, b. Техните стойности не са известни предварително, или поне не могат да бъдат определени с нужната за числената процедура точност. Стойностите на тези параметри се определят чрез напасването на експерименталните данни за профила с решението на уравнението на Лаплас. При напасването се извършва вариране на стойностите на параметрите, като за всеки набор от техни стойности се решава системата ОДУ (ур. 4) и се извършва сравняване на получения теоретичен профил с експерименталния. Като критерий

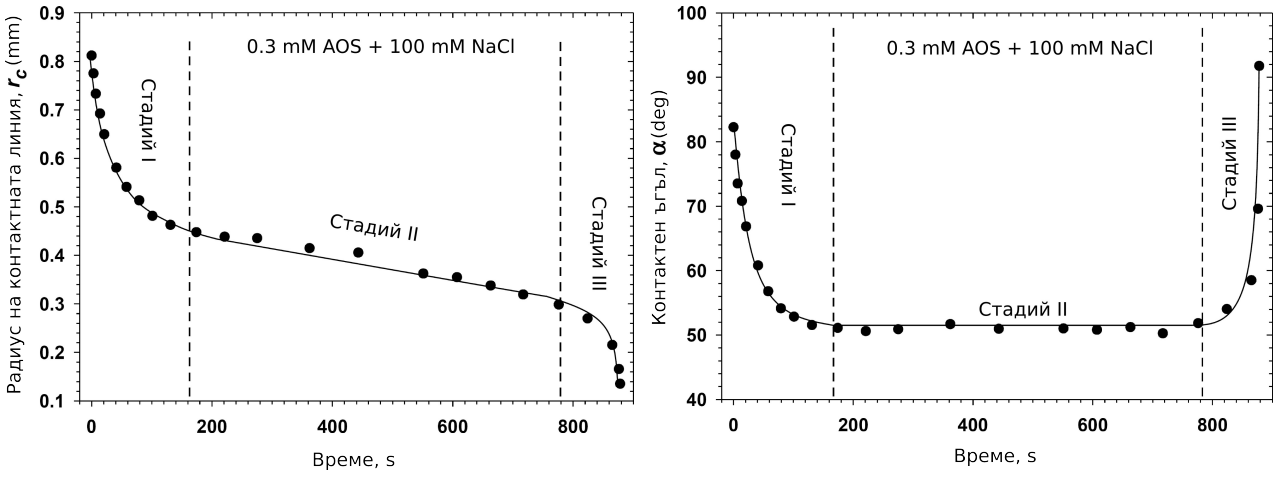
за сравнение се използва методът на най-малките квадрати. Ядрото на целевата функция включва в себе си разликата между радиус-векторите на всички точки от заснетия и изчисления профил. Целта е да се намери оптималния набор стойности на параметрите, при който целевата функция има минимум, отговарящ на най-доброто описание на експерименталния профил с решението на уравнението на Лаплас.

Варирането на стойностите на три параметъра в хода на нелинейна оптимизация, може да доведе до възникване на изчислителна нестабилност и до получаване на резултати без физически смисъл. Би било добре, ако можем да намалим с един броя на варираните параметри.

За целта, ние определихме обема на капката, V, от снимка в началния момент, $t = 0$, когато повърхността на капката има практически сферична форма. Така например, за капката от Фиг. 1 и 2 получихме $V = 1.45$ mm^3. След това, чрез напасване на профилите на капката при $t > 0$, определихме b и σ_{ow} за всяка снимка. Съгласието между теоретичния и експериенталния профил е отлично. От теоретичния профил, за всеки кадър се определят стойностите на контактния радиус r_c и на контактния ъгъл α. Определените стойности на междуфазовото напрежение σ_{ow} варират с времето поради едновременно протичащите процеси на адсорбция и деформация на профила на капката.

4. Числени резултати и обсъждане

Фигура 4 показва резултатите от обработката на 24 последователни експериментални профила на една и съща капка, т.е. еволюцията на профила с времето. Резултатите за стойностите на контактния радиус r_c и конктактния ъгъл α са показани на Фиг. 4 като функция от времето t. През първите 160 секунди (Стадий I), стойността на r_c намалява бързо от 0.81 mm до 0.50 mm. След това следва стадий на бавно намаляване на стойността на r_c от 0.50 mm до 0.30 mm за около 620 секунди (Стадий II). Крайният етап от откъсването на капката, Стадий III, е много бърз: стойността на r_c намалява до 0.12 mm, проявява се капилярна нестабилност и капката се откъсва (Фиг. 4а).



(a) (b)

Фигура 4. (a) Радиус на контактната линия, r_c, и (b) контактен ъгъл, α, като функции на времето t: точките са определени чрез обработка на изображения подобни на показаните на Фиг. 1; непрекъснатите линии не са прекарани с теоретичен модел, а представляват интерполация с гладка крива.

Еволюцията на контактния ъгъл (Фиг. 4b) с времето също преминава през три ясно откроява щи се стадия. При Стадий I стойността на контактния ъгъл спада от 83° до 50°. При Стадий II стойността на α не се променя значително и остава постоянна, слабо варирайки около 50°. При последния етап, Стадий III, стойността на α нарства бързо и достига 92°. Интересно е да се отбележи, че точките на фигури 5a и 5b лежат на почти гладка линия (без значително разсейване). Това се дължи на ниската стойност на експерименталната грешка при оцифроване на профила.

Зависимостите $r_c(t)$ и $\alpha(t)$ могат да бъдат интерпретирани по следния начин. Във всичките стадии на процеса съществува динамичен баланс на силите за единица дължина от контактната линия, който може да се представи във вида:

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow} \cos\alpha + \sigma_d \tag{5}$$

Тук σ_{os} и σ_{ws} са междуфазовите напрежения на границите масло/твърда подложка и вода/твърда подложка (Фиг. 3), а σ_d е вискозната сила действаща на единица дължина от

контактната линия. За очакване е стойността на σ_{d} да бъде пропорционална на скоростта на движение на контакната линия:

$$\sigma_{\mathrm{d}} = -\beta \frac{dr_{\mathrm{c}}}{dt} \tag{6}$$

където β е коефициент на вискозно триене. Трябва да се отбележи, че σ_{d} има положителна стойност, защото коефициента β е положителен, а производната dr_{c}/dt е отрицателна. Уравнение 6 може да бъде получено от ур. 40 в [31]. Последното изразява баланса на уравновесяването на термодинамичната сила от вискозната сила в стационарни условия.

Трябва да отбележим, че уравнението на Юнг може да бъде изведено както чрез силов така и чрез енергиен подход, като двата подхода са еквивалентни. В частност, силовата интерпретация на σ_{os} и σ_{ws} води началото си от работите на Гибс [33], който въвежда за тези величини термина “повърхнинни напрежения” (“superficial tensions”). Съгласно Гибс [33], по дефиниция повърхнинните напрежения се противопоставят на всяко нарастване на умокрената площ без никаква деформация на твърдата подложка. По същия начин σ_{ow} се противопоставя на всяко разширяване на повърхността между двата флуида. От тази гледна точка, повърхнинните напрежения σ_{os} и σ_{ws} могат да бъдат интерпретирани като повърхностни напрежения, т.е. *сили* за единица дължина. Следователно уравнението на Юнг има смисъла на тангенциална проекция на векторния силов баланс за единица дължина от контактната линия. В допълнение на това нормалната компонента на повърхностното напрежение на менискуса, $\sigma_{\mathrm{ow}} \sin\alpha$ (Фиг. 3), се балансира от реакцията на опората на твърдата подложка.

Уравнение 5 представлява динамична форма на уравнението на Юнг, при която се отчита вискозното триене. Физическата причина за появата на вискозната сила на триене е фактът, че при движението на контактната линия молекулите на маслената фаза се изместват от потенциалните ями на твърдата повърхност и се заместват с водни молекули, което е

съпроводено от дисипация на кинетична енергия в зоната на контактната линия. Една възможна интерпретация на тристадийния процес на Фиг. 4, е следната:

Стадий I: В началото на процеса стойността на междуфазовото напрежение σ_{ow} бързо намалява поради адсорбцията на ПАВ върху повърхността масло/вода. Понижението на σ_{ow} влияе върху силовия баланс на трифазната контактна линия и това довежда до нейното свиване към равновесно положение със съответната стойност на контактния ъгъл. С други думи, при стадий I промяната на стойността на σ_{ow} е движещата сила на експериментално наблюдаваното свиване на контактната линия.

Стадий II: При този стадий σ_{ow} и α са почти достигнали равновесните си стойности, съответно $\sigma_{ow,eq} \approx 3.9$ mN/m и $\alpha_{eq} \approx 50°$. Понеже при този етап скоростта на движение на контактната линия dr_c/dt е достатъчно малка, то σ_d в ур. 5 може да бъде пренебрегнато и така получаваме:

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow,eq} \cos\alpha_{eq} \tag{7}$$

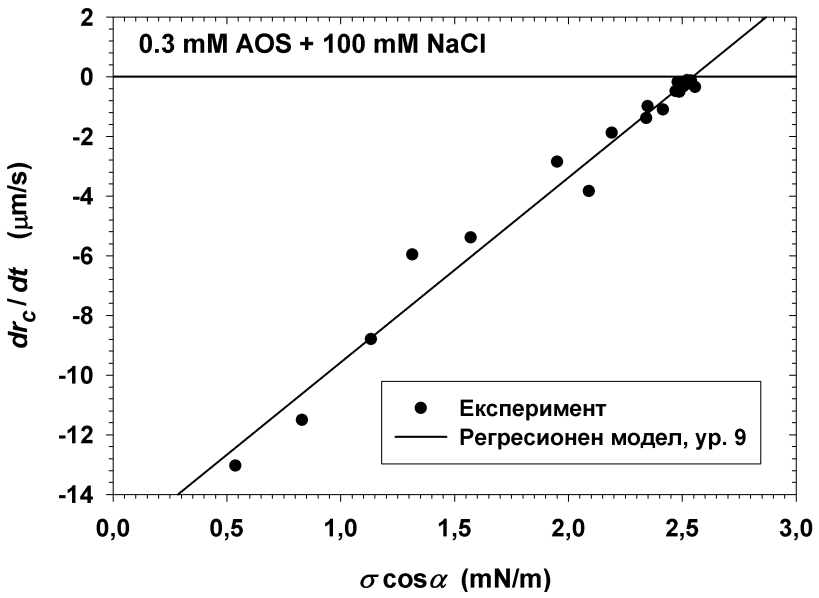
Фигура 4а показва, че контактната линия все още се свива твърде бавно. Наклонът на кривата на Фиг. 4а, който съответства на междинния стадий II е

$$u_s = \left| \frac{dr_s}{dt} \right|_{\text{Стадий II}} = 0.24\ \mu\text{m/s} \tag{8}$$

Фактически u_s има смисъла на скорост на спонтанно движение на контактната линия. Последното може да бъде приписано на молекулната дифузия на вода (и ПАВ) по протежение на границата масло/твърда подложка в зоната на трифазен контакт. Дифузията на вода откъсва маслото от твърдата подложка при контактата линия. Такъв процес би могъл да бъде причината за бавните промени в Стадий II. Логично е да се приеме, че стойността на u_s е важна кинетична характеристика на процеса на откъсване на маслените капки от подложката. Зависимоста на стойностите на тази величина от разтвора на ПАВ, вида на

маслото и материала на подложката и размера на капката могат да бъдат обект на бъдещи изследвания.

Стадий III: Този стадий започва когато радиусът на контактната линия r_c стане толкова малък, че профилът (формата) на висящата капка стане нестабилен. Този вид нестабилност (с образуване на шийка) е бил изследван във връзка с метод за измерване на повърхностното напрежение, основан на измерване на обема на капката [34–39]. Шийката се развива с крайно темпо поради вискозното разсейване на кинетична енергия в маслената и водната фази и в зоната на контактната линия.



Фигура 5. Експериментално измерената скорост на контактната линия, dr_c/dt като функция на $\sigma \cos \alpha$. Правата линия представя линейната регресия с ур. 9.

За отбелязване е, че ур. 5 се удовлетворява във всичките три стадия на процеса на откъсване на капката. Уравнението показва, че дисбалансът на междуфазовите напрежения върху контактната линия, се компенсира от линейната вискозна сила, σ_d, чрез промяна на скоростта на движение на контактната линия, dr_c/dt. Ако заместим ур. 6 и 7 в ур. 5, ще получим:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{1}{\beta}\left(\sigma\cos\alpha - \sigma_{ow,eq}\cos\alpha_{eq}\right) \tag{9}$$

На Фиг. 5 са нанесени експерименталните данни за зависимостта на производната dr_c/dt от $\sigma\cos\alpha$ за всичките три стадия на процеса, съгласно ур. 9. Данните се съгласуват добре с права линия, което потвърджава валидността на ур. 6. Експерименталните точки в дясната част на Фиг. 5 съответстват на междинния Стадий II, докато точките в лявата част съответстват на по-динамичните Стадии I и III.

От наклона, получен чрез линейния регресионен анализ, определяме стойността на вискозния коефициент β=1.62 Pa.s. От отреза може да се пресметне, че $\sigma_{ow,eq}\cos\alpha_{eq} = 2.55$ mN/m. При $\alpha_{eq} \approx 50°$ (средната стойност на трифазния контактен ъгъл в Стадий II, виж Фиг. 4) се получава, че $\sigma_{ow,eq} = 3.95$ mN/m, което е в съгласие с резултата за междуфазовото напрежение, получен по метода на въртящата се капка. С помощта на ур. 8 може да се получи стойността на вискозното напрежение в Стадий II: $\sigma_d = \beta u_s = 3.9 \times 10^{-4}$ mN/m. С други думи стойността на σ_d е наистина пренебрежима при Стадий II, за който е в сила равенството от ур. 7.

Тук е мястото да обсъдим разликата между откъсването в случаите на маслена капка под твърда подложка [6] и над твърда подложка (настоящата работа). Когато подложката е под капката, подемната сила е движещата сила на откъсването на капката от повърхността. Поради тази причина, когато водата прониква между маслото и стъклената подложка в зоната на контакт, маслото и стъклената повърхност с лекота веднага се разделят и се наблюдава непрекъснато свиване на контактната линия (настъпващ воднен менискус). Обратно, в случая, когато маслената капка е под твърдата подложка, подемната сила притиска капката към подложката. Тогава в стадий II, проникването на вода между маслото и подложката в зоната на контакт, води до образуването на водни лещи, а не до нарастване на водния менискус [6].

Възпроизводимостта на експерименталните данни, като тези показани на Фиг. 4, е чуствителна към предварителната обработка на твърдата повърхност. Експериментите проведени с различни капки и различни стъклени пластинки дават качествено подобни резултати, макар и често да се наблюдават различия. Различията могат да се дължат и на различния начален обем на използваните маслени капки. Задачите за бъдеща работа могат да бъдат насочени към определянето на това дали и как скоростта на спонтанното придвиждане на контактната линия, u_s и вискозният коефициент на контактната линия, β, зависят от обема на капката, вида да използвания ПАВ; концентрацията на разтвора на ПАВ и мицелообразуването; присъствието на добавени неорганични електролити (вкл. твърдост на водата); типа на маслото, химическия състав и грапавостта на твърдата подложка; ефекта от прилагането на кръстосан поток във водната фаза и др.

Накрая ще обсъдим възможния механизъм на проникването на водни молекули между маслената и твърдата фази, което причинява откъсването на капките. Има много експериментални свидетелства за това, че водата може да се разтваря или дифундира в стъклото (подложката) и този процес да довежда до образуване на слой от гел върху стъклената повърхност [40–48]. Този ефект е установен чрез измерване на повърхностни сили [44,46,48] и в експерименти на адсорбция на макромолекули върху стъкло [47]. Като част от процеса на разтваряне, водата може да разкъсва връзките силиций–кислород и да образува хидроксилиран слой [48]. В допълнение към това, формирането на слой от гел може да включва и процес на йонообмен, при който натриеви йони (Na^+) от стъклото да бъдат замествани с протони (H^+) [41,43,47]. Набъбването на повърхностните слоеве може да бъде пряко установено при някои видове стъкла във влажна атмосфера, посредством аналитични методи: площта се увеличава най-малко 10 пъти, появяват се микропори и се образуват клъстери на повърхността на стъклото [45]. За разглежданата експериментална система (Фиг. 3), може да се предположи, че водните молекули от слоя гел на повърхността вода/стъкло, могат да проникват чрез дифузия между маслото и стъклото поне в близка околност на контактната линия. Наличието на водни молекули в повърхностния слой на стъклото би променило стойностите на двете повърхностни напрежения, σ_{ws} и σ_{os}, които

впоследствие биха променили силовия баланс, изразен от уравнението на Юнг (ур. 5). Резултантната некомпенсирана сила би довела до спонтанно свиване на контактната линия, каквото се наблюдава експериментално.

5. Резюме и изводи

В тази глава описахме експерименти по откъсването на маслени капки от стъклени подложки в разтвор на йонно ПАВ. Оцифровани са профили на една капка в различни стадии на процеса на откъсването й от подложката и е проследена еволюцията на профила на капката като функция на времето (Фиг. 1). Чрез напасване на данните от оцифрованите профили с уравнението на Лаплас (Фиг. 2), са определени фунционалните зависимости $r_c(t)$ и $\alpha(t)$ (Фиг. 4).

Идентифицирани бяха следните етапи на процеса на откъсването на капката от подложката: Стадий I (бърз): причината за промяната на профила на капката е намаляването на стойността на междуфазовото напрежение поради адсорбция на ПАВ; Стадий II (бавен): промените във формата на капката са причинени от спонтаното настъпление на водния менискус с постоянна скорост u_s, породено от проникването на вода между маслената и твърдата фази в зоната на контактната линия (в конкретния експеримент $u_s = 240$ nm/s); Стадий III (бърз): той започва, когато стойността на r_c стане твърде малка, поради което формата на повърхността масло/вода става нестабилна и капката се откъсва с образуване на "шийка"; движещата сила в този стадий е подемната.

Чрез анализ на експерименталните данни, идентифицирахме две важни характеристики на процеса на откъсване на капката, чиято роля заслужава по-нататъшно следене. Те са: (i) скоростта на спонтанно свиване на контактната линия (настъпване на водния менискус), u_s, и (ii) вискозния коефициент на контактната линия, β. При движеща се контактната линия, трябва да се използва динамичното уравнение на Юнг (ур. 5). То показва, че ако има дисбаланс на повърхностните напрежения върху контактната линия, излишъкът от напрежение се уравновесява от вискозната сила, σ_d, чиято стойност е пропорционална на

скоростта на движение на контактната линия (ур. 6). Експерименталните данни потвърждават валидността на ур. 9, което представлява форма на динаминото уравнение на Юнг. От наклона на линейната регресия (Фиг. 5), пресметнахме стойността на вискозния коефициент на контакната линия β = 1.62 Pa.s.

Литература

1. Cutler, W. G., and Davis, R. C., Eds., "Detergency: Theory and Test Methods," Parts I-III. M. Dekker, New York, 1981.
2. Cutler, W. G., and Kissa, E., Eds., "Detergency: Theory and Technology." M. Dekker, New York, 1987.
3. Dillan, K. W., Goddard, E. D., and McKenzie, D. A., *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **56**, 59 (1979).
4. Gum, M. C., and Goddard, E.D. *J. Am. Oil. Chem. Soc*. **59**, 142 (1982).
5. Mahé, M., Vignes-Adler, M., Rosseau, A., Jacquin, C. G., and Adler, P.M., *J. Colloid Interface Sci*. **126**, 314 (1988).
6. Kao, R. L., Wasan, D. T., Nikolov, A. D., and Edwards, D. A., *Colloids Surf.* **34**, 389 (1988/89).
7. Carroll, B., *Colloids Surf. A* **74**, 131 (1993).
8. Miller C. A., and Raney, K. H., *Colloids Surf.* **74**, 169 (1993).
9. L. Thompson, *J. Colloid Interface Sci*. **163**, 61 (1994).
10. Kralchevsky, P. A., and Nagayama, K., "Particles at Fluid Interfaces and Membranes," p. 268. Elsevier, Amsterdam, 2001.
11. Powney, J., *J. Text. Inst. Trans*. **40**, 549 (1949).
12. Stevenson, D. G., *J. Text. Inst. Trans.* **42**, 194 (1951).
13. Stevenson, D. G., *J. Text. Inst. Trans.* **44**, 548 (1953).
14. Dussan, V. E. B, *Ann. Rev. Fluid Mech*. **11**, 371 (1979).
15. Dussan, V. E. B, Rame, E., and Garoff, S., *J. Fluid Mech*. **137**, 1 (1983).
16. Haley, P.J., and Miksis, M. J., *Phys. Fluids A,* **3**, 487 (1991).
17. Brochard-Wyart, F., and de Gennes, P. G., *Adv. Colloid Interface Sci.* **39**, 1 (1992).
18. Shikhmurzaev, Y.D., *Int. J. Multiphase Flow* **19**, 589 (1993).
19. Ruckenstein, E., *J. Colloid Interface Sci.* **170**, 284 (1995).
20. Savelski, M.J., Shetty, S.A., Kolb, W.B., Cerro, R.L., *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 117 (1995).
21. Neumann, A.W., Rame, E., and Garoff, G., *Colloids Surf. A,* **116**, 115 (1996).
22. Iliev, S. D., *J. Colloid Interface Sci.* **213**, 1 (1999).
23. Petrov, J. G., Ralston, J., and Hayes, R. A., *Langmuir* **15**, 3365 (1999).
24. Rame, R., *J. Fluid Mech.* **440**, 205 (2001).
25. Golestanian, R., and Raphael, E., *Phys. Rev. E* **64**, 031601 (2001).
26. Blake, T. D., and de Coninck, J., *Adv. Colloid Interface Sci.* **96**, 21 (2002).
27. Lam, C. N. C., Wu, R., Li, D., Hair, M. L., and Neumann, A.W., *Adv. Colloid Interface Sci.* **96**, 169 (2002).

28. Starov, V. M., Kostvintsev, S. R., Sobolev, V. D., Velarde, M. G., and Zhdanov, S. A., *J. Colloid Interface Sci.* **252**, 397 (2002).
29. Adamson, A. W., and Gast, A. P., "Physical Chemistry of Surfaces," 6th Edition. Wiley-Interscience, New York, 1997; Chapter IV.
30. Nikolov, A. D., Wasan, D. T., Chengara, A., Koczo, K., Policello, G. A., and Kolossvary, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* **96**, 325 (2002).
31. Attard, P., *Langmuir* **16**, 4455 (2000).
32. Hartland, S., and Hartley, R. "Axisymmetric Fluid-Liquid Interfaces." Elsevier, Amsterdam, 1976.
33. Gibbs, J.W., "The Scientific Papers of J.W. Gibbs," Vol. 1. Dover, New York, 1961.
34. Lohnstein, T., *Ann. Physik* **20**, 237 (1906); ibid. p. 606; ibid. **21**, 1030 (1906); ibid. **22**, 767 (1907).
35. Harkins, W. D., and Brown, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 499 (1919).
36. Freud, B. B., and Harkins, W. D., *J. Phys. Chem.* **33**, 1217 (1929).
37. Pitts, E., *J. Inst. Maths Applics* **17**, 387 (1976).
38. R. Finn, "Equilibrium Capillary Surfaces." Springer-Verlag, New York, 1986.
39. Möbius, D., and Miller, R., Eds., "Drops and Bubbles in Interfacial Research" Elsevier, Amsterdam, 1998.
40. Tadros, Th. F., and Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.* **17**, 267 (1968).
41. Iler, R. K., "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry." Wiley, New York, 1979.
42. Hunter, R., "Foundation of Colloid Science." Clarendon Press, Oxford, 1987.
43. Doremus, R. H., "Glass Science," 2nd Ed. Wiley, New York, 1994.
44. Vigil, G., Xu, Z., Steinberg, S., and Israelachvili, J.N., *J. Colloid Interface Sci.* **165**, 367 (1994).
45. Trens, P., Denoyel, R., and Guilloteau, E., *Langmuir* **12**, 1245 (1996).
46. Yaminsky, V. V., Ninham, B. W., and Pashley, R. M., *Langmuir* **14**, 3223 (1998).
47. van Duijvenbode, R. C., Koper, G. J. M., and Böhmer, M. R., *Langmuir* **16**, 7713 (2000).
48. Adler, J. J., Rabinovich, Y. I., Moudgil, B. M., *J. Colloid Interface Sci.* **237**, 249 (2001).