

В. А. Евдокимов*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОКОЯЩЕЙСЯ КАПЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Показана возможность применения метода покоящейся капли для определения межфазного натяжения двух жидкостей. Предложена методика, по которой определено межфазное натяжение между несмешивающимися жидкостями. Полученные результаты хорошо совпадают с данными межфазного натяжения исследованных пар жидкостей, полученными другими методами.

Ключевые слова: межфазное натяжение, метод покоящейся капли, несмешивающиеся жидкости.

Введение

Применение метода покоящейся капли (ПК) для определения поверхностного натяжения стало возможным благодаря уравнению $\sigma_s - \sigma_{SL} - \sigma_L \cdot \cos \theta = 0$, которое качественно описано Юнгом в 1805 году, то есть в 2010 году исполняется 205 лет с того времени, как теория поверхностного натяжения жидкостей стала приобретать научно-математическое воплощение. Для написания в алгебраической форме эквивалентного ему (с определением работы адгезии) уравнения Дюпре $W_{SL} = \sigma_L (1 + \cos \theta)$ понадобилось еще 64 года (1869 г.) [1].

С тех пор метод покоящейся капли получил широкое распространение в решении ряда материаловедческих проблем, связанных с наличием контакта поверхности твердых тел с жидкостями.

Еще в 1878 г. Fitzgerald считал, что источник мышечного движения следует искать в некоторой форме поверхностной энергии. С физико-химической точки зрения можно считать, что волокна мышц формируют одну фазу, а саркоплазма — другую фазу двухфазной системы. В начале 20 века, следуя в этом направлении, известные ученые посвятили свою работу [2] поверхностному натяжению на межфазной границе двух жидкостей.

Процесс удаления смазок с твердых поверхностей с помощью домашних моющих средств или эффективность дополнительной добычи нефти на отработанных скважинах подачей водных растворов в нефтяные горизонты зависят от поверхностного натяжения между маслом (нефтью) и водой. Чем ниже межфазное натяжение, тем выше эффективность очистки. Добавлением вспомогательных реагентов для предотвращения слияния капель масла можно воду и масло смешать с образованием стабилизированных капель масла в воде. Таким образом, получают

* В. А. Евдокимов — научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев.

эмульсию масла в воде. Подобных задач возникает великое множество. Для их решения необходимо знать величину межфазного натяжения и влияние на него различных факторов (поверхностно-активного вещества, электростатического натяжения и пр.). Одним из последних решений служит патент 7,343,784 В2 US “Метод и устройство для формирования межфазной поверхности жидкость—жидкость, в частности для измерения поверхностного натяжения” [3].

Межфазное поверхностное натяжение и его температурный коэффициент между силиконовым маслом и специальным теплоносителем являются важными свойствами, определяющими конвекцию Марангони при выращивании кристалла [4].

Время, в течение которого межфазная граница двух жидкостей привлекает внимание ученых мира, широта и фундаментальность приложений свидетельствуют об актуальности знания ее характеристик и в настоящее время.

Существует много методов, позволяющих определять межфазное натяжение именно между двумя жидкостями: метод кольца Du Nouy (измеряется максимальное тяговое усилие, приложенное поверхностью к кольцу); минимизированная версия метода Du Nouy (использует металлическую иглу малого диаметра вместо кольца); метод пластины Wilhelmy (универсальный метод, особенно подходящий для контроля поверхностного натяжения в течение длительного интервала времени); метод быстро вращающейся капли (измеряется диаметр капли внутри тяжелой фазы во время их совместного вращения); метод висящей капли (оптическим анализом геометрии капли может измеряться межфазное натяжение даже при высоких температурах и давлениях); метод давления пузыря (метод Джаегера) (измеряется максимальное давление каждого пузыря); метод объема капли (метод определения межфазного натяжения как функции возраста межфазной границы); сталагмометрический метод (метод взвешивания и счета капель жидкости); метод контрольных чернил (метод измерения поверхностного натяжения подложек интерпретацией реакции контрольных чернил).

Применение метода ПК для важного в ряде случаев определения межфазной энергии двух несмешивающихся жидкостей пока не разработано. Причина в том, что для осуществления метода покоящейся капли необходимо знание контактного угла между каплей и подложкой. И хотя капля одной из жидкостей может находиться на поверхности другой жидкости, контактирующие поверхности жидкостей при этом деформируются, делая невозможным наблюдение за профилем капли, то есть определить контактные углы θ° , образованные, к примеру, линзой капли верхней жидкости (А) и расположенной ниже жидкости (В) (рис. 1) [5]. На рис. 1 схематически показаны истинный и видимый профили двух несмешивающихся жидкостей в зоне контакта и соответствующее (верное и ошибочное) распределение поверхностных сил.

Цель работы — расширить сферу приложения метода покоящейся капли, создав методику определения межфазного натяжения в системе жидкость—жидкость.

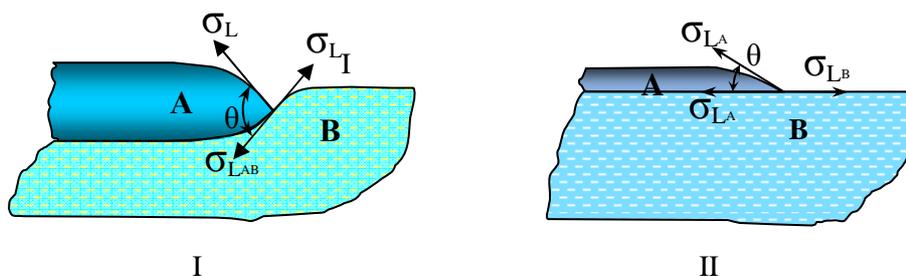


Рис. 1. Схема истинного (I) и видимого (II) профиля двух несмешивающихся жидкостей А и В в зоне контакта и соответствующее (верное и ошибочное) распределение поверхностных сил: σ_{L_A} , σ_{L_B} — поверхностное натяжение жидкостей А и В; $\sigma_{L_{AB}}$ — поверхностное натяжение между двумя жидкими фазами А и В; θ° — контактный угол между двумя жидкими фазами А и В

Fig. 1. Scheme of true (I) and visible (II) profile of two immiscible liquids A and B in the contact zone and the corresponding (correct and erroneous) distribution of surface forces: σ_{L_A} , σ_{L_B} — surface-tension of liquids A and B; $\sigma_{L_{AB}}$ — surface-tension between two liquid phases A and B; θ° — contact corner between two liquid phases A and B

Аппаратура и материалы: приспособление для определения краевого угла смачивания, например микроскоп МБС-2 с устройством для измерения угловых величин ОГУ-21; прозрачная с плоскими стенками кювета объемом 300 мл; шприцы медицинские объемом 0,5—20 мл; полированные подложки из стекла, оргстекла, металла и т. п.; исследуемые жидкости.

Методика эксперимента

Исследования проводили в лабораторных условиях. Часть эксперимента проходит в прозрачной кювете с плоскими стенками, наполненной матричной жидкостью. В качестве матричной жидкости в опытах использовали одну из жидкостей исследуемой пары.

Требования, предъявляемые к жидкой среде (матричной жидкости): прозрачность; не смешиваемость с изучаемой жидкостью; различие цвета с изучаемой жидкостью.

В ряде случаев это вполне возможно. Приведенные фото (рис. 2), заимствованные из Wikipedia, подтверждают это.

Рис. 2. Погруженная в масло капля воды, покоящаяся на стеклянной поверхности (а) и на поверхности латуни (б)

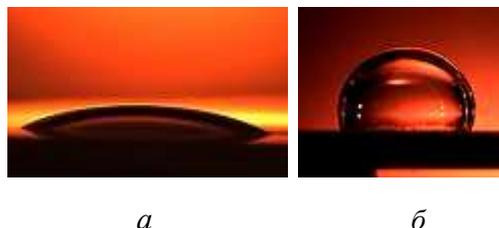


Fig. 2. A sessile drop of water immersed in oil on the glass surface (a) and the surface of brass (b)

Причем, если матричная жидкость имеет бóльшую плотность, каплю изучаемой жидкости можно подвести к подложке снизу, используя выталкивающую силу Архимеда.

Для определения межфазного натяжения двух жидкостей А и В, имеющих известные значения поверхностного натяжения (соответственно σ_{LA} и σ_{LB}), необходимо провести исследование смачивания твердой подложки S каждой из этих жидкостей с помощью микроскопа МБС-2 с устройством ОГУ-21 (рис. 3) и измерить углы смачивания θ_A и θ_B подложки S соответствующими жидкостями А и В (рис. 4). Для жидкости А условие равновесия будет выглядеть

$$\sigma_{LA} \cdot \cos \theta_A = \sigma_S - \sigma_{SLA} \cdot \quad (1)$$

Для жидкости В условие равновесия будет выглядеть

$$\sigma_{LB} \cdot \cos \theta_B = \sigma_S - \sigma_{SLB} \cdot \quad (2)$$

Затем необходимо провести следующее: жидкостью В заполнить кювету. С помощью медицинского шприца набрать приблизительно $\sim 1-2 \text{ см}^3$ жидкости А и с большой осторожностью выпустить его в объем жидкости В на предварительно установленную в ней горизонтально подложку S.

При определении угла смачивания с помощью микроскопа МБС-2 с устройством ОГУ-21, подобрав переключателем микроскопа необходимое увеличение, следует добиваться параллельности оси объектива микроскопа и плоскости подложки. Перекрестие устройства должно приходиться на вершину контактного угла.

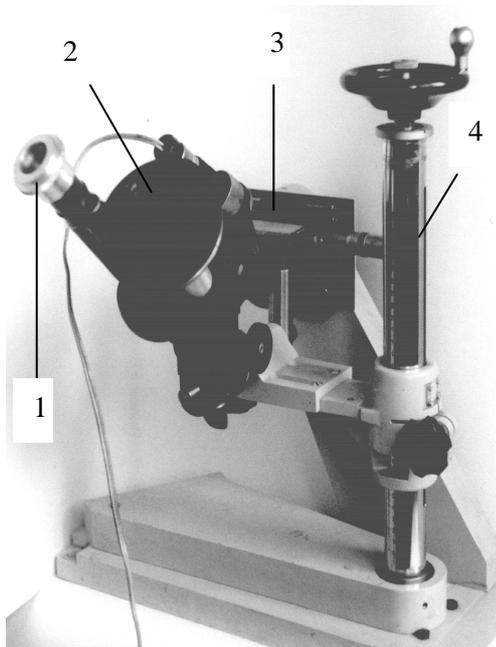


Рис. 3. Вид приспособления на основе микроскопа МБС-2 для определения краевого угла смачивания: 1 — окуляр микроскопа МБС-2; 2 — устройство для измерения угловых величин ОГУ-21; 3 — подвижная подставка для подложек; 4 — устройство вертикального перемещения

Fig. 3. The device based on МБС-2 microscope to determine the contact angle: 1 — eyepiece of the microscope МБС-2; 2 — ОГУ-21 a device for measuring of angle; 3 — movable stand for substrate; 4 — a device for vertical displacement

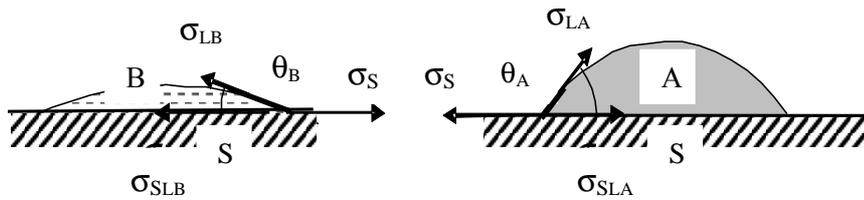


Рис. 4. Вид равновесия жидкостей А и В на подложке S

Fig. 4. Type of equilibrium of fluids A and B on the substrate S

Одна из линий перекрестия должна быть при этом параллельна плоскости подложки. В таком положении снять показания в окошке угломера устройства. Затем с помощью маховика повернуть перекрестие устройства таким образом, чтобы линия перекрестия, параллельная подложке, оказалась параллельной поверхности капли при вершине контактного угла. В таком положении снять второе показание в окошке угломера. Разность между первым и вторым показаниями и будет величиной измеренного краевого угла смачивания. Цена деления шкалы окулярной угломерной головки — 1'

Условие равновесия в образованной системе (рис. 5) будет выглядеть так:

$$\sigma_{LAB} \cdot \cos \theta_{AB} = \sigma_{SLB} - \sigma_{SLA} \quad (3)$$

После несложных математических операций с (1) и (2) получаем

$$\sigma_S = \sigma_{LA} \cdot \cos \theta_A + \sigma_{SLA}; \quad (4)$$

$$\sigma_S = \sigma_{LB} \cdot \cos \theta_B + \sigma_{SLB}. \quad (5)$$

Далее, приравняв (4) и (5), получаем выражение для $\sigma_{SLB} - \sigma_{SLA}$:

$$\sigma_{LA} \cdot \cos \theta_A + \sigma_{SLA} = \sigma_{LB} \cdot \cos \theta_B + \sigma_{SLB}; \quad (6)$$

$$\sigma_{LA} \cdot \cos \theta_A - \sigma_{LB} \cdot \cos \theta_B = \sigma_{SLB} - \sigma_{SLA}. \quad (7)$$

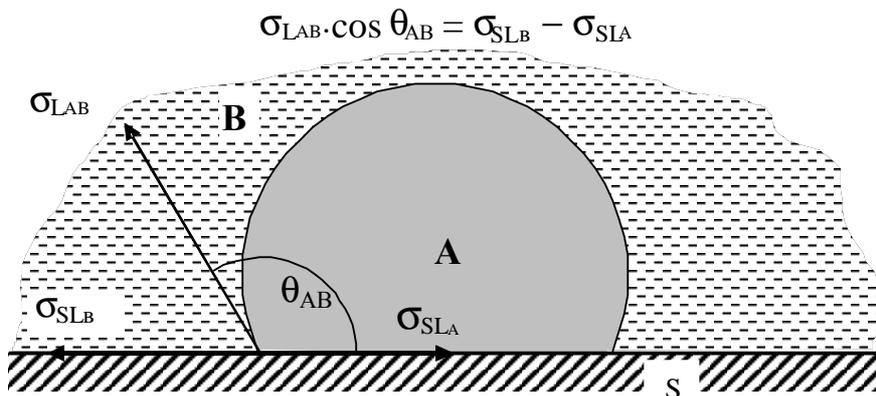


Рис. 5. Вид и условия равновесия жидкости А в жидкости В на подложке S

Fig. 5. The type and condition of equilibrium liquid A in the liquid B on the substrate S

Подставляем полученное выражение (7) в (3). При подстановке следует использовать модули векторов $\sigma_{L_A} \cdot \cos \theta_A$ и $\sigma_{L_B} \cdot \cos \theta_B$:

$$\sigma_{L_{AB}} \cdot \cos \theta_{AB} = |\sigma_{L_A} \cdot \cos \theta_A| - |\sigma_{L_B} \cdot \cos \theta_B|. \quad (8)$$

Получаем выражение для расчета межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{L_{AB}}$

$$\sigma_{L_{AB}} = \frac{|\sigma_{L_A} \cos \theta_A| - |\sigma_{L_B} \cos \theta_B|}{\cos \theta_{AB}}. \quad (9)$$

Таким образом, для определения $\sigma_{L_{AB}}$ необходимо знать поверхностное натяжение каждой из жидкостей σ_{L_A} и σ_{L_B} , углы θ_A и θ_B смачивания подложки соответственно жидкостями А и В и угол смачивания θ_{AB} подложки S в системе двух жидкостей.

По данной методике определены межфазное натяжение пары вода—масло трансформаторное и пары жидкостей вода—ртуть при 20 °С. Данные опытов приведены в таблице.

Данные определения межфазного натяжения пары вода—масло трансформаторное и пары жидкостей вода—ртуть при 20 °С

Data of interfacial tension for a pair of water—transformer oil and a pair of water—mercury at 20 °С

Пара жидкость— жидкость	Материал подложки	σ_{L_A}	θ_A , град	σ_{L_B}	θ_B , град	θ_{AB} , град	$\sigma_{L_{AB}}$
Вода—масло трансформаторное	Бронза	72,86	60	54,5	18	144,2	19
Вода—ртуть	Стекло	72,86	29	486,5	140	145,5	375

* Данные получены в работе [6].

Поскольку определенные значения межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{L_{AB}}$ для пар жидкостей вода—трансформаторное масло и вода—ртуть хорошо совпадают с широко известными данными, полученными другими методами, можно уверенно утверждать, что предложенный метод достаточно надежный и позволяет расширить границы применения метода покоящейся капли в материаловедении.

Выводы

Показана возможность определения межфазного натяжения двух жидкостей методом покоящейся капли (формула (9)). Предложена методика, по которой определено межфазное натяжение между водой и трансформаторным маслом и между водой и ртутью. Полученные результаты хорошо совпадают с данными межфазного натяжения указанных пар жидкостей, полученными по другим методикам.

РЕЗЮМЕ. Показано можливість застосування методу краплі, що покоїться, для визначення міжфазного натягу двох рідин. Запропоновано методику, за якою визначено міжфазний натяг між рідинами, що не змішуються. Отримані результати добре співпадають з даними міжфазного натягу досліджених пар рідин, отриманими за іншими методиками.

Ключові слова: міжфазний натяг, метод краплі, що покоїться, рідини, що не змішуються.

1. Adam N. K. The physics and chemistry of surfaces // Gos. Izd. Tekhn. — Teor. Lit., Moscow, 1947.
2. William D. Harkins, Humphery E. C. The surface—tension at the interface between two liquids // Kent Chemical Laboratory, University of Chicago. Read before the Academy, Decber 7, 1914.
3. Pat. 7343784 US. Method and device for forming a liquid—liquid interface, especially for surface tension measurement. — Publ. 04.18.2008.
4. Satoshi Someya, Tetsuo Munakata. Measurement of the interface tension of immiscible liquids interface // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-8564, Japan. Available online 15 December 2004.
5. Adamson A. W. The physical chemistry of surfaces. — М.: Мир, 1979.
6. Евдокимов В. А. Метод определения поверхностного натяжения жидкостей // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2004. — № 37. — С. 40—57.

Поступила 22.09.09

Evdokimov V. A.

Application of sessile drop method for interfacial tension determination between two liquids

Possibility of sessile drop method application for determination of interfacial tension of two liquids is rotined. A method, after which a interfacial tension between immiscible liquids is measured, is offered. The got results well coincide with data of interfacial tension for investigational pair of liquids got after other methods.

Keywords: interfacial tension, sessile drop method, immiscible liquids.