

ХИДРОДИНАМИКА НА ТЪНКИТЕ ТЕЧНИ ФИЛМИ. ВЛИЯНИЕ НА ПАВ ВЪРХУ ИЗТЪНЯВАНЕТО НА МИКРОСКОПИЧНИ ПЕННИ ФИЛМИ ОТ НИТРОБЕНЗОЛ

Е. Д. Манев, С. В. Сазданова, Хр. Ст. Василиев и И. Б. Иванов

Катедра по физикохимия

Досега с микроскопични пенни филми от нитробензол са проведени редица изследвания. Измерени са критичните дебелини на скъсване [1], получени са равновесни филми, стабилизирани от електростатично разклинящо налягане [2], изследвано е изтъняването и скъсването на филми от смес нитробензол-хексан [3]. За количествени оценки във всички тези случаи са необходими данни и за вандерваалсовото разклинящо налягане в тях.

По разработения от Шелудко и Ексерова динамичен метод [4, 5] е измерено вандерваалсовото разклинящо налягане в няколко други течности: вода [6], хлорбензол и бензол [7], анилин [8]. По динамичния метод разклинящото налягане се определя от скоростта на изтъняване на филма. За да се определи разклинящото налягане и неговата зависимост от дебелината на филма, в уравненията, описващи изтъняването на филма, трябва да бъдат отчетени и други ефекти, особено при малките дебелини (под 10^{-5} cm), където се проявява II. Съществено влияние, както показват теоретичните изследвания [9, 10] и опитните измервания при големи дебелини [9, 11], има обемната и повърхностната дифузия на ПАВ (повърхностно-активното вещество, което стабилизира филма). От теоретичните изследвания следва, че това влияние съществено зависи от концентрацията на ПАВ и неговата повърхностна активност. При това в зависимост от избора на ПАВ и неговата концентрация може да надделява единият или другият ефект и дори при определени условия някой от тях да бъде елиминиран. Дифузията на повърхностно-активното вещество винаги ускорява изтъняването и ако не се отчете правилно нейното влияние, за разклинящото налягане, определено по динамичния метод, могат да се получат стойности, много по-високи от теоретично изчислените.

Известни данни за влиянието на дифузията на ПАВ при малки дебелини, където скоростта на изтъняване на филма се определя и от разклинящото налягане, са получени вече за пенни филми от вода, стабилизирани с низши мастни киселини [11], от анилин с додецилов алкохол [12] и от хексадекан със силиконово масло [13]. За правилното интерпретиране на резултатите бяха необходими данни за вандерваалсовото разклинящо налягане и зависимостта му от дебелината на изследваните течности. В посочените работи [12] и [13] бяха използвани теоретичните изотерми, определени по предложения неотдавна от Василиев и Иванов [14] прост полуемпиричен метод за изчисляване на разклинящото налягане от теорията на Лифшиц.

Изследването на скоростта на изтъняване на филми при различна концентрация на ПАВ, както и сравняването на скоростите на изтъняване при различни ПАВ в един и същ разтворител би дало възможност да се разграничат двата ефекта: на обемната и на повърхностната дифузия. По-нататък сравнението на теоретичните предвиждания с опитните резултати за вандерваалсовото разклинящо налягане би позволило да се оцени точноста, с която то е измерено. Това беше и целта на настоящата работа.

Теоретичното пресмятане на разклинящото налягане в пенните филми от нитробензол беше проведено по получената в [14] формула:

$$(1) \quad \Pi = -\frac{A(h, T)}{6\pi h^3},$$

$$(2) \quad A(h, T) = A_0(T) + A^*(h),$$

$$(3) \quad A_0(T) = \frac{3}{4} k T \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^{2j},$$

$$(4) \quad A^* = \frac{3\eta}{4\pi} \frac{a^2}{2b} \left[1 - \left(\frac{Dh}{2b + Dh} \right)^3 \right]$$

(ϵ_0 е статична диелектрична константа, $D = 2\epsilon^{1/2}/c$, $\epsilon^{1/2} = \frac{1}{2}(n+1)$, n — коефициент на пречупване, c — скорост на светлината във вакуум; $a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$ и $b > 0$ са емпирични константи от формулата на Кирп [15], приложима според [14] за целия съществен за пресмятане на Π честотен интервал. За нитробензол по описания в [14] метод намерихме $a = 0,420$, $b = 2,0 \cdot 10^{-17}$ s/rad).

Опитно изследваните по динамичния метод микроскопични кръгли филми, образувани при приближаването на повърхностите на двойно вдлъбнатата капка в тръбичка [1—13], изтъняват под действието на каплярното налягане P_c , а при по-малка дебелина (под 10^{-5} cm) — и на разклинящото налягане Π .

При познат хидродинамичен закон на изтичане на филма (свързващ движещото налягане $\Delta P = P_c - \Pi$ със скоростта на изтъняване $V = -(dh/dt)$, която може да се мери опитно) и познато P_c може да се определи Π . Това е идеята, залегнала в динамичния метод [4, 5]. Скоростта на изтъ-

няване на тънък плоско-паралелен филм с тангенциално неподвижни повърхности се дава от уравнението на Рейнолдс:

$$(5) \quad V_{Re} = -\frac{dh}{dt} = \frac{2h^3 \Delta P}{3\mu r^2}$$

(h е дебелина на филма, t — време, μ — динамичен вискозитет).

За да бъде в сила уравнението за скоростта на изтъняване на течен филм, трябва течението да се извършва между плоско-паралелни твърди нетечещи повърхности. При пенните филми, стабилизирани с разтворимо ПАВ, повърхностите практически винаги текат, защото концентрационният градиент, предизвикан от увличането на ПАВ при изтичането (съответно градиентът на повърхностното напрежение, който забавя или спира течението в повърхностите), частично се компенсира чрез дифузия на ПАВ от обема на филма или чрез повърхностна дифузия. Този ефект е бил изследван теоретично, а ускорено спрямо рейнолдсовото изтъняване, дължащо се на обемна и повърхностна дифузия, е бил констатиран и експериментално.

Отношението на истинската към изчислената от уравнението на Рейнолдс скорост на изтъняване според Радоев, Димитров и Иванов [10] се дава с израза

$$(6) \quad \frac{V}{V_{Re}} = 1 - \left(1 + \frac{2D_s (\partial \Gamma / \partial c)}{Dh} \right) \frac{3D\mu}{\Gamma (\partial \sigma / \partial c)}$$

(V е истинската скорост на изтъняване, D — коефициент на обемна дифузия, D_s — коефициент на повърхностна дифузия, c — обемна концентрация на ПАВ, Γ — повърхностна концентрация на ПАВ, σ — повърхностно напрежение, μ — динамичен вискозитет, h — дебелина на филма).

Това уравнение е изведено при допускането, че определящият скоростта процес на преминаване на молекули на ПАВ от обема към повърхността е дифузията.

По динамичния метод Π се определя от скоростта на изтъняване на филми при дадена дебелина, сравнена със скоростта на изтъняване при голяма дебелина, където Π може да се пренебрегне в сравнение с P_c .

Уравнението за V_{Re} за двата случая може да се запише съответно

$$(7) \quad \begin{aligned} \text{— за голяма дебелина: } & \frac{dh^{-2}}{dt} = \frac{4}{3\mu r^2} P_c, \\ \text{за малка дебелина: } & \frac{dh^{-2}}{dt} = \frac{4}{3\mu r^2} (P_c - \Pi). \end{aligned}$$

От него за Π при дадена дебелина получаваме

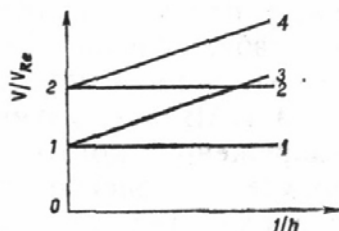
$$(8) \quad \Pi = P_c \left[1 - \frac{(dh^{-2}/dt)_h}{(dh^{-2}/dt)_o} \right],$$

където индексите h и o се отнасят съответно за дебелината, при която се определя Π , и за голяма дебелина, където Π се пренебрегва ($\Pi \ll P_c$).

Ясно е, че при определянето на стойностите на Π ще оказват влияние фактори, които водят до грешки по отношение на P_c или по отношение на скоростите в уравнение (8).

Опитът сочи като най-съществена причина отклонението от уравнение (5) поради дифузия на ПАВ (обемна и повърхностна).

Ясна представа за влиянието на обемната и повърхностната дифузия върху действителната скорост на изтичане на филмите и разликата от



Фиг. 1. Примерни зависимости V/V_{Re} от $1/h$

1 — валидно уравнението на Рейнолдс; 2 — преобладава влиянието на обемната дифузия; 3 — преобладава влиянието на повърхностната дифузия; 4 — комбинирано влияние на повърхностната и обемната дифузия

рейнолдсовата може да се получи, ако опитните резултати се нанесат в мащаб V/V_{Re} от $1/h$ (в този случай трябва да се познава действителното движещо налягане). Такива примерни зависимости са представени на фиг. 1. Анализът [12] е показал, че:

1. Поради това, че липсват данни за D_s , динамичният метод за определяне на Π може да бъде използван само при системи, в които повърхностната дифузия на ПАВ не играе съществена роля. В случай, че е налице съществено влияние на обемна дифузия, за определянето на Π от уравнение (8) за $(dh^{-2}/dt)_0$ трябва да се използва експерименталният наклон на праволинейната част на зависимостта.

2. Ако ускореното изтичане на филма се дължи на повърхностна дифузия на ПАВ при познато движещо налягане, то от опитни данни за скоростта на изтъняване и от (5) и (6) може да се определи коефициентът на повърхностна дифузия.

Опитна проверка на тези изводи е направена върху системи от вода [11], анилин [12] и хексадекан [13]. Първите две са подбрани така, че при изследваните там концентрации на ПАВ основна роля върху скоростта на изтъняване да играе повърхностната дифузия, и са определени дифузионните им коефициенти, а при третата система (хексадекан с повърхностно-активно вещество силиконово масло) опитно бе доказано, че повърхностна дифузия няма, и със задоволителна точност бе определено разклинящото налягане по динамичния метод.

ОПИТНА ЧАСТ

Изследването беше проведено по описаната в [11] микроинтерферометрична методика, като бяха взети всички мерки за работа при чисти дефинирани условия. Бяха използвани и подобренията, направени при изследването на филмите от хексадекан, описани в работа [13]. Всички опити бяха проведени при температура $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

Изследваният нитробензол подлагаме на допълнителна обработка: сушене с CaCl_2 и P_2O_5 и дестилация под вакуум. Силиконовото масло, тип 350 за газова хроматография, е произведено от фирмата E. Merck — Darmschtadt, а лауриловият алкохол, с чистота над 99%, е доставен от

Unilever Research laboratory, Port Sunlight. Последните две вещества не бяха подлагани на допълнителна преработка.

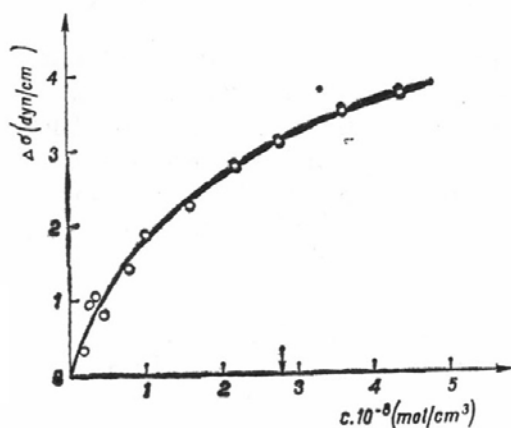
При анализа на опитните резултати е по-удобно да използваме уравнение (6) във вида

$$(6a) \quad \frac{V}{V_{Re}} = 1 + \frac{3D\mu}{\Gamma(\partial\Delta\sigma/\partial c)} + \frac{6D_s\mu(\partial\Gamma/\partial c)}{\Gamma(\partial\Delta\sigma/\partial c)} \frac{1}{h}$$

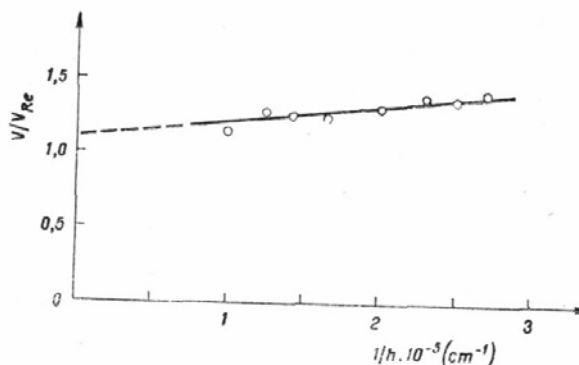
В горното уравнение ефектите на повърхностна и обемна дифузия са разделени и само членът, съдържащ D_s , зависи от дебелината. За да проверим теоретичната изотерма за Π , най-напред направихме опита със силното ПАВ — силикон 350. За това повърхностно-активно вещество очаквахме стойността на производната $\partial\Delta\sigma/\partial c$ при ниски концентрации да е голяма и от (6a) следва, че този член, съдържащ коефициента на обемна дифузия, трябва да клони към нула.

За да определим производните $\partial\Delta\sigma/\partial c$ и $\partial\Gamma/\partial c$ и Γ , използвахме разтвори с различна концентрация на ПАВ. Изменението на σ от концентрацията на повърхностно-активното вещество е представено на фиг. 2. Ако нанесем зависимостта на отношението V/V_{Re} от $1/h$ за разтвор с концентрация на ПАВ $2,78 \cdot 10^{-8}$ M/cm³, се получава линейна зависимост, слабо зависеща от h (фиг. 3) (V определяхме от графично диференциране на опитните данни, а V_{Re} изчислихме от уравнение (5)).

Този резултат се съгласува сравнително добре с уравнение (6a) и според нас определяща роля за хидродинамичното поведение на филма



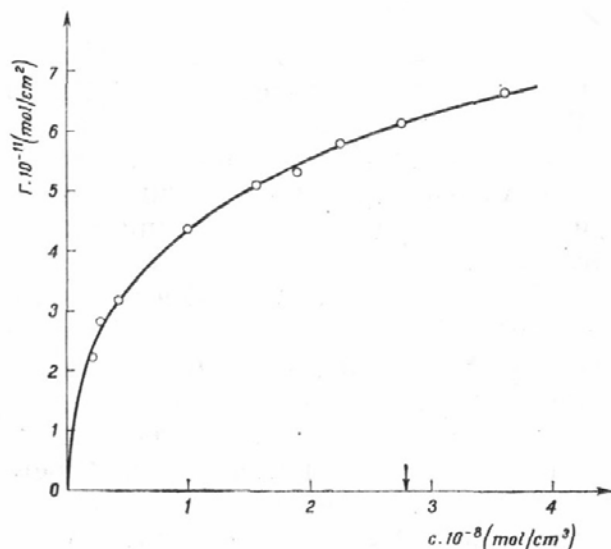
Фиг. 2. Зависимост на повърхностното напрежение σ от концентрацията на ПАВ c за разтвор на силикон 350 в нитробензол



Фиг. 3. Зависимост V/V_{Re} от $1/h$ за филми от нитробензол с концентрация на силиконово масло $2,78 \cdot 10^{-8}$ M/cm³

в изследваната система играе слабата повърхностна дифузия. Отрезът от ординатата, който ни дава правата на фиг. 3, е равен на 1,1 и е близък до теоретичния отрез (единица), следващ от уравнение (6a). Възможните причини за слабото отклонение могат да са евентуално липсата на пълно адсорбционно равновесие преди образуването на филма при ниски концентрации, малки изменения на радиуса на филма или неточности в определянето на капилярното налягане.

От наклона на правата на фиг. 3 можем да определим една стойност на коефициента на повърхностна дифузия на силиконовото масло в нитробензола за изследвания разтвор. Съответната повърхностна концентрация на ПАВ определяме от изотермата на Гибс $\Gamma = -(c/RT) (\partial \sigma / \partial c)$. За повърхностната концентрация получихме стойността $6,1 \cdot 10^{-11}$ M/cm². Чрез графично диференциране от зависимостта $\Gamma - c$ (фиг. 4) опреде-



Фиг. 4. Зависимост на повърхностната концентрация Γ от концентрацията на ПАВ c за разтвор на силикон 350 в нитробензол

лимехме производната $\partial \Gamma / \partial c$. И така от (6а) установихме коефициента на повърхностна дифузия $D_s = 4 \cdot 10^{-5}$ cm² · s⁻¹.

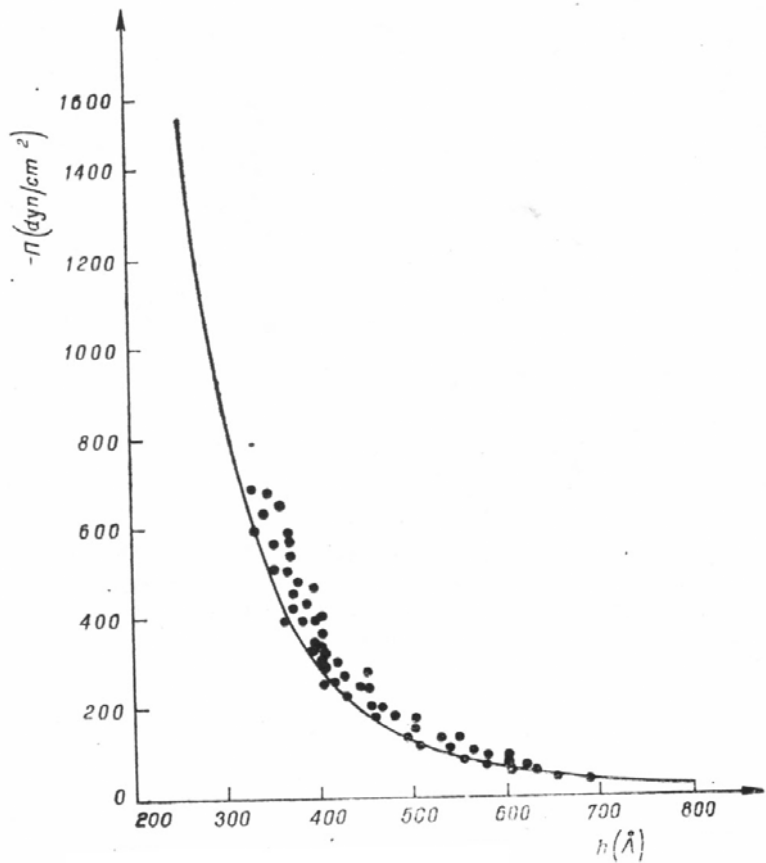
С помощта на графично диференциране е определено Π от уравнение (8) с помощта на измерените стойности за P_c . За целта използвахме три метода — изкачване на течност в капиляра, метод на Вилхелми и с платиново пръстенче. Използуваната капиляра и клетката за изследване на тънките филми са с еднакви размери. На фиг. 5 с точки са отбелязани опитните резултати за Π , а с плътна линия теоретичната изотерма на разклинящото налягане. Различието между теоретичните и експерименталните стойности е малко.

Със слабо повърхностно-активно вещество — лаурилов алкохол — бяха изследвани филми с концентрации $1,1 \cdot 10^{-5}$, $4,4 \cdot 10^{-5}$ и $17,8 \cdot 10^{-5}$ M/cm³. Опитните данни за V/V_{Re} от $1/h$ за трите концентрации са представени на фиг. 6. С увеличение на концентрацията наклонът намалява. Фактът, че точките лягат задоволително на права линия (при малки дебелини), а отношението V/V_{Re} нараства при намаление на дебелината и стойността на отреза е $2,2 \div 2,5$, говори за съществен ефект и на повърхностна, и на обемна дифузия.

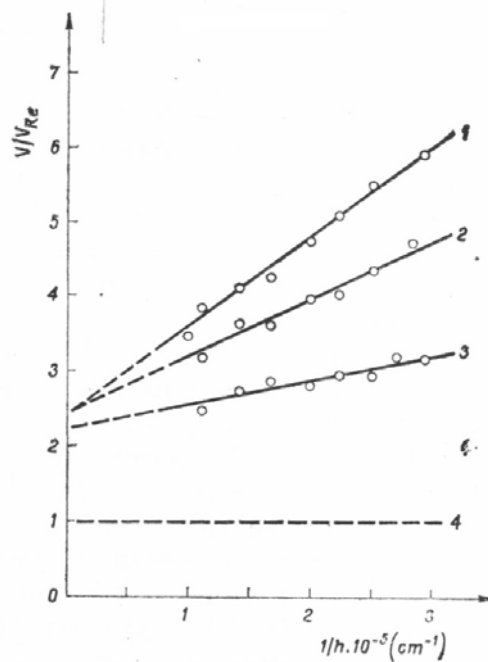
От наклоните на трите прави може да определим коефициентите на повърхностната и на обемната дифузия. Зависимостта на σ от c и Γ от c е представена на фиг. 7 и фиг. 8. Стойностите на P_c от концентрацията са нанесени в табл. 1. θ е ъгълът на умокряне на тръбичката-държател от изследвания разтвор, а капилярното налягане се определя по формулата

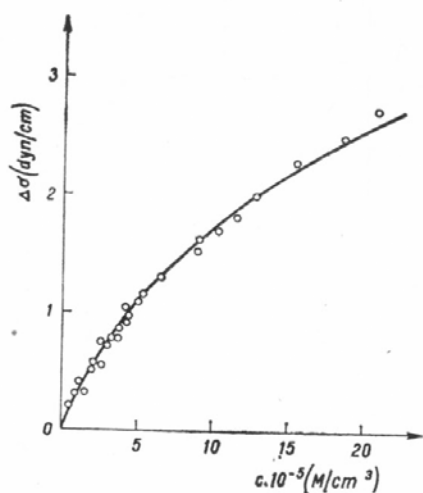
$$(9) \quad P_c = \frac{2\sigma}{R} \cos \theta,$$

Фиг. 5. Зависимост на разклинящото налягане Π от дебелината h на филми от нитробензол ($2,78 \cdot 10^{-8}$ М/см³ силиконово масло); плътната крива — теоретично изчислена зависимост

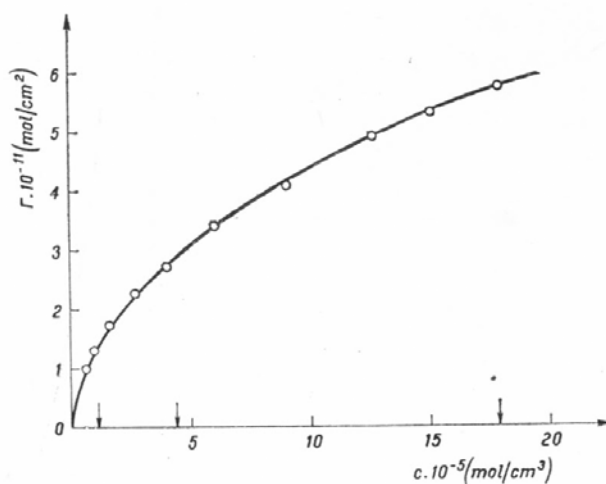


Фиг. 6. Зависимост V/V_{Re} от $1/h$ за филми от нитробензол с концентрация на лаурилов алкохол съответно: 1 — $1,1 \cdot 10^{-5}$; 2 — $4,4 \cdot 10^{-5}$; 3 — $17,8 \cdot 10^{-5}$ М/см³





Фиг. 7. Зависимост на повърхностното напрежение σ от концентрацията на ПАВ c за разтвор на лаурилов алкохол в нитробензол



Фиг. 8. Зависимост на повърхностната концентрация Γ от концентрацията на ПАВ за разтвор на лаурилов алкохол в нитробензол

Таблица 1

c (M/cm ³)	σ (dyn/cm)	$\cos \theta$	P_c (dyn/cm ²)
Лаурилов алкохол	43,5	0,98	475
$1,1 \cdot 10^{-5}$	42,3	0,94	440
$4,4 \cdot 10^{-5}$	41,5	0,78	360
$17,8 \cdot 10^{-5}$			
Силиконово масло			
$2,78 \cdot 10^{-8}$	40,8	0,95	430

където R е радиусът на държателя на двойно вдлъбнатата капка с филма. За коефициентите на повърхностна дифузия получаваме съответно: 1) $D_s = 6 \cdot 10^{-5}$; 2) $D_s = 8 \cdot 10^{-5}$; 3) $D_s = 7 \cdot 10^{-5}$, а за обемния коефициент във всички случаи $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Всички необходими изходни данни заедно с резултатите са представени на табл. 2.

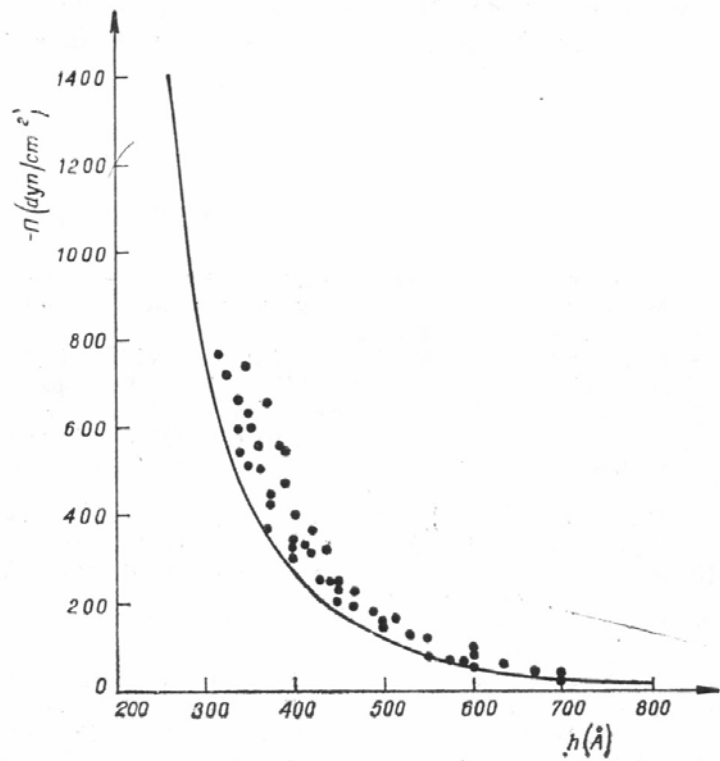
Опитно определяне на Π по динамичния метод при концентрации, отговарящи на правите 1 и 2, е безсмислено, ако не е известен коефициентът на повърхностна дифузия. При висока концентрация на лаурилов алкохол (права 3), където наклонът на зависимостта V/V_{Re} от $1/h$ е малък, това е възможно и дава близки стойности до тези, определени при повърхностно-активно вещество силиконово масло.

От получените криви $h^{-2} - t$ след графично диференциране определихме Π от уравнение (8).

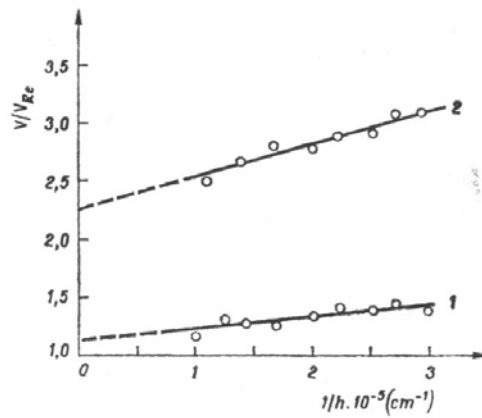
На фиг. 9 с плътна линия е представена отново теоретичната зависимост на Π от h , а точките са опитно получените резултати с ПАВ лаурилов алкохол ($1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M/cm}^3$). И в този случай за получените стойности на Π по динамичния метод получаваме разумни стойности.

Таблица 2

c (M/cm ³)	$d\sigma/dc$	Γ (M/cm ³)	$d\Gamma/dc$	$\frac{3D\mu}{\Gamma \partial \sigma / \partial c}$	$\frac{6D_s \mu \partial \Gamma / \partial c}{\Gamma \partial \sigma / \partial c}$	D	D_s
Лаурилов алкохол							
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	1,4	$1,20 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$6 \cdot 10^{-5}$
$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,45	$0,75 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-5}$
$17,8 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	1,25	$0,28 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$7 \cdot 10^{-5}$
Силиконово масло							
$2,78 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	0,1	10^{-6}	—	$4 \cdot 10^{-5}$



Фиг. 9. Зависимост на разклинящото налягане Π от дебелината h на филми от нитробензол ($1,78 \cdot 10^{-4}$ M/cm³ лаурилов алкохол)



Фиг. 10. Сравняване на зависимостите V/V_{Re} от $1/h$ за двете повърхностно-активни вещества: 1 — филми, стабилизирани със силиконово масло тип 350; 2 — филми, стабилизирани с лаурилов алкохол ($17,8 \cdot 10^{-5}$ M/cm³)

В резултат на двете изследвания можем да твърдим, че при първата система (нитробензол + $2,76 \cdot 10^{-7}$ М/см³ силиконово масло) има слабо проявена повърхностна дифузия, а при втората (нитробензол + $1,78 \cdot 10^{-4}$ М/см³ лаурилов алкохол) — комбинирано влияние на обемната и повърхностната дифузия, при което ускорението спрямо рейнолдсовото изтичане е значително по-голямо. На фиг. 10 са сравнени зависимостите V/V_{Re} от $1/h$ за двете повърхностно-активни вещества:

1. Филми, стабилизирани със силиконово масло тип 350.

2. Филми, стабилизирани с лаурилов алкохол при най-високата изследвана концентрация (права 3 от фиг. 6).

С помощта на двата опита доказахме експериментално, че в зависимост от вида и концентрацията на ПАВ съществено се променя кинетиката на изтъняване на свободни филми. Оттук следва, че приложимостта на динамичния метод за определяне на вандерваалсовото разклинящо налягане трябва да се анализира за всеки конкретен случай.

Постъпила на 14. III. 1978 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манев, Е. Д. Дисертация, Софийски университет, 1973.
2. Манев, Е. Д., М. Кабакчиева, М. Иванова. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 67 (1972/1973) 273.
3. Манев, Е. Д., М. Bouleva. — Colloid & Polymer Sci., 256 (1978) 375.
4. Шелудко, А. Д. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 50 (1955/1956) 99.
5. Шелудко, А., Д. Ексерова. — Изв. Хим. инст. БАН, 7 (1959) 123.
6. Шелудко, А. Д. — ДАН СССР, 127 (1959) 149.
7. Scheludko, A., D. Platikanov, E. D. Manev. — Trans. Faraday Soc., 40 (1965) 253.
8. Манев, Е. Д., М. Булева. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 61 (1966/1967) 217.
9. Radoev, V. P., E. D. Manev, I. B. Ivanov. — Kolloid-Z., 234(1) (1969) 1037.
10. Радоев, Б. П., Д. Димитров, И. Б. Иванов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 66 (1971/1972) 87.
11. Манев, Е. Д., Chr. Vassilieff, I. B. Ivanov. — Colloid & Polymer Sci., 254 (1976) 99.
12. Манев, Е. Д. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 70 (1975/1976) (под печат).
13. Василиев, Хр. Ст., Е. Д. Манев, З. Абаджиева, И. Б. Иванов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 70, кн. 2 (1975/1976) 11.
14. Vassilieff, Chr., I. B. Ivanov. — Z. Naturforsch., 31A (1976) 1584.
15. Krupp, H. — Advan. Colloid Interface Sci., 1 (1967) 111.

HYDRODYNAMICS OF THIN LIQUID FILMS. EFFECT OF SURFACTANTS ON THE THINNING OF MICROSCOPIC FOAM FILMS OF NITROBENZENE

E. D. Manev, S. V. Sazdanova, Ch. S. Vassilieff and I. B. Ivanov

Department of Physical Chemistry

(S u m m a r y)

The thinning of free (foam) films has been experimentally studied using the Sheludko-Exerowa dynamic method, at three different concentrations of a weak surfactant (normal lauryl alcohol). Accelerated thinning with respect to that following from the Reynolds equation, of the films was observed for the studied solutions. The analysis has shown that the reason for the accelerated thinning is the combined effect of bulk and surface diffusion of the surfactant, the effect of the surface diffusion being dependent strongly on the surfactant concentration. The coefficients of bulk and surface diffusion of lauryl alcohol in nitrobenzene have been evaluated.

The thinning of free films, stabilized by silicon oil, has been studied. The effect of the bulk diffusion of the surfactant is not essential and the effect of surface diffusion is weak (as compared with lauryl-alcohol surfactant); the surface diffusion coefficient has been calculated.

The disjoining pressure isotherm of free films of nitrobenzene has been determined from experimental dynamic measurements. The experimental results are in agreement with the dependence found theoretically.

Received March 14, 1978