

SONDERDRUCK
aus der
**KOLLOID-ZEITSCHRIFT &
ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE**

Band 234, Heft 1, Seite 1037-1045 (1969)
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Darmstadt

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Chemischen Fakultät der Universität Sofia (Bulgarien)

Geschwindigkeit der Verdünnung flüssiger Filme

Von B. Radoev, E. Manev und I. Ivanov

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1969)

Viele Untersuchungen (1-4) des Spaltdruckes in dünnen flüssigen Schichten beruhen auf der Gültigkeit des *Reynoldsschen* Gesetzes für das Ausfließen (9):

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = \frac{4}{3R^2\eta} P \quad [1]$$

h und R sind Dicke und Radius des flüssigen Filmes (Abb. 2), η - die dynamische Viskosität, P - der den Ausfluß hervorrufende Druck, t - die Ausflußzeit und $V = -dh/dt$ - die Verdünnungsgeschwindigkeit des Filmes. Gewöhnlich werden bei den experimentellen Untersuchungen [1-5] dünne Flüssigkeitsfilme aus einem Tropfen der oberflächenaktiven Lösung erzeugt (Abb. 1), der in eine Kapillare eingeführt wird. Zunächst hat der Tropfen zwei konkave Oberflächen, die sich bei Aussaugen der Lösung aus dem Tropfen einander annähern. Bei einem bestimmten

Abstand zwischen den beiden Oberflächen bildet sich ein dünner Film, dessen Verhalten weiter untersucht wird.

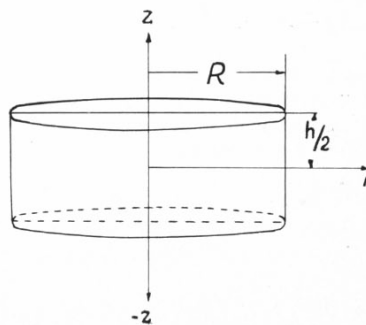


Abb. 1. Vgl. Text

Gl. [1] gilt nur, wenn beide Oberflächen des Filmes planparallel sind und die Radial-

komponente der Geschwindigkeit in der Oberfläche des Filmes v_s verschwindet. *Scheludko* und Mitarb. haben bewiesen (2, 10), daß [1] auch bei freien flüssigen Filmen bei genügend hoher Konzentration der Tenside c_0 gültig bleibt. In anderen Fällen wurde bei geringen Konzentrationen eine größere Verdünnungsgeschwindigkeit festgestellt, die mit zunehmender Konzentration abnimmt. Z. B. ist sie bei Anilinfilm, die durch $C_{10}H_{21}OH$ bei einer Konzentration von etwa $10^{-4}\%$ mol/l stabilisiert werden, bedeutend höher, als die theoretisch errechnete. Bei einer Konzentration von etwa $10^{-3}\%$ erreicht sie ihren *Reynoldschen* Wert V_R , der sich bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration der Tenside nicht verändert (16).

Beim Ausfließen aus dem Film werden die Tensidmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche angereichert, so daß ein Gradient der Oberflächenspannung $\text{grad } \sigma$ entsteht, der der Tangentialkomponente des Tensors entgegen gesetzt ist. Bei Tensidkonzentrationen unter einem bestimmten Wert c_0' [Gl. 27] werden die Voraussetzungen für das Fließen der Oberflächen des Films geschaffen, wobei selbstverständlich die Verdünnungsgeschwindigkeit erhöht wird. Dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit untersucht¹⁾.

Für diesen Zweck werden die vereinfachten Gleichungen von *Navier-Stokes* verwendet, die für den langsamen Fluß in dünnen flüssigen Schichten ($h \ll R$) gelten. Bei zylindrischer Symmetrie des Systems (s. Abb. 2) lauten sie (9, 10) wie folgt:

$$\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial r} \quad [2a]$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad [2b]$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad [2c]$$

v_r und v_z sind entsprechend die Radial- und Normalkomponente der Geschwindigkeit, und p der Druck in der Flüssigkeit. Die Bedeutung der Koordinaten r und z ist aus Abb. 2 zu entnehmen.

Die Bewegung der Flüssigkeit wirkt auch auf die Verteilung der Tenside im Film ein. Die Gleichung, die diese Verteilung be-

¹⁾ Die Frage der Parallelität des Filmes, welche für die Gültigkeit von [1] ebenso von großer Bedeutung ist, ist äußerst kompliziert, und der Versuch ihrer Untersuchung wird später vorgenommen. Zunächst begnügen wir uns mit der Verwendung der experimentellen Daten, daß unter 1500 \AA der Film bei einer Genauigkeit bis zu 3% planparallel ist.

schreibt, lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{v} \text{ grad}) c = D \Delta c, \quad [3]$$

wobei c und D die Konzentration und den Diffusionskoeffizienten der Tenside, \vec{v} – die Geschwindigkeit der Flüssigkeit, t – die Zeit und Δ – den *Laplace*-Operator darstellen. Die Gl. [3] drückt die zeitabhängige Änderung der Konzentration mit der molekularkinetischen Diffusion ($D \Delta c$) und der s. g. konvexen Diffusion ($(\vec{v} \text{ grad}) c$), aus. Nach dem Kriterium von *Peklè* Pe (8), können die Glieder $D \Delta c$ und $(\vec{v} \text{ grad}) c$ in [3] bewertet werden. Bei $Pe = U L / D \ll 1$ (U und

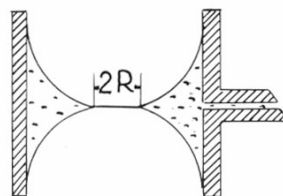


Abb. 2. Doppelkonkaver Tropfen mit ausgebildetem Film (Durchmesser $2R$)

L sind die Geschwindigkeit und Größe des Systems) ist $(\vec{v} \text{ grad}) c \ll D \Delta c$, d. h. daß man den Einfluß der konvektiven Diffusion vernachlässigen kann. In dem von uns betrachteten System gilt: $U = V \simeq 10^{-6} \text{ cm/sec}$; $L = h \simeq 10^{-5} \text{ cm}$; $D \simeq 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $Pe \simeq 10^{-6} \ll 1$ (12).

Damit wir die Glieder $\partial c / \partial t$ und $D \Delta c$ bewerten können, wollen wir die kennzeichnende Zeit τ , die in diesem Falle die Ausflußzeit des Films darstellt, einführen. Dann ist $\partial c / \partial t \sim c / \tau$; $\Delta c \sim c / h^2$ und $(\partial c / \partial t) / D \Delta c \sim h^2 / D \tau$. Der sich daraus ergebende Ausdruck ist sinngemäß das Kriterium von Pe und gestattet bei $h^2 / D \tau \ll 1$ das nichtstationäre Glied $(\partial c / \partial t)$ in [3] gegenüber von $D \Delta c$ zu vernachlässigen. Wenn wir den Wert von D und h in Betracht nehmen, werden wir den Diffusionsprozeß auch als stationär ansehen können. So bekommen wir den vereinfachten Ausdruck für [3]:

$$\Delta c = 0. \quad [3']$$

Die Lösung für c von (3') muß auch der Bedingung

$$\text{div}_s (v_s \Gamma) + j_n = 0 \quad [4]$$

mit

Γ = Oberflächenkonzentration der Tenside (14, 7)

j_n = Zufluß von Tensiden nach der Filmoberfläche;

$v_s = v_r (z = h/2)$

$$\text{div}_s = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

genügen.

Die Bedingung [4] beschreibt den Tensidenumsatz auf der Filmoberfläche ($Z = \pm h/2$): die Menge an Tensid, die von einer Filmflächeneinheit ($\text{div}_s(v_s \Gamma)$) infolge des Tangentialflusses v_s entfernt wird, muß der Stoffmenge, die vom Filminnern nachgeliefert wird, gleich sein (j_n).

Nach (8) wird der Wert von j_n von dem langsameren der beiden Prozesse bestimmt:

1. Die Diffusion der Tensidmoleküle vom Innern zur Filmoberfläche.

2. Die Adsorption der Tensidmoleküle auf der Oberfläche.

Zunächst sei angenommen, daß die Diffusion prozeßbestimmend ist. Da in dem Fall die Geschwindigkeit der Adsorption bedeutend größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ist, wird das Gleichgewicht Oberfläche-Filminneres hergestellt und kann durch die Adsorptionsisothermen [11, 12] berechnet werden. Für den Fluß j_n sollte

$$j_n = -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=h/2} \quad [5]$$

sein, wobei D der Diffusionskoeffizient der Tenside und $c = c(z, r)$ die Konzentration darstellen.

Bei der Lösung von [2] und [3'] wird [4] als Grenzbedingung verwendet, wobei j_n durch [5] ersetzt wird. Außerdem werden folgende Bedingungen benützt:

- a) $v_z = \pm V/2$ bei $z = \pm h/2$
- b) $\partial v_r / \partial z = 0$ bei $z = 0$
- c) $\eta (\partial v_r / \partial z) = \partial \sigma / \partial r$ bei $z = h/2$
- d) $c(r, z) = c(r, -z)$
- e) $c(0, z)$ – begrenzt
- f) $v_s(r=0)$ – begrenzt
- g) $c(z=R) = c_0$. [6]

Die Bedingung [6c] fordert die Kontinuität der Tangentialkomponente der Spannung. In unserem Fall ersetzt sie die Bedingung $v_s = 0$, die auch in der Lösung bei Reynolds verwendet wird. Sie [6g] entspricht der Forderung, daß die Konzentration im Meniskus, der den Film (Abb. 2) begrenzt, in dem kein Fluß herrscht (s. Abb. 2), gleich der Gleichgewichtskonzentration c_0 , ist.

Die Integration von [2a] nach z , unter Berücksichtigung von [2b] und bei Grenzbedingung [6b] ergibt:

$$v_r = \frac{z^2}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} + B(r) \quad [7]$$

B ist die Integrationskonstante.

Die Integration von [2c] nach z unter Berücksichtigung von [6a] ergibt:

$$V = \int_0^{h/2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) dz.$$

Daraus durch Integration nach r :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{12\eta}{h^3} \left(Vr + \frac{A}{r} - 2Bh \right). \quad [8]$$

A ist die von z und r unabhängige Integrationskonstante. Trennen wir die Veränderlichen z und r in [3'] und verwenden wir dort [6d], [6e] und [6g], finden wir

$$c - c_0 = \sum_{k=1}^{\infty} a_k c h \left(\frac{\lambda_k}{R} z \right) J_0 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right) \quad [9]$$

mit

J_n = Zylinderfunktion der n -ten Ordnung erster Art, $\lambda_k = k$ -te Wurzel der Gl. $J_0(\lambda_k) = 0$, und a_k = Fourier-Koeffizienten, die später bestimmt werden.

Da der Fluß langsam ist, können wir die Oberflächenkonzentration nach Levitsch (8) durch

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 \quad [10]$$

bestimmen, wobei Γ^0 – die Gleichgewichtsoberflächenkonzentration bei $c = c_0$ ist, und die Störung $\Gamma_1 \ll \Gamma_0$ durch die Abweichung vom Gleichgewicht während des Ausflusses entsteht. Außerdem nehmen wir an, daß die Adsorption durch die Isothermen von Schischkovski und Gibbs beschrieben wird:

$$\Delta\sigma = b \ln \left(1 + \frac{c}{a} \right) \quad [11]$$

und

$$\Gamma = \frac{c}{kT} \frac{\partial(\Delta\sigma)}{\partial c}, \quad [12]$$

wobei k – die Boltzmann-Konstante, T – die absolute Temperatur, $\Delta\sigma$ – die Erniedrigung der Oberflächenspannung und a und b – spezifische Konstanten sind (7, 14).

Bei geringen Konzentrationen ($c \ll a$) ist

$$\Delta\sigma = b c/a. \quad [11a]$$

Aus [8] und [7] folgt:

$$v_r = \frac{6z^2}{h^3} \left(Vr + \frac{A}{r} - 2Bh \right) + B. \quad [13]$$

Setzen wir in diesem Ausdruck $z = h/2$ ein, so erhalten wir v_s . Der Fluß j_n wird durch [5] berechnet, indem von vornherein (9) verwendet wird. Beachten wir dabei auch [10] und die Bedingung $\Gamma_1 \ll \Gamma_0$, bekommen wir

aus [3] laut Integration nach r :

$$\frac{3V}{2h}r + \frac{3A}{2hr} - 2B = -\frac{D}{\Gamma_0} \sum_{k=1}^{\infty} a_k s h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) J_1 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right) + \frac{A_1}{\Gamma_0 r}, \quad [14]$$

wobei A_1 eine neue Integrationskonstante ist.

Aus $\partial\sigma/\partial r = (\partial\sigma/\partial c) (\partial c/\partial r)_{z=h/2}$, den Gln. [9], [13], [12a] und der Grenzbedingung [6c] erhalten wir

$$\frac{6\eta}{h^2} \left(Vr + \frac{A}{r} - 2Bh \right) = \frac{b}{Ra} \sum_{k=1}^{\infty} a_k \lambda_k c h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) J_1 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right). \quad [15]$$

Die Gln. [14] und [15] gestatten, B zu eliminieren. Nach Integration der erhaltenen Gleichung nach r haben wir

$$\frac{Vr^2}{4} + \left(\frac{A}{2} - \frac{A_1 h}{\Gamma_0} \right) \ln r = Rh \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_k}{\lambda_k} \left[\frac{D}{\Gamma_0} s h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) + \frac{b h \lambda_k}{6Ra\eta} c h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) \right] J_0 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right) + C_1, \quad [16]$$

wobei die Koeffizienten

$$\beta_k = Rh \frac{a_k}{\lambda_k} \left[\frac{D}{\Gamma_0} s h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) + \frac{b h \lambda_k}{6Ra\eta} c h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) \right]$$

alle Größen, die kein r enthalten, vereinigen.

Da bei $r \rightarrow 0$ das erste Glied auf der linken Seite und die Summe verschwinden, ist es notwendig, daß

$$\frac{A}{2} - \frac{A_1 h}{\Gamma_0} = 0.$$

Bei $r = R$, ist $C_1 = VR^2/4$, so daß die Gl. [16] in

$$-\frac{V}{4} (R^2 - r^2) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k J_0 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right) \quad [17]$$

übergeht.

Die obige Gleichung kann als Entwicklung der Funktion $V(R^2 - r^2)/4$ in der Reihe der Besselschen Funktionen aufgefaßt werden, so daß die Koeffizienten β_k und daher auch a_k nach den gewöhnlichen Methoden für die Berechnung der Fourier-Koeffizienten bestimmt werden können. So finden wir

$$a_k = \frac{VRJ_2(\lambda_k)}{h \left[\frac{D}{\Gamma_0} s h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) + \frac{b \lambda_k}{6Ra\eta} c h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) \right] J_1^2(\lambda_k) \lambda_k} \quad [18]$$

Die einzige Integrationskonstante A , die bisher noch nicht bestimmt worden ist, errechnen wir durch die Grenzbedingung [6f]. Um [13] berechnen zu können, ersetzen wir den Ausdruck für $B(r)$ in [15], und bei $z = 2$ sehen wir, daß alle Glieder im Ausdruck für v_s , mit Ausnahme des Gliedes A/hr bei $r = 0$, verschwinden, so daß $A = 0$ wird.

Am einfachsten läßt sich die Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten der Verdünnung des Films V_R/V [s. h. (1)] untersuchen, die durch ein und dieselbe Kraft²⁾ hervorgerufen wird,

$$F = 2\pi \int_0^R r p_{zz} dr, \quad [19]$$

wobei

$$p_{zz} = p - 2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=h/2} \quad [20]$$

die Normalkomponente des Tensors der Spannung ist. Beim Ausfließen aus dem planparallelen Film ist $(\partial v_z/\partial z)_{z=h/2}$ stets gleich Null und $p_{zz} = p$. Den Druck p berechnen wir durch [15], indem wir [8] einsetzen und nach r integrieren. So finden wir

$$p = p_0 - \frac{2b}{ah} \sum_{k=1}^{\infty} a_k c h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) J_0 \left(\frac{\lambda_k}{R} r \right), \quad [21]$$

wobei p_0 - der Druck im Meniskus ist ($r = R$). Beim Ausfließen nach Reynolds bekommen wir [9]:

$$p = p_0 + \frac{3\eta}{h^3} (R^2 - r^2) V_R. \quad [21a]$$

Wenn wir in [19] aufeinanderfolgend [21] und [21a] einsetzen und setzen die erhaltenen Ausdrücke für F gleich, wird

$$\frac{V_R}{V} = \frac{8bh}{3Ra\eta} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_2(\lambda_k)}{\left[\frac{D}{\Gamma_0} t h \left(\frac{\lambda_k h}{2R} \right) + \frac{b h \lambda_k}{6Ra\eta} \right] J_1(\lambda_k) \lambda_k^2} \quad [22]$$

In der oberen Formel wurde a_k durch [18] ersetzt³⁾.

Bei den Versuchen mit flüssigen Filmen überschreitet gewöhnlich dessen Dicke $2 \cdot 10^{-5}$ cm und dessen Radius - 0,1 cm nicht. Diese Maximalwerte geben für $\lambda_k h/2R$ bei $k = 5$ ($\lambda_5 = 14,93$) $\lambda_5 h/2R \simeq 1,5 \cdot 10^{-3}$.

²⁾ Die Kraft F in den beiden Fällen wird von dem Kapillardruck $2\sigma/R_1$ bestimmt, wobei R_1 der Halbmesser des Rohres ist (Abb. 2).

³⁾ Wenn im Film auch ein Spaltdruck wirkt, ändert sich die Kraft F . Sie ist aber wie p_0 nur eine additive Konstante (zu p) und beeinflußt den Wert V_R/V nicht (siehe [24]).

Die oberen Werte gestatten bei fast allen k eine Annäherung von

$$t h(\lambda_k h/2 R) \simeq \lambda_k h/2 R. \quad [23]$$

Das Verhältnis $J_2(\lambda_k)/J_1(\lambda_k) \lambda_k^2$, das außerdem unter dem Summenzeichen bleibt, nimmt sehr schnell mit dem Zunehmen von k ab. Das Glied mit $k = 5$ beträgt nur 5% von dem mit $k = 4$. Das bedeutet, daß mit ausreichender Genauigkeit die Summe nur bis zum 5. Glied berechnet werden kann. Die Formel [22] vereinfacht sich zu⁴⁾:

$$\frac{V_R}{V} = \frac{b}{3 a \eta} \left(\frac{D}{\Gamma_0} + \frac{b}{3 a \eta} \right). \quad [24]$$

Diese Gleichung kann direkt auf den Fall von unlöslichen Tensiden angewendet werden. Dazu muß die Austauschmöglichkeit zwischen Oberfläche und Innenvolumen beseitigt werden, d. h. $D = 0$. Wie zu erwarten, ist dann $V = V_R$.

Bei geringen Konzentrationen, genauer bei⁵⁾

$$c_0 \ll 3 D k T \eta / (a/b)^2, \quad [25]$$

kann das zweite Glied der Summe in der Klammer von [24] vernachlässigt werden, und für das Verhältnis V_R/V erhalten wir

$$\frac{V_R}{V} = \frac{b^2}{3 D k T a^2 \eta} c_0. \quad [26]$$

Bei hohen Konzentrationen kann das erste Glied in der Klammer von [24] vernachlässigt werden und V geht in den Grenzwert (V_R) über. Aus folgenden Gründen ist dieses Ergebnis etwas überraschend: Eine der Bedingungen, unter denen [24] gilt, ist $c_0 \ll a$. Gleichzeitig wird der Grenzwert von V bei hohen Konzentrationen der Tenside erreicht. Dieser Widerspruch ist nur scheinbar. Beide Bedingungen können nur erfüllt werden, wenn

$$3 D k T \eta (a/b)^2 < c_0 < a. \quad [27]$$

Für die von uns verwandten Lösungen (siehe exp. Teil) gilt für [27]

$$0,38 a < c_0 < a. \quad [27a]$$

Diese Verhältnisse sind offensichtlich möglich.

Vom physikalischen Standpunkt aus erscheint dieses Ergebnis ebenso unerwartet. Im ersten Augenblick müßte sich bei hohen Konzentrationen der Tenside die Diffusions-

⁴⁾ Die Summe $\sum_{k=1}^{\infty} J_2(\lambda_k)/J_1(\lambda_k) \lambda_k^2$, die in [23] erhalten wird, ist gleich $1/16$.

⁵⁾ Zur Lösung [25] ist Γ_0 durch seinen Wert von [11 a] ersetzt worden.

geschwindigkeit derart erhöhen, daß jede Abweichung der Oberflächenkonzentration vom Gleichgewichtswert Γ_0 sofort durch Diffusion der Tenside vom Innenvolumen in die Oberfläche des Films ausgeglichen würde. In diesem Fall ($\partial\sigma/\partial r = 0$) müßten die Oberflächen frei fließen und die Verdünnungsgeschwindigkeit größer als V_R sein. In Wirklichkeit ist in diesem Falle die Voraussetzung $\partial\sigma/\partial r = 0$ nicht korrekt und muß durch $\partial\Gamma/\partial r = 0$ ersetzt werden. Wir begnügen uns daher mit dem einfacheren Fall, den Film durch lösliche Tenside zu stabilisieren.

Nach [6 c] erhalten wir dann:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial r} = \frac{\partial\sigma}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{\partial r} = \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)_{z=h/2} = \text{const.}$$

Mit zunehmender Konzentration c_0 wächst $\partial\sigma/\partial\Gamma$ und $d\Gamma/dr$ nimmt ab, so daß $\partial\sigma/\partial r$ konstant bleibt. Daher kann die Bedingung [6 c] bei hohen Oberflächenkonzentrationen und schwacher Dehnung der Schicht erfüllt werden. Nimmt man an, daß ähnliche Erwägungen auch für lösliche Tenside gelten, wird trotz der verhältnismäßig hohen Konzentration im Innenvolumen die Diffusionsgeschwindigkeit gering sein, da die Abweichung vom Gleichgewicht klein ist.

Ist der Adsorptionsvorgang der langsamere der beiden Prozesse, kann man annehmen, daß die Konzentration der Tenside überall im Innenvolumen gleich c_0 ist und dann die Levitsche Methode (8) anstelle [5] verwenden. Dann ist

$$j_n = Q(\Gamma, c_0) - P(\Gamma). \quad [28]$$

Hier stellen $Q(\Gamma, c_0)$ und $P(\Gamma)$ die Geschwindigkeiten der Adsorption und der Desorption der Tenside auf der Oberfläche des Films dar. Bei geringen Abweichungen des φ vom Gleichgewichtswert Γ_0 , können die Funktionen Q und P in Reihen entwickelt werden. Begnügen wir uns mit den ersten Gliedern der Reihe, erhalten wir

$$j_n = \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma} - \frac{\partial P}{\partial \Gamma} \right)_{\Gamma_0} \Gamma_1 = \alpha \Gamma_1. \quad [28a]$$

Mit α ist der Ausdruck in der Klammer bezeichnet. Bei der Ableitung von [28a] ist die Tatsache berücksichtigt, daß bei Gleichgewicht

$$Q(\Gamma_0, c_0) = P(\Gamma_0).$$

Der Wert des Koeffizienten vor Γ_1 hängt vom Mechanismus der Adsorption ab. Für nicht sehr hohe Konzentrationen des adsorbierten Stoffs kann in ausreichender Näherung die Langmuir-Isotherme benützt

werden. In diesem Falle [8, 14] ist

$$P(\Gamma) = \alpha_0 \Gamma; \quad Q(\Gamma, c) = \beta c (1 - \Gamma/\Gamma_n),$$

und

$$j_n = \alpha_0 \Gamma_1 / (1 - \Gamma/\Gamma_\infty).$$

Die Bedeutung der Konstanten α_0 und Γ_∞ ist in (8) gegeben.

Der weitere Rechnungsweg ist identisch mit dem oben beschriebenen Fall von verlangsamer Diffusion, und die gleichen Annäherungen können verwendet werden. Ersetzen wir [28a] in [4] und beachten $\Gamma_1 \ll \Gamma_0$, erhalten wir

$$3 \Gamma_0 \frac{V}{h} - 2 \Gamma_0 \frac{d(rB)}{r dr} = -\alpha \Gamma_1. \quad [29]$$

Aus [6c] ergibt sich unter Berücksichtigung von $\partial\sigma/\partial r = -A_2 d\Gamma_1/dr$ $A_2 = -(\partial\sigma/\partial\Gamma)r_0$:

$$\frac{6\eta}{h^3} \left(Vr + \frac{A}{r} - 2Bh \right) = -A_2 d\Gamma_1/dr. \quad [30]$$

Wenn wir die beiden oberen Gleichungen mit [6e, f, g] kombinieren, können wir die Verteilung von Γ_1 wie folgt beschreiben:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_0 V}{\alpha h} [1 - I_0(\gamma r)/I_0(\gamma R)]. \quad [31]$$

Hier ist I_n die Zylinderfunktion n -ter Ordnung zweiter Art, und $\gamma = (6\eta\alpha_0/\Gamma_0 h kT)^{1/2}$. Das Verhältnis V_R/V finden wir aus [19]:

$$\frac{V_R}{V} = \frac{4A_2 \Gamma_0 h}{R^2 \eta \alpha} \left[1 - \frac{2}{\gamma R} \frac{I_1(\gamma R)}{I_0(\gamma R)} \right]. \quad [32]$$

In Abhängigkeit von γR kann V_R/V in Grenzfällen folgende Form haben:

Bei $\gamma R \ll 1$ ist

$$\frac{V_R}{V} = \frac{1}{1 + (\gamma R/2)^2} \approx 1. \quad [33]$$

Die physikalische Begründung in diesem Grenzfall ist die gleiche wie bei verlangsamer Diffusion.

Bei niedrigen Tensidkonzentrationen ($\gamma j R \gg 1$)

$$\frac{V_R}{V} = \frac{4 \Gamma_\infty h kT}{3 R^2 \alpha \eta \alpha_0} c_0. \quad [34]$$

Obwohl V_R/V linear von C_0 wie im Falle der verlangsamen Diffusion [vgl. 26] abhängt, ist die Neigung der Geraden V_R/V in beiden Fällen verschieden. Dadurch läßt sich unterscheiden, welche Mechanismen bei gegebenem System bestimmend sind. Die Eigenschaften der Lösung und des Tensids, die Konzentration c_0 und die Dicke des Films sind von entscheidender Bedeutung, welcher von den beiden Mechanismen bevor-

zugt wird. Einen Zusammenhang zwischen diesen Größen erhält man, wenn man die aufeinanderfolgenden Tensidflüsse (Adsorption und Diffusion - Gl. [5] und [28]) vergleicht:

$$D(\partial c/\partial z)_{z=h/2} = \alpha \Gamma_1. \quad [35]$$

Wenn wir die dimensionlosen Veränderlichen $Z = z/h$; $C = c/c_0$ und $\Delta\Gamma = \Gamma_1/\Gamma_0$ in [35] einfügen, so erhalten wir

$$\frac{dC}{dZ} - \frac{\Gamma_0 h \alpha}{Dc_0} \Delta\Gamma = 0. \quad [36]$$

Bei $\Gamma_0 h \alpha / Dc_0 \ll 1$ ist die Adsorption der bestimmende Prozeß und umgekehrt.

Die vorliegende Untersuchung gibt uns die Möglichkeit, auch eine andere Frage zu beantworten: welche Bedingungen würden einen durch Tenside stabilisierten dünnen flüssigen Film hervorrufen. Vom hydrodynamischen Standpunkt aus muß jedes flüssige System (mit allen am Anfang gestellten Bedingungen) unabhängig von den anderen Grenzbedingungen die Voraussetzung [6c] erfüllen. In dem Fall ist $z = h/2$ in [7] und [6c] einzusetzen. Durch Integration nach r von 0 bis R erhalten wir

$$\sigma(0) - \sigma(R) = (h/2) \Delta p, \quad [37]$$

wobei $\Delta p = p(0) - p(R)$.

Die Gl. [37] gilt für lösliche und unlösliche Tenside. Die Oberflächenspannung $\sigma(R)$ ist immer der statischen Spannung σ einer Lösung mit einer Konzentration c_0 gleich, und der Wert $\sigma(0)$ erfüllt die Bedingung [37]. Verringern wir die Konzentration c_0 , so erhöhen wir beide Oberflächenspannungen. Der Maximalwert von $\sigma(0)$ ist die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeit σ_0 . Nehmen wir an, daß in diesem Fall die Konzentration c_0'' ist und verringern wir die Konzentration unter c_0'' , indem wir die Bedingungen derart einhalten, daß Δp sich nicht verändert, so wird der Unterschied in den Oberflächenspannungen $\sigma(0) - \sigma(R)$ kleiner als $(h/2) \Delta p$ sein und der Film zerfällt, wenn das vorher nicht aus anderen Gründen geschieht. Das bedeutet, daß der Film nur bei einer Konzentration des Stabilisators, die größer als der gegebene Minimalwert C_0'' ist, existieren kann. Die gleichen Untersuchungen gelten auch für unlösliche Tenside, jedoch müßten wir dann anstelle von Volumenkonzentration, - mit Oberflächenkonzentration arbeiten. Die Bedingung [37] wurde zuerst von *Scheludko* abgeleitet (12), und zwar für unlösliche Tenside oder Stoffe mit derart geringer

Löslichkeit, daß der Fluß j_n als Null betrachtet werden kann. Da für unlösliche Filme $v_s = 0$ mit der Bedingung für die Existenz des Films zusammenfällt, folgert Scheludko, daß die Erfüllung der Gl. [37] eine Unbeweglichkeit der Filmoberflächen sichert. So zeigt unsere Schlußfolgerung, daß diese Gleichung nur die integrale Form der Bedingung [6c] darstellt, für deren Erfüllung v_s nicht gleich 0 sein muß.

Experimenteller Teil

Zur experimentellen Prüfung der Gln. [24] und [26] wurde die in (1-5) beschriebene Apparatur zur Untersuchung dünner flüssiger Schichten verwendet. Als Arbeitssubstanz diente Anilin, das durch Laurylalkohol stabilisiert wurde. Anilin wurde als Arbeitssubstanz gewählt, weil die Verdünnungsgeschwindigkeit höher ist, als man es aus Gl. [1] berechnet hat (3). Wasserfilme sind für solche Untersuchungen nicht geeignet, weil nach unveröffentlichten Angaben von Scheludko und Mitarb. auch bidestilliertes Wasser Filme bildet, für die die Gleichung [1] zutrifft. Ein anderer Grund organische Filme vor wässrigen zu bevorzugen, liegt im Vorhandensein des elektrostatischen Spaltdruck, zu dessen Unterdrückung eine gewisse Menge an Elektrolyt nötig ist. Obwohl nach der hier geschilderten Theorie die Gln. [24] und [26] nicht vom Ausflußdruck abhängen sollten, wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß dieser elektrostatische Spaltdruck beseitigt wurde.

Die Messungen wurden mit Filmen großer Dicke (von 1100 Å bis 2000 Å) durchgeführt. Bei diesen ist der Spaltdruck im Vergleich zum Kapillardruck äußerst klein und $d(1/h^2)/dt$ in [1] ist konstant. Die Durchmesser der Filme wurden klein gehalten ($6.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm} < R < 7.10^{-3} \text{ cm}$), weil bei diesen eine bessere Planparallelität des Films erreicht werden kann. Allerdings muß dabei in Kauf genommen werden, daß die Genauigkeit bei der Messung des Durchmessers geringer ist.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Substanzen gelegt, weil die gemessene Größe (die Verdünnungsgeschwindigkeit des Films) gegen grenzflächenaktive Verschmutzungen sehr empfindlich ist. Das verwendete Anilin p. a. wurde mit Zink mindestens zweimal vor jeder Messung destilliert. Als Kontrolle für die Reinigung und Reinheit des Anilins diente die Lebensdauer des Schaums τ nach Bartsch (6). Diese Zeit überschritt nicht 2,5 sec, während dieselbe für die niedrigste Arbeitskonzentration des Laurylalkohols ($5.37 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) $\tau = 13 \text{ sec}$ betrug. Der verwendete Laurylalkohol mit Qualifikation p. a. wurde keiner zusätzlichen Reinigung unterzogen. Alle Messungen wurden bei 20 °C vorgenommen.

Die Konstanten a und b wurden aus der Kurve $\Delta\sigma/c$ berechnet, die durch Messungen der Oberflächenspannung nach dem Ringabriß-Verfahren erhalten wurden. Aus den Ergebnissen (Abb. 3) wurde die Kurve berechnet, die der Gleichung von Schischkovski [11] entspricht. Entsprechende Werte der Konstanten sind $1/a = 3.8 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$, und $b = 1.1 \text{ dyn cm}^{-1}$. Wie man sieht, verliert die Gleichung von Schischkovski bei hohen Konzentrationen $c_0 > 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ihre Gültigkeit, ist jedoch für das von uns verwendeten Konzentrationsintervall gültig.

Der Wert V_R wurde nach der Gl. [1] für den Radius R berechnet, an dem die Messung vorgenommen wurde. Abb. 4 zeigt den Verlauf der Abhängigkeit $V/V_R = f(\log c_0)$ in einem großen Konzentrationsintervall. Daraus ist ersichtlich, daß der Ausfluß bedeutend

schneller als im Reynoldsschen Fall ist, und daß V/V_R mit zunehmender Konzentration abnimmt. Bei Konzentrationen von etwa $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, erreicht V/V_R den Grenzwert $V/V_R = 1$. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der Berechnung nach [27a] $c = 0.38$,

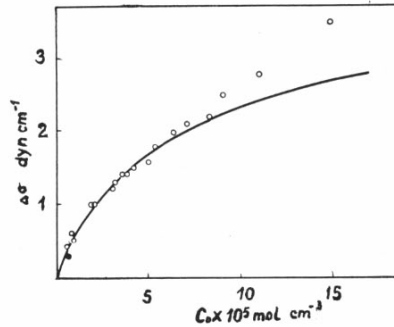


Abb. 3. Zusammenhang zwischen $\Delta\sigma$ und C_0 für Lösungen von Laurylalkohol im Anilin. Die Kurve entspricht der Gleichung von Schischkovski, wobei a und b aus den Versuchsdaten (Kreise bei kleinen Konzentrationen) berechnet wurden

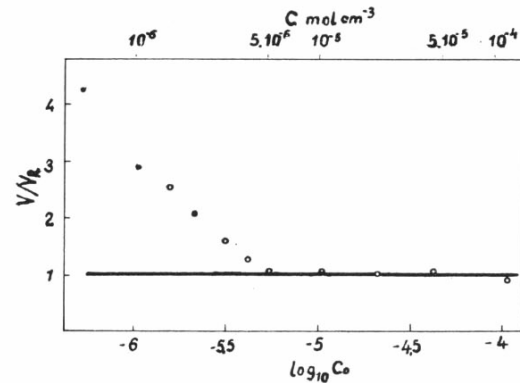


Abb. 4. Abhängigkeit V/V_R von $\log c_0$

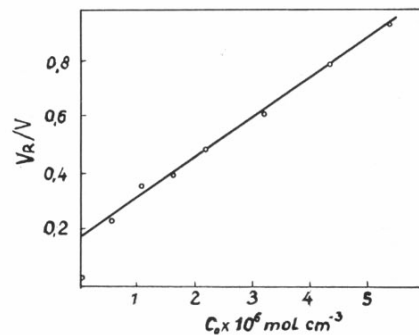


Abb. 5. Anfangsteil der Kurve V_R/V

$a = 10^{-6}$ überein. Bei weiterem Anwachsen der Alkoholkonzentration wurde in Übereinstimmung mit der Theorie keine Erhöhung von V/V_R beobachtet.

In Abb. 5 ist der Anfangsteil der Kurve $V_R/V = f(c_0)$ bei geringen Tensidkonzentrationen dargestellt. Nach der Formel [26] soll die Abhängigkeit

linear sein. Die durch die experimentellen Punkte gelegte Gerade führt nicht durch den Anfang des Koordinatensystems, wie es die Theorie erfordert. Diese Abweichung kann nicht nur durch das Vorhandensein undefinierter Tenside im Anilin erklärt werden, weil der letzte experimentelle Punkt bei $c_0 = 0$ (entsprechend dem reinen Anilin) bedeutend niedriger liegt als die Gerade angibt. Diese Abweichung hängt wahrscheinlich mit den nicht rechenfähigen hydrodynamischen Faktoren zusammen, so daß die Formel [26] für $c_0 = 0$ unsicher wird. Daher gilt in diesem Konzentrationsbereich die Annäherung [10] wahrscheinlich nicht.

Die experimentelle Neigung der Geraden (siehe Abb. 5) ist $1,4 \cdot 10^{-5}$. Unter Berücksichtigung der oben berechneten Werte von a , b und [26] ergibt sich daraus für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von D $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Der Diffusionskoeffizient kann auch aus dem Konzentrationsgrenzwert c_0' für den scharfen Übergang vom beschleunigten zu Reynoldsschen Ausfluß (siehe Abb. 4) nach Gl. [27] berechnet werden.

$$c_0' = 3 kT D \eta (a/b)^2.$$

Gemäß den Daten in Abb. 4 ist $C_0' = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, woraus $D = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ berechnet wird. Der etwas niedrigere Wert von D könnte, wie oben angeführt, mit der Abweichung V/V_R zusammenhängen.

Dieses Resultat wurde durch direkte Messungen von D in der in Abb. 6 schematisch dargestellten Zelle geprüft. Die Zelle besteht aus zwei Gefäßen mit einem

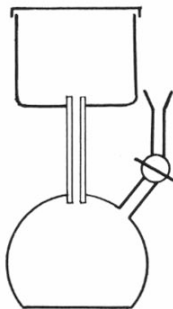


Abb. 6. Diffusionszelle

Volumen von etwa 15 cm^3 , die durch ein eingelötetes Röhrchen mit einem Durchmesser von $0,3 \text{ cm}$ und einer Länge von 3 cm verbunden sind. Im oberen Gefäß ist die Anilininlösung, im unteren reines Anilin untergebracht. Die Temperatur von 20°C wurde auf $\pm 0,20^\circ \text{C}$ konstant gehalten und jede Erschütterung im Versuchsraum vermieden. Die Konzentrationen der verwendeten Anilininlösungen waren $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. Um den stationären Diffusionsprozeß nicht zu stören (zeitunabhängiger Konzentrationsgradient im Röhrchen), waren die Differenzen zwischen der Anfangs- und der Endkonzentration jedes Versuches äußerst klein (z. B. war im unteren Gefäß die Differenz ungefähr $7 \cdot 10^{-6} - 20 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$). Die Zeit für die Bestimmung der stationären Diffusion wurde aus der Bedingung $t > (L/\pi)^2/D$ (17) berechnet. In unserem Fall ist $L = 3$, D ungefähr $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und $t = 10^5 \text{ sec}$. Da bei diesen Versuchen die Diffusion 13–25 Tage dauerte, konnte die diffundierte Menge von Laurylalkohol, bzw. D , nach dem 1. Fickschen Gesetz

$$D = \frac{cVL}{c_0St}$$

berechnet werden.

V – Volumen des mit reinem Anilin gefüllten Gefäßes
 c – Konzentration des diffundierten Anilins,
 c_0 – Ausgangskonzentration,
 s – Röhrchendurchmesser
 t – Diffusionszeit
 L – Rohrlänge.

Um eine ausreichende Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung zu erhalten, wurde der Gaschromatograph Perkin-Elmers verwendet.

Die auf diese Art bestimmten Werte von D lagen zwischen $1,1 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Dieses Ergebnis deckt sich befriedigend mit den oben erhaltenen Resultaten.

Die Verfasser möchten sich für die Mithilfe von *S. D. Ovscharov* und besonders von Prof. Dr. *A. Scheludko* für seine wertvollen Ratschläge und Ideen bedanken.

Zusammenfassung

Die Verdünnung eines mit löslichen Tensiden stabilisierten freien flüssigen Filmes wurde mit hydrodynamischen Methoden unter Berücksichtigung der Volumendiffusion der Tenside und der Adsorption der Tenside auf den Filmoberflächen untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen Zusammenhang zwischen der Verdünnungsgeschwindigkeit des Films und der Tensidkonzentration, der sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Es wird näher ausgeführt, unter welchen Bedingungen freie flüssige Filme stabil sind.

Summary

The outflow rate of free liquid film stabilized with a soluble surfactant was investigated from the hydrodynamic point of view. The volume diffusion of the surfactant and its adsorption on the film surface were taken into consideration. It was established that the outflow rate depends on the surfactant concentration. The experimental results were in a good agreement with our theoretical predictions. Thus the conditions for the existence of free liquid films were found and evaluated.

Literatur

- 1) *Scheludko, A.*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **123**, 1074 (1958).
- 2) *Scheludko, A., D. Exerowa*, Kolloid-Z. **168**, 24 (1960); *Scheludko, A., D. Platikanov*, Kolloid-Z. **175**, 150 (1961).
- 3) *Scheludko, A., D. Exerowa*, Izv. Khim. Inst. Bulgar. Akad. Nauk. **7**, 123 (1959).
- 4) *Duyvis, M. E.*, Thesis (Utrecht 1962); *Sonntag, H.*, III. Int. Kongr. f. grenzf. Stoffe, Bd. 2, 610, (1960); Mber. Dtsch. Akad. Wiss. **4**, 330 (1962); Z. physik. Chem. **221**, 365, 373 (1962); **227**, 248 (1964).
- 5) *Manev, E., M. Buleva*, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. (1966).
- 6) *Bartsch*, Koll.-Beih. **20**, 1 (1924).
- 7) *Scheludko, A.*, Colloid Chemistry (Amsterdam 1966).
- 8) *Levich, W.*, Physico-chemical hydrodynamics (Englewood Cliffs 1962).
- 9) *Reynolds, O.*, Phil. Trans. **177**, 157 (1886); *Targ, S.*, Osnovnie sadachi teorii laminarnikh techenii (Moskwa 1959).
- 10) *Scheludko, Dessimirov* and *Nikolov*, Annuaire Univ. Sofia **49**, 127 (1954/55).
- 11) *Scheludko, A.*, Izv. Inst. Fiziko-khim., Bulgar. Akad. Nauk. **2**, 165 (1962).

12) *Sheludko, A.*, Thin Liquid Films, *Advanc. Colloid Interf. Sci. Rev.* **1**, 391 (1969).

13) *Kaye, G. W.* and *T. H. Laby*, Tables of physical and chemical constants (London 1962).

14) *Adamson*, Physical Chemistry of Surfaces, *Interc. Rev.* (1963).

15) *Kochin, N. E., Kibel, Rose*, Teoreticheskaja gidromechanika (Moskwa 1948).

16) *Scheludko, A.*, *Proc. Koninkl. Wet.-Amsterdam B* **65**, 76 (1962).

17) *Koschlyakov, Gliner, Smirnov*, Osnovnie differenzialnie urawnenia mat. phisiki 546 (Moskwa 1962).

Anschrift der Verfasser:

Dr. *B. Radoev* et al.
Institut für Physikalische Chemie
Chemische Fakultät der Universität
Sofia (Bulgarien)