

УДК 532.63

ВПЛИВ ФОРМИ КАПІЛЯРА НА ПРОЦЕС І РЕЗУЛЬТАТ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МЕТОДОМ ОБ'ЄМУ КРАПЛІ

Ю.О. Равський, І.С. Кісіль

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (03422)4-60-77, e-mail: zarichna@nung.edu.ua

Охарактеризовано основні параметри, які впливають на процес формування краплі досліджуваної рідини на торці капіляра. Досліджено процес утворення краплі на торці товстостінного і ножового капіляра. Встановлено основні фактори, які впливають на процес формування краплі і які впливають на результат вимірювання поверхневого натягу.

Ключові слова: поверхневий натяг, крапля, товстостінний капіляр, ножовий капіляр, площа контакту.

Охарактеризованы основные параметры, которые влияют на процесс формирования капли исследуемой жидкости на торце капилляра. Исследован процесс образования капли на торце толстостенного и ножового капилляра. Установлены основные факторы, которые влияют на процесс формирования капли и которые влияют на результат измерения поверхностного натяжения.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, капля, толстостенный капилляр, ножовой капилляр, площадь контакта.

Basic parameters are described which influence on the process of forming of drop of the explored liquid on the butt end of capillary. The process of formation of drop is explored on the butt end of the thick-walled and knife capillary. Basic factors are set which influence on the process of forming of drop, and which influence on the result of measuring of surface tension.

Key words: surface tension, drop, thick-walled capillary, knife capillary, area of contact.

Поверхневий натяг (ПН) – один із параметрів, який відіграє важливу роль у багатьох галузях промисловості. Вимірювання даного параметру тими чи іншими методами інколи представляє деяку складність у зв'язку з трудностю досягнення необхідної точності [1].

Одним із методів визначення ПН і динамічного ПН (ДПН) є метод об'єму краплі який полягає у визначенні об'єму однієї краплі, шляхом підрахунку загальної кількості крапель, що утворюються при витіканні певного об'єму досліджуваної рідини через вимірювальний капіляр. В основі методу лежить формула Тейта, уточнена Харкінсом і Брауном [2,3]:

$$\sigma = mgF / r, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi rF}, \quad (2)$$

де σ – поверхневий натяг, m – маса однієї краплі рідини, g – прискорення вільного падіння, r – радіус капіляра, V – об'єм краплі, $\Delta\rho$ – різниця густин між рідиною у краплі і навколишнім середовищем, F – коректуючий коефіцієнт.

Експериментально визначене значення коефіцієнту F є таким [4]:

$$F = 0.16696 + 0.19301 \left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}} \right) - 0.04886 \left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}} \right)^2 - 0.04963 \left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}} \right)^3. \quad (3)$$

Хоча даний метод визначення ПН рідин досить часто використовується, поряд із ним з'явився метод, в великій мірі зв'язаний з методом об'єму краплі і який базується на аналізі профілю краплі, яка знаходиться на торці капіляра і перебуває на границі стійкості, тобто перед відривом від торця капіляру [5].

Одним із параметрів, який необхідний для розрахунку значення ПН, є радіус площі контакту краплі з капіляром r , в якості якого приймають зовнішній радіус капіляра за умови, що границя рідкої фази перебуває на зовнішній кромці капіляру. На таку обставину впливає ряд факторів: ПН досліджуваної рідини і її густина, внутрішній і зовнішній діаметр капіляра, матеріал, з якого виготовлений капіляр. У зв'язку з цими обставинами необхідно чітко знати, який капіляр використовувати для

досліджень, з якого матеріалу і які повинні бути його геометричні розміри тощо.

Враховуючи викладене, розглянемо докладніше процес утворення крапель рідини з вихідного отвору капіляра при різних умовах його змочування досліджуваними рідинами.

Нехай у початковий момент (рис. 1, зліва) меніск рідини знаходиться у середині циліндричного отвору капіляра (пол. 1).

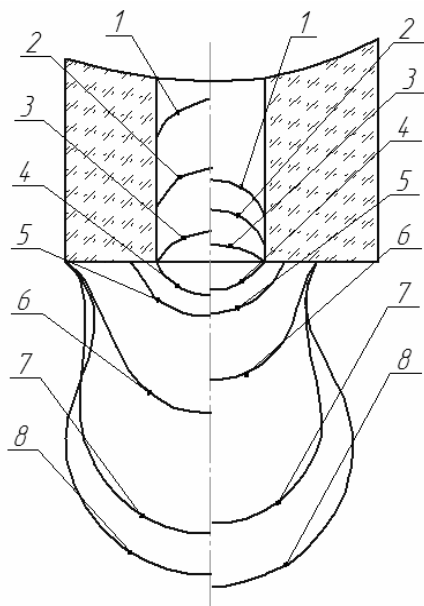


Рисунок 1 – Процес утворення краплі на торці товстостінного капіляру, матеріал якого змочується досліджуваною рідиною, при досягненні (зліва) і при недосягненні (справа) лінією трохфазного контакту зовнішньої кромки капіляра

У результаті подачі рідини, наприклад, за допомогою джерела з керованою витратою, меніск почне переміщатися вниз по каналу. При цьому крайовий кут змочування між стінкою

отвору капіляра і меніском в точці їх дотику через рідину буде являти собою кут натікання $\Theta_{нат}$ і буде меншим 90° . Досягнувши внутрішньої кромки на торці капіляра, кривизна поверхні меніска почне зменшуватися, зберігаючи при цьому незмінним кут $\Theta_{нат}$ (пол. 3). У якийсь із проміжних моментів меніск, здійснюючи рух на внутрішній кромці вихідного отвору капіляра, може прийняти горизонтальну форму, зберігаючи при цьому кут $\Theta_{нат}$. Перемістившись на горизонтальну поверхню нижнього торця капіляра меніск досягне деякого пол. 4, при якому кут контакту рідини з торцем капіляра також буде рівним $\Theta_{нат}$.

В багатьох випадках стадії утворення краплі (пол. 5, 6) відбуваються так, що крапля не є симетричною відносно осі капіляра (рис. 2), що може вплинути на подальші стадії формування краплі, і що викликано неперпендикулярністю положення капіляра, неякісним виготовленням торця капіляра тощо.

Рухаючись далі по горизонтальній поверхні торця і зберігаючи кут $\Theta_{нат}$, в якийсь із проміжних моментів на поверхні меніска може з'явитися перегин (пол. 5), в якому радіус кривизни поверхні меніска міняє знак. Однак кут $\Theta_{нат}$ продовжує зберігатися. Виникнення перегину на поверхні меніска можливо при певних значеннях діаметру площі контакту меніска з торцем d_c , поверхневого натягу σ на межі розділу рідини в краплі - зовнішнього середовища, величини крайового кута натікання $\Theta_{нат}$, різниці густин фаз $\Delta\rho$, внутрішнього $d_{вн}$ і зовнішнього $d_{зовн}$ діаметрів капіляра. Сприяють утворенню перегину на меніску низькі значення поверхневого натягу і крайового кута натікання, збільшення площі контакту основи меніска з торцем капіляра і різниці густин фаз, а також великі значення внутрішнього і зовнішнього діаметрів капіляра.

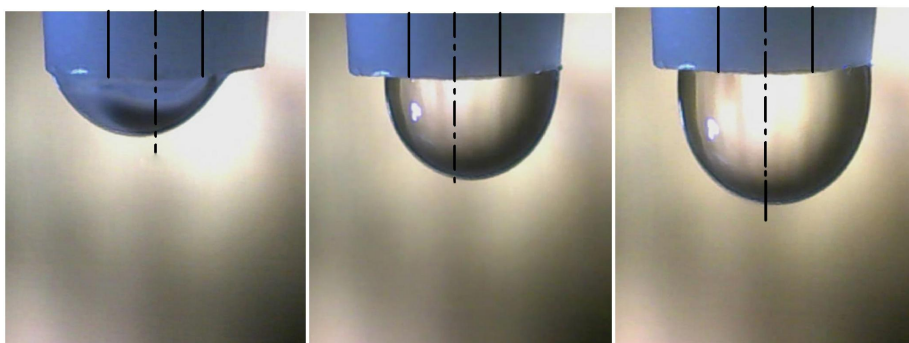


Рисунок 2 – Різні стадії утворення несиметричної відносно осі капіляра краплі

При цьому можливі випадки, коли повністю горизонтального положення меніск, проходячи внутрішню кромку, взагалі не буде приймати. При горизонтальній формі центральної частини меніска його приконтурна частина може бути опуклою вгору, а потім при горизонтальній формі приконтурної частини центральна частина може бути опуклою вниз.

Для великих значеннях σ і $\Theta_{нат}$ ($\Theta_{нат} < 90^\circ$), а також малих значеннях d_c , $d_{вн}$, $d_{зв}$ і $\Delta\rho$ можливий випадок, що меніск, рухаючись по торці капіляра, досягне зовнішньої кромки капіляра без перегину на поверхні, зберігаючи при цьому кут $\Theta_{нат}$. (рис. 3).



Рисунок 3 – Утворення краплі при досягненні зовнішньої кромки капіляра

Можливі випадки, що меніск краплі з утвореним перегином на поверхні взагалі не досягне зовнішньої кромки (при малих значеннях σ , $\Theta_{нат}$ і великих d_c , $d_{вн}$, $d_{зв}$ і $\Delta\rho$). При цьому крапля почне утворюватися на стадії останнього положення меніска на торці капіляра (рис. 4), або (при великому значенні $d_{вн}$) навіть на внутрішній кромці капіляра.

Форма меніска в кожному і вищевказаних станів висячої краплі, а також в наступних може бути визначена шляхом розв'язку системи диференціальних рівнянь капілярності з урахуванням конкретних умов існування меніска [5].

Розглянемо спочатку процес утворення краплі рідини на зовнішній кромці капіляра, тобто припустимо, що її меніск, переміщуючись по горизонтальній поверхні торця, все більш при цьому прогинаючись вниз і зберігаючи $\Theta_{нат}$, досягне зовнішньої кромки капіляра (пол. 6, рис. 1). При цьому форма меніска краплі під торцем почне значно змінюватися,

збільшуючись в об'ємі і по висоті, в результаті чого на меніску утвориться перешийок і меніск перетвориться на явно виражену висячу краплю (рис. 5).

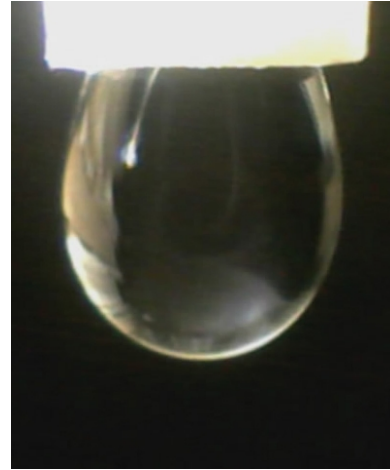


Рисунок 4 – Утворення краплі в положенні між зовнішньою і внутрішньою кромкою торця капіляра



Рисунок 5 – Утворення краплі з перешийком на зовнішній кромці торця капіляру

Зовнішня кромка стає "шарніром", на якому буде підвішена висяча крапля (пол. 7, рис. 1). При цьому кут між горизонтальною поверхнею торця капіляра і поверхнею висячої краплі по лінії їх перетину через рідину стане більшим крайового кута натікання, незважаючи на те, що по лінії контакту цих фаз цей кут в результаті надходження рідини стане меншим Θ_n і буде наближатися до крайового кута відтікання $\Theta_{відт}$. (пол. 7, рис. 1).

Збільшення об'єму висячої краплі буде тривати таким чином до тих пір, поки кут Θ не стане рівним куту відтікання $\Theta_{відт}$ (пол. 8, рис. 1) при незмінній площі контакту рідини у висячій краплі з торцем капіляра. Як тільки наступить

стан. при якому $\Theta = \Theta_{\text{крит}}$, подальше незначне збільшення об'єму висячої краплі вимагатиме відтікання краплі по торцю. У результаті цього наступить нерівноважний стан, що стане причиною розриву поверхні висячої краплі по діаметру перешийка. У процесі розриву у висячій краплі будуть мати місце значні перетікання рідини через перешийок із однієї частини її об'єму в іншу. Після розриву утворюється відокремлена падаюча крапля і новий меніск з крайовим кутом натікання $\Theta_{\text{нат}}$ який займе пол. 8 (рис.1). Необхідно відмітити, що за деяких обставин (в'язкість рідини, її витрата в капілярі) крім першої великої краплі може утворитися друга значно менша за об'ємом крапля. Однак в загальному об'єм цих крапель слід вважати як об'єм однієї утвореної краплі.

З вищевикладеного аналізу процесу утворення краплі на зовнішній кромці товстостінного капіляра слідує, що внаслідок того, що ця кромка стає "шарніром" для лінії контакту поверхні висячої краплі з поверхнею торця, крайовий кут змочування (як кут між горизонтальною площиною торця капіляра і дотичною до поверхні краплі на лінії контакту краплі з горизонтальною поверхнею торця капіляра через рідину у краплі) не впливає на параметри висячої краплі в момент відриву і параметри падаючої краплі, оскільки відрив краплі відбувається тоді, коли лінія контакту трьох фаз з горизонтальною площиною торця капіляра уже зміститься на заокруглену зовнішню кромку.

Процес утворення краплі з одного із проміжних станів під торцем капіляра у випадку, коли меніск з перегином не досягне зовнішньої кромки капіляра, відбувається таким чином (рис. 1, справа).

Досягнувши, наприклад, пол. 6 (рис. 1), форма меніска почне змінюватися таким чином, що площа контакту його з торцем капіляра буде незмінною, а крайовий кут почне зменшуватися при збільшенні об'єму меніска і його висоти (пол. 7, рис. 1). Такий процес буде продовжуватися до тих пір, поки крайовий кут змочування не стане рівним куту відтікання. У процесі цього на поверхні меніска утвориться перешийок і меніск буде мати явно виражену форму висячої краплі (пол. 8, рис. 1). Як тільки крайовий кут змочування стане рівним кутку відтікання $\Theta_{\text{крит}}$ подальше незначне збільшення об'єму краплі буде "вимагати" відтікання краплі. У результаті цього наступить нерівноважний стан і відбудеться розрив висячої краплі по перешийку. В процесі розриву через перешийок будуть мати місце перетікання

рідини з однієї частини висячої краплі в іншу і в результаті утвориться падаюча крапля (може бути і дві) і новий меніск, що займе пол. 6 (рис. 1) з крайовим кутом змочування, рівним кутку натікання.

На відміну від розглянутого раніше процесу утворення краплі на зовнішній кромці товстостінного капіляра об'єм і інші параметри висячої краплі в момент відриву, а також краплі, що відокремилася, у випадку, коли межа розділу фаз не досягла зовнішньої кромки капіляра, залежать від крайового кута змочування рідиною торців капіляра, а конкретніше від кутів натікання $\Theta_{\text{нат}}$ і відтікання $\Theta_{\text{відт}}$ на межі розділу трьох фаз.

Таким чином, об'єм краплі, що відокремилася, при умові її утворення в одному із проміжних положень між внутрішньою і зовнішньою кромками на торці капіляра є не тільки функцією поверхневого натягу і різниці густин двох фаз (капілярної постійної), але і функцією крайового кута змочування на границі розділу трьох фаз. Окрім цього при розрахунку ПН за формулою (1) або (2) буде не правомірним в якості параметра r підставляти значення радіусу капіляра, оскільки крапля сформована між зовнішньою і внутрішньою кромкою торця капіляра і для проведення розрахунків необхідний радіус зони контакту краплі з торцем капіляра.

З метою більш повного аналізу впливу форми капілярів на процес утворення крапель як у випадку змочування, так і у випадку незмочування рідиною матеріалу капіляра розглянемо утворення крапель цих рідин із капіляру ножової форми (рис. 6).

Досягнення меніском обох рідин нижньої ножової кромки відбувається аналогічно вищеприписаному. Потім, у випадку змочуваної рідини (ліва частина рис. 6) меніск з пол. 2 переходить в пол. 3, при якому лінія контакту трьох фаз буде знаходитися вище цієї лінії контакту для пол. 2. Пол. 3 є крайнім положенням, при якому кут змочування ще рівний куту натікання (рис. 7).

Подальше збільшення об'єму краплі при незмінній площі контакту призведе до зменшення кута контакту. Граничним являється такий стан висячої краплі при незмінній площі контакту, коли кут контакту стане рівним куту відтікання (пол. 4, рис 6.). Подальше незначне збільшення об'єму рідини у висячій краплі призведе до нестійкого її стану, в результаті чого відбудеться утворення падаючої краплі і нового меніска рідини, положення якого буде відповідати пол. 3 (рис 6.) з кутом контакту рівному куту натікання.

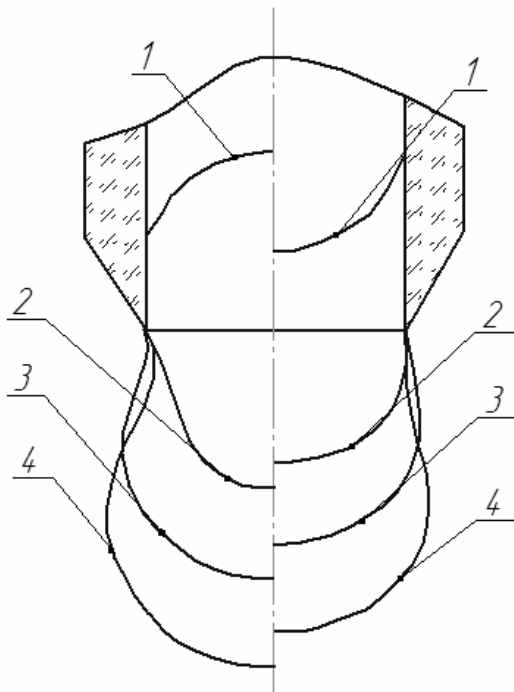


Рисунок 6 - Утворення краплі на торці ножового капіляру, матеріал якого змочується (зліва) і не змочується (справа) досліджуваною рідиною



Рисунок 7 – Утворення краплі на ножовому капілярі

При утворенні краплі незмочуваної рідини (права частина рис. 6) після досягнення пол. 2, при якому кут між площиною торця капіляра і дотичною до поверхні меніска в точці контакту рівний $\Theta_{\text{нат}}$, подальше збільшення об'єму краплі призведе до переміщення лінії контакту фаз вгору по зовнішній кромці капіляра до тих пір,

поки на поверхні краплі поблизу поверхні торця не з'явиться перегин, незважаючи на те, що кут контакту трьох фаз буде рівним куту натікання $\Theta_{\text{нат}}$ (пол. 3, рис. 6). Пол. 3 буде крайнім з положень, прийнятих краплею на торці ножового капіляра. Подальше збільшення об'єму рідини висячої краплі призведе до зменшення кута контакту при постійній площі контакту. Граничним із станів висячої краплі буде такий, при якому кут контакту стане рівним куту відтікання при незмінній площі контакту між висячою краплею і торцем капіляра (пол. 4, рис. 6).

Подальше незначне збільшення об'єму краплі призведе до нестійкого її стану і в результаті до утворення падаючої краплі і нового меніска (пол. 3 або пол. 2, рис. 6).

З аналізу розглянутих процесів утворення крапель на торці ножового капіляра і на зовнішній кромці товстостінного капіляру слідує, що параметри утворених крапель перед відривом однакові для рідин, які змочують і не змочують матеріал капіляру для двох типів капілярів і від крайового кута змочування не залежать. При цьому стверджувати, що ці параметри однакові при інших постійних умовах для змочуючих і незмочуючих рідин не можна, так як поверхні утворених висячих крапель відрізняються по формі, особливо поблизу поверхні торця капіляра. Параметри відокремлених крапель змочуючої рідини, так як і утворених нових менісків за інших однакових умов також однакові. Параметри відокремлених крапель незмочуваної рідини, також як і утворених нових менісків за інших однакових умов можуть бути однаковими (при $\Theta_{\text{відт}} < 90^\circ$), або різними при ($\Theta_{\text{відт}} > 90^\circ$).

Крім цього, при проведенні досліджень на товстостінних капілярах слід враховувати, що границя краплі рідини не завжди досягатиме зовнішньої кромки капіляра, що впливатиме на точність вимірювання. У зв'язку з цим слід використовувати ножовий капіляр, у якому радіус зони контакту практично збігається з радіусом вихідної ножової кромки капіляра, або визначати радіус зони контакту краплі з торцем товстостінного капіляра на основі отриманих експериментальних даних (фотографій краплі перед відривом), що дозволить визначати значення ПН з більшою точністю.

ВИСНОВКИ

Проведений аналіз процесу утворення краплі на торці товстостінного і ножового капіляру. В результаті цього встановлено, що для проведення вимірювання поверхневого натягу рідин необхідно точно визначати радіус площі

контакту краплі рідини і торця товстостінного капіляра, що не завжди вдається зробити у випадку, коли границя краплі не доходить до зовнішньої кромки капіляра. У зв'язку з цим рекомендується використовувати ножовий капіляр.

1. Русанов А.И. Межфазная тензометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. –СПб: Химия, 1994.- 400 с. 2. Harkins W.D. The determination of surface tension and the weight of falling drops / W.D. Harkins // J.Amer. Chem. Soc. - 1919 - v. 41 - P. 499-524. 3. Brown F.E. A simple apparatus for the accurate and easy determination

of surface tension with a metal thermoregulator for the quite adjustment of temperature / F.E. Brown // J.Amer.Chem.Sos. - 1916 - t. 38 - P 246-255. 4. Lando J.L. Tabulated correction factors for the drop-weight-volume determination of surface and interfacial tensions / J.L. Lando, H.T. Oakly // J. Colloid and Interface Sci. - 1967 - v. 25 - N 4 - P. 526-530. 5. Adamson A.W., Gast A.P. // Physical Chemistry of Surfaces. -1997. –V.6. - P. 42-50.

Поступила в редакцію 15.04.2011 р.

**Рекомендував до друку докт. техн. наук,
проф. Костишин В.С.**