

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
ЛАБОРАТОРИЯ ПО ИНЖЕНЕРНА ХИМИЧНА ФИЗИКА

296

КРАСИМИР ДИМИТРОВ ДАНОВ

**ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНАТА РЕОЛОГИЯ
ВЪРХУ СТАБИЛНОСТТА НА
ТЕЧНИ ФИЛМИ И КОМПЛЕКСНИ ФЛУИДИ**

ДИСЕРТАЦИЯ
ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА НАУЧНАТА СТЕПЕН
"ДОКТОР НА НАУКИТЕ"

София, 2000 г.

Дълга специална благодарност:

На *моеото семейство* за всестранныя подкрепа по време на трудния път в реализацията на научните проблеми;

На моите колеги, *проф. д-р Иван Б. Иванов и д-р Петър Кралчевски*, които ме насочиха към проблемите на физико-химичната хидродинамика в момент на кръстопът и с които създадохме една немалка част от публикациите ми до момента;

На моите колеги, *д-р Николай Денков и д-р Теодор Гърков*, с които рамо до рамо реализирахме редица интересни идеи в областта на взаимодействията между флуидните частици;

На *проф. Франц Дурст* от Германия, който в продължение на осем години и до днес поддържа активни нашите научни контакти с Университета в Ерланген-Нюрнберг;

На *д-р Ханс Расцилие, д-р Рихард Ауст, д-р Улрих Ланге и Норберт Алеборн* от Германия, с които съвместно работихме в областта на хидродинамичните взаимодействия на частици в присъствие на междуфазови граници и върху определяне влияние на повърхностно активните вещества върху стабилността на филми;

На *д-р Бернард Полини* от Франция, който с изключителното си умение на експериментатор направи възможни сложните измервания на подвижността на частици на границите на везикули;

На *проф. Куниаки Нагаяма* от Япония, който създаде отлични условия за написването на тази дисертация по време на престоя ми в неговата лаборатория в Оказаки;

На *д-р Румяна Димова, Йордан Петков и Красимир Великов*, чинто експерименти потвърдиха теоретичните предсказания и в редица случаи послужиха за основа на разработването на нови модели за описание на явленията;

На всички, с които активно работихме съвместно и с които обменяхме идеи, проверявахме твърдения, спорихме по една или друга математическа постановка или програма, за да се достигне до краен завършен вид на всяка една публикация.

София, септември 2000 г.

Красимир Данов

**ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНАТА РЕОЛОГИЯ ВЪРХУ СТАБИЛНОСТТА
НА ТЕЧНИ ФИЛМИ И КОМПЛЕКСНИ ФЛУИДИ**

СЪДЪРЖАНИЕ

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА	vii
Доклади и постери пред научни конференции и симпозиуми	x
Уводни бележки	xiii
1. ВЪВЕДЕНИЕ	1
2. МАТЕМАТИЧЕСКИ МОДЕЛ НА МНОГОКОМПОНЕНТНИ СРЕДИ И МАТЕРИАЛНИ ПОВЪРХНОСТИ С ЛИНЕЙНИ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА	5
2.1. Динамика на материална повърхност	6
2.2. Линейните реологични съотношения на междуфазова повърхност като следствие от принципите на неравновесната термодинамика	10
2.3. Повърхностна дифузия, повърхностен вискозитет на разширение и прехлъзване, повърхностни химични реакции и конформации на високомолекулни повърхностно активни вещества	12
2.4. Математическа постановка на задачите при материални повърхности с ротационна симетрия	16
2.5. Нехидродинамични взаимодействия между материални повърхности на малки разстояния	21
3. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ И ВРЪЗКАТА И С ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОТО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА ЕДИНИЧНА ПОВЪРХНОСТ	24
3.1. Определяне реологичните параметри на междуфазова повърхност при известна времева зависимост на деформацията	26
3.2. Зависимост на честотните характеристики на осцилираща капка от реологичните параметри на междуфазова повърхност	32
3.3. Приложение на теоретичните модели в експериментите за определяне на повърхностен вискозитет на разширение и Гибсова еластичност на междуфазова граница	36
3.4. Кинетика на адсорбция от мицеларни разтвори при силно изразен конвективен режим	39

4.	КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИТЕ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА	45
4.1.	Термодинамика на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества на междуфазова граница	48
4.2.	Кинетика на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества на междуфазова граница при малки отклонения от равновесие	54
4.3.	Влияние на концентрацията на сол върху кинетиката на адсорбция	61
4.4.	Кинетика на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества при големи отклонения от равновесие	65
4.5.	Барьерно и дифузионно контролируема кинетика на адсорбция на йоногенни повърхностни активни вещества	71
5.	ХИДРОДИНАМИЧНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЧАСТИЦА ПЛЪЗГАЩА СЕ ПО МЕЖДУФАЗОВА ПОВЪРХНОСТ	75
5.1.	Движение на сферична частица на плоска междуфазова граница	78
5.2.	Експериментално определяне на ниски повърхностни вискозитети на прехлъзване	83
5.3.	Плъзгане на сферична частица по сферична междуфазова граница	88
5.4.	Експериментално определяне повърхностния вискозитет на прехлъзване на везикули	94
5.5.	Влияние на Гибсовата еластичност и повърхностния вискозитет върху хидродинамичното съпротивление на диск в мембрана	100
6.	ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА ВЪРХУ ХИДРОДИНАМИЧНИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРЕХЛЪЗВАНЕ	107
6.1.	Обобщение на формулата на Айнщайн за вискозитет на разредени емулсии	110
6.2.	Движение на сферична частица в близост до междуфазова граница	116
6.3.	Влияние на реологичните свойства на границите на флуиден слой върху хидродинамичното съпротивление и момент на частица, движеща се в близост до междуфазовите повърхности	128
6.4.	Движение на капки във флуидни слоеве с материални повърхности	137
7.	ДИНАМИКА НА СБЛИЖАВАНЕ НА МЕЖДУФАЗОВИ ГРАНИЦИ	142
7.1.	Влияние на повърхностно активните вещества върху скоростта на сближаване на две недеформирани капки	145
7.2.	Разстояние на образуване на плоскопаралелен филм и на възникване на големи деформации	152

7.3.	Влияние на менискуса и повърхностните реологични свойства върху скоростта на изтъняване на плоскопаралелни филми	159
7.4.	Влияние на йоногенните повърхностно активни вещества върху скоростта на изтъняване на филми	166
8.	ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА МЕЖДУФАЗОВИ ПОВЪРХНОСТИ ВЪРХУ УСТОЙЧИВОСТТА НА ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ СТАБИЛИЗИРАНИ С ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА	175
8.1.	Устойчивост на филм между две слабдеформирани приближаващи се мехурчета	178
8.2.	Устойчивост на почти плоскопаралелен изтъняващ филм	184
8.3.	Устойчивост на равновесни филми стабилизирани с йоногенни повърхностно активни вещества	191
8.4.	Влияние на масопреноса през тънък течен филм върху устойчивостта му	194
8.5.	Стабилност на филми под въздействие на масопренос от дисперсната фаза	201
9.	ВЛИЯНИЕ НА ИЗПАРЕНИЕТО ОТ МЕЖДУФАЗОВИ ГРАНИЦИ ВЪРХУ УСТОЙЧИВОСТТА НА ТЪНКИТЕ ТЕЧНИ ФИЛМИ	207
9.1.	Линеен анализ на устойчивостта на изтъняващ под действие на изпарението филм	208
9.2.	Влияние на междумолекулните сили върху стабилността на изпаряващ се филм	219
9.3.	Линеен анализ на устойчивост на многослойни изпаряващи се филми	227
9.4.	Нелинейно моделиране на еволюцията на многослойни изпаряващи се филми	238
10.	Някои химико-технологични приложения	243
10.1.	Флокулация и коалесценция в емулсионни системи	246
10.2.	Определяне скоростта на флокулация на емулсионни капки	253
10.3.	Енергия на взаимодействие между емулсионни капки	259
10.4.	Обобщение на правилото на Банкрофт за емулсии с отчитане на тънките течни филми между капките	266
10.5.	Обобщение на правилото на Банкрофт за емулсии с микронни размери на капките	270

ЗАКЛЮЧИТЕЛНИ БЕЛЕЖКИ	273
СПИСЪК НА ПО-ВАЖНИТЕ ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИЯТА	277
ЛИТЕРАТУРА	279

Дисертацията съдържа 299 страници, вкл.

Общ брой фигури: 220

Общ брой таблици: 15

Общ брой уравнения: 657

Цитирани литературни източници: 605

Публикации (към септември 2000 г.):

Общ брой публикации на дисертанта: 86;

Дисертацията е изградена върху 37 от тези публикации.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Danov K., Ivanov I., Zapryanov Z., Nakache E., Raharimalala S., Marginal Stability of Emulsion Thin Films. In: *Proceedings of the Conference of Synergetics, Order and Chaos. 13-17 October 1987, Madrid, Spain*. Ed. M. Velarde. World Scientific. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 178-192.
2. Danov K., Denkov N., Petsev D., Ivanov I., Borwankar R., Coalescence Dynamics of Deformable Brownian Emulsion Droplets. *Langmuir* 9 (1993) 1731-1740.
3. Danov K., Petsev D., Denkov N., Borwankar R., Pair Interaction Energy between Deformable Drops and Bubbles. *J. Chem. Phys.* 99(9) (1993) 7179-7189.
4. Danov K., Velez O., Ivanov I., Borwankar R., Bancroft Rule and Hydrodynamic Stability of Thin Films and Emulsions. *Proc. First World Congress on Emulsions*, Paris, 1993, No. 1-21-125.
5. Horozov T., Danov K., Kralchevsky P., Ivanov I., Borwankar R., A Local Approach in Interfacial Rheology: Theory and Experiment. *Proc. First World Congress on Emulsions*, Paris, 1993, No. 3-20-137.
6. Danov K., Ivanov I., Gurkov T., Borwankar R., Kinetic Model for the Simultaneous Processes of Flocculation and Coalescence in Emulsion Systems. *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 8-17.
7. Danov K., Aust R., Durst F., Lange U., Influence of the Surface Viscosity on the Drag and Torque Coefficients of a Solid Particle in a Thin Liquid Layer. *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 263-277.
8. Danov K., Aust R., Durst F., Lange U., On the Slow Motion of an Interfacial Viscous Droplet in a Thin Liquid Layer. *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 2943-2956.
9. Danov K., Aust R., Durst F., Lange U., Influence of the Surface Viscosity on the Hydrodynamic Resistance and Surface Diffusivity of a Large Brownian Particle. *J. Colloid Interface Sci.* 175 (1995) 36-45.
10. Danov K., Aust R., Durst F., Lange U., On the Slow Motion and Rotation of a Solid Particle Close to a Viscous Interface. *Intern. J. Multiphase Flow* 21 (1995) 1169-1189.
11. Kralchevsky P., Danov K., Ivanov I., Thin liquid film physics. In: *Foams: Theory, Measurements and Applications*. Ed. R.K. Prud'homme. M. Dekker, New York, 1996, pp. 1-99.
12. Danov K. D., Vlahovska P., Horozov T., Dushkin C., Kralchevsky P., Mehreteab A., Broze G., Adsorption from Micellar Surfactant Solutions: Nonlinear Theory and Experiment. *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 223-235.
13. Kralchevsky P. A., Danov K. D., Denkov N. D., Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces. In: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Ed. K. S. Birdi. CRC Press, New York, 1997, pp. 333-494. (Sections 11.4 and 11.5)

14. Vlahovska, P. M., Danov, K. D., Mehreteab, A., Broze, G., Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions. I. No Added Electrolyte. *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997) 194-206.
15. Danov, K. D., Gurkov, T. D., Dimitrova, T., Ivanov, I. B., Smith, D., Hydrodynamic Theory for Spontaneously Growing Dimple in Emulsion Films with Mass Transfer. *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 313-324.
16. Velikov, K., Dietrich, C., Hadjiski, A., Danov, K., Pouligny, B., Motion of a massive microsphere bound to a spherical vesicle. *Europhys. Lett.* 40(4) (1997) 405-410.
17. Horozov T. S., Kralchevsky P. A., Danov K. D., Ivanov I. B., Interfacial Rheology and Kinetics of Adsorption from Surfactant Solution. *J. Dispersion Sci. Technol.* 18(6&7) (1997) 593-607.
18. Veleev O. D., Danov K. D., Ivanov I. B., Stability of Emulsions under Static and Dynamic Conditions. *J. Dispersion Sci. Technol.* 18(6&7) (1997) 625-645.
19. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Kralchevsky, P. A., Interfacial Rheology and Emulsion Stability, *Proc. Second World Congress on Emulsions*, Paris, 1997, No. 2-2-152.
20. Danov, K. D., Vlahovska, P. M., Kralchevsky, P. A., Effect of Micelles and Electrolyte on the Adsorption Kinetics, *Proc. Second World Congress on Emulsions*, Paris, 1997, No. 2-2-153.
21. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Critical Film Thickness and Coalescence in Emulsions, *Proc. Second World Congress on Emulsions*, Paris, 1997, No. 2-3-154.
22. Gurkov, T. D., Danov, K. D., Veleev, O. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Stability of Liquid Films in Non-Preequilibrated Emulsions, *Proc. Second World Congress on Emulsions*, Paris, 1997, No. 2-3-155.
23. Danov, K., Gurkov, T., Raszillier, H., Durst, F., Stokes Flow Caused by the Motion of a Rigid Sphere Close to a Viscous Interface. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 3413-3434.
24. Danov, K. D., Alleborn, N., Raszillier, H., Durst, F., The stability of evaporating thin liquid films in the presence of surfactant: I. Lubrication approximation and linear analysis. *Phys. Fluids* 10(1) (1998) 131-143.
25. Gurkov, T., Danov, K., Alleborn, N., Raszillier, H., Durst, F., Role of Surface Forces in the Stability of Evaporating Thin Liquid Films That Contain Surfactant Micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 224-240.
26. Danov, K. D., Paunov, V. N., Alleborn, N., Raszillier, H., Durst, F., Stability of evaporating two-layered liquid film in the presence of surfactant: I. The equations of lubrication approximation. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2809-2822.
27. Danov, K. D., Paunov, V. N., Stoyanov, S. D., Alleborn, N., Raszillier, H., Durst, F., Stability of evaporating two-layered liquid film in the presence of surfactant: II. Linear analysis. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2823-2837.

28. Paunov, V. N., Danov, K. D., Alleborn, N., Raszillier, H., Durst, F., Stability of evaporating two-layered liquid film in the presence of surfactant: III. Non-linear stability analysis. *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2839-2857.
29. Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B., Equilibrium and Dynamics of Surfactant Adsorption Monolayers and Thin Liquid Films. In: *Handbook of Detergents. Part. A: Properties*. Ed. G. Broze. Marcel Dekker Inc., 1999, pp. 303-418. (Sections 9.3, 9.7 and 9.8)
30. Danov, K. D., Vlahovska, P. M., Kralchevsky, P. A., Broze, G., Mehreteab, A., Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions: Effect of the Added Electrolyte. *Colloids Surf. A* 156 (1999) 389-411.
31. Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Broze, G., Mehreteab, A., Thermodynamics of Ionic Surfactant Adsorption with Account for the Counterion Binding: Effect of Salts of Various Valency. *Langmuir* 15(7) (1999) 2351-2365.
32. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Flocculation and Coalesce of Micron-size Emulsion Droplets. *Colloids Surf. A* 152 (1999) 161-182.
33. Velikov, K., Danov, K., Angelova, M., Dietrich, C., Pouligny, B., Motion of a massive particle attached to a spherical interface: statistical properties of the particle path. *Colloids Surf. A* 149 (1999) 245-251.
34. Dimova, R., Dietrich, C., Hadjiski, A., Danov, K., Pouligny, B., Falling Ball Viscosimetry of Giant Vesicle Membranes: Finite-size effects. *Eur. Phys. J. B* 12 (1999) 589-598.
35. Danov, K. D., Dimova, R., Pouligny, B., Viscous Drag of a Solid Sphere Straddling a Spherical or Flat Surface. *Phys. Fluids* (2000) – in press.
36. Dimova, R. I., Danov, K. D., Pouligny, B., Ivanov, I. B., Lateral Motion of a Large Solid Particle Trapped in a Thin Film, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 35-43.
37. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Dynamic Processes in Surfactant Stabilized Emulsions. In "Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology," Sjoblom J., Ed. (2000) – in press.

ДОКЛАДИ И ПОСТЕРИ ПРЕД НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМИ

1. Ivanov, I. B., Velev, O. D., Danov, K. D., Gurkov, T. D., Borwankar, R. P., Bancroft's Rule and Emulsion Stability: The Role of Hydrodynamics and Direct Interactions, *9th International Symposium on Surfactants in Solution*, Varna, Bulgaria, 1992 – lecture.
2. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Thinning of Small Films, Surface Viscosity, *9th International Symposium on Surfactants in Solution*, Varna, Bulgaria, 1992 – lecture.
3. Danov, K. D., Denkov, N. D., Petsev, D. N., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Brownian Motion of Deformable Drops, *9th International Symposium on Surfactants in Solution*, Varna, Bulgaria, 1992 – lecture.
4. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Gurkov, T. D., Borwankar, R. P., Kinetic Model for the Simultaneous Processes of Flocculation and Coalescence in Emulsion Systems, *9th International Symposium on Surfactants in Solution*, Varna, Bulgaria, 1992 – poster.
5. Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Ivanov, I. B., Interaction between Deformable Microemulsion Droplets, *9th International Symposium on Surfactants in Solution*, Varna, Bulgaria, 1992 – poster.
6. Danov, K. D., Coalescence Kinetics of Deformable Mini- and Microemulsion Drops, *XII European Conference on Chemistry of Interfaces*, Lund, Sweden, 1992 – poster.
7. Danov, K. D., Film Formation between Two Emulsion Drops in Brownian Flocculation and Coalescence, *VI ECIS Conference*, Graz, Austria, 1992 – poster.
8. Danov, K. D., Gurkov, T. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Kinetics of Simultaneous Flocculation and Coalescence in Emulsion Systems, *First World Congress on Emulsions*, Paris, France, 1993 – poster.
9. Danov, K. D., Denkov, N. D., Petsev, D. N., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Interdroplet Interactions and Coalescence in Miniemulsions. *First World Congress on Emulsions*, Paris, France, 1993 – poster.
10. Danov, K. D., Velev, O. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Bancroft Rule and Hydrodynamic Stability of Thin Films and Emulsions, *First World Congress in Emulsion*, Paris, France, 1993 – poster.
11. Danov, K. D., Petsev, D. N., Denkov, N. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Flocculation and Coalescence of deformable Emulsion Droplets, *10th International Symposium on Surfactants in Solution*, Venezuela, 1994 – invited lecture.
12. Danov, K. D., Dynamic of Thin Liquid Films in the Presence of Surfactants, *Summer Course on Polymeric Materials*, Almeria, Spain, 1995 – invited lecture.
13. Danov, K. D., Gurkov, T. D., Velev, O. D., Stability of Non-Equilibrium Liquid Films Due to Surfactant Mass Transfer, *11th International Symposium on Surfactants in Solution*, Jerusalem, Israel, 1996 – poster.

14. Danov, K. D., Petkov, J. T., Surface Drag and Torque Coefficients of a Solid Sphere Floating at a Water-Air Interface, *11th International Symposium on Surfactants in Solution*, Jerusalem, Israel, 1996 – lecture.
15. Danov, K. D., Vlahovska, P. M., Kralchevsky, P. A., Dushkin, C. D., Effect of Micelles and Electrolytes on the Adsorption Kinetics from Surfactant Solutions, *11th International Symposium on Surfactants in Solution*, Jerusalem, Israel, 1996 – poster.
16. Denkov, N. D., Danov, K. D., Petsev, D. N., Ivanov, I. B., Flocculation and Coalescence in Miniemulsions: Role of the Droplet Deformability, *11th International Symposium on Surfactants in Solution*, Jerusalem, Israel, 1996 – lecture.
17. Velev, O. D., Danov, K. D., Gurkov, T. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., Stability of Non-equilibrium Films due to Surfactant Mass Transfer, *11th International Symposium on Surfactants in Solution*, Jerusalem, Israel, 1996 – poster.
18. Gurkov, T. D., Danov, K. D., Velev, O. D., Stability of Non-equilibrium Liquid Films Due to the Surfactant Mass Transfer, *11 International Conference on Surface Forces*, Moscow, Russian, 1996 – lecture.
19. Danov, K. D., Flocculation and Coalescence in Emulsion Systems, *European Research Conference on Reactivity in Organized Microstructures*, Santiago de Compostela, Spain, 1996 – invited lecture.
20. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Petkov, J. T., Arnaudov, L. N., Interfacial Rheology. Interfacial Diffusivity and Shear and Dilatational Interfacial Viscosity, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – lecture.
21. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Stability of Micronsize Emulsions under Equilibrium and Dynamic Conditions, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.
22. Vakarelsky, I. Y., Danov, K. D., Vlahovska, P. M., Effect of Electrostatic Interactions on the Kinetics of Adsorption of Ionic Surfactant: Theory and Experiment, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.
23. Vlahovska, P. M., Danov, K. D., Broze, G., Mehreteab, A., Effect of Micelles on the Kinetics of Adsorption from Surfactant Solutions at Large Deviations from Equilibrium, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.
24. Gurkov, T. D., Danov, K. D., Stability of Evaporating Thin Liquid Films in the Presence of Surfactant, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.
25. Stoyanov, S. D., Danov, K. D., Critical Thickness of the Gap between Two Drops and the Mechanism of Coalescence in Emulsions, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.

26. Velikov, K., Danov, K. D., Angelova, M., Dietrich, C., Pouligny, B., Motion of a Massive Particle Attached to a Lipid Vesicle, *9th International Conference on Surface and Colloid Science*, Sofia, Bulgaria, 1997 – poster.
27. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Critical Film Thickness and Coalescence in Emulsions, *Second World Congress in Emulsion*, Bordeaux, France, 1997 – poster.
28. Ivanov, I. B., Gurkov, T. D., Danov, K. D., Velev, O. D., Borwankar, R. P., Stability of Liquid Films in Non-Preequilibrated Emulsions, *Second World Congress in Emulsion*, Bordeaux, France, 1997 – poster.
29. Danov, K. D., Ivanov, I. B., Kralchevsky, P. A., Interfacial Rheology and Emulsion Stability, *Second World Congress in Emulsion*, Bordeaux, France, 1997 – invited lecture.
30. Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D., Danov, K. D., Petsev, D. N., Effect of Droplet Deformability and Surface Forces on Flocculation, *Second World Congress in Emulsion*, Bordeaux, France, 1997 – lecture.
31. Danov, K. D., Vlahovska, P. M., Kralchevsky, P. A., Effect of Micelles and Electrolyte on the Adsorption Kinetics, *Second World Congress in Emulsion*, Bordeaux, France, 1997 – poster.
32. Danov, K. D., Influence of Surfactants on the Coating Processes, *Second International Symposium on Free Boundary Problems*, Heraclion, Crete, 1997 – invited lecture.
33. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Arnaudov, L., Stoyanov, S., Kralchevsky, P. A., Interfacial Rheology and Stability of Foams and Emulsions, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – lecture.
34. Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Kinetics of Adsorption from Solutions of Micelles or Ionic Surfactants, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – lecture.
35. Stoyanov, S. D., Danov, K. D., Ivanov, I. B., The Influence of Surfactants on the Interaction between Small Drops, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – poster.
36. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Valkovska, D. S., Surfactant Role on the Deformation and Film Formation at Colliding Small Drops, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – poster.
37. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Valkovska, D. S., Effect of Surfactants on the Film Drainage, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – poster.
38. Ivanov, I. B., Danov, K. D., Gurkov, T. D., Velev, O. D., Dimitrova, T., Borwankar, R. P., Stability and Dynamics of Liquid Films in Non-Equilibrium Conditions, *First International Symposium "Amphiphiles at Interfaces - From Structure Control to Properties"*, Beijing, China, 1999 – poster.

УВОДНИ БЕЛЕЖКИ

Оформление на дисертацията. Дисертацията се състои от 10 глави. Първата глава представлява общо въведение към дисертацията. В нея е дефиниран обектът на изследване и мотивировката на разработените модели. Всяка следваща глава се предхожда от кратък увод, в който се разглежда състоянието на проблема в литературата. По-важните приноси в дисертацията са приложени в края, непосредствено преди списъка на цитираната литература. Таблиците, фигурите и уравненията са номерирани във всяка глава поотделно, като за удобство те съдържат и номера на главата, т.е. Фиг. 5.3 означава третата фигура в глава 5 или уравнение (9.10) означава десетото уравнение в глава 9.

Публикациите по дисертацията са дадени в отделен списък непосредствено след съдържанието и са номерирани 1, 2, ... В текста на дисертацията те се цитират със средни скоби, т.е. [3, 7] или [23]. Списъкът на цитираната литература е единен за цялата дисертация. В него тя е подредена по азбучен ред на фамилията на първия автор, като ако за един и същ автор са включени две публикации от една и съща година, то те се различават с добавяне на буква a, b, ... непосредствено след годината. В текста цитирането се извършва по фамилията на авторите и годината, например Poskanzer, A. M., Goodrich, F. C. 1975a,b.

Публикации по дисертацията. Дисертацията е разработена на базата на 37 публикации, [1-37]. Тя включва най-важните и основни моменти от тях. Поради ограничения обем редица междинни пресмятания не са включени в дисертацията, но те могат да бъдат намерени в цитираните публикации. Публикациите по дисертацията могат да се класифицират както следва:

а) изследователски статии, 26 на брой: [1-3], [6-10], [12], [14-18], [23-28], [30], [31], [33-36];

б) кратки обзори, 7 на брой: [4], [5], [19-22], [32];

в) подробни обзори, 4 на брой: [11], [13], [29], [37].

Всички публикации, носещи характер на кратки или подробни обзори, съдържат и оригинални непубликувани другаде теоретични резултати.

Нито една от публикациите по дисертацията или материал съдържащ се в тях не са били включени в кандидатската дисертация на автора, защитена през 1985 год.

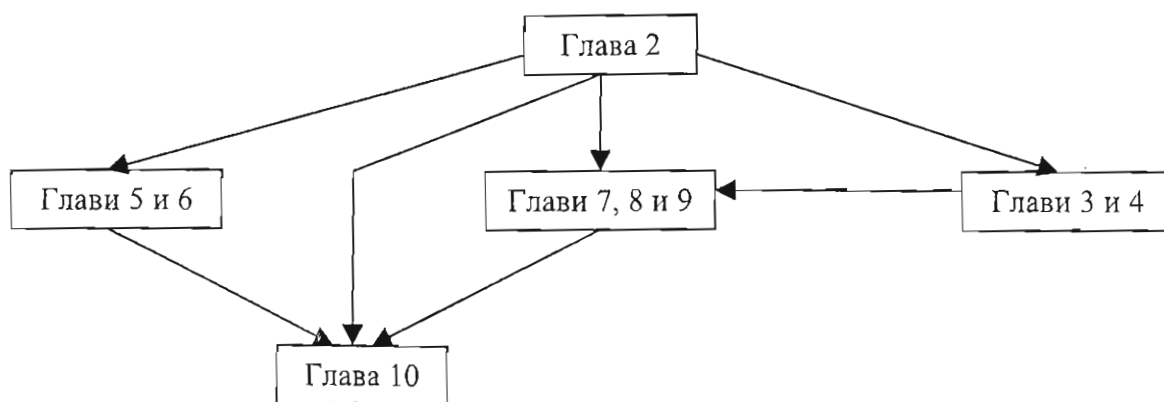
Една част от публикациите са били включени в кандидатски дисертации, на които К. Данов е бил научен консултант:

[3] – в кандидатската дисертация на Димитър Пецев;

[4], [18] – в кандидатската дисертация на Орлин Велев;

[5], [17] – в кандидатската дисертация на Томи Хорозов;
[15] – в кандидатската дисертация на Татяна Димитрова;
[34], [35], [36] – в кандидатската дисертация на Румяна Димова.

Структура на дисертацията. Отделните глави в дисертацията са много тясно свързани помежду си. В глава 2 са събрани основните математически модели използвани в глави 3-10. Използването на съотношенията на Онзагер и принципите на неравновесната термодинамика позволяват да се получат оригинални общи реологични съотношения на междуфазова граница. Разработения подход за две вихрови-една скоростна компонента за задачите с ротационна симетрия на границите в глава 2.4 е основа за пресмятанията в глави 5 и 6. Кинетиката на адсорбция, разгледана в глави 3 и 4, се използва непосредствено в моделите за динамика и стабилност на тънки течни филми в глави 7-9. Последната глава 10 се основава на резултатите от глави 2, 5, 6, 7-9. Дадената схема на дисертацията може да помогне за изясняване на връзките между отделните глави.



Връзка между отделните глави в дисертацията

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Колоидните системи намират широко приложение в различни области на промишлеността, бита, медицината и биотехнологията. Те представляват многокомпонентни и многофазни системи, в които поне една от фазите се намира под формата на малки частици с типични размери над 1 μm . Тези частици извършват Брауново движение, дифузионно движение при наличие на концентрационни градиенти и осмоза. Микрохетерогенните и дисперсните системи (дисперсии) са по-общо понятие от колоидните системи, защото те включват както самостоятелни различни фази, така и случаите на по-големи частици, които не изпълняват Брауново движение (виж Sheludko, A., 1966; Durst, F. *et al.*, 1981; Щукин, Е. Д. *и др.*, 1982; Hetsroni, G., 1982; Vold, R. D. & Vold, M. J., 1983; Mittal, K. L., 1987; Safran, S. A. & Clark, N. A., 1987; Hunter, R. J., 1987, 1989, 1993; Everett, D. H., 1988; Russel, W. B. *et al.*, 1989; Derjaguin, B. V., 1989; Shaw, D. J., 1992; Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R., 1997).

Таблица 1.1. Основни видове дисперсни системи

Дисперсна фаза	Непрекъснатата фаза		
	Газова	течна	Твърда
газова	-	газова в течна	газова в твърда
течна	течна в газова	течна в течна	течна в твърда
твърда	твърда в газова	твърда в течна	твърда в твърда

Примерна класификация на видовете дисперсни системи е дадена в Таблица 1.1. Някои по-типични представители на различните видове дисперсни системи и приложенията им са:

Газова непрекъснатата фаза. Примери за *течна в газова* дисперсна система са мъглите, облаците и течните аерозоли. *Твърда в газова* дисперсия са дим, смог, прах и твърдите аерозоли. Тяхното изучаване е важно не само за екологията и метеорологията, но също така и за редица технологии изискващи контролирано разпръскване и нанасяне на тънки покрития чрез спрей-апарати (Hess, S. L., 1959; Boothroyd, R. G., 1971; Riehl, H., 1972; Friedlander, S. K., 1977; Yoshida, J. T., 1979; Parfitt, G. D., 1981; Britter, R. E. & Griffiths, R. F., 1982; Bashe, D. H. & Johns, D. R., 1992; Heimann, R. B., 1996; Warneck, P., 1996; Arya, S. P., 1999; Schnelle, K. B. & Dey, P. R., 2000).

Течна непрекъснатата среда. Класически пример за *газова в течна* дисперсна система са пените и кипящите течности. Пените се използват като миещи средства, за екстракция на ценни метали, в нефтодобивната промишленост, за гасене на пожари и в редица аеробни биотехнологични реактори (Wendle, B. C., 1976; Colbert, J. C., 1981;

Clarke, N. & Wilson, D. J., 1983; Wan, P. J., 1990; Klempner, D. & Frisch, K. C., 1991; Isenberg, C., 1992; Garrett, P. R., 1993; Prud'homme, R. K., 1996; Exerova, D. & Kruglyakov, P. M., 1998). *Течна в течна* дисперсна система се нарича емулсия. Емулсиите съществуват достатъчно дълго време само при условие, че едната течност е слабо или практически неразтворима в другата, затова обикновено е прието едната фаза да се нарича условно маслена фаза, а другата - водна, независимо от химическия състав. Емулсии могат да се образуват дори и когато една от фазите е течен метал, например живак или галий. Редица продукти в хранителната, фармацевтичната, нефтената и други промишлености са под формата на емулсии, също така емулсии са и повече от биологичните течности (Becher, P., 1955, 1983, 1988; Sherman, P., 1968; Evans, D. A., 1973; Mulder, H. & Walstra, P., 1974; Colbert, J. C., 1981; Martens, C. R., 1981; Fung, Y. C., 1984; Lissant, K. J., 1984; Shinoda, K. & Friberg, S., 1986; Wan, P. J., 1990; Gilbert, R. G., 1995; Armitage, B. A., 1996; Sjoblom, J., 1996; Lovell, P. A. & El-Aasser, M. J., 1997; Binks, P. B., 1998). *Твърда в течна* дисперсия се нарича обикновено суспензия или зол. Паста, лепила, гресове, редица бои и други материали представляват суспензии (Evans, D. A., 1973; Sherman, P., 1979; Parfitt, G. D., 1981; Carter, R. E., 1990; Laskowski, J. S. & Ralston, J., 1992; Schaflinger, U., 1996; Schramm, L. L., 1996).

Твърда непрекъсната среда. Газова в твърда дисперсии са основните поръзни среди – сорбенти, катализатори, филтрационни мембрани, изолационни материали, голяма част от вулканичните скали и други. Често такива материали при взаимодействието си с течности образуват *течна в твърда* дисперсия. Такива са много от замърсяванията и биологичните тъкани. *Твърда в твърда* дисперсна система са повечето от металните фолио, съставните скали, метални и оцветени стъкла и други.

Обект на нашите изследвания са течните дисперсни системи, т.е. пени, емулсии и суспензии, които от гледна точка на механика на флуидите се наричат *многофазни среди* или *комплексни флуиди*. В областта на хидродинамиката комплексните флуиди са обект на системни изследвания, както като непрекъсната среда, така и от гледна точка на елементарните хидродинамични взаимодействия между частиците в тях (Bird, R. B. *et al.*, 1960; Седов, Л. И., 1962; Levich, V. G., 1962; Happel, J. & Brenner, H., 1965; Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978; Clift, R. *et al.*, 1978; Slattery, J. C., 1978; Hetsroni, G., 1982; Safran, S. A. & Clark, N. A., 1987; Van de Ven, T. G. M., 1988; Russel W. B. *et al.*, 1989; Fan, L-S. & Tsuchiya, K., 1990; Chhabra, R. P. & De Kee, D., 1991; Edwards, D. A. *et al.*, 1991; Kim, S. & Karrila, S. I., 1991; Chhabra, R. P., 1993; Ungarish, M., 1993; Schaflinger, U., 1996; Pozrikidis, C., 1997a; Sadhal, S. S. *et al.*, 1997; Hung, V. D., 1998; Larson, R. G., 1999; Zapryanov, Z. & Tabakova, S., 1999). От практическа и теоретична гледна точка една от най-важните характеристики на комплексните флуиди е силата на съпротивление, която те оказват при разбъркване, стриване, транспортиране и други технологични и биологични процеси. Характеристика на необратимия пренос на

импулс във комплексните флуиди е зависимостта на вискозния тензор на напрежение от тензора на скоростта на деформация. Тази зависимост носи преди всичко експериментален характер и определя *обемната реология* на дисперсията (Bird, R. B. *et al.*, 1960; Haris, J., 1977; Schowalter, W. R., 1978; Tanner, R. I., 1988; Barnes, H. A. *et al.*, 1989; Cheremisinoff, N. P., 1988; Carter, R. E., 1990; Edwards, D. A. *et al.*, 1991; Ferguson, J. & Kemblowski, Z., 1991; Macosko, C. W., 1994; Verhas, J., 1997; Larson, R. G., 1999).

За стабилизиране или разрушаване на пените, емулсиите и суспензиите в едната или в двете фази се добавят *повърхностно активни вещества*. Количеството им е толкова малко (обикновено няколко милиграма на литър), че те практически не променят плътността и вискозитета на разтвора, но е достатъчно, за да се адсорбират на междуфазовите граници и да променят съществено тяхната еластичност, повърхностно напрежение и повърхностен вискозитет. Адсорбираните повърхностно активни вещества са определящи и за нехидродинамичните взаимодействия между повърхностите на малки разстояния между тях (от порядъка на 15-150 nm). Следователно реалните комплексни флуиди са съставени от *многокомпонентни фази*. Повърхностно активните вещества и техните основни свойства са разгледани например в монографиите: Adamson, A. W., 1976; Scatchard, G., 1976; Lucassen-Reynders, E. H., 1981; Vold, R. D. & Vold, M. J., 1983; Schick, M. J., 1986; Измайлова, В. Н. *и др.*, 1988, а на повърхностните сили е посветена монографията Israelachvili, J. N., 1992. На математическия модел на многокомпонентни среди и междуфазови повърхности с линейни реологични свойства е посветена част 2. В нея следвайки основните принципи на механика на флуидите и естественото и обединяване с неравновесната термодинамика са изведени базовите уравнения използвани в другите части.

Въпросите за моделиране динамиката на такива непрекъснати среди са много слабо изучени в литературата и на тях са посветени само няколко монографии: Levich, V. G., 1962; Slattery, J. C., 1990; Edwards, D. A. *et al.*, 1991. Причината е, че за разлика от обемната фаза, материалната повърхност разделяща фазите се подчинява на специфични за нея и различни от обемните *повърхностни реологични съотношения* (Davies, J. & Riedal, E., 1963; Jones, M. N., 1975; Bessis, M. *et al.*, 1978; Ghista, D. N., 1979; Platt, D., 1988; Slattery, J. C., 1990; Bolt, G. H., 1991; Edwards, D. A. *et al.*, 1991). Повърхностният вискозитет е една от реологичните характеристики на междуфазовите граници и мембраните, която е най-трудно измеряема. Особено сложно е отделянето на обемното и повърхностното триене от общото съпротивление на измеряемия обект. За целта се решават хидродинамични задачи за движение на частици или други обекти на междуфазови граници. Такива въпроси са разгледани в части 5 и 6.

Както междуфазовото напрежение, така и еластичността и повърхностния вискозитет зависят от адсорбцията и затова в динамични условия се променят (Dukhin, S. S. *et al.*, 1995; Mobius, D. & Miller, R., 1998). В част 3 са отразени някои въпроси,

свързани с кинетиката на адсорбция от разтвори на нейоногенни повърхностно активни вещества и от мицеларни разтвори и връзката и с експерименталното определяне на реологичните параметри на единична повърхност. Йоногенните повърхностно активни вещества експериментално са изследвани системно поради широкото им приложение и по-ниска себестойност. Но пълна и самосъгласувана теоретична интерпретация на експерименталните данни в литературата не се среща. Причината е сложното математическо описание на процесите на дифузия на йоните под действие на електричното поле и градиентите в концентрацията. На кинетиката на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества и определяне на повърхностната еластичност е посветена част 4.

Обемните реологични свойства на емулсиите и суспензиите зависят от елементарните хидродинамични взаимодействия на частиците в тях, които се осъществяват чрез прехлъзване на капките или твърдите частици или чрез пряко централно взаимодействие. В първия случай силата на триене зависи съществено от повърхностните реологични свойства на обектите. В част 6 е описано влиянието на тези свойства върху хидродинамичното взаимодействие на прехлъзване. Във втория случай, при централното взаимодействие на капките или мехурчетата, освен еластичността и повърхностния вискозитет, допълнителна роля играят и ефектите свързани с обемната дифузия на повърхностно активните вещества, фазата в която те са разтворени, повърхностните сили на взаимодействие при малки разстояния и възможността за образуване на почти плоско-паралелен филм. Тези въпроси са застъпени в част 7.

Времето на живот на пените и емулсиите както в статични, така и в динамични условия, зависи съществено от устойчивостта на тънките течни филми, образувани между частиците. Затова тези въпроси са изучени много широко в литературата (виж въведението към част 8). Някои по специфични ефекти, свързани с устойчивостта на изтъняващи филми, влиянието на реологичните параметри в случай на йоногенни повърхностно активни вещества и влиянието на масопреноса от обемните фази, са обект на изследване в част 8. Стабилността на течните изпаряващи се филми в присъствие на повърхностно активни вещества представлява и особено важен самостоятелен въпрос, свързан с процесите на нанасяне на тънки покрития в машиностроенето, автомобилната промишленост, фотографията и много други (Cohen, E. D. & Gutoff, E. B., 1992; Benkreira, H., 1993; Yarin, A. L., 1993; Kistler, S. F. & Schweizer, P. M., 1997). Тези въпроси са разгледани в част 9.

Някои химико-технологични приложения, пряко следствие от теоретичните разглеждания в предходните части, са застъпени в заключителната част 10. Тя съдържа въпроси свързани с флокулацията и коалесценцията в емулсионни системи и две естествени обобщения на правилото на Bancroft, W. D., 1913 за образуване и живот на емулсии.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИ МОДЕЛ НА МНОГОКОМПОНЕНТНИ СРЕДИ И МАТЕРИАЛНИ ПОВЪРХНОСТИ С ЛИНЕЙНИ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА

Кратковременната стабилност на емулсионните системи и стабилността им при динамични условия зависи от скоростта на изтласкване на течността от приближаващите се капки [13,18,19,32,37]. От друга страна, дълговременната стабилност на емулсиите и пените се определя от термодинамичната устойчивост на тънките течни филми между частиците (Maldarelli, Ch. & Jain, R., 1988; Lobo, L. *et al.*, 1993; [11,21]). И в двата случая повърхностната еластичност и вискозитетът на междуфазовите граници играят особено важна роля за развитието на процесите (Ivanov, I. B., 1980; Malhotra, A. K. & Wasan, D. T., 1988; Edwards, D. A. *et al.*, 1991; Edwards, D. A. & Wasan, D. T., 1996; [5,19,29]). Междуфазовата реология се описва от постулирани определящи съотношения за повърхностния тензор на напрежение (например линейните реологични съотношения известни като закони на Boussinesq, M. J., 1913a,b и Marangoni, C. G. M., 1871). Определящи съотношения се използват и за повърхностните дифузионни потоци (например закон, аналогичен на закона на Фик за обемния дифузионен поток). Често, за да се обяснят дадени експериментални резултати, се използват и полумпирични модели описващи повърхностната реология. Например, за напрежението при разтягане се задава: линейна зависимост от скоростта на промяна на относителната площ (Edwards, D. A. *et al.*, 1991); линейна зависимост от скоростта на промяна на относителната площ на адсорбционния слой [5,11,17,19,29,37]; комплексен реологичен модел на Максвел (Tambe, D. E. & Sharma, M. M., 1991) и др. Това прави до голяма степен затруднено сравняването на експерименталните данни за повърхностния вискозитет и унифицирането на едно и също физическо свойство на междуфазовите граници. Затова в части 2.1, 2.2 и 2.3 се извеждат феноменологичните съотношения за повърхностния тензор на напрежение и повърхностните дифузионни потоци следвайки принципите на неравновесната термодинамика. Показано е как да се отчитат и такива специфични явления за повърхностно активните вещества като химична реакция на повърхността и конформация на молекулите. Този подход позволява да се получи затворен математически модел за описание на многофазовите многокомпонентни среди.

От гледна точка на хидродинамиката въвеждането на повърхностната реология променя класическите гранични условия за непрекъснатост на обемния тензор на напрежение на математическата граница (Batchelor, G. K., 1967). Чрез използване на повърхностната реология границата вече се третира като самостоятелна двумерна непрекъсната среда (Slattery, J. C., 1990; Edwards, D. A. *et al.*, 1991). Това налага и преразглеждане на математическите методи за решаване на конкретните хидродинамични задачи. С изключение на процесите на формиране, интензивно

разбъркване и транспортиране на многофазните среди, останалите технологични и биологични процеси протичат при сравнително малки относителни скорости на движение и затова се използва предположението за малки числа на Reynolds, O., 1886. На такива движения са посветени например монографиите на Happel, J. & Brenner, H., 1965 и Kim, S. & Karrila, S. J., 1991. Дори и при тези предположения математически задачите са много сложни и за изследване на междучастичковите хидродинамични взаимодействия и взаимодействията на частици с междуфазови повърхности авторите се ограничават предимно с разглеждането на тела с ротационна симетрия. При тези опростяващи предположения Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980 и Saffman, P. G., 1992 са доказали, че задачите могат да се приведат до квазидвумерни модели. Обобщението на тези модели, разгледано в част 2.4, е основен апарат за решаването на всички задачи от части 5, 6, 7, 8 и 9.

За пълнота в част 2.5 са разгледани и някои нехидродинамични взаимодействия между материални повърхности на малки разстояния, които са определящи за стабилността на тънките течни филми. Отделено е и внимание на различния начин на отчитане на тези взаимодействия. Показано е, че само при условие на потенциални полета двата подхода на разклинящо налягане и обемна сила са еквивалентни (виж Maldarelli, Ch. & Jain, R., 1988).

2.1. ДИНАМИКА НА МАТЕРИАЛНА ПОВЪРХНОСТ

За простота ще считаме, че обемната фаза е двукомпонентна среда от нереагиращи по химичен път компоненти a и b . Да означим с ρ_a и ρ_b техните плътности, $\rho = \rho_a + \rho_b$ пълната плътност, \mathbf{v}_a и \mathbf{v}_b скоростите на всяка една от компонентите, $\mathbf{v} = (\rho_a \mathbf{v}_a + \rho_b \mathbf{v}_b) / \rho$ средно масовата скорост на непрекъснатата среда в обемната фаза и $\mathbf{j}_a = -\mathbf{j}_b = \rho_a (\mathbf{v}_a - \mathbf{v})$ дифузионния им поток. Уравненията за непрекъснатост за пълната маса течност и за баланс на маса на всяка една от компонентите се записват в класическата им форма (Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_a \mathbf{v} + \mathbf{j}_a) = 0, \quad \frac{\partial \rho_b}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_b \mathbf{v} + \mathbf{j}_b) = 0, \quad (2.1)$$

където t означава време и ∇ е операторът за градиент.

Уравнението за движение отразява баланса на импулс в непрекъснатата среда като цяло (Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) = 0. \quad (2.2a)$$

В (2.2a) \mathbf{P} е така наречения тензор на напрежение, който представлява сума от изотропното термодинамично налягане, $p\mathbf{I}$ с единичен тензор \mathbf{I} , и вискозна част, \mathbf{T} :

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} + \mathbf{T}. \quad (2.2b)$$

За неполярни флуиди вискозният тензор на напрежение е симетричен.

Физичните закони за обемния флуид включват и закона за запазване на пълната енергия u , представляваща сума от механичната и вътрешна енергия на непрекъснатата среда. Изменението на пълната енергия се компенсира от топлинния поток \mathbf{q} и потока на импулс $\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}$ (Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{v} + \mathbf{q} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) = 0. \quad (2.3)$$

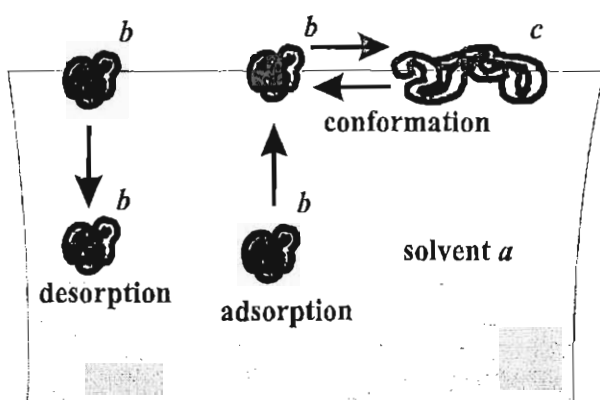
От основните термодинамични уравнения на Gibbs, J. W., 1961 и от закона за запазване на пълната енергия (2.3) се получава съотношението за баланс на ентропия:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v} + \mathbf{J}^s) = s^v, \quad \mathbf{J}^s = \frac{1}{T} \mathbf{q} - \frac{\mu_a}{T} \mathbf{j}_a - \frac{\mu_b}{T} \mathbf{j}_b, \quad (2.4)$$

където T е температура, s е ентропия, \mathbf{J}^s е ентропийния поток и μ_a и μ_b са химичните потенциали на компонентите в обема. От (2.3) и (2.4) скоростта на изменение на ентропията s^v се определя като

$$s^v = -\frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} + \nabla \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_a}{T} \right) \cdot \mathbf{j}_a - \nabla \cdot \left(\frac{\mu_b}{T} \right) \cdot \mathbf{j}_b. \quad (2.5)$$

Като се използва теорията на Онзагер в неравновесната термодинамика (De Groot, S. R. & Mazur, P., 1962), даваща линейна връзка между термодинамичните сили и потоци участващи в (2.5), се получават класическите закони на дифузия, топлопренос и линейна реология в обемната фаза. Тези въпроси практически са залегнали във всички курсове по механика на флуидите (Basset, A. V., 1888; Lamb, H., 1932; Лойцянский, Л. Г., 1950; Bird, R. V. *et al.*, 1960; Germain, P., 1962; Седов, Л. И., 1962; Кочин, Н. Е. *и др.*, 1963; Прагер, В., 1963; Moore, D. W., 1964; Милн-Томсон, Л. М., 1964; Batchelor, G. K., 1967; Curle, N. & Davies, H. J., 1968; White, F. M., 1974; Slattery, J. C., 1978; Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978).



Фиг. 2.1. Схема на процесите на адсорбция и десорбция на протеин на междуфазова граница и последваща конформация на протеина.

За описание на материалната повърхност се предполага, че компонентата a е разтворител, компонентата b представлява повърхностно активно вещество, което се адсорбира на границата. Вече адсорбирано повърхностно активното вещество участва в химична реакция, чийто продукт е компонентата c , неразтворима в обемната фаза. Например, на фиг. 2.1 е показан схематично такъв процес на адсорбция на повърхностно активен протеин b , който претърпява конформация до крайната си форма c .

Тогава уравненията за баланс на маса на повърхността за всяка една компонента поотделно и за флуида като цяло приемат формата (Edwards, D. A. *et al.*, 1991; [19]):

$$\frac{\partial \rho_a^s}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\rho_a^s \mathbf{v}_\tau + \mathbf{j}_a^s) = j_a^{vs}, \quad \frac{\partial \rho_b^s}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\rho_b^s \mathbf{v}_\tau + \mathbf{j}_b^s) = R_b + j_b^{vs}, \quad (2.6a)$$

$$\frac{\partial \rho_c^s}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\rho_c^s \mathbf{v}_\tau + \mathbf{j}_c^s) = R_c, \quad \frac{\partial \rho^s}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\rho^s \mathbf{v}_\tau) = 0, \quad (2.6b)$$

където: ∇_s е повърхностен оператор за градиент; повърхностната плътност на всяка една компонента е зададена като $\rho_a^s = M_a \Gamma_a$, $\rho_b^s = M_b \Gamma_b$ и $\rho_c^s = M_c \Gamma_c$ посредством адсорбциите Γ_a , Γ_b и Γ_c и молекулните им маси M_a , M_b и M_c ; ρ^s е повърхностната плътност на материалната повърхност; \mathbf{v}_τ - повърхностната скорост, която съвпада с тангенциалната компонента на скоростта в прилежащата до повърхността област; $R_b = -R_c$ е масовата скорост на повърхностната химична реакция. Повърхностните дифузионни потоци на всяка една от компонентите са дефинирани чрез съотношенията $\mathbf{j}_b^s = \rho_b^s (\mathbf{v}_b - \mathbf{v})_\tau$, $\mathbf{j}_c^s = \rho_c^s (\mathbf{v}_c - \mathbf{v})_\tau$ и $\mathbf{j}_b^s + \mathbf{j}_c^s = -\mathbf{j}_a^s$. Уравненията (2.6) могат да се разглеждат и като гранични условия за решаване на дифузионните задачи в обема, свързващи нормалните към повърхността компоненти на обемните дифузионни потоци, $j_a^{vs} = -j_b^{vs}$, с адсорбционния механизъм на дадена междуфазова граница (виж части 3 и 4) или с потока на изпарение (виж част 9).

Двумерният аналог на уравнението за баланс на импулс (2.2) записан за материална повърхност се представя във вида (Scriven, L. E., 1960; Slattery, J. C., 1990; Edwards, D. A. *et al.*, 1991; [19]):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \mathbf{v}_\tau) + \nabla_s \cdot (\rho^s \mathbf{v}_\tau \mathbf{v}_\tau + \mathbf{P}^s) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}^{vs}. \quad (2.7)$$

Уравнението (2.7) свързва повърхностния поток на импулс с повърхностния тензор на напрежение \mathbf{P}^s , който по аналогия с (2.2b) се разбива на изотропна статична част свързана с междуфазовото напрежение, $-\sigma \mathbf{I}^s$ с единичен повърхностен тензор \mathbf{I}^s , и на вискозна част \mathbf{T}^s , т.е.

$$\mathbf{P}^s = -\sigma \mathbf{I}^s + \mathbf{T}^s. \quad (2.8)$$

От гледна точка на хидродинамиката съотношенията (2.7) играят роля на гранични условия за нормалната и тангенциална компонента на напреженията в прилежащия на дадена повърхност флуид, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}^{vs}$, където \mathbf{n} е единичния нормален вектор към материалната повърхност. Граничното условие (2.7) с зададен модел (2.8) е основно в части 5, 6, 7, 8 и 9.

Балансът на пълната повърхностна енергия на единица маса, u^s , се представя във вид [19], аналогичен на (2.3). Изменението на пълната повърхностна енергия се компенсира не само от повърхностния топлинен поток \mathbf{q}^s и от потока на пълния

повърхностен тензор на напрежение $\mathbf{P}^s \cdot \mathbf{v}_\tau$, но и от потока на пълна енергия от прилежащата обемна фаза. Следователно в сила е

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s u^s) + \nabla_s \cdot (\rho^s u^s \mathbf{v}_\tau + \mathbf{q}^s + \mathbf{P}^s \cdot \mathbf{v}_\tau) = q^{vs} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}^{vs} \cdot \mathbf{v}_\tau, \quad (2.9)$$

където $q^{vs} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}^{vs}$ е нормалната компонента на топлинния поток на прилежащия към повърхността обемен флуид и $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}^{vs} \cdot \mathbf{v}_\tau$ е нормалната компонента на потока на обемния тензор на напрежение, пресметнат на математическата граница.

За да се получи съотношението за баланс на ентропията на материалната повърхност се извършват редица пресмятания, които са сравнително стандартни и се срещат в монографиите по нелинейна термодинамика, например De Groot, S. R. & Mazur, P., 1962. Като начало уравнението (2.7) се умножава скаларно с \mathbf{v}_τ и се получава уравнението за баланс на повърхностната кинетична енергия. След това от (2.9) и баланса на повърхностната кинетична енергия се получава уравнението за баланс на повърхностната вътрешна енергия. То се използва в част 9 за задаване на граничните условия за температурата при изпаряващи се филми. Използвайки основните термодинамични съотношения на Gibbs, J. W., 1961 и Rusanov, A. I., 1978 окончателния вид на двумерния аналог на съотношението за баланс на ентропия се свежда до [19]

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s s^s) + \nabla_s \cdot (\rho^s s^s \mathbf{v}_\tau + \mathbf{J}^s) = \frac{1}{T^{vs}} q^{vs} - \frac{\mu_a^{vs}}{T^{vs}} j_a^{vs} - \frac{\mu_b^{vs}}{T^{vs}} j_b^{vs} + \dot{s}^s. \quad (2.10)$$

В (2.10) s^s е повърхностната ентропия на единица маса, T^{vs} е температурата на прилежащия флуид и μ_a^{vs} и μ_b^{vs} са химичните потенциали на разтворителя a и на повърхностно активния компонент b в подповърхностната обемна фаза. Съответно температурата и химичните потенциали на компонентите на материалната повърхност са T^s , μ_a^s , μ_b^s и μ_c^s . Повърхностният поток на ентропията \mathbf{J}^s се дефинира като

$$T^s \mathbf{J}^s \equiv \mathbf{q}^s - \mu_a^s \mathbf{j}_a^s - \mu_b^s \mathbf{j}_b^s - \mu_c^s \mathbf{j}_c^s. \quad (2.11)$$

За скоростта на изменение на повърхностната ентропия \dot{s}^s се получава [19]

$$\begin{aligned} \dot{s}^s = & -\frac{\nabla_s \mathbf{v}_\tau \cdot \mathbf{T}^s}{T^s} - \frac{\nabla_s T^s}{(T^s)^2} \cdot \mathbf{q}^s - \frac{\nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s)}{T^s} \cdot \mathbf{j}_b^s - \frac{\nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s)}{T^s} \cdot \mathbf{j}_c^s - \\ & - \left(\frac{1}{T^{vs}} - \frac{1}{T^s} \right) q^{vs} - \frac{\mu_b^s - \mu_c^s}{T^s} R_b - \left(\frac{\mu_b^s - \mu_a^s}{T^s} - \frac{\mu_b^{vs} - \mu_a^{vs}}{T^{vs}} \right) j_b^{vs}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Използвайки теорията на Онзагер в неравновесната термодинамика (De Groot, S. R. & Mazur, P., 1962), даваща линейна връзка между термодинамичните сили и потоци участващи в (2.12), се получават линейните реологични съотношения на междуфазова граница. Те практически затварят на теоретично ниво математическата постановка на задачите и ги правят определени.

2.2. ЛИНЕЙНИТЕ РЕОЛОГИЧНИ СЪОТНОШЕНИЯ НА МЕЖДУФАЗОВА ПОВЪРХНОСТ КАТО СЛЕДСТВИЕ ОТ ПРИНЦИПИТЕ НА НЕРАВНОВЕСНАТА ТЕРМОДИНАМИКА

От термодинамична гледна точка, скоростта на изменение на повърхностната ентропия е дисипативна функция и тя е положителна за всички възможни стойности на термодинамичните сили. Тогава, всяко независимо скаларно произведение в (2.12) трябва да е положително, т.е. тензор-тензор, вектор-вектор и скалар-скалар. Следователно възможни са следните три типа съотношения, описани по-долу.

От тензор-тензор произведенията се получава съотношение между сферичната част на тензора на повърхностно вискозно напрежение и *тензора на повърхностната скорост на деформация* \mathbf{D}^s [19]

$$\mathbf{T}^s - \frac{1}{2}(\mathbf{I}^s : \mathbf{T}^s)\mathbf{I}^s = -\mathbf{E}_{sh} \cdot \left[\mathbf{D}^s - \frac{1}{2}(\mathbf{I}^s : \mathbf{D}^s)\mathbf{I}^s \right], \quad (2.13)$$

$$\mathbf{D}^s \equiv \frac{1}{2} \left[\nabla_s \mathbf{v}_\tau \cdot \mathbf{I}^s + \mathbf{I}^s \cdot (\nabla_s \mathbf{v}_\tau)^{tr} \right], \quad (2.14)$$

където индексът "tr" означава транспониране. Феноменологичното съотношение (2.13) определя физическия смисъл на *тензора на повърхостен вискозитет на прехлъзване* \mathbf{E}_{sh} . От принципа на симетрия (Ландау, Л. Д. и Лифшиц, Е. М., 1978) следва, че \mathbf{E}_{sh} е симетричен тензор. В частен случай на изотропна материална повърхност следата на \mathbf{E}_{sh} задава повърхностния вискозитет на прехлъзване η_{sh} . Тогава (2.13) се трансформира точно в повърхностното реологично съотношение на Boussinesq, М. J., 1913a,b и Scriven, L. E., 1960.

От вектор-вектор произведенията се получават линейните съотношения между векторните повърхостни термодинамични потоци и повърхостни термодинамични сили в (2.12). Те имат следната форма [19]

$$\mathbf{q}^s = -L_{qq}^{vv} \frac{\nabla_s T^s}{(T^s)^2} - L_{bq}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s)}{T^s} - L_{cq}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s)}{T^s}, \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{j}_b^s = -L_{bq}^{vv} \frac{\nabla_s T^s}{(T^s)^2} - L_{bb}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s)}{T^s} - L_{bc}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s)}{T^s}, \quad (2.15b)$$

$$\mathbf{j}_c^s = -L_{cq}^{vv} \frac{\nabla_s T^s}{(T^s)^2} - L_{bc}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s)}{T^s} - L_{cc}^{vv} \frac{\nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s)}{T^s}. \quad (2.15c)$$

Във феноменологичната матрица от коефициенти \mathbf{L} на (2.15) вече е отчетен принципът на симетрия. Елементите и отразяват *повърхностния коефициент на топлопренос, коефициентите на повърхостна термодифузия и повърхостна дифузия* на всяка една от компонентите. Следователно: а) повърхостният топлинен поток се представя като линейна комбинация от топлинния поток в резултат на температурните градиенти и молекулните дифузионни топлинни потоци и б) повърхостните дифузионни потоци

са сума от термодифузионните потоци и молекулните дифузионни потоци, резултат от градиента на повърхностните химични потенциали. По-детайлно този въпрос е разгледан в части 2.3, 7.4, 7.5, 8.3 и 9.

От скалар-скалар произведенията в (2.12) могат да се запишат следните феноменологични съотношения за *изотропната част на повърхностния вискозен тензор, скоростта на повърхностна химична реакция и прилежащите подповърхностни топлинен и дифузионен потоци* [19]

$$\frac{\mathbf{I}^s : \mathbf{T}^s}{2} = -\frac{L_{vv}^{cc}}{T^s} \dot{\alpha} - L_{vq}^{cc} \left(\frac{1}{T^{vs}} - \frac{1}{T^s} \right) - \frac{L_{vr}^{cc}}{T^s} \left[(\mu_b^s - \mu_a^s) - (\mu_c^s - \mu_a^s) \right] - L_{vd}^{cc} \left(\frac{\mu_b^s - \mu_a^s}{T^s} - \frac{\mu_b^{vs} - \mu_a^{vs}}{T^{vs}} \right), \quad (2.16a)$$

$$R_b = -\frac{L_{vr}^{cc}}{T^s} \dot{\alpha} - L_{qr}^{cc} \left(\frac{1}{T^{vs}} - \frac{1}{T^s} \right) - \frac{L_{rr}^{cc}}{T^s} \left[(\mu_b^s - \mu_a^s) - (\mu_c^s - \mu_a^s) \right] - L_{rd}^{cc} \left(\frac{\mu_b^s - \mu_a^s}{T^s} - \frac{\mu_b^{vs} - \mu_a^{vs}}{T^{vs}} \right), \quad (2.16b)$$

$$q^{vs} = -\frac{L_{vq}^{cc}}{T^s} \dot{\alpha} - L_{qq}^{cc} \left(\frac{1}{T^{vs}} - \frac{1}{T^s} \right) - \frac{L_{qr}^{cc}}{T^s} \left[(\mu_b^s - \mu_a^s) - (\mu_c^s - \mu_a^s) \right] - L_{qd}^{cc} \left(\frac{\mu_b^s - \mu_a^s}{T^s} - \frac{\mu_b^{vs} - \mu_a^{vs}}{T^{vs}} \right), \quad (2.16c)$$

$$j_b^{vs} = -\frac{L_{vd}^{cc}}{T^s} \dot{\alpha} - L_{qd}^{cc} \left(\frac{1}{T^{vs}} - \frac{1}{T^s} \right) - \frac{L_{rd}^{cc}}{T^s} \left[(\mu_b^s - \mu_a^s) - (\mu_c^s - \mu_a^s) \right] - L_{dd}^{cc} \left(\frac{\mu_b^s - \mu_a^s}{T^s} - \frac{\mu_b^{vs} - \mu_a^{vs}}{T^{vs}} \right). \quad (2.16d)$$

В (2.16) *скоростта на изменение на елемент относителна площ, δA , на материалната повърхност се задава чрез съотношението:*

$$\dot{\alpha} \equiv \frac{d \ln(\delta A)}{dt} = \nabla_s \cdot \mathbf{v}_\tau. \quad (2.17)$$

Следователно, основните фактори за отклонение от равновесие на системата са деформацията на повърхността, разликата между повърхностната и подповърхностна температура при неизотермични процеси и разликите както на повърхностните, така и на подповърхностните (обемни) химични потенциали на компонентите. За редица по-прости случаи съотношенията (2.16) се конкретизират в част 2.3 и те се използват непосредствено във всички следващи части.

2.3. ПОВЪРХНОСТНА ДИФУЗИЯ, ПОВЪРХНОСТЕН ВИСКОЗИТЕТ НА РАЗШИРЕНИЕ И ПРЕХЛЪЗВАНЕ, ПОВЪРХНОСТНИ ХИМИЧНИ РЕАКЦИИ И КОНФОРМАЦИИ НА ВИСОКОМОЛЕКУЛНИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

За изясняване на различните физични ефекти, съдържащи се във феноменологичните съотношения (2.13), (2.15) и (2.16), ще се ограничим с разглеждането на *изотермични системи*, т.е. ще предположим, че $T \equiv T^s = T^{vs}$ е постоянна величина. Случаят, в който са възможни температурни градиенти е разгледан в част 9, където моделът е приложен за изследване устойчивостта на изпаряващи се филми. За изотермични системи съотношенията (2.15b) и (2.15c) се опростяват и служат за въвеждане на *повърхностните дифузионни коефициенти*, D_{bb}^s , D_{bc}^s , D_{cb}^s и D_{cc}^s , така че

$$\mathbf{j}_b^s = -\frac{D_{bb}^s \rho_b^s}{k_B T} \nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s) - \frac{D_{bc}^s \rho_c^s}{k_B T} \nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s), \quad (2.18a)$$

$$\mathbf{j}_c^s = -\frac{D_{cb}^s \rho_b^s}{k_B T} \nabla_s (\mu_b^s - \mu_a^s) - \frac{D_{cc}^s \rho_c^s}{k_B T} \nabla_s (\mu_c^s - \mu_a^s), \quad (2.18b)$$

където k_B е Болцмановата константа и от условието за симетричност допълнително следва, че $D_{bc}^s \rho_c^s = D_{cb}^s \rho_b^s$. Следователно един от основните фактори определящи начина на записване на повърхностните дифузионни потоци е маханизмът на протичане на процесите на адсорбция [29].

В частен случай само на едно *нейногенно повърхностно активно вещество*, което не претърпява никакви допълнителни конформации на повърхостта, уравненията за баланс на маса (2.1) и (2.6a) се трансформират в класическото дифузионно уравнение и граничното условие за адсорбцията (Eastoe, J. & Dalton, J. S., 2000; [29]). От друга страна скаларното феноменологично съотношение (2.16d) обикновено се представя в еквивалентата му форма като химична реакция между молекулите на повърхността и подповърхността (виж Фиг. 2.1), т.е.

$$\frac{\partial \Gamma_b}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma_b \mathbf{v}_\tau + \mathbf{j}_b^s / M_b) = j_b^{vs} / M_b = r_{b,ads} - r_{b,des}, \quad (2.19)$$

където $r_{b,ads}$ и $r_{b,des}$ са *скоростите на адсорбция и десорбция* на молекулите на повърхностно активното вещество. В Таблица 2.1 са дадени някои най-често срещани кинетични модели на обратима адсорбция на повърхност, съответстваща на уравнение (2.19) (Baret, J. F., 1968a,b, 1969; Borwankar, R. P. & Wasan, D. T., 1983; Filippov, L. K., 1994; Eastoe, J. & Dalton, J. S., 2000; [29]). Смисълът на феноменологичните коефициенти в (2.16d) се отразява от параметрите на моделите в Таблица 2.1: c_b^s е подповърхностната концентрация, k_{ads} и k_{des} са скоростите на правия и обратен процес на съответния кинетичен модел; Γ_∞ е максимално възможната адсорбция; b_{F_T} е

параметър на модела на Фройндлих; β е параметър на взаимодействие в модела на Frumkin, A., 1925, чийто статистически смисъл е даден в Hill, T. L., 1962, [31]. В случай на равновесие пълната скорост на адсорбция е нула и от Таблица 2.1 се получават адсорбционните изотерми, разгледани в част 4.

Таблица 2.1. Кинетични модели на обратима адсорбция.

	Пълна скорост на адсорбция
Henry, W., 1901	$k_{\text{ads}}c_b^s - k_{\text{des}}\Gamma_b$
Langmuir, I., 1916-1918	$k_{\text{ads}}c_b^s(1 - \Gamma_b/\Gamma_\infty) - k_{\text{des}}\Gamma_b$
Фройндлих	$k_{\text{ads}}b_{\text{Fr}}\left(c_b^s/b_{\text{Fr}}\right)^m - k_{\text{des}}\Gamma_b$
Frumkin, A., 1925	$k_{\text{ads}}c_b^s \exp\left[\frac{\beta\Gamma_\infty}{k_B T}\left(\frac{\Gamma_b}{\Gamma_\infty}\right)^2\right](1 - \Gamma_b/\Gamma_\infty) -$ $k_{\text{des}}\Gamma_b \exp\left[\frac{\beta\Gamma_\infty}{k_B T}\left(\frac{\Gamma_b}{\Gamma_\infty}\right)^2 - \frac{2\beta\Gamma_b}{k_B T}\right]$

За повърхностния дифузионен поток от (2.18a) от вида на повърхностния химичен потенциал в случая на механизъм на Frumkin, A., 1925 се получава:

$$\mathbf{j}_b^s = -D_{bb}^s M_b \left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_b} - \frac{2\beta\Gamma_b}{k_B T} \right) \nabla_s \Gamma_b. \quad (2.20)$$

Следователно предположенията в литературата двумерни аналози на закона на Фик до голяма степен са неприложими за материална повърхност, особено при концентрации близки до критичните концентрации на мицелообразуване, т.е. $\Gamma_b \rightarrow \Gamma_\infty$.

Съотношението (2.20) може да се третира наистина като двумерен аналог на закона на Фик, но с *повърхностен дифузионен коефициент* D_s силно зависещ от концентрацията на повърхностно активното вещество, т.е.

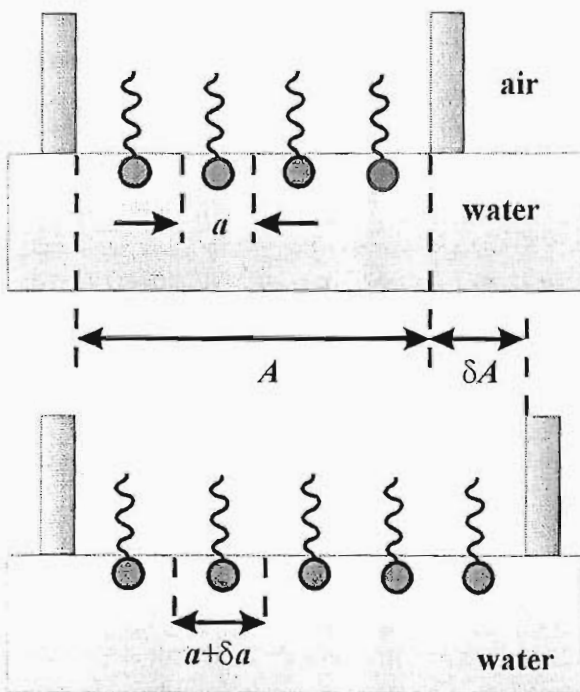
$$\frac{\mathbf{j}_b^s}{M_b} = -D_s \nabla_s \Gamma_b, \quad D_s = D_{bb}^s \left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_b} - \frac{2\beta\Gamma_b}{k_B T} \right). \quad (2.21)$$

Зависимостта (2.21) е различна за различните дефиниции на повърхностния химичен потенциал и тя може да бъде зададена само ако се знае изотермата на конкретното повърхностно активно вещество. Допълнително този въпрос е засегнат в част 4 и части 7.4, 7.5 и 8.3.

В случай на изотропна материална повърхност основен модел, описващ повърхностната реология, е модела на Boussinesq, M. J., 1913a,b и Scriven, L. E., 1960 (виж също и Slattery, J. C., 1964, Slattery, J. C., 1990 и Edwards, D. A. *et al.*, 1991):

$$\mathbf{T}^s = -(\eta_{\text{dil}} - \eta_{\text{sh}})(\nabla_s \cdot \mathbf{v}_\tau) \mathbf{I}^s - \eta_{\text{sh}} [(\nabla_s \mathbf{v}_\tau) \cdot \mathbf{I}^s + \mathbf{I}^s \cdot (\nabla_s \mathbf{v}_\tau)^{\text{tr}}], \quad (2.22)$$

където η_{dil} се нарича *повърхностен вискозитет на разширение*. Като се сравнят (2.13) и (2.22) се вижда, че за изотропни среди дефиницията на повърхностния вискозитет на прехлъзване е еквивалентна. Основното различие между реологичния модел (2.22) и предложението в част 2.2 се състои в дефиницията на повърхностния вискозитет на разширение. Особено важно е да се отбележи, че единствената повърхност, която позволява разширение без прехлъзване е сферичната повърхност, затова в повечето експерименти се измерва комбинация между дисипативни ефекти, а не чист повърхностен вискозитет на разширение. Друг модел свързан с интерпретацията на повърхностния вискозитет на разширение е даден в [5,11,17,19,29,37].



Фиг. 2.2. Схематичен реологичен модел за интерпретация на повърхностен вискозитет на разширение.

Нека при разширение на адсорбционния слой площта се е променила от A до $A + \delta A$. При това, поради едновременния процес на дифузия от обема, площта на молекула от адсорбционния слой a се променя до $a + \delta a$ (виж Фиг. 2.2). Тогава деформацията $\delta A/A$ е винаги по-голяма или равна на $\delta a/a$ като равенство се достига само за неразторим монослой. В класическия модел (2.22) вискозното напрежение на разтягане е пропорционално на скоростта на деформация на повърхността, т.е. на $\eta_{\text{dil}}^\alpha \dot{\alpha}$, където η_{dil}^α е повърхностния вискозитет на разширение, свързан със скоростта на пълна деформация на повърхността. Такъв модел обаче не отчита релаксационните процеси свързани с обемната дифузия. В [5,11,17,19,29,37] е

предложен друг реологичен модел: вискозното напрежение на разтягане е пропорционално на локалната скорост на деформация на адсорбционния слой $\dot{\epsilon} \equiv d \ln(\delta a) / dt$, т.е. на $\eta_{\text{dil}}^\epsilon \dot{\epsilon}$, където $\eta_{\text{dil}}^\epsilon$ е повърхностният вискозитет на разширение, свързан със скоростта на деформация на адсорбционния слой. В действителност от (2.16a), (2.16b) и (2.16d), като се вземат предвид съотношенията за баланс на маса (2.6a), се получава реологичният модел за вискозното напрежение на разширение

$$\frac{\mathbf{I}^s : \mathbf{T}^s}{2} = -\eta_{\text{dil}}^\alpha \dot{\alpha} - \eta_{\text{dil}}^b \dot{\epsilon}_b - \eta_{\text{dil}}^c \dot{\epsilon}_c, \quad (2.23)$$

където η_{dil}^b и η_{dil}^c са повърхностните вискозитети свързани със скоростите на относителна деформация на нереагирала и реагирала молекула на повърхността. Например, ако няма адсорбция на повърхностно активни вещества, то чиста междуфазова повърхност може да има повърхостен вискозитет на разширение, но той е много малък и не ни е известно да е измерен експериментално. На експерименталното определяне на ниски повърхостни вискозитети на разширение и прехлъзване са посветени части 3.3, 5.2 и 5.4.

За скоростта на повърхостната химична реакция се получава съотношението (2.16b). От него следва, че скоростта зависи не само от разликата в химичните потенциали на повърхността, но и от скоростта на деформация на повърхността. Тази зависимост за нейногенни и йоногенни повърхностно активни вещества е пренебрежима, но за протеини или полимерни молекули може да се окаже съществена за протичане на процесите на конформация на междуфазовата повърхност.

При разглеждане на физични модели за йоногенни повърхностно активни вещества, които се дисоциират на йони в разтвора, в присъствие или не на допълнителни електролити, разгледаният модел се нуждае от определени уточнения. Те са свързани с наличието на електрично поле \mathbf{E} , което в теорията на електролитите е потенциално с потенциал ψ , т.е. $\mathbf{E} = -\nabla\psi$. Както е показано в De Groot, S. R. & Mazur, P., 1962 и Landau, L. D. & Lifshitz, E. M., 1960 в тензора на напрежение е необходимо да се отчете и електричната част, т.е. дефиницията (2.2b) се представя като

$$\mathbf{P} = \left(p + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \right) \mathbf{I} - \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}\mathbf{E} + \mathbf{T}, \quad (2.24)$$

където ε е диелектричната проницаемост на средата. Друг важен момент е, че както обемните, така и повърхностните химични потенциали се заместват с електрохимичните потенциали на всяка една компонента. В резултат на това, например в дифузионните потоци се появява зависимост от електричното поле, която отчита така наречения електромиграционен ефект (Loeb, A. L. *et al.*, 1961; Dukhin, S. S. & Shilov, V. N., 1974; Hunter, R. J., 1981). Повърхостният потенциал оказва и бариерен ефект на дифузионните процеси на йоногенните повърхностно активни вещества и на скоростите на адсорбция и десорбция. Тези въпроси са разгледани в части 4, 7.4 и 8.3.

Следователно при конструирането на всеки един реологичен модел на материална повърхност е необходимо да се подбират самосъгласувани реологични съотношения, следващи от принципите на неравновесната термодинамика. Въвеждането на необосновани реологични съотношения, които на пръв поглед са разумни, може да доведе до грешни физически заключения. Този въпрос е илюстриран в части 3.2, 7.5 и 8.3.

2.4. МАТЕМАТИЧЕСКА ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧИТЕ ПРИ МАТЕРИАЛНИ ПОВЪРХНОСТИ С РОТАЦИОННА СИМЕТРИЯ

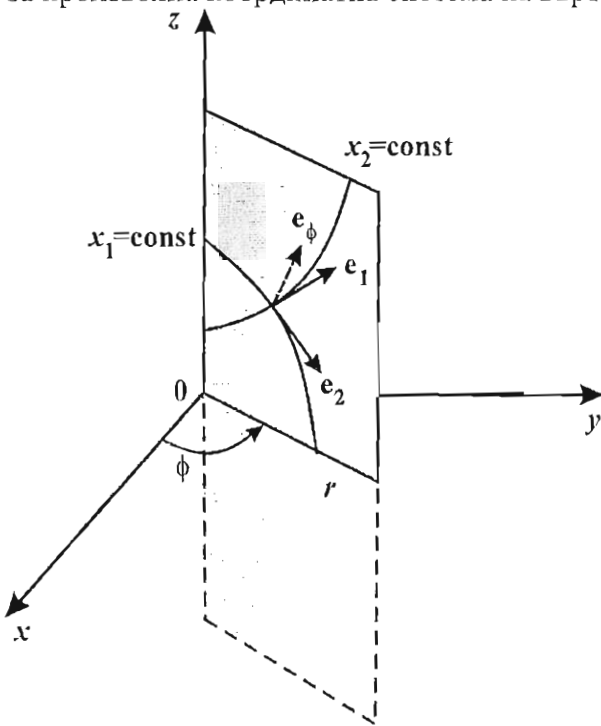
Математическата постановка на задачите от части 2.1, 2.2 и 2.3 е толкова сложна, че практически много малко са възможните точни решения. В частност основните процеси в дисперсионните системи протичат при малки скорости и затова се използва предположението за малки числа на Reynolds, O., 1886. Тогава задачата (2.1)-(2.2) за *установено движение на несвиваем тримерен флуид* с постоянен вискозитет на прехлъзване η и постоянна температура се опростява до класическата и постановка на Navier, M., 1827 и Stokes, G. G., 1845, 1851:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (2.25)$$

където за тензорът на напрежение \mathbf{P} се използва линейното реологично съотношение

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} - \eta[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{\text{tr}}]. \quad (2.26)$$

В литературата е доказан общ подход за решаване на много широк клас от задачи, за които повърхностите имат ротационна симетрия (Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980; Saffman, P. G., 1992). Практически този подход е приложим и в много по-обща форма за произволна координатна система на въртене, Happel, J. & Brenner, H., 1965.



Да разгледаме стандартна цилиндрична координатна система $Or\phi z$, схематично представена на Фиг. 2.3, където r и z са радиалната и вертикална координати и ϕ е меридианния ъгъл. Въвежда се произволна ортогонална координатна система на въртене около оста Oz , за която в меридианната равнина $\phi = \text{const}$ кривите $x_1 = \text{const}$ и $x_2 = \text{const}$ се пресичат взаимно перпендикулярно. В този случай Декартовата координатна система $Oxyz$ е свързана с координатната система на въртене чрез съотношенията

$$x = r(x_1, x_2) \cos \phi, \quad (2.27a)$$

$$y = r(x_1, x_2) \sin \phi, \quad (2.27b)$$

$$z = z(x_1, x_2). \quad (2.27c)$$

Фиг. 2.3. Схема на координатна система на въртене, Happel, J. & Brenner, H., 1965.

Следователно меридианният единичен вектор \mathbf{e}_ϕ както и меридианната

координата ϕ се запазват.

За пълнота ще приложим следните крайни формули за определяне последователно на:

а) метричните коефициенти, h_1 , h_2 и h_ϕ

$$h_k = \left[\left(\frac{\partial r}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_k} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (\kappa = 1, 2), \quad h_\phi = \frac{1}{r}; \quad (2.28a)$$

б) единичните координатни вектори, \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , \mathbf{e}_r и \mathbf{e}_z (виж Фиг. 2.3)

$$\mathbf{e}_k = h_k \frac{\partial r}{\partial x_k} \mathbf{e}_r + h_k \frac{\partial z}{\partial x_k} \mathbf{e}_z, \quad (\kappa = 1, 2), \quad (2.28b)$$

$$\mathbf{e}_r = \sum_{k=1}^2 h_k \frac{\partial r}{\partial x_k} \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{e}_z = \sum_{k=1}^2 h_k \frac{\partial z}{\partial x_k} \mathbf{e}_k; \quad (2.28c)$$

в) физичните компоненти на даден вектор, например на вектора на скоростта \mathbf{v} ,

$$v_k = h_k \frac{\partial r}{\partial x_k} v_r + h_k \frac{\partial z}{\partial x_k} v_z, \quad (\kappa = 1, 2), \quad (2.28d)$$

$$v_r = \sum_{k=1}^2 h_k \frac{\partial r}{\partial x_k} v_k, \quad v_z = \sum_{k=1}^2 h_k \frac{\partial z}{\partial x_k} v_k. \quad (2.28e)$$

За подробности виж Happel, J. & Brenner, H., 1965.

Решението на задачата (2.25) се търси чрез въвеждане на вектор на вихъра \mathbf{w} , който е решение на стандартното уравнение за вихъра:

$$\mathbf{w} \equiv \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}, \quad \nabla \times \nabla \times \mathbf{w} = \mathbf{0}. \quad (2.29)$$

Понеже задачите (2.25) и (2.29) са линейни, то тяхното решение може да се представи като суперпозиция от Фурие модите по меридианния ъгъл ϕ . Тогава ако са ни известни компонентата на скоростта v_ϕ и двете компоненти на вектора на вихъра w_1 и w_2 , то всички останали параметри се определят пряко чрез алгебрични съотношения. Действително, от дефиницията (2.29) следва, че компонентите на скоростта са свързани с приетите за известни функции чрез формулите

$$\frac{\partial v_1}{\partial \phi} = h_1 \frac{\partial}{\partial x_1} (r v_\phi) + 2r w_2, \quad \frac{\partial v_2}{\partial \phi} = h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (r v_\phi) - 2r w_1. \quad (2.30a)$$

Ако представим (2.25) посредством (2.29) във формата $\nabla p = -2\eta \nabla \times \mathbf{w}$ и вземем само компонентата по меридианния ъгъл за налягането p се получава

$$\frac{\partial p}{\partial \phi} = -2\eta r h_1 h_2 \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{w_2}{h_2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{w_1}{h_1} \right) \right]. \quad (2.30b)$$

Поради тази причина този подход е наречен *модел от тип две вихрови-една скоростна компонента* и той трансформира тримерните задачи в квази-двумерни уравнения [7-10, 23, 35].

Използвайки формулите (2.30a), уравнението за непрекъснатост се преобразува в линейно частно диференциално уравнение от втори ред за меридианната компонента на скоростта

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\frac{rh_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial x_1} (rv_\phi) \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[\frac{rh_2}{h_1} \frac{\partial}{\partial x_2} (rv_\phi) \right] + \frac{1}{h_1 h_2} \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial \phi^2} + \\ + 2 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{r^2 w_2}{h_2} \right) - 2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{r^2 w_1}{h_1} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.31a)$$

Уравнението (2.29) може да се запише по компоненти и също както (2.31a) представлява система от линейни частни диференциални уравнения от втори ред за двете компоненти на вектора на вихъра w_1 и w_2 :

$$\begin{aligned} \frac{h_1}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_1} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{rw_1}{h_2} \right) \right] + \frac{h_2}{r} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{w_1}{h_1} \right) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w_1}{\partial \phi^2} - \\ - 2h_2 \frac{\partial h_1}{\partial x_2} \frac{\partial w_2}{\partial x_1} + 2 \left(h_1 \frac{\partial h_2}{\partial x_1} + \frac{h_1 h_2}{r} \frac{\partial r}{\partial x_1} \right) \frac{\partial w_2}{\partial x_2} + \\ + \left\{ \frac{h_1}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_1} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{r}{h_1} \right) \right] + \frac{h_2}{r} \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{rh_1}{h_2} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} \right) \right\} w_2 = 0, \end{aligned} \quad (2.31b)$$

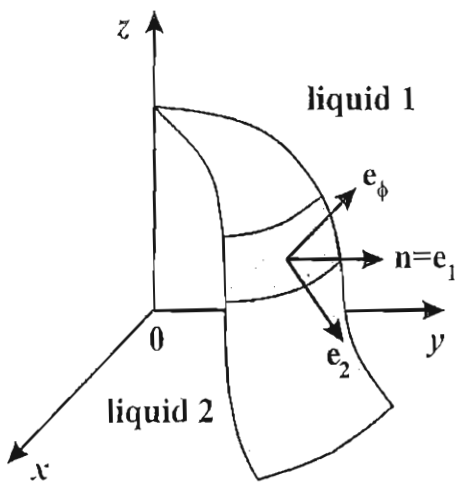
$$\begin{aligned} \frac{h_1}{r} \frac{\partial}{\partial x_1} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{w_2}{h_2} \right) \right] + \frac{h_2}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{rw_2}{h_1} \right) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w_2}{\partial \phi^2} + \\ + 2 \left(h_2 \frac{\partial h_1}{\partial x_2} + \frac{h_1 h_2}{r} \frac{\partial r}{\partial x_2} \right) \frac{\partial w_1}{\partial x_1} - 2h_1 \frac{\partial h_2}{\partial x_1} \frac{\partial w_1}{\partial x_2} + \\ + \left\{ \frac{h_1}{r} \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{rh_2}{h_1} \frac{\partial h_1}{\partial x_2} \right) + \frac{h_2}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[rh_1 h_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{r}{h_2} \right) \right] \right\} w_1 = 0. \end{aligned} \quad (2.31c)$$

Задачата (2.31b) и (2.31c) се свързва с (2.31a) посредством граничните условия, които могат да имат различна физична природа. Ако се разглежда *твърда граница*, то на нея се задава гранично условие за скоростта, т.е. счита се че скоростта v_s е известна. Например, ако линията $x_1 = \text{const}$ описва ротационното тяло, то от (2.30a) следва, че за задачата (2.31) са в сила следните гранични условия

$$v_\phi = v_{s,\phi}, \quad (2.32a)$$

$$w_1 = \frac{h_2}{2r} \frac{\partial}{\partial x_2} (rv_{s,\phi}) - \frac{1}{2r} \frac{\partial v_{s,2}}{\partial \phi}, \quad (2.32b)$$

$$w_2 + \frac{h_1}{2r} \frac{\partial}{\partial x_1} (rv_\phi) = \frac{1}{2r} \frac{\partial v_{s,1}}{\partial \phi}. \quad (2.32c)$$



Фиг. 2.4. Елемент материална повърхност с нормален вектор \mathbf{n} .

Граничните условия на материалната повърхност са свързани с реологичния и модел. Тук ще се спрем на най-често използвания модел (2.22) на Boussinesq, М. J., 1913a,b и Scriven, L. E., 1960 като се предполага, че повърхностния аналог на числото на Reynolds, O., 1886 е много малък. Поради много малката стойност на ρ^s

обикновено това условие е автоматически изпълнено. Тогава уравнението за баланс на импулс на материалната повърхност (2.7) се трансформира в съотношение за баланс на нормалните и тангенциални сили действащи на повърхността.

За определеност ще считаме, че линията $x_1 = \text{const}$ описва ротационна материална повърхност, разделяща двете течности 1 и 2 и имаща единичен нормален вектор \mathbf{n} , съвпадащ с координатния вектор \mathbf{e}_1 и насочен от течност 2 към течност 1 (виж Фиг. 2.4). Поради предположението за стационарност на движението нормалната към повърхността компонента на скоростта е нула и скоростта е непрекъсната функция. Следователно в термините на две вихрови-една скоростна компонента кинематичните гранични условия приемат вид:

$$v'_\phi = v''_\phi = v_{s,\phi}, \quad w'_1 = w''_1 = w_{s,1}, \quad (2.33a)$$

$$w'_2 + \frac{h_1}{2r} \frac{\partial}{\partial x_1} (rv'_\phi) = 0, \quad w''_2 + \frac{h_1}{2r} \frac{\partial}{\partial x_1} (rv''_\phi) = 0, \quad (2.33b)$$

където с прим и секонд са означени стойностите на параметрите съответно в обемна фаза 1 и 2, а индекс s означава стойност на параметъра на повърхността. Покоординатното пресмятане на граничното условие (2.7) с модел (2.22) е дълго и обемисто и затова ще представим само крайния резултат. Формулите за векторно пресмятане на повърхност могат да се вземат от Finn, R., 1986, Edwards, D. A. *et al.*, 1991 и Weaire, D., 1996. Основните стъпки са пресмятането на всеки един от операторите и тензорите в (2.7), (2.22) и (2.26). След като се получи граничното условие за компонентите на скоростта и налягането, се използват дефинициите за вектора на вихъра и формулите (2.30), свързващи компонентите на скоростта и налягането с неизвестните функции. Окончателно от тангенциалната проекция на граничното условие следва:

$$rh_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\eta'' v''_\phi - \eta' v'_\phi}{r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} + (\eta_{\text{dil}} + \eta_{\text{sh}}) \left\{ \frac{h_2}{r^2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[rh_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (rv_{s,\phi}) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_{s,\phi}}{\partial \phi^2} \right\} -$$

$$- 2\eta_{\text{sh}} \frac{h_1^2}{rh_2} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} \frac{\partial r}{\partial x_1} v_{s,\phi} - 2\eta_{\text{dil}} h_2 \frac{\partial w_{s,1}}{\partial x_2} - 4(\eta_{\text{dil}} + \eta_{\text{sh}}) \frac{h_2}{r} \frac{\partial r}{\partial x_2} w_{s,1}, \quad (2.34a)$$

$$\frac{h_1}{rh_2} \frac{\partial}{\partial x_1} [rh_2 (\eta'' w''_1 - \eta' w'_1)] - \frac{h_2}{h_1} \frac{\partial h_1}{\partial x_2} (\eta'' w''_2 - \eta' w'_2) - \frac{h_1}{r^2} \frac{\partial (rh_2)}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} [r(\eta'' v''_\phi - \eta' v'_\phi)] -$$

$$- h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{h_1}{r} \frac{\partial r}{\partial x_1} \right) (\eta'' v''_\phi - \eta' v'_\phi) = \eta_{\text{sh}} \left[\frac{h_2}{r} \frac{\partial}{\partial x_2} \left(rh_2 \frac{\partial w_{s,1}}{\partial x_2} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w_{s,1}}{\partial \phi^2} \right] -$$

$$- 2\eta_{\text{sh}} \frac{h_1^2}{rh_2} \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} w_{s,1} - \eta_{\text{sh}} h_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{h_1^2}{rh_2} \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} \right) v_{s,\phi}. \quad (2.34b)$$

Ще отбележим, че ефекта на Marangoni, С. G. M., 1871 участва само в граничното условие за меридианната компонента на скоростта (2.34a). Практически този ефект свързва влиянието на разпределението на адсорбцията и концентрацията на

повърхностно активни вещества в обема с подвижността на материалната повърхност. При високи концентрации на повърхностно активни вещества процесите на дифузия са толкова бързи в сравнение с характерните времена на движение на обектите, че практически няма градиенти на повърхностно напрежение. Тогава основният фактор влияещ на подвижността на материалната повърхност е повърхностния вискозитет.

При зададена начална форма на материалната повърхност граничните условия (2.34) са достатъчни за определяне на всички физични параметри. Полученото течение е основно асимптотично приближение на задачата при малки вискозни капиларни числа, $N_{ca} \ll 1$, дефинирани чрез

$$N_{ca} \equiv \frac{\eta_* V_*}{\sigma_*}, \quad (2.35)$$

където η_* , V_* и σ_* са характерните стойности на вискозитета, скоростта и повърхностното напрежение. Тогава условието за баланс на нормалните напрежения може да се разглежда като уравнение за определяне на смущението във формата на материалната повърхност пропорционално на N_{ca} . Крайният вид на това уравнение е

$$\begin{aligned} p'_s - p''_s + 2h_1 \frac{\partial}{\partial x_1} (\eta'' v''_1 - \eta' v'_1) - 2 \frac{h_2}{h_1} \frac{\partial h_1}{\partial x_2} (\eta'' - \eta') v_{s,2} = \\ = 2\eta_{sh} \frac{h_1 h_2}{r} \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial v_{s,2}}{\partial x_2} - 2\eta_{sh} \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_{s,\phi}}{\partial \phi} + \frac{h_2}{r} \frac{\partial r}{\partial x_2} v_{s,2} \right) + \\ + 2H \left\{ \sigma + (\eta_{sh} + \eta_{dil}) \left[\frac{h_2}{r} \frac{\partial}{\partial x_2} (r v_{s,2}) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_{s,\phi}}{\partial \phi} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

В (2.36) H е средната кривина на повърхността. Този подход е приложен в част 6 за определяне на деформацията на повърхността при редица конкретни системи.

Една от основните цели при разглеждането на тези задачи е определянето на *хидродинамичната сила на триене и момент действащи на частица*. В разглежданата симетрия ротационната повърхност на частицата се задава с $x_2^{\text{init}} \leq x_2 \leq x_2^{\text{end}}$. Следвайки дефинициите от Happel, J. & Brenner, H., 1965 за силата на триене \mathbf{F} и момента действащ на частицата \mathbf{M} , в координатна система на въртене се получават следните формули

$$\mathbf{F} = - \int_0^{2\pi} d\phi \int_{x_2^{\text{init}}}^{x_2^{\text{end}}} dx_2 \mathbf{P} \cdot \mathbf{e}_1 \frac{r}{h_2}, \quad \mathbf{M} = - \int_0^{2\pi} d\phi \int_{x_2^{\text{init}}}^{x_2^{\text{end}}} dx_2 \mathbf{r}_0 \times \mathbf{P} \cdot \mathbf{e}_1 \frac{r}{h_2}, \quad (2.37)$$

където \mathbf{r}_0 е радиус векторът на точката, спрямо която се пресмята моментът. Ако частицата контактува с материална граница, тогава към триенето и момента трябва да се прибавят и съответните стойности, резултат от силите действащи на контактната линия. За всеки конкретен случай тези допълнителни сили са пресметнати в части 5.1 и 5.3 и е показано, че приносът им може да е основен за пълната сила на триене.

2.5. НЕХИДРОДИНАМИЧНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МАТЕРИАЛНИ ПОВЪРХНОСТИ НА МАЛКИ РАЗСТОЯНИЯ

При приближаване на две материални повърхности на малки разстояния една от друга (по-малки от 100-150 nm) между тях започват да се проявяват специфични взаимодействия имащи сложна физична природа. Повърхностите си взаимодействат не по хидродинамичен път, а посредством така наречените *повърхностни сили* (Mahanty, J. & Ninham, B. W., 1976; Derjaguin, B. V. *et al.*, 1987; Tadros, T. F., 1988; Israelachvili, J. N., 1992; [3,11,13,25,29]). Тяхното отчитане в хидродинамичните задачи се осъществява чрез така нареченото *разклинящо налягане*, П. Този подход е валиден тогава и само тогава, когато взаимодействията могат да се представят като потенциални обемни сили. В противен случай, например за електростатичните взаимодействия, както е показано в части 7.4 и 8.3, при малки разстояния са възможни кръстосани ефекти, т.е. повърхностните сили зависят и от динамиката на процеса.

Разклинящото налягане се определя от енергията на взаимодействие между материалните повърхности. Основните компоненти на енергията на взаимодействие за емулсионни капки са разгледани в част 10.3. Разклинящото налягане включва редица съставни части в зависимост от конкретните системи: Ван дер Ваалсови взаимодействия, електростатично разклинящо налягане и др. В приближение на Derjaguin, B. V., 1934 за малки наклони между елементите на повърхностите разклинящото налягане зависи единствено от локалното разстояние между тях, h .

Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане, Π_{vdW} , между две еднородни среди е винаги на привличане и в приближение на Hamaker, H. C., 1937 се определя като

$$\Pi_{vdW} = -\frac{A_H}{6\pi h^3}, \quad (2.38a)$$

където A_H е константа на Hamaker, H. C., 1937. В действителност A_H е постоянна величина само при малки разстояния h . При дебелини над 20-30 nm електромагнитните ефекти оказват влияние върху стойността на A_H и тя намалява. За да се отчетат тези ефекти обикновено се използва следното приближение (виж Russel, W. B. *et al.*, 1989)

$$A_H = \frac{3\nu h_p}{4\pi} \frac{(n_d^2 - n_f^2)^2}{(n_d^2 + n_f^2)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{(1 + 2\chi z)}{(1 + 2z^2)^2} \exp(-2\chi z) dz, \quad (2.38b)$$

дефинирано чрез константата на Планк, $h_p = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s, електронната абсорбиционна честота, $\nu = 3.0 \times 10^{15}$ Hz, показателите на пречупване на дисперсната фаза и фазата на филма, n_d и n_f , безразмерната дебелина, $\chi \equiv 2\pi\nu h n_f (n_f^2 + n_d^2)^{1/2} / c$, и скоростта на светлината, $c = 3.0 \times 10^8$ m/s. От (2.38b) следва, че при по-големи разстояния A_H намалява като $A_H \propto 1/h$. Това приближение се използва в части 7, 8 и 9 за изследване динамиката и устойчивостта на тънки течни филми. В случай на

несиметрични дисперсни фази и многослойни филми съотношенията (2.38) се уточняват в части 9.2 и 9.4, където е показано че Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане, в зависимост от конкретната физична система, може да бъде както на привличане, така и на отблъскване и при многослойни среди то зависи и от дебелината на съседните слоеве.

Електростатичното разклинящо налягане Π_{el} възниква при заредени материални повърхности или при наличие на йоногенни повърхностно активни вещества в непрекъснатата фаза. При изследванията в части 7, 8 и 9 се използват симетрични филми, за които електростатичното разклинящо налягане е винаги на отблъскване. То се пресмята по формулата на Langmuir, I., 1938:

$$\Pi_{el} = k_B T \sum_{k=1}^N (c_{k,m} - c_{k,r}), \quad (2.39)$$

където сумирането се осъществява по всички дисоциирани йони в разтвора, $c_{k,r}$ е концентрацията на йоните k на безкрайност от материалната повърхност и $c_{k,m}$ е концентрацията в равнината на симетрия. Оригиналната формула е изведена като на (2.39) е придаден смисъл на осмотично налягане. Derjaguin, B. V. *et al.* (1987) извеждат (2.39) от уравненията на Поасон-Болцман. В част 7 е показано, че този подход е валиден единствено при така нареченото приближение на смазката и квази-развновесно приближение за разпределение на йоните.

Първата количествена теория за взаимодействията в тънките течни филми и дисперсните системи е разработена от Derjaguin B. V. & Landau, L. D., 1941 и Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. Th. G., 1948 и затова обикновено се нарича ДЛВО теория. В нея се отчитат Ван дер Ваалсовата и електростатична компоненти на разклинящото налягане. През последните 20 години изследванията в областта на повърхностните сили се развиха и редица нови ефекти се добавиха към ДЛВО теорията (виж [13]). Тук ще разгледаме компонентите на разклинящото налягане, които се използват в части 9 и 10.

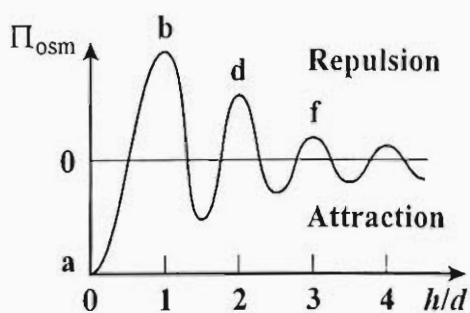
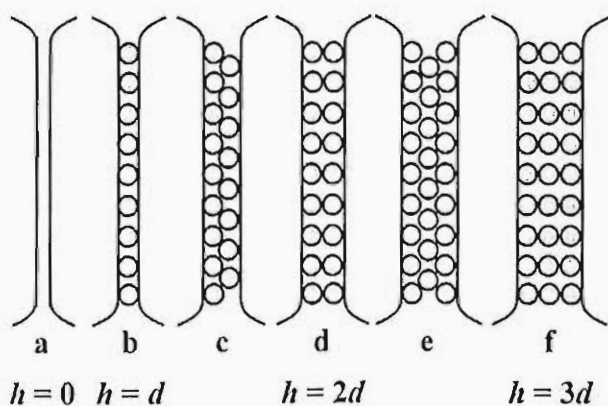
Стеричното разклинящо налягане Π_{st} се проявява на много малки разстояния между материалните повърхности и се наблюдава както за пенни, така и за емулсионни филми, стабилизирани с нейоногенни повърхностно активни вещества или полимери, включително и протеини. В случай на добри разтворители е в сила теорията, предложена от Alexander, S. J., 1977 и De Gennes, P. G., 1985, 1987, за пресмятане на стеричната част от разклинящото налягане:

$$\Pi_{st} = k_B T \Gamma^{3/2} \left[\left(\frac{2L_g}{h} \right)^{9/4} - \left(\frac{h}{2L_g} \right)^{3/4} \right], \quad L_g \equiv N(\Gamma l^5)^{1/3}, \quad (2.40)$$

действащо при дебелини h по малки от удвоената характерна дебелина на адсорбционния слой L_g , т.е. когато е възможно застъпване на слоевете и $h < 2L_g$. В

(2.40) l е дължината на едно звено от полимера или опашката на повърхностно активното вещество и N е броят на звената. Положителната част в (2.40) съответства на

осмотичното отблъскване, а отрицателната част на еластично привличане. Taunton, H. J. *et al.*, 1990 са потвърдили експериментално теорията на Alexander, S. J., 1977 и De Gennes, P. G., 1985, 1987.



Фиг. 2.5. Качествена представа за осцилаторните структурни сили.

Осцилаторните структурни сили пораждат също разклинящо налягане, Π_{osc} . Те действат при наличие както на твърди частици, така и на мицели в разтворите. Israelachvili, J. N., 1992 и Wasan, D. T. *et al.*, 1992 са показали, че осцилациите винаги имат период близък до диаметъра на частиците d , т.е. те са свързани с преподреждането на частиците по слоеве при намаляване на разстоянието между материалните повърхности (виж Фиг. 2.5). Henderson, D., 1988, разработва теория описваща това явление, но тя е много сложна и трудоемка за използване при конкретни пресмятания. Kralchevsky, P. A. & Denkov, N. D., 1995a, са предложили приближена полуемпирична формула за разклинящото налягане, която е удобна за

количествена оценка на осцилаторните сили в сложни хидродинамични и термодинамични задачи:

$$\Pi_{osc} = P_{osm} \cos\left(\frac{2\pi h}{d_1}\right) \exp\left(-\frac{d^3}{d_1^2 d_2} - \frac{h}{d_2}\right) \quad \text{за } h < d. \quad (2.41a)$$

В (2.41a) периодът на осцилациите d_1 и характерната им дължина на затихване d_2 са свързани с отклонението $\Delta\varphi \equiv \varphi_{max} - \varphi$ на обемната част φ от максималната обемна част при плътно тримерно подреждане $\varphi_{max} = \pi/(3\sqrt{2}) \approx 0.7405$ чрез съотношенията:

$$\frac{d_1}{d} = \sqrt{\frac{2}{3}} + 0.23728\Delta\varphi + 0.63300(\Delta\varphi)^2, \quad \frac{d_2}{d} = \frac{0.48663}{\Delta\varphi} - 0.42032. \quad (2.41b)$$

Осмотичното налягане, P_{osm} , във вътрешността на филма се задава с формулата на Carnahan, N. F. & Starling, K. E., 1969:

$$P_{osm} = \frac{6k_B T \varphi + \varphi^2 + \varphi^3 - \varphi^4}{\pi d^3 (1-\varphi)^3}. \quad (2.41c)$$

Така определеното Π_{osc} е в много добро съгласие с експерименталните резултати на Karlström, G., 1985, Kjellander, R. & Sarman, S., 1988, Richetti, P. & Kékicheff, P., 1992 и Schmitz, K. S., 1996. Тези взаимодействия са отчетени в част 9 и 10.

3. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ И ВРЪЗКАТА И С ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОТО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА ЕДИНИЧНА ПОВЪРХНОСТ

Не само равновесната стойност на междуфазовото напрежение, но и *кинетичните и реологични характеристики* на повърхностно активните вещества и образуваните от тях адсорбционни слоеве оказват съществена роля върху стабилността на пените и емулсиите, подвижността на капките и мехурчетата и флотацията (Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1988; Malhotra, A. K. & Wasan, D. T., 1988; Dukhin, S. S. *et al.*, 1995). В действителност много процеси са свързани с деформация (разтягане или свиване) на адсорбционните слоеве или с образуване на нова повърхност. Повърхностно активните вещества имат свойството да подтискат тези смущения чрез дифузия от обема или повърхността и посредством еластичността и повърхностния вискозитет.

Разработени са много *експериментални методи за измерване динамиката на междуфазовото напрежение*. Най-разпространените методи са: *метод на осцилиращата струя* (Defay, R. & Pétré, G., 1971); *метод на максималното налягане в мехурче* (Mysels, K. J., 1990; Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1993; Fainerman, V. B. *et al.*, 1994; Rao, P. & Enhorning, G., 1995; Fainerman, V. B. & Miller, R., 1995a; Horozov, T. S. *et al.*, 1996); *метод на повърхностните вълни* (Van den Tempel, M. & Lucassen-Reynders, E. H., 1983; Langevin, D., 1990; Lemaire, C. & Langevin, D., 1992; Grigorev, D. O. *et al.*, 1994); *метод на осцилиращото мехурче* (Miller, R. & Kretzchmar, G., 1991; Wantke, K.-D. *et al.*, 1993; Chang, C.-H. & Frances, E. I., 1994a,b; Johnson, D. O. *et al.*, 1994); *метод на изкапалата капка* (Joos, P. & Rillaerts, E., 1981; Jho, C. & Burke, R., 1983; Van Husel, J. *et al.*, 1986; Fainerman, V. B. & Miller, R., 1995b); *метод на стичащия се филм* (Van Havenbergh, J. & Joos, P., 1983; Balbaert, I. *et al.*, 1987). Подробен обзор на експерименталните техники може да се намери в монографията Dukhin, S. S. *et al.*, 1995 и в обзорите Frances E. I. *et al.*, 1996 и Eastoe, J. & Dalton, J. S., 2000. С помощта на такива експерименти се получава информация за равновесното междуфазово напрежение и неговото изменение с времето. За да се получат динамичните физически характеристики на повърхностно активното вещество (например Гибсовата еластичност и релаксационното време) е необходимо да се привлече някакъв конкретен модел за кинетиката на адсорбция.

Въпросът за експерименталното определяне на повърхностния вискозитет на прехлъзване стои точно противоположно (виж част 5). Основната цел е да се конструират такива апарати, че да се избегне разширението или свиването на елемент материална повърхност. С други думи подбират се условия за осъществяване на повърхностно течение на чисто прехлъзване, когато еластичността на повърхността и дифузионните процеси не се преплитат с вискозните ефекти. Определянето на

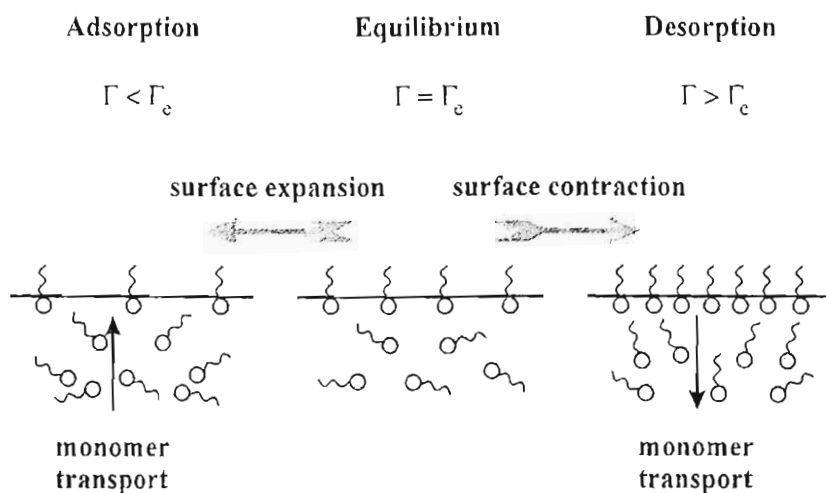
повърхностния вискозитет на разширение в чиста форма е възможно само за материални повърхности със сферична форма (виж дискусията в част 2.3). Затова основният стремеж в много експериментални техники е постигането на изотропно разширение или свиване на елемент междуфазова повърхност. Такива процеси се реализират в метода на максималното налягане в мехурче (Bendure, R. L., 1971; Mysels, K. J., 1986; Garrett, P. R. & Ward, D. R., 1988; Kao, R. L. *et al.*, 1992a,b), метод на осцилиращото мехурче (Watke, K. D. *et al.*, 1971; Malysa, K. *et al.*, 1981; Lunkerheimer, K. *et al.*, 1984), метод на пулсиращата капка (Clint, J. H. *et al.*, 1981) и метод на контролираното разширение на капката (Velev, O. *et al.*, 1993; Nagarajan, R. & Wasan, D. T., 1993; MacLeod, A. & Radke, C. J., 1993; Horozov, T. S. *et al.*, 1996; [5,17]). При такива експерименти процесите на деформация на повърхността се съпътстват с адсорбция, десорбция, дифузия и вискозно триене. За да могат да се отделят приносите на всеки един от тях са необходими адекватни модели на дифузия и повърхностна реология, разгледани в части 3.1 и 3.2 за експериментите описани в части 3.3 и 3.4 за мицеларни разтвори с приложение към експерименти проведени по метода на максимално налягане в мехурче.

Разгледаните в част 3.1, 3.2 и 3.4 задачи са тясно свързани с проблема за кинетика на адсорбция от разтвори на повърхностно активни вещества, който в течение на повече от 140 години е бил обект на интензивно изследване от учените. За първи път Durré, A., 1869 публикува наблюденията си, че повърхностното напрежение на пресен сапунен разтвор е различно от равновесната му стойност и е необходимо време за да бъде достигната тя. Наскоро след това този ефект е отбелязан и в работите по теория на капиларността на Gibbs, J. W., 1961 и в експериментите на Lord Rayleigh, 1890 проведени по метода на осцилиращата струя. Milner, S. R., 1907, измервайки динамичното повърхностно напрежение на редица повърхностно активни вещества, достига до извода, че основната причина за релаксация на повърхностното напрежение е дифузията от обемната фаза. През 30-те години се появяват много нови методи за измерване на динамичното повърхностно напрежение включително и повърхностния потенциал, Florence, R. T. *et al.*, 1936. Adam, N. K. & Shute, H. L., 1935, 1938, показват, че релаксационното време на йоногенните повърхностно активни вещества не може да бъде обяснено само с дифузия от обема, защото тя предсказва много по-бързи изменения от експерименталните резултати. Те постулират наличието на бариера, която мономерите трябва да преодолеят преди излизането на повърхността. Goss, G., 1939, предполага, че бариерата се дължи на забавящото действие на електричния двоен слой, формиран на повърхността от йоногенните повърхностно активни вещества. Alexander, A. S., 1941, изказва идеята, че бариерата е свързана с необходимостта молекулите да се преориентират преди да се адсорбират на междуфазовата повърхност. Много са опитите за теоретична количествена интерпретация на експерименталните данни (Bond,

W. N. & Puls, H. O., 1937; Langmuir, I. & Schaefer, V. J., 1937; Addison, C. C., 1944a, 1944b, 1945; Ross, S., 1945), но основа на почти всички съвременни модели е *класическото решение на дифузионната задача*, дадено от Ward, A. F. H. & Tordai, L., 1946. Обзор на съвременните теоретични модели за описание на кинетиката на адсорбция е даден в Dukhin, S. S. *et al.*, 1995 и [29]. В част 3.4 са разгледани някои модели свързани с кинетиката на адсорбция от мицеларни разтвори, а в част 4 подробно е описан случаят на йоногенни повърхностно активни вещества.

3.1. ОПРЕДЕЛЯНЕ РЕОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА МЕЖДУФАЗОВА ПОВЪРХНОСТ ПРИ ИЗВЕСТНА ВРЕМЕВА ЗАВИСИМОСТ НА ДЕФОРМАЦИЯТА

В експерименталните методи за измерване на повърхностния вискозитет на разширение и динамичното изменение на междуфазовото напрежение елементът повърхност е подложен на равномерно разширение или свиване. За неразтворими монослоеве относителното изменение на повърхността съвпада с относителното изменение на повърхността заета от молекулата на повърхностно активното вещество (виж част. 2.3).



Фиг. 3.1. Схема на дифузионните потоци от обема при разширение или свиване на елемент повърхност.

Ако повърхностно активното вещество е разтворимо в обемната фаза, то при разширение на повърхността от равновесно начално състояние, адсорбцията Γ намалява спрямо равновесната си стойност Γ_e , появява се градиент на химичния потенциал и дифузионен поток от обема, който се стреми да възстанови равновесието (виж Фиг. 3.1). При свиване на елемента повърхност и десорбция процесите на дифузия в обема протичат в противоположна посока (виж Фиг. 3.1).

Дифузионните задачи имат две особености: дифузионните процеси са придружени и с конвективни потоци; скоростта на изменение на относителната площ $\dot{\alpha}(t)$ е функция от времето, която често е измеряем експериментален параметър и зависи от конкретната реализация на експерименталната установка. Тогава от (2.1) и (2.6) опростената форма на дифузионната задача за едно повърхностно активно вещество се записва във вида [5,12,17,29]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - x\dot{\alpha} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (3.1a)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \dot{\alpha}\Gamma = D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad x = 0, \quad t > 0. \quad (3.1b)$$

В (3.1) c е концентрацията в обема, D е обемния дифузионен коефициент, x координатата е насочена перпендикулярно на повърхността към обемната фаза. При тази постановка конвективния поток е изразен чрез нормалната компонента на скоростта, v_x , по формулата на Van Voorst Vader, F. et al., 1964:

$$v_x = -x\dot{\alpha}(t). \quad (3.2)$$

В действителност (3.2) представлява асимптотично решение на уравнението за несвиваемост в обема $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ в близост до повърхността. Това разложение има смисъл понеже дебелината на дифузионния граничен слой е много по-малка от дебелината на хидродинамичния граничен слой (Schlichting, H., 1968; Cebeci, T. & Bradshaw, P., 1977).

Задачата (3.1) е сложна за решаване в предложената и форма понеже коефициентите на уравненията зависят както от времето, така и от пространствената координата, x . С помощта на подходяща смяна на променливите е възможно нейното опростяване до класическата постановка на дифузионната задача [5,12,17,29]. Действително, нека въведем трансформирани време, τ , и координата, z , чрез дефинициите:

$$\bar{A}(t) \equiv \frac{A(t)}{A(0)}, \quad \tau \equiv \int_0^t \bar{A}^2(\tilde{t}) d\tilde{t}, \quad z \equiv \bar{A}(t)x, \quad (3.3)$$

където $\bar{A}(t)$ е безразмерната променлива на площта $A(t)$, измервана спрямо нейната стойност $A(0)$ в началния момент време, $t = 0$. Тогава (3.1) се преобразува до следната система с постоянни коефициенти

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad z > 0, \quad \tau > 0; \quad \frac{d}{d\tau}(\bar{A}\Gamma) = D \frac{\partial c}{\partial z}, \quad z = 0, \quad \tau > 0. \quad (3.4)$$

Подбират се следните начални условия, $c(x,0) = c_e$ и $\Gamma(0) = \Gamma_0$, където c_e е равновесната концентрация на повърхностно активно вещество в обема и Γ_0 е някаква начална адсорбция на повърхността, която може и да не е равновесната, както е в действителност при експериментите проведени по метода на максималното налягане в мехурче. Тогава интегралното решение на (3.4), изразено чрез подповърхностната концентрация на повърхностно активното вещество c_s ,

$$\bar{A} \Gamma = \Gamma_0 + 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^\tau [c_e - c_s(\tau - \tilde{\tau})] d\sqrt{\tilde{\tau}}, \quad (3.5)$$

дадено в [29], е аналогично на полученото от Ward, A. F. H. & Tordai, L., 1946.

Съотношението (3.5) има смисъл при дефиниран механизъм на адсорбция. То може да се използва и за определяне на *асимптотиките при малки времена*. Например за първоначално чиста повърхност $\Gamma(0) = 0$, от (3.5) така наречената кратковременна асимптотика има вид

$$\Gamma \approx c_e \left[\frac{4Dt}{\pi(2\alpha_d + 1)} \right]^{1/2}, \quad \alpha_d = \lim_{t \rightarrow 0} (t\dot{\alpha}). \quad (3.6)$$

Ако се положи $\alpha_d = 2/3$ в (3.6) се получава известния резултат на Joos, P. & Rillaerts, E., 1981, използван многократно за интерпретация на експериментални данни получени по метода на максимално налягане в мехурче (Joos, P. & Rillaerts, E., 1981; Joos, P. *et al.*, 1992; Fainerman, V. B. *et al.*, 1994a,b).

Уравнението (3.5) представлява интегрално уравнение и то няма аналитично решение при големи отклонения от равновесие (виж Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1993 и част 3.4). При редица експериментални техники се осъществяват *малки отклонения от равновесие*, когато е възможно линеализиране на параметрите и аналитично решение на задачата. Ако се приложи преобразование на Лаплас по времето τ към (3.4) и се реши полученото диференциално уравнение по z за образа на смущението в обемната концентрация се получава

$$\tilde{C} \equiv L[c - c_e], \quad \tilde{C} = \tilde{C}_s \exp(-z\sqrt{\frac{s}{D}}). \quad (3.7a)$$

В (3.7a) s е параметъра на преобразованието на Лаплас, отчетено е, че смущенията на безкрайност затихват и е предположено, че те имат стойност \tilde{C}_s на повърхността. Тогаво Лапласовият образ на граничното условие за смущението в адсорбцията (3.4) от (3.7a) приема вид

$$\tilde{\Gamma} \equiv L[\Gamma - \Gamma_e], \quad \Gamma_e L\left[\frac{d\bar{A}}{d\tau}\right] + s\tilde{\Gamma} = -\sqrt{sD} \tilde{C}_s. \quad (3.7b)$$

Съотношението (3.7b) може да се получи и пряко от (3.5) след неговото линеализиране и прилагане на преобразование на Лаплас към резултата.

За да се конкретизира решението е необходимо да се привлече феноменологичното съотношение (2.19), отразяващо баланс на скоростта на адсорбция и десорбция на повърхността. В този общ случай задачата е решена по-долу. Ще се спрем първо на приближението за *дифузионно контролируема адсорбция*, което отразява много по-бързото възстановяване на равенство на скоростите на адсорбция и десорбция отколкото времето за дифузия на молекулите от обема. При това предположение между подповърхностната концентрация и адсорбцията съществува

връзка, отразяваща равенството на подповърхностния обемен химичен потенциал с повърхностния химичен потенциал – *адсорбционна изотерма*. В Таблица 3.1 са дадени най-често използваните адсорбционни изотерми. Смисълът на параметрите е даден в част 2.3. Всички изотерми в Таблица 3.1 са записани в еднотипен вид чрез използване на параметъра K , който е свързан със стандартните химични потенциали на повърхността и подповърхността и чрез максимално възможната адсорбция Γ_∞ . Изключение прави изотермата на Фройндлих, носеща полуемпиричен характер.

Таблица 3.1. Най-често използвани адсорбционни изотерми.

	Адсорбционна изотерма
Henry, W., 1901	$K c_s = \Gamma / \Gamma_\infty$
Langmuir, I., 1916-1918	$K c_s = \Gamma / (\Gamma_\infty - \Gamma)$
Фройндлих	$(K c_s)^m = \Gamma / \Gamma_{Fr}$
Volmer, M., 1925	$K c_s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}\right)$
Frumkin, A., 1925	$K c_s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left(-\frac{2\beta\Gamma}{k_B T}\right)$
Ван дер Ваалс	$K c_s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} - \frac{2\beta\Gamma}{k_B T}\right)$

В случай на дифузионно контролируема адсорбция и малки отклонения от равновесие, от Лапласовия образ на адсорбционната изотерма и (3.7b), следва, че

$$h_a \equiv \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c_s}\right)_e, \quad \tilde{\Gamma} = h_a \tilde{C}_s, \quad \left(s + \sqrt{\frac{sD}{h_a^2}}\right) \frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma_e} = -L\left[\frac{d\bar{A}}{d\tau}\right], \quad (3.8a)$$

където h_a има линеен размер и характеризира наклона на адсорбционната изотерма. Като се използва теоремата за конволюция на Лапласовото преобразование, от обратното преобразование на (3.8a) (Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968) се получава следната формула за локалната деформация ε :

$$\varepsilon = -\frac{\Gamma - \Gamma_e}{\Gamma_e} = \int_0^{\tau(t)} \exp\left[-\frac{\tau(t) - \tilde{\tau}}{t_{rel}}\right] \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{\tau(t) - \tilde{\tau}}{t_{rel}}}\right] d\bar{A}(\tilde{\tau}), \quad (3.8b)$$

където erfc е допълнителната функция на грешките (виж Abramowitz, M. & Stegun, I. A., 1964). В (3.8b) основните характеристики на повърхностно активното вещество са обединени в един физичен параметър – *характерно време за релаксация* t_{rel} , дефинирано като

$$t_{rel} \equiv \frac{h_a^2}{D}. \quad (3.8c)$$

Съотношението (3.8b) е валидно за произволна малка деформация на повърхността и то е използвано в част 3.3 и [5,17] за интерпретация на експериментални данни.

За по-голямата част от нейногенни повърхностно активни вещества и йоногенни повърхностно активни вещества в присъствие на допълнителни електролити (соли) кинетиката на адсорбция е дифузионно контролируема. За разлика от тях една голяма част от протеиновите и полимерни молекули претърпяват конформационни промени до крайната си фаза на повърхността, които се отразяват на времето за релаксация. При такива процеси бариерата трябва да се отчита при определяне на локалната деформация ε . При *смесен бариерно-дифузионен механизъм* и малки отклонения от равновесие баланса на маса (2.19) се записва във вида

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial c_s} (r_{\text{ads}} - r_{\text{des}}) \Big|_e (c_s - c_e) + \frac{\partial}{\partial \Gamma} (r_{\text{ads}} - r_{\text{des}}) \Big|_e (\Gamma - \Gamma_e), \quad x = 0. \quad (3.9a)$$

Понеже производните са взети в равновесните стойности на параметрите и отклоненията от равновесие са малки, може да се докаже, че граничното условие (3.9a) се свежда до

$$D \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{h_a}{t_{\text{des}}} (c_s - c_e) - \frac{1}{t_{\text{des}}} (\Gamma - \Gamma_e), \quad z = 0, \quad (3.9b)$$

където характерното десорбционно време t_{des} се дефинира чрез производната на пълната скорост на адсорбция, т.е.

$$\frac{1}{t_{\text{des}}} \equiv \frac{\partial}{\partial \Gamma} (r_{\text{des}} - r_{\text{ads}}) \Big|_e. \quad (3.9c)$$

За определяне стойности на t_{des} се използват Таблици 2.1 и 3.1 за конкретен избран механизъм на адсорбция.

След като се приложи преобразование на Лаплас към (3.9b) и се използва решението (3.7a), се получава проста връзка между образите на смущенията в адсорбцията и подповърхностната концентрация:

$$\tilde{\Gamma} = h_a \left(1 + t_{\text{des}} \sqrt{\frac{sD}{h_a^2}} \right) \tilde{C}_s. \quad (3.10a)$$

От (3.7b) и (3.10a) за Лапласовия образ на локалната деформация ε се получава съотношението:

$$L[\varepsilon] = -\frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma_e} = \frac{t_{\text{des}} \sqrt{s} + \sqrt{t_{\text{rel}}}}{\sqrt{s}(t_{\text{des}} s + \sqrt{t_{\text{rel}}} \sqrt{s} + 1)} L \left[\frac{d\bar{A}}{d\tau} \right]. \quad (3.10b)$$

Като се използва теоремата за конволюция на Лапласовото преобразование, от обратното преобразование на (3.10b) (Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968) се получава следната формула за локалната деформация ε :

$$\varepsilon = -\frac{\Gamma - \Gamma_e}{\Gamma_e} = \int_0^{\tau(t)} \left\{ \frac{\beta_1}{\beta_1 - \beta_2} F[\beta_2, \tau(t) - \tilde{\tau}] - \frac{\beta_2}{\beta_1 - \beta_2} F[\beta_1, \tau(t) - \tilde{\tau}] \right\} d\bar{A}(\tilde{\tau}), \quad (3.10c)$$

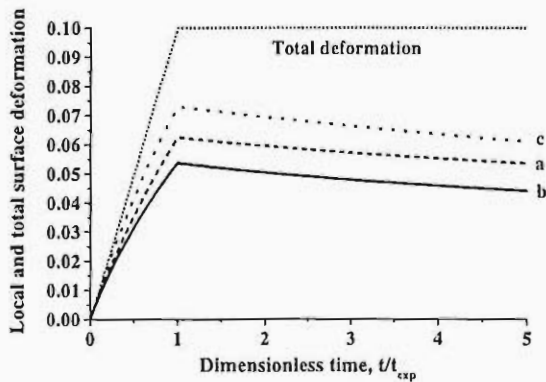
където функцията F е аналогична на подинтегралната функция в (3.8b), т.е.

$$F(\beta, \tau - \tilde{\tau}) = \exp[\beta^2(\tau - \tilde{\tau})] \operatorname{erfc}(\beta\sqrt{\tau - \tilde{\tau}}), \quad (3.10d)$$

и параметрите β_1 и β_2 зависят само от двете характерни времена:

$$\beta_1 = \frac{1}{2t_{\text{des}}}(\sqrt{t_{\text{rel}}} + \sqrt{t_{\text{rel}} - 4t_{\text{des}}}), \quad \beta_2 = \frac{1}{2t_{\text{des}}}(\sqrt{t_{\text{rel}}} - \sqrt{t_{\text{rel}} - 4t_{\text{des}}}). \quad (3.10e)$$

Ще отбележим, че при много по-малки десорбционни времена от дифузионните релаксационни времена, т.е. $t_{\text{des}} \ll t_{\text{rel}}$, (3.10c) преминава в (3.8b). С нарастването на характерното десорбционно време t_{des} параметрите β_1 и β_2 от реални могат да преминат в комплексно спрегнати и тогава се използва дефиницията (3.10d) за комплексни стойности на аргументите. Независимо от това може да се докаже, че подинтегралната функция в (3.10c) е винаги реална и затихва при големи стойности на аргумента си. Решението (3.10c) може да се използва при обработка на експериментални данни, получени по метода описан в част 3.3, за повърхностно активни вещества с проявен бариерен механизъм на адсорбция.

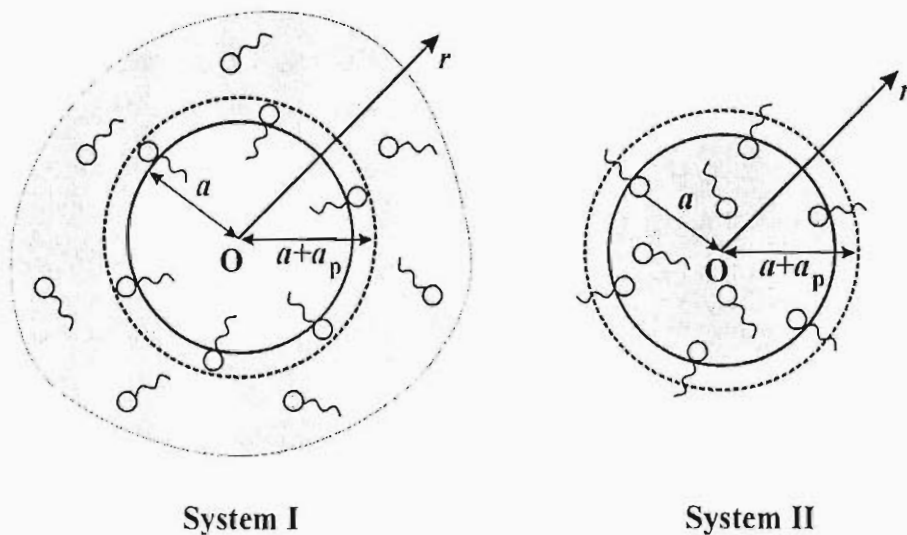


Фиг. 3.2. Моделен експеримент за изотропно разширение с постоянна скорост и релаксация. Пълната, α , и локална, ϵ , деформация като функция от времето.

$t_{\text{des}} = t_{\text{exp}}$. Вижда се, че с намаляването на релаксационното време при едно и също десорбционно време, процесът на дифузия от обема е по-бърз и съответната локална деформация е по-малка (сравни криви а и б). Обратно, ако десорбционното време нараства, то бариерата препятства процеса на дифузия от обема и локалната деформация, ϵ , все повече се приближава до пълната деформация, α (сравни криви б и с). Поведението на кривите на Фиг. 3.2 показва, че скоростта на пълната и локална деформации могат съществено да се различават и експериментите от този клас могат да се използват за определяне на реологичните параметри на междуфазова повърхност, виж част 3.3.

3.2. ЗАВИСИМОСТ НА ЧЕСТОТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ОСЦИЛИРАЩА КАПКА ОТ РЕОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА МЕЖДУФАЗОВА ПОВЪРХНОСТ

Експерименталното определяне на повърхностния вискозитет на разширение е много трудна задача. От една страна, съществуват различни реологични модели и изборът на конкретен от тях до голяма степен е свързан с експеримента (виж част 2.3). От друга страна, много често измерените ефекти на дисипация на енергия неправомерно се приписват само на повърхностния вискозитет. Този *привиден повърхностен вискозитет* не е реално физично свойство на повърхността, защото той зависи от метода на измерване. Например, привидният повърхностен вискозитет измерван по метода на капилярните вълни зависи от честотата на вълната (Brown, R. C., 1940; Mann, J. A. & Hansen, R. S., 1963; Lucassen, J. & Hansen, R. S., 1966; Lucassen, J. & Van den Tempel, M., 1972; Langevin, D., 1981; Tink, L. *et al.*, 1985; Hard, S. & Neumann, F., 1987). При експериментите, провеждани във вана на Лангмюр, само за неразтворими монослоеве привидният повърхностен вискозитет е сума от вискозитетите на разширение и прехлъзване, а за разтворими повърхностно активни вещества той е сложна функция и от релаксионното време (Somasundaran, P. *et al.*, 1974; Boury, F. *et al.*, 1995). За експерименти, при които капката е силно деформирана, като метод на въртящата се капка, дисипативните ефекти са толкова преплетени с хидродинамичното движение, че практически е невъзможно да се измерва повърхностен вискозитет (Rumscheid, F. D. & Mason, S. G., 1961; Phillips, W. J. *et al.*, 1980; Slattery, J. C. *et al.*, 1980).



Фиг. 3.3. Схема на осцилираща капка в два случая: система I, когато повърхностно активното вещество е разтворено в непрекъснатата фаза, и система II, когато то е разтворено в дисперсната фаза.

По тази причина от теоретична и експериментална гледна точка, освен метода на контролирано разширение и свиване на капката (виж част 3.3), най-подходящи за измерване на повърхностния вискозитет на разширение са методът на осцилиращото мехурче (Watke, K. D. *et al.*, 1971; Malysa, K. *et al.*, 1981; Lunckerheimer, K. *et al.*, 1984; Miller, R. & Kretzchmar, G., 1991; Wantke, K.-D. *et al.*, 1993; Chang, C.-H. & Frances, E. I., 1994a,b; Johnson, D. O. *et al.*, 1994) и методът на пулсиращата капка (Clint, J. H. *et al.*, 1981). Адекватната обработка на експерименталните резултати може да даде стойността на повърхностния вискозитет на разширение в чиста форма.

Да разгледаме две системи: (I) когато повърхностно активното вещество е разтворено само в непрекъснатата фаза, т.е. мехурче или капка осцилират в разтвор; (II) когато повърхностно активното вещество е разтворено само в дисперсната фаза, т.е. в капката (виж Фиг. 3.3). Капката с радиус a осцилира с постоянна честота ω и малка амплитуда δa , където $\delta \ll 1$ и смущението в радиуса е зададено $a_p = a\delta \exp(i\omega t)$. Тогава от (2.1) опростената, линеализирана спрямо малките смущения, дифузионна задача за едно повърхностно активно вещество в сферична симетрия се записва във вида

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_p}{\partial r} \right), \quad c \equiv c_e + c_p. \quad (3.11)$$

Дифузионното уравнение (3.11) за смущенията c_p на концентрацията c от равновесната и стойност c_e в случай на система I се решава във външната област за радиуса r , т.е. $r \geq a + a\delta \exp(i\omega t)$, а за система II – във вътрешната област, т.е. $0 \leq r \leq a + a\delta \exp(i\omega t)$, където i е имагинерната единица, т.е. $i \equiv \sqrt{-1}$. Решенията могат да се запишат както следва:

$$c_p = A_c c_e \exp(i\omega t) \exp \left[-q \left(\frac{r}{a} - 1 \right) \right] \frac{a}{r} \quad \text{за система I,} \quad (3.12a)$$

$$c_p = A_c c_e \exp(i\omega t) \frac{\sinh(qr/a) a}{\sinh q r} \quad \text{за система II.} \quad (3.12b)$$

В (3.12) A_c е безразмерната амплитуда на флукуациите в подповърхностната концентрация и комплексният параметър q е дефиниран със съотношението

$$q \equiv (1+i) \left(\frac{\omega a^2}{2D} \right)^{1/2}. \quad (3.12c)$$

Балансът на маса на повърхността (2.16) в линеализирана форма за смущенията Γ_p на адсорбцията Γ от равновесната и стойност Γ_e , $\Gamma \equiv \Gamma_e + \Gamma_p$, приема вид

$$\frac{d\Gamma_p}{dt} + \dot{\alpha}\Gamma_e = D \frac{\partial c_p}{\partial r} \quad \text{при } r = a \text{ за система I,} \quad (3.13a)$$

$$\frac{d\Gamma_p}{dt} + \dot{\alpha}\Gamma_e = -D \frac{\partial c_p}{\partial r} \quad \text{при } r = a \text{ за система II.} \quad (3.13b)$$

Смущенията в адсорбцията могат да се изразят посредством тяхната безразмерна амплитуда, т.е. $\Gamma_p = A_\Gamma \Gamma_e \exp(i\omega t)$. В (3.13) като се вземат предвид дефиницията за пълна и локална деформация и предположението за малки отклонения от равновесие следва, че

$$\alpha = 2\delta \exp(i\omega t), \quad \dot{\alpha} = i\omega\alpha, \quad \varepsilon = -\frac{\Gamma_p}{\Gamma_e}, \quad \dot{\varepsilon} = i\omega\varepsilon. \quad (3.14)$$

След като се заместят решенията (3.12) в граничните условия (3.13) се получава следната връзка между безразмерните амплитуди на адсорбцията и подповърхностната концентрация

$$A_c = -\frac{i\omega a \Gamma_e}{D c_e N_q} (A_\Gamma + 2\delta), \quad (3.15a)$$

където безразмерният фактор N_q е различен за системи I и II и се задава чрез формулите

$$N_q \equiv 1 + q \quad \text{за система I}, \quad N_q \equiv \frac{q}{\tanh q} - 1 \quad \text{за система II}. \quad (3.15b)$$

Ще отбележим, че при високи честоти практически няма разлика между това в коя фаза е разтворено повърхностно активното вещество, виж дефиницията (3.12c) и (3.15b). Но при малки честоти дифузията в ограничени обем на капката е съществено по-различна от тази в неограничената област на непрекъснатата фаза.

Аналогично на част 3.1 за да се конкретизира решението (3.15a) е необходимо да се привлече феноменологичното съотношение (2.19), отразяващо баланса на скоростите на адсорбция и десорбция на повърхността. Нека първо да се спрем на по-простия случай за *дифузионно контролируема адсорбция*. Тогава се използва някоя от изотермите дадени в Таблица 3.1 и се определя връзката между смущенията в подповърхностната концентрация и адсорбцията, т.е.

$$A_c = \frac{\Gamma_e A_\Gamma}{h_a c_e}. \quad (3.16a)$$

След като се замести (3.16a) в (3.15a) и се използват дефинициите (3.14) се получава следната връзка между локалната и пълна деформации

$$\alpha = \left(1 - \frac{i N_q h_a}{\omega t_{rel} a}\right) \varepsilon. \quad (3.16b)$$

Характерното време за релаксация t_{rel} е дефинирано чрез (3.8c). Следователно, при много високи честоти локалната и пълна деформации почти съвпадат и процесите на дифузия от обема са пренебрежими. От друга страна обаче, за повечето нейногенни и йоногенни повърхностно активни вещества при концентрации близки и около критичната концентрация на мицелообразуване, времената на релаксация са много малки, от порядъка на милисекунди, и тогава, за да се постигне необходимото изискване, честотите трябва да са от порядъка на килохерцове и по-високи.

Аналогична на (3.16b), но малко по сложна връзка между деформациите може да се получи и в общия случай на *смесен бариерно-дифузионен механизъм*. Тогава линеализираното гранично условие за баланс на маса (2.19) аналогично на (3.9b) се записва във вида

$$\frac{d\Gamma_p}{dt} + \alpha \Gamma_e = \frac{h_a}{t_{des}} c_p - \frac{1}{t_{des}} \Gamma_p \quad \text{при } r = a, \quad (3.17a)$$

където характерното десорбционно време е дефинирано със съотношението (3.9c). След като се заместят решенията (3.12) в граничните условия (3.17a) се получава връзка между смущенията в подповърхностната концентрация и адсорбцията, т.е.

$$A_c = \frac{\Gamma_e A_\Gamma}{h_a c_e} + \frac{i\omega t_{des} \Gamma_e}{h_a c_e} (A_\Gamma + 2\delta). \quad (3.17b)$$

След като се замести (3.17b) в (3.15a) и се използват дефинициите (3.14) се получава връзката:

$$\alpha = [1 - i(\frac{\omega t_{rel} a}{N_q h_a} + \omega t_{des})^{-1}] \varepsilon. \quad (3.17c)$$

От (3.17c) следва, че при големи честоти спрямо характерното десорбционно време, т.е. $\omega t_{des} \gg 1$, двата типа деформации са неразличими. В противен случай, е необходимо съотношенията (3.16b) или (3.17c) да се използват при интерпретация на експерименталните данни за напрежението на изотропно разширение или свиване.

За напрежението на изотропно разширение или свиване, δT_s , от нормалната компонента на уравнението за баланс на импулс на повърхността (2.7), дефиницията (2.8) и феноменологичното съотношение (2.23) следва, че могат да се разгледат следните два модела (виж част 2.3 и [29]):

$$\delta T_s = E_G \varepsilon + \eta_{dil}^\alpha \dot{\alpha}, \quad \delta T_s = E_G \varepsilon + \eta_{dil}^\varepsilon \dot{\varepsilon}, \quad (3.18a)$$

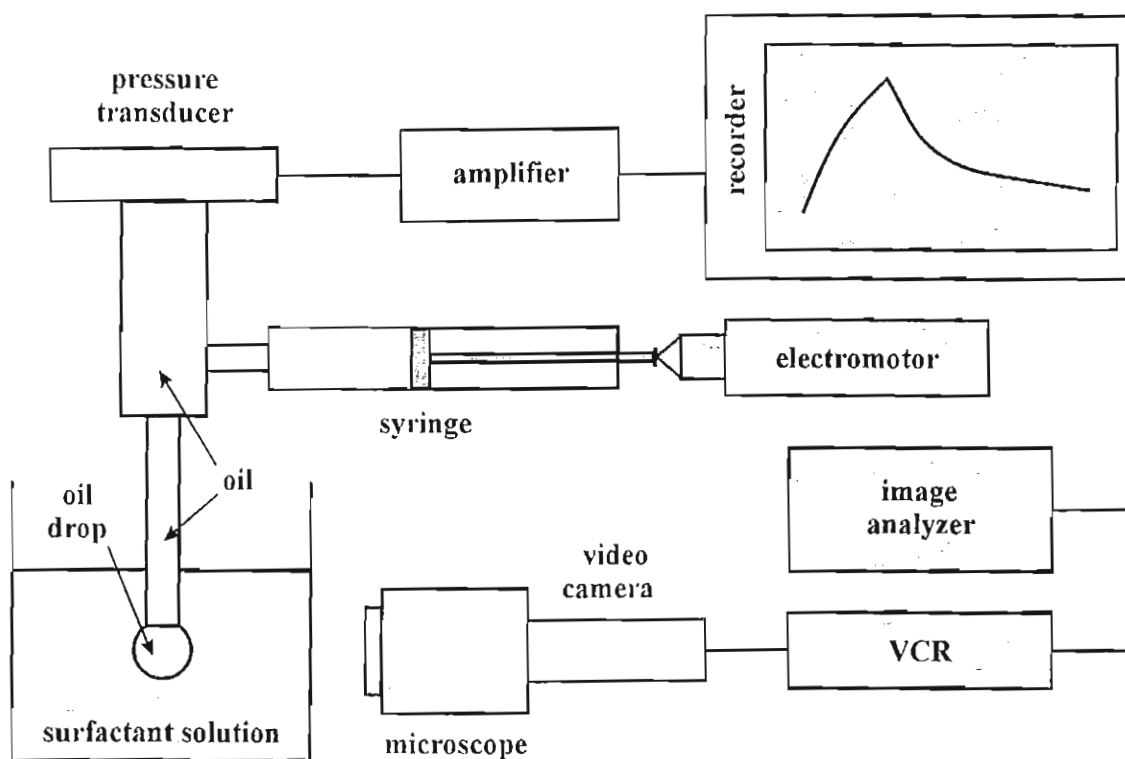
където Гибсовата еластичност се задава като $E_G = -\partial \sigma / \partial \ln \Gamma$. Следователно като се използва определението (3.14) реологичните съотношения (3.18a) могат да се представят във вида:

$$\frac{\delta T_s}{\alpha} = E_G \frac{\varepsilon}{\alpha} + i\omega \eta_{dil}^\alpha, \quad \frac{\delta T_s}{\alpha} = (E_G + i\omega \eta_{dil}^\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\alpha}. \quad (3.18b)$$

От (3.18b) следва, че след като се използва (3.16b) или (3.17c) в зависимост от механизма на адсорбция, връзката между напрежението и деформацията става добре дефинирана, но сравнително сложна. Еластичността и вискозитетата участват както в реалната, така и в имагинерната част на (3.18b), в които са преплетени също така и двете характерни времена на релаксация и десорбция. Единствено при много високи честоти двата ефекта се разделят, но затова пък реологичните модели стават неразличими, понеже $\varepsilon / \alpha \rightarrow 1$.

3.3. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ МОДЕЛИ В ЕКСПЕРИМЕНТИТЕ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПОВЪРХНОСТЕН ВИСКОЗИТЕТ НА РАЗШИРЕНИЕ И ГИБСОВА ЕЛАСТИЧНОСТ НА МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА

Един от най-подходящите методи за експериментално определяне на реологичните параметри на междуфазова граница е методът на контролирано разширение на капката (Velev, O. *et al.*, 1993; Nagarajan, R. & Wasan, D. T., 1993; MacLeod, A. & Radke, C. J., 1993; Horozov, T. S. *et al.*, 1996; [5,17,29]). Схемата на експерименталната установка, използвана в [5,17,29] за определяне на изотропното напрежение на разширение и релаксация, е дадена на Фиг. 3.4.



Фиг. 3.4. Схемата на експерименталната установка за реализиране на метода на контролирана деформация на капката [5,17].

Маслена капка се издухва контролирано с помощта на управляем микродвигател и спринцовка от капиляра с вътрешен диаметър 1.3 mm във воден разтвор на повърхностно активно вещество (виж Фиг. 3.4). Процесът на деформация и релаксация се наблюдава с микроскоп и видео камера, свързана към компютър за оцифроване и обработка на образа на капката. Налягането в капилярата се измерва с помощта на пиезо-датчик за налягане, свързан към аналогов записвач или компютър, за следене на изменението в налягането с времето. При експериментите стремежът е капките да не са силно деформирани, за да може деформацията да се доближава до изотропна. Изборът

на системата да е от тип I (виж част 3.2) е поради ограничението на пиезо-датчика да работи с чисти течности.

Всеки конкретен експеримент се провежда в три етапа: (i) първоначално формиране на равновесен монослой на повърхността на капката, образува се капка на капилярата и достатъчно дълго време се изчаква за да се установи равновесното състояние; (ii) разширение на капката за няколко секунди, като стремежът е относителната деформация да е сравнително малка; (iii) релаксация на адсорбционния слой при постоянна повърхност на капката. След достатъчно дълго време за достигане на равновесие може да се проведе аналогичен експеримент със свиване на повърхността. Пълната деформация, α , както и скоростта на пълна деформация, $\dot{\alpha}$, се определят от образа на капката. Изотропното напрежение на разширение се пресмята от измереното капилярно налягане $P_c(t)$ и от радиуса на кривина на челната област на капката $a_c(t)$ чрез формулата на Лаплас:

$$\delta T_s = \frac{1}{2}[P_c(t)a_c(t) - P_c(0)a_c(0)]. \quad (3.19)$$

Типичните експериментални криви са аналогични на Фиг. 3.2 понеже в почти всички експерименти скоростта на деформация се поддържа постоянна. Експерименталните данни се обработват с помощта на решението (3.8b) и моделните реологични уравнения (3.18a).

За да се докаже кой от двата реологични модела (3.18a) е в сила са проведени експерименти с разширение и релаксация на капка декан в разтвор от 0.0125 wt% BSA при фиксирана йонна сила 0.2 M и температура 22.4°C. Променя се pH на разтвора и резултатите от числената обработка на данните в съответствие с моделите (3.18a) са дадени в Таблица 3.2.

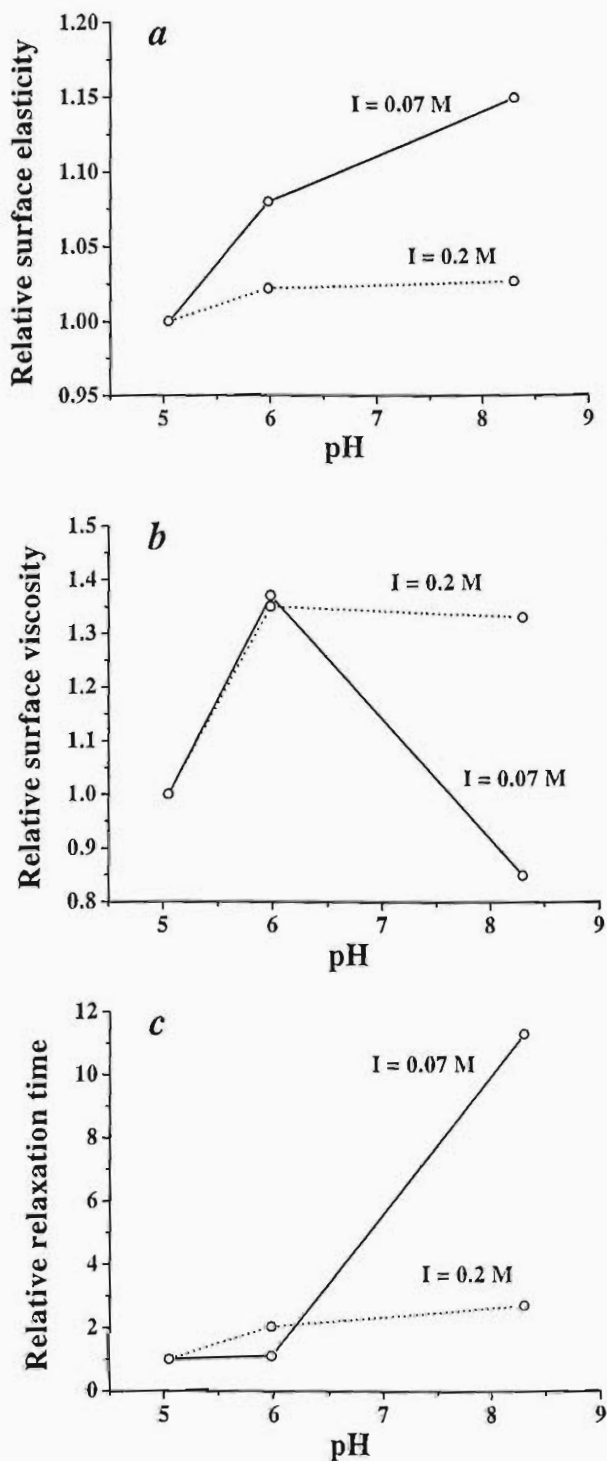
Таблица 3.2. Реологични параметри на междуфазовата повърхност воден разтвор на BSA/декан в зависимост от pH на разтвора.

pH	$\delta T_s = E_G \varepsilon + \eta_{dil}^\varepsilon \dot{\varepsilon}$				$\delta T_s = E_G \varepsilon + \eta_{dil}^\alpha \dot{\alpha}$			
	E_G mN/m	η_{dil}^ε mN.s/m	t_{rel} s	RMSD mN/m	E_G mN/m	η_{dil}^α mN.s/m	t_{rel} s	RMSD mN/m
5.05	18.2	56.5	281	0.179	17.8	57.4	281	0.202
5.98	18.6	76.2	569	0.286	18.6	80.4	569	0.372
8.30	18.7	75.0	760	0.200	18.9	67.4	760	0.242

Както се вижда от Таблица 2 и при двата модела пресметнатите стойности на еластичността, повърхностния вискозитет на разширение и релаксационното време са много близки по между си. Отклонението по метода на най-малките квадрати (RMSD) е

по-малко по модела $\delta T_s = E_G \varepsilon + \eta_{dil}^e \dot{\varepsilon}$. Разликите обаче не са толкова значими за да може да се твърди еднозначно, че той е правилния реологичен модел.

За по-пълно илюстриране на възможностите на експерименталния метод освен измерванията при фиксирана йонна сила 0.2 М са проведени и аналогичните измервания при йонна сила 0.07 М (виж Фиг. 3.5). Измереното равновесно двумерно междуфазово налягане е 28 ± 0.5 mN/m и то не се променя за всички експерименти. Оказва се, че стойностите на реологичните параметри зависят от α_{max} , максималната деформация достигната по време на експеримента. Подобна зависимост е била установена и от Miller, R. *et al.*, 1994. Възможни са две обяснения: много голям наклон на адсорбционната изотерма, който довежда до нарушаване на хипотезата за малки отклонения от равновесие или евентуално бариерен механизъм на адсорбция на BSA. Втората хипотеза е разгледана от Bourgu, F. *et al.*, 1995 и Измайлова, В. Н. *и др.*, 1988. За по-добро онагледяване на основното изменение на реологичните параметри с изменение на рН на разтвора, те са нормализирани спрямо стойността им при рН = 5.05. Тази стойност е много близка до изоелектричната точка, $pI = 4.9$. Йонната сила е контролирана с добавяне на NaCl, а рН се променя с използване на фосфатен буфер. Експерименталните резултати показват, че повърхностната еластичност и релаксационното време нарастват с нарастването на рН. Повърхностният вискозитет на разширение минава през максимум,



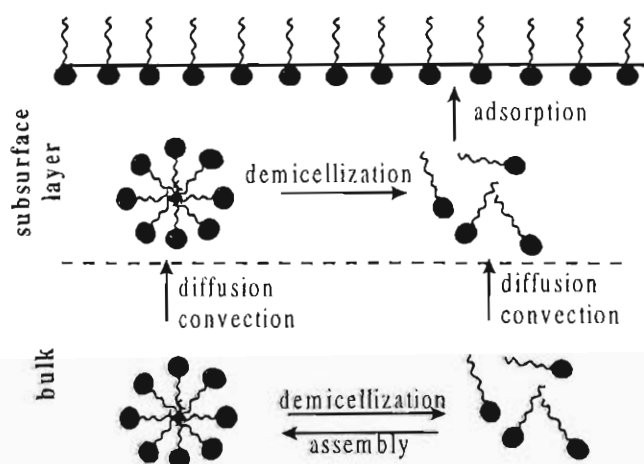
Фиг. 3.5. Относително изменение на еластичността (а), повърхностния вискозитет (б) и релаксационното време (с) на BSA при промяна на рН.

подобен на измерения максимум за повърхностния вискозитет на прехлъзване на BSA на подобна междуфазова граница (Graham, D. E. & Phillips, M. C., 1979, 1980a,b). Тенденцията за промяна на реологичните параметри за йонна сила 0.2 М (пунктирната линия на Фиг. 3.5) е значително по-слаба отколкото за по-ниската йонна сила 0.07 М. Този факт се обяснява с по-ефективното екраниране на зарядите на молекулата на BSA при по-голямата йонна сила и следователно, по-слабото електростатично отблъскване на молекулите и по-слабата зависимост от рН.

Други експерименти за Гибсовата еластичност и релаксационното време на воден разтвор на $C_{12}E_6$ /въздух като функция от концентрацията на нейногенното повърхностно активно вещество, публикувани в [17], също потвърждават приложимостта на моделите, разгледани в част 3.2. Тези модели обаче са валидни само за нейногенни повърхностно активни вещества при концентрации под критичната концентрация на мицелообразуване. В част 4 се разглежда въпроса за йоногенни повърхностно активни вещества, а в част 3.4 – при високи концентрации.

3.4. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ ОТ МИЦЕЛАРНИ РАЗТВОРИ ПРИ СИЛНО ИЗРАЗЕН КОНВЕКТИВЕН РЕЖИМ

При концентрации на повърхностно активното вещество над *критичната концентрация на мицелообразуване*, кинетиката на адсорбция е силно повлияна от наличието на мицели в разтвора.



Фиг. 3.6. Роля на мицелите върху кинетиката на адсорбция.

В състояние на покой в разтвора мицелите и мономерите се намират в равновесие. При разширение на повърхността възниква поток от мономерите от подповърхностния слой, стремящ се да възстанови равновесието на повърхностния монослой (виж Фиг. 3.6). Понижената подповърхностна концентрация е причина за разпадане на мицелите в подповърхностния слой – мицелите се явяват източник на мономерите. Тези два процеса създават градиент в химичните потенциали и това поражда

обемни дифузионни потоци на мономерите и мицели (Фиг. 3.6).

Aniansson, E. A. G. *et al.*, 1974, 1975a, 1975b, 1976 за първи път теоретично описват мицелите като полидисперсна система, определена чрез системата от кинетични съотношения



където k_i^+ и k_i^- са скоростните константи на образуване и разпадане на мицелите състоящи се от i мономера и M е максималното агрегационно число. Важно е да се отбележи, че експериментите на Aniansson, E. A. G. & Wall, S. N., 1975a и Aniansson, E. A. G. *et al.*, 1976 показват наличието на две характерни времена на процесите, *бърз и бавен релаксационен процес*. *Бързият процес* може да се интерпретира като изпускане на един мономер от мицелите с агрегационно число i . Той е характерен за мицелите с достатъчно големи агрегационни числа и протича с фиксирана скорост k_f :



При достигане на критични размери n , изпускането дори и на един мономер е свързано с образуване на нестабилни фракции, които се разпадат окончателно на мономери. Това е *бавния релаксационен процес*, при който скоростната константа е k_s и той може да се опише със съотношението



Двете характерни времена могат да се различават повече от сто пъти.

Поради математическата сложност на общите схеми (3.20), най-често в литературата се използва силно опростеният модел за монодисперсни мицели на Lucassen, J., 1976. Според този модел в разтвора съществуват само мицели със зададено агрегационно число m и те се разпадат на мономери със скорост на разрушаване k_d , а мономерите се асоциират в мицели със скорост k_a , т.е.



На основата на модела (3.21a) са и изследванията на кинетиката на адсорбция от мицеларни разтвори на Kresheck, G. C. *et al.*, 1966, Muller, N., 1975 и Hoffmann, H. *et al.*, 1976. Miller, R., 1981, е решавал числено системата дифузионни уравнения за мономерите и монодисперсните мицели с реакция от типа (3.21a) и известна изотерма за мономерите, като количествено е показал, че релаксацията при концентрации над критичните концентрации за мицелообразуване е чувствително по-бърза. В [12,17,20,29] е показано, че всъщност

$$k_d \approx k_s \quad \text{за } c_m \ll c_1, \quad k_d \approx \frac{m-n}{m} k_f \quad \text{за } c_m \geq c_1, \quad (3.21b)$$

като обикновено m - n съставя около 5-6% от m .

Редица автори са използвали модела за монодисперсни мицели за определяне на привидния коефициент на дифузия на мицелите (McQueen, D. H. & Hermans, J. J., 1972; Weinheimer, R. H. *et al.*, 1981; Evans, D. E. *et al.*, 1983). Joos, P. & Van Hunsel, L., 1988 са показали, че експерименталните резултати за кинетиката на адсорбция от мицеларни разтвори, получени по метода на изкапалата капка, се описват достатъчно добре и с линеализираната схема на реакцията (3.21a). В действителност при малки отклонения от равновесие всяка реакция може да се представи като реакция от псевдо-първи порядък за отклоненията от равновесие (Fainerman, V. B., 1981; Fainerman, V. B. & Rakita, Y. M., 1990). Тази идея е залегнала в основата на аналитичните решения за малки отклонения от равновесие, получени от Dushkin, C. D. & Ivanov, I. B., 1990, 1991, Dushkin, C. D. *et al.*, 1991 и Noskov, B. A., 1990a,b, на базата на общата схема на процеса (3.20a). Приложението на аналитичните решения е ограничено поради предположенията за малки отклонения от равновесие от една страна и от друга страна, не е отчетен конвективният пренос на вещество.

Обобщената схема на (3.20b) и (3.20c) е разгледана в [20,29]. Бързият процес на релаксация е представен като



където k_f^d и k_f^a са съответните скоростни константи на процеса. Бавният процес на релаксация се записва чрез скоростните константи на дисоциация и асоциация, k_s^d и k_s^a , във вида



Тогава уравненията на конвективна дифузия в обема, аналогично на (2.1), (2.6), (3.1a) с конвективен пренос записан във формата на Van Voorst Vader, F. *et al.*, 1964, са:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - \alpha x \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + nk_s^d c_n - nk_s^a c_1^n + k_f^d \sum_{i=n+1}^M c_i - k_f^a c_1 \sum_{i=n}^{M-1} c_i, \quad (3.23a)$$

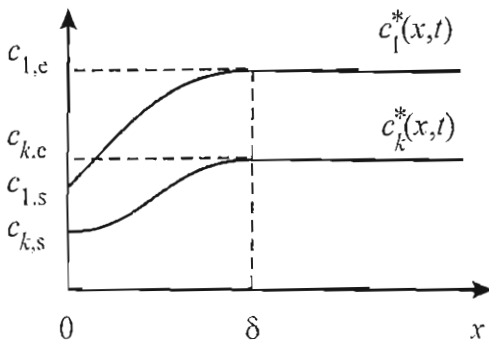
$$\frac{\partial c_n}{\partial t} - \alpha x \frac{\partial c_n}{\partial x} = D_n \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} - k_s^d c_n + k_s^a c_1^n + k_f^d c_{n+1} - k_f^a c_1 c_n, \quad (3.23b)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} - \alpha x \frac{\partial c_k}{\partial x} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} + k_f^d (c_{k+1} - c_k) - k_f^a c_1 (c_k - c_{k-1}), \quad n+1 < k < M, \quad (3.23c)$$

като $x > 0$ и $t > 0$. В (3.23) c_1 и c_k са обемните концентрации на мономери и мицели съдържащи k на брой мономери, D_1 и D_k са съответните им дифузионни коефициенти, M е агрегационното число на мицелите с максимален размер. Според физичната представа, илюстрирана на Фиг. 3.6, на повърхността се адсорбират само мономери с адсорбция Γ и дифузионният поток на мицелите в подповърхността е нула. Тогава

граничното условие за решаване на задачата (3.23а-с) на повърхността $x = 0$ се свежда до

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \dot{\alpha}\Gamma = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial c_k}{\partial x} = 0, \quad n \leq k \leq M. \quad (3.23d)$$



Фиг. 3.7. Моделни профили за разпределение на мономерите и мицелите в обема.

Сложността в решението на задачата (3.23) се състои в нелинейността на системата уравнения и адсорбционната изотерма. Тя може да се решава числено, но това заема много компютърно време. Затова е удачно да се използва метода, приложен от Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1993 за концентрации под критичната концентрация за мицелообразуване. Този метод се базира на идеята на Prandtl, L., 1904, Von Kármán, T., 1921 и Polhausen, E., 1921 за моделен профил на скоростта в граничния слой и е приложим за задачата при големи числа на Пекле. По този

начин се избягват частните диференциални уравнения и времето за решаване на задачата се съкращава многократно. Моделните функции за мономерите и мицелите, $c_k^*(x,t)$, ($k = 1, n, \dots, M$), изобразени на Фиг. 3.7, се избират така, че да удовлетворяват условието за осигуряване на еквивалентно количество вещество за реалния и моделния профил на концентрациите, т.е.

$$\int_0^\infty \left[1 - \frac{c_k^*(x,t)}{c_{k,e}} \right] dx = \int_0^\infty \left[1 - \frac{c_k(x,t)}{c_{k,e}} \right] dx \equiv l_k(t), \quad k = 1, n, \dots, M, \quad (3.24a)$$

където $c_{k,e}$ е равновесната начална концентрация и $l_k(t)$ е относителното количество на мономерите и мицелите. Ако характерната дебелина на дифузионния граничен слой е $\delta(t)$ и подповърхностната концентрация на мономерите и мицелите е $c_{k,s}(t)$, то за концентрацията на мономерите може да се избере моделния профил

$$c_1^*(x,t) = \begin{cases} c_{1,s}(t) + [c_{1,e} - c_{1,s}(t)] \sin[\pi x / (2\delta)] & 0 \leq x \leq \delta \\ c_{1,e} & \delta \leq x \end{cases}, \quad (3.24b)$$

а за концентрацията на мицелите – съответно профилите за $n \leq k \leq M$

$$2c_k^*(x,t) = \begin{cases} c_{k,s}(t) + c_{k,e} - [c_{k,e} - c_{k,s}(t)] \cos(\pi x / \delta) & 0 \leq x \leq \delta \\ 2c_{k,e} & \delta \leq x \end{cases}. \quad (3.24c)$$

Изборът (3.24b,c) гарантира съшиване на моделния профил с точност до първа производна на подвижната граница $x = \delta$ и осигуряване равенство на подповърхностните моделни и реални концентрации. Моделните профили за мицелите са избрани така, че да удовлетворяват граничното условие (3.23d), т.е. да няма дифузионен поток на мицели към повърхността. Съществуват много такива възможни

моделни профили, затова решението на задачата има приближен характер. Основният критерий за приложимост на моделите е удовлетворяването на повече физически условия.

След като се заместят функциите (3.24b) и (3.24c) в дефинициите (3.24a) се получава връзка между дебелината на граничния слой и относителното количество вещество:

$$l_1 = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \delta \left(1 - \frac{c_{1,s}}{c_{1,e}}\right), \quad (3.25a)$$

$$l_k = \frac{\delta}{2} \left(1 - \frac{c_{k,s}}{c_{k,e}}\right), \quad n \leq k \leq M. \quad (3.25b)$$

Заместването на (3.24) и (3.25) в (3.23) и преобразуването на резултата свежда задачата до системата обикновени диференциални уравнения по времето

$$\frac{dl_1}{dt} + \alpha l_1 = \frac{\pi^2}{2(\pi-2)} \frac{D_1 l_1}{\delta^2} + nk_s^d \frac{c_{n,e}}{c_{1,e}} \left[l_n - l_1 G_n \left(\frac{l_1}{\delta} \right) \right] + k_f^d \sum_{k=n+1}^M \frac{c_{k,e}}{c_{1,e}} R_k, \quad (3.26a)$$

$$\frac{dl_n}{dt} + \alpha l_n = -k_s^d \left[l_n - l_1 G_n \left(\frac{l_1}{\delta} \right) \right] + k_f^d \frac{c_{n+1,e}}{c_{1,e}} R_{n+1}, \quad (3.26b)$$

$$\frac{dl_k}{dt} + \alpha l_k = k_f^d \frac{c_{k+1,e}}{c_{1,e}} R_{k+1} - k_f^d R_k, \quad k = n+1, \dots, M \quad (3.26c)$$

и алгебричното уравнение за адсорбцията

$$\Gamma(t) = \frac{A(0)}{A(t)} \Gamma(0) + c_{1,e} l_1 + \sum_{k=n}^M k c_{k,e} l_k. \quad (3.26d)$$

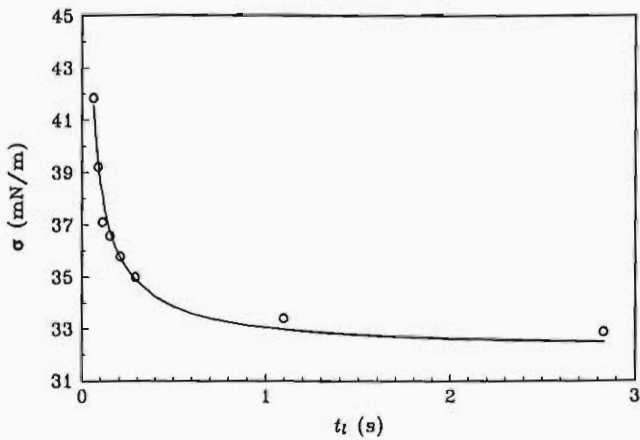
В (3.26) повърхността $A(t)$ се счита за известна експериментална функция от времето, която се измерва и табулира (виж [12] и Horozov, T. S. *et al.*, 1996). Съотношението (3.26d) отразява пълния баланс на маса за повърхностно активното вещество. Източниците на мономери и мицели в кинетичните уравнения се свеждат до

$$R_k = l_k - l_1 - l_{k-1} + \frac{3\pi-4}{3(\pi-2)} \frac{l_1}{\delta} l_{k-1}, \quad k = n+1, \dots, M, \quad R_{M+1} \equiv 0, \quad (3.27a)$$

$$G_n(y) = \frac{2}{\pi y} \int_0^{\pi/2} \left\{ 1 - \left[\left(1 - \frac{\pi y}{\pi-2} \right) + \frac{\pi y}{\pi-2} \sin x \right]^n \right\} dx. \quad (3.27b)$$

Системата уравнения се допълва с произволна адсорбционна изотерма, дадена в Таблица 3.1, и се решава числено за зададен набор от експериментални данни. Различните параметри могат да се намерят от независими експерименти при концентрации под и над критичната концентрация за мицелообразуване. За да се намали броят на неизвестните величини, обикновено дифузионните коефициенти се определят по независим път и като свободни параметри остават например скоростите на процесите. Такъв подход е използван за обработка на експериментални данни

получени по метода на максималното налягане в мехурче за разтвори на SDS при концентрации под и над критичната концентрация на мицелообразуване.



Фиг. 3.8. Динамично повърхностно напрежение на разтвор от SDS с концентрация 1.25×10^{-3} М.

Експерименталните резултати и теоретичното им описание са дадени на Фиг. 3.8, а другите експериментални данни могат да се видят в [12,17,29]. За по-точно описание на изотермата е използвана полуемпиричната изотерма на SDS получена от много прецизни и методични измервания на Tajima, K., 1970. Максималното агрегационно число на мицелите е избрано $M = 80$, като крайните резултати не се променят при неговото увеличаване. Дифузионният коефициент на мономерите е определен независимо от

експерименти, проведени при концентрации под критичната концентрация на мицелообразуване, и $D_1 \approx 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Тази стойност е много близка до експерименталната стойност получена от Kamenka, N. *et al.*, 1974. Дифузионният коефициент на мицелите е оценен на $D_k \approx 1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ и е избран да бъде еднакъв за всички мицели. Това предположение е оправдано, защото за агрегационното число на разпадане на критичните мицели е получено $n = 74$, т.е. полидисперсността на мицелите при тези концентрации е много ниска и съставя 6%. Скоростните константи на бързия и бавния процес на релаксация са изчислени и $k_s^d = 68 \text{ s}^{-1}$ и $k_f^d = 1130 \text{ s}^{-1}$.

4. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИТЕ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

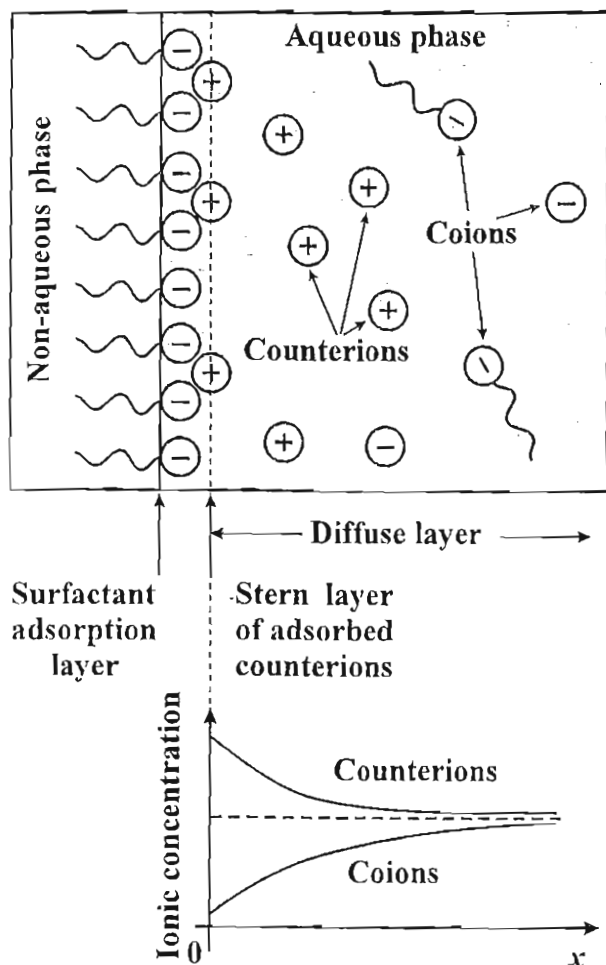
Експерименталното определяне на реологичните параметри на йоногенните повърхностно активни вещества не се отличава от това на нейоногенните, разгледани в част 3. Основните проблеми възникват в интерпретацията на резултатите и връзката им с реалните физически параметри. Например, един от проблемите е свързан с експерименталното определяне на Гибсовата еластичност. Нейните стойности за един и същ разтвор на йоногенно повърхностно активно вещество, но измервани посредством динамични методи (Tian, Y. *et al.*, 1997; Arnaudov, L. N. *et al.*, 2000), се отличават няколко пъти, а понякога и порядъци, от изчислената Гибсова еластичност от равновесната изотерма. Подобно сравнение за нейоногенно повърхностно активно вещество дава много близки резултати ([17]; Arnaudov, L. N. *et al.*, 2000). *Адсорбцията на йоногенните повърхностно активни вещества* се отличава от тази на нейоногенните преди всичко поради ефектите свързани с повърхностния потенциал и адсорбирането както на повърхностно активните йони, така и на противойоните. *Адсорбцията на противойони* е добре изучена във връзка с влиянието на добавен електролит върху критичната концентрация на мицелообразуване и размера и формата на мицелите (Rathman, J. F. & Scamehorn, J. F., 1984; Berr, S. S. *et al.*, 1986; Rosen, M. J., 1989; Clint, J., 1992; Alargova, R. G. *et al.*, 1998a).

В литературата са разгледани редица експериментални резултати потвърждаващи влиянието на противойоните на адсорбцията. Van Voorst Vader, F., 1960 е показал, че противойоните влияят на наклона на изотермата в близост до критичната концентрация на мицелообразуване, т.е. на адсорбцията на насищане. Системните измервания на Tajima, K. *et al.*, 1970 и Tajima, K., 1970, 1971 на адсорбционните изотерми на TSDS в присъствие на NaCl и на адсорбцията потвърждават: предположенията на Matijevic, E. & Pethica, B. A., 1958 и Van Voorst Vader, F., 1960, че *адсорбцията на допълнителните йони* (в случая Cl^-) е пренебрежима; наличието на адсорбция на насищане, която е почти постоянна в широк интервал от концентрации под критичната концентрация на мицелообразуване; валидността на съотношенията на Gibbs, J. W., 1961. Редица други независими експериментални методи потвърждават влиянието на Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} йони върху адсорбцията на повърхностно активни катиони (Mingins, J. *et al.*, 1992; Simister, E. A. *et al.*, 1992a,b; Lu, J. R. *et al.*, 1993; Cross, A. W. & Jayson, G. G., 1994; Johnson, S. B. *et al.*, 1995; Lyttle, D. J. *et al.*, 1995; Alargova, R. G. *et al.*, 1997; Alargova, R. G. *et al.*, 1998b).

Най-широко възприет в литературата е моделът на *двойния електричен слой*, развит от Gouy, G., 1910, Chapman, D. L., 1913 и Stern, O., 1924, схематично изобразен на Фиг. 4.1. Davies, J. T., 1951 и Davies, J. T. & Rideal, E., 1963 изказват хипотезата, че

противойоните могат частично да проникват в адсорбционния слой формирайки двумерен слой от подвижни йони, създаващи допълнително двумерно налягане в резултат на електростатичното отблъскване (Фиг. 4.1). Тези автори предлагат адсорбционната изотерма

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{k_B T \Gamma_\infty \Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} + \sqrt{\frac{8 \epsilon I (k_B T)^3}{\pi e^2}} (\cosh \frac{e \psi_s}{2 k_B T} - 1), \quad (4.1)$$



Фиг. 4.1. Схема на двойния електричен слой и адсорбционния слой за йонно повърхностно активно вещество.

химичния потенциал на Butler, J. A. V., 1932. Vaughn, M. W. & Slattery, J. C., 1997 показват, че този модел добре описва експерименталните им данни като предполагат, че повърхностно активното вещество се дисоциира само в обема, не и на повърхността. Fainerman, V. B. & Miller, R., 1996 обобщават модела на Lucassen-Reynders, E. H., 1966 с отчитане на агрегацията на повърхностно активните вещества на материалната повърхност. Два основни недостатъка правят тези модели неприложими за изследване на динамични процеси: повърхността се предполага електронеутрална и се игнорира

където σ_0 е повърхностното напрежение на чист разтворител, e е електричният заряд, I е йонната сила на развора, ψ_s е повърхностния потенциал, Γ_1 е адсорбцията на повърхностно активния йон и ϵ е диелектричната проницаемост на развора. В случай на нейногенно повърхностно активно вещество изотермата (4.1) е от тип на Volmer, M., 1925. Физичният смисъл на изотермата (4.1) е илюстриран от Hachisu, S., 1970, който извежда формулата (4.1) по три независими начина, за да потвърди нейната валидност. Независимо от това, сравнението на изотермата (4.1) с експерименталните данни на Tajima, K., 1970 и Lucassen-Reynders, E. H., 1966 показва само качествено съвпадение, но не и количествено. Това е причината Tajima, K., 1970 да използва полуемпирична модификация на (4.1).

Друг подход за извеждане на адсорбционната изотерма е разгледан от Lucassen-Reynders, E. H., 1966. Той се основава на моделното съотношение за

наличието на двоен електричен слой; предполага се равновесие между разтвора като цяло, което автоматично изключва приложимостта при изследване кинетиката на адсорбция.

За преодоляване на тези слабости на моделите Borwankar, R. P. & Wasan, D. T., 1988 извеждат изотермата, преписвайки адсорбцията на разделителната повърхност (Фиг. 4.1), а двойният електричен слой се разглежда като част от обемната фаза. Тези автори обаче предполагат, че противойоните не се адсорбират на повърхността, което довежда до сравнително високи стойности на повърхностния потенциал. В част 4.1 и [31] е разработен самосъгласуван термодинамичен модел на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества.

В исторически план основните важни стъпки в теоретичното моделиране на кинетиката на повърхностно активните вещества са разгледани в част 3. След класическото решение на Ward, A. F. H. & Tordai, L., 1946 в литературата се публикува решението на задачата за малки отклонения от равновесие (Sutherland, K., 1952) и особено полезните за обработката на експериментални данни асимптотики при големи времена на Hansen, R. S., 1960, 1961. В литературата са направени и редица обобщения на тези резултати (Van den Bogaerts, R. & Joos, P., 1979; Rillaerts, E. & Joos, P., 1982; Miller, R. & Kretzschmar, G., 1991; Fainerman *et al.*, 1994a,b; [29]). Сравнително строго доказателство на асимптотиките е направено от Filippov, L. K., 1994. Всички тези резултати се отнасят обаче за *нейоногенни повърхностно активни вещества*.

В случая на *йоногенни повърхностно активни вещества* двойният електричен слой влияе както на равновесните стойности, така и на кинетиката на адсорбция. Процесът на адсорбция е свързан с нарастване на повърхностния заряд и респективно на повърхностния потенциал. От своя страна заредената повърхност отблъсква едноименните повърхностно активни йони и привлича противойоните, което забавя адсорбционния процес (Bonfillon, A. *et al.*, 1994). Теоретичното моделиране е доста сложно поради нелинейността на електро-дифузионните уравнения. Един силно опростен модел е разработен от Dukhin, S. *et al.*, 1983, 1985, 1991, 1994. Той се базира на идеята за квази-равновесие между дифузионния и двойния слой, като се предполага че характерното време за дифузия е много по-голямо от времето за пълно формиране на двойния електричен слой. Затова този модел се нарича *квази-равновесен модел*. За обработка на експериментите при малки отклонения от равновесие (Johnson, D. O. & Stebe, K. J., 1994, 1996) е разработена вълнова теория за йоногенните повърхностно активни вещества от Bonfillon, A. & Langevin, D., 1994. Числено моделиране на задачата е дадено от MacLeod, C. & Radke, C. J., 1994. На кинетиката на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества при малки и големи отклонения от равновесие са посветени части от 4.2 до 4.5, включващи елементи от публикациите [14,20,29,30,31]. Разгледан е случаят на симетрични електролити, който позволява да се

намерят аналитични асимптотични изрази за характерните релаксационни времена при големи и малки времена.

4.1. ТЕРМОДИНАМИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА НА МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА

Както беше отбелязано в част 2.3 при разглеждане на йоногенни повърхностно активни вещества в химичния потенциал трябва да се отчита и влиянието на електричното поле, т.е. в реологичните съотношения да се работи с *електрохимичен потенциал* (Kirkwood, J. G. & Oppenheim, I., 1961)

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i + Z_i e \psi, \quad (4.2a)$$

където μ_i^0 е стандартния химичен потенциал, a_i е активността и Z_i е валентността на дисоциираните компоненти i в обема. При равновесие и постоянна температура химичният потенциал във всяка една точка от обема трябва да е постоянен и следователно от (4.2a) автоматически се получава, че активностите трябва да се подчиняват на *разпределение от типа на Болцман*, зададено спрямо безкрайно разстояние от повърхността, където потенциалът се приема нула и активността е $a_{i,\infty}$:

$$a_i = a_{i,\infty} \exp\left(-\frac{Z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (4.2b)$$

При концентрации под 1 М активностите са много близки до концентрациите, но при по-големи концентрации е необходимо активностите да бъдат отчитани. Един подходящ модел е предложен от Robinson, R. A. & Stokes, R. H., 1959 основаващ се на теорията на Debye, P., 1920, Debye, P. & Hückel, E., 1923, Hückel, E., 1924:

$$a_{i,\infty} = \gamma_{\pm} c_{i,\infty}, \quad \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + B d_i \sqrt{I}} + bI. \quad (4.2c)$$

Съотношението (4.2c) се записва за всеки отделен електролит с валентности Z_+ и Z_- и концентрация на безкрайност от повърхността $c_{i,\infty}$, като константите A , B и b са полуемпирични параметри и d_i е диаметра на йона. Йонната сила I е пълната йонна сила на разтвора, определена от всички дисоциирани йони.

Разпределението на електричния потенциал се определя от плътността на електричния заряд, ρ_e , посредством *уравнението на Поасон* (Landau, L. D. & Lifshitz, E. M., 1960):

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_e. \quad (4.3a)$$

Ако основният повърхностно активен йон е избран да бъде 1 и той определя знака на заряда на повърхността, то е удобно да се работи с безразмерен потенциал и нормиран заряд и валентности, дефинирани като

$$\Phi \equiv \frac{Z_1 e \psi}{k_B T}, \quad \tilde{\rho}_e \equiv \frac{\rho_e}{Z_1 e}, \quad z_k \equiv \frac{Z_k}{Z_1}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.3b)$$

Тогава уравнението на Поасон (4.3a) приема вида:

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\frac{1}{2} \kappa_c^2 \tilde{\rho}_e = -\frac{1}{2} \kappa_c^2 \sum_k z_k a_{k,\infty} \exp(-z_k \Phi), \quad \kappa_c^2 \equiv \frac{8\pi Z_1^2 e^2}{\epsilon k_B T} \quad (4.3c)$$

и то има точен първи интеграл, в който е отчетено граничното условие на безкрайност от повърхността, т.е.

$$\left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = \kappa_c^2 \sum_k a_{k,\infty} [\exp(-z_k \Phi) - 1]. \quad (4.3d)$$

Разтворът като цяло е електронеутрален, затова пълният заряд е нула и повърхностната плътност на електричния заряд, $\rho_{e,s}$, се определя от съотношението (Overbeek, J. Th. G., 1953)

$$\rho_{e,s} = -\int_0^{\infty} \rho(x) dx. \quad (4.3e)$$

След пряко интегриране на (4.3c) и използване на съотношението (4.3e) се получава връзка между електричното поле на повърхността и повърхностния заряд, т.е.

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{\kappa_c^2}{2} \tilde{\rho}_{e,s} \quad \text{при } x=0, \quad \tilde{\rho}_{e,s} \equiv \frac{\rho_{e,s}}{Z_1 e}. \quad (4.3f)$$

Съотношенията (4.3d) и (4.3f), при известен повърхностен заряд, могат да служат за определяне на повърхностния потенциал, както и обратно. Тези подходи са приближени и в действителност повърхностният заряд и потенциал са свързани помежду си чрез изотерма. Това налага да се знае аналитично решение на (4.3d). Такива аналитични решения има само за някои конкретни случаи и те са разгледани в [31]. Тук ще отбележим само случая на симетричен $Z_1 : Z_1$ електролит, когато от (4.3d) следва, че

$$\frac{d\Phi}{dx} = -2\kappa \sinh\left(\frac{\Phi}{2}\right), \quad \kappa \equiv \frac{\kappa_c}{2} \sum_k z_k^2 a_{k,\infty}, \quad \tanh\left(\frac{\Phi}{4}\right) = \tanh\left(\frac{\Phi_s}{4}\right) \exp(-\kappa x), \quad (4.4a)$$

където $1/\kappa$ е Дебаевата дължина (Debye, P., 1920). Връзката между адсорбцията и повърхностния потенциал от (4.3f) и (4.4a) приема вида:

$$\tilde{\rho}_{e,s} = \Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{4\sqrt{a_{2,\infty}}}{\kappa_c} \sinh\left(\frac{\Phi_s}{2}\right). \quad (4.4b)$$

Повърхностното напрежение σ може да се представи посредством хидростатичната формула на Vakker, G., 1928:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dx, \quad (4.5a)$$

където P_N и P_T са нормалната и тангенциална компоненти на тензора на напрежение.

По такъв начин приносите от повърхността и от дифузионния слой в σ (виж Фиг. 4.1) могат да се разделят на адсорбционен σ_a и дифузионен σ_d [31]

$$\sigma \equiv \sigma_a + \sigma_d, \quad \sigma_a \equiv \int_{-\infty}^0 (P_N - P_T) dx, \quad \sigma_d \equiv \int_0^{\infty} (P_N - P_T) dx. \quad (4.5b)$$

Използвайки дефиницията на тензора на напрежение (2.24) от (4.5b) се получава, че

$$\sigma_d = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx \leq 0. \quad (4.5c)$$

Следователно, приносът на дифузионния слой винаги довежда до намаляване на повърхностното напрежение. В частен случай на симетричен електролит от (4.4a) и (4.5c) се извежда проста аналитична формула за дифузионната част на повърхностното напрежение

$$\sigma_d = -\frac{8k_B T \sqrt{a_{2,\infty}}}{\kappa_c} \left[\cosh\left(\frac{\Phi_s}{2}\right) - 1 \right], \quad (4.5d)$$

послужила за основа на извода на изотермата (4.1).

За извода на изотермите и уравненията на състоянието се използва съотношението на Гибс [31] записано във вида

$$d\sigma = -k_B T \sum_k \tilde{\Gamma}_k d \ln a_{k,\infty}, \quad (4.6a)$$

където пълната адсорбция $\tilde{\Gamma}_k$ е излишъкът спрямо еднородната активност $a_{k,\infty}$ на безкрайност от повърхността. $\tilde{\Gamma}_k$ се състои от приносите на адсорбционния слой Γ_k и дифузионния слой Λ_k [31]:

$$\Lambda_k \equiv \int_0^{\infty} (a_k - a_{k,\infty}) dx, \quad \Gamma_k \equiv \tilde{\Gamma}_k - \Lambda_k. \quad (4.6b)$$

Като се използват съотношенията (4.2b) и (4.6b) се получава еквивалентната форма на съотношението на Гибс, но записана спрямо подповърхностната активност, т.е.

$$d\sigma = -k_B T \sum_k \Gamma_k d \ln a_{k,s}. \quad (4.6c)$$

В [31] са изведени различни изотерми и уравнения на състоянието на базата на (4.6c).

За случая на симетрично йоногенно повърхностно активно вещество, 1:1 електролит, в присъствие на допълнителен електролит 1:1 със същия противойон е изпълнено $c_{2,\infty} = c_{1,\infty} + c_{3,\infty}$, което важи и за активностите, т.е. $a_{2,\infty} = a_{1,\infty} + a_{3,\infty}$.

Както вече беше подчертано в увода към тази част, адсорбцията на допълнителните йони е пренебрежима, т.е. $\Gamma_3 = 0$, и тогава (4.6c) се свежда до:

$$d\sigma = -k_B T (\Gamma_1 d \ln a_{1,s} + \Gamma_2 d \ln a_{2,s}). \quad (4.7a)$$

Условието на Ойлер за съществуване на пълния диференциал (Kirkwood, J. G. & Oppenheim, I., 1961) може да се запише във вида [31]

$$\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \ln a_{2,s}} = \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \ln a_{1,s}} \Rightarrow \Gamma_2 = \frac{\partial J}{\partial \ln a_{2,s}} \quad J \equiv \int_0^{a_{1,s}} \Gamma_1(\hat{a}_{1,s}, a_{2,s}) \frac{d\hat{a}_{1,s}}{\hat{a}_{1,s}}. \quad (4.7b)$$

Тогава уравнението на състоянието приема проста форма:

$$\sigma = \sigma_0 - k_B T J + \sigma_d. \quad (4.7c)$$

Условието (4.7b) трябва да бъде изпълнено за всяка една двойка адсорбционни изотерми и също така може да се използва за конструкция на изотерми за противойоните.

Таблица 4.1. Най-често използвани уравнения на състоянието (4.7c).

	Съотношение за J
Henry, W., 1901	$J = \Gamma_1$
Langmuir, I., 1916-1918	$J = -\Gamma_\infty \ln(1 - \Gamma_1 / \Gamma_\infty)$
Фройндлих	$J = \Gamma_1 / m$
Volmer, M., 1925	$J = \frac{\Gamma_1 \Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1}$
Frumkin, A., 1925	$J = -\Gamma_\infty \ln(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty}) - \frac{\beta \Gamma_1^2}{k_B T}$
Ван дер Ваалс	$J = \frac{\Gamma_1 \Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{\beta \Gamma_1^2}{k_B T}$

В Таблица 3.1 са дадени основните изотерми за адсорбцията на повърхностно активното вещество. В тях е необходимо да се замести Γ с Γ_1 и подповърхностната концентрация c_s с подповърхностната активност $a_{1,s}$. Съответните им уравнения на състоянието са дадени в Таблица 4.1. Вижда се, че адсорбцията Γ_1 зависи от произведението $Ka_{1,s}$ и тогава (4.7b) може да се запише във вида

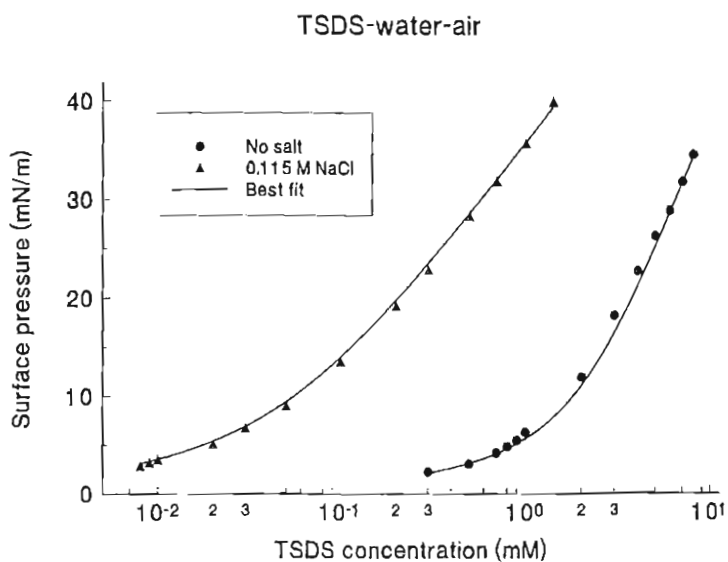
$$J \equiv \int_0^{Ka_{1,s}} \Gamma_1(X) \frac{dX}{X} \Rightarrow \Gamma_2 = \Gamma_1 \frac{\partial \ln K}{\partial \ln a_{2,s}}. \quad (4.8a)$$

Съотношението (4.8a) е в сила за всяка една активност $a_{2,s}$. Най-простия случай на постоянно K е еквивалентен на пренебрегване на адсорбцията на противойони, както в действителност са постъпили Borwankar, R. P. & Wasan, D. T., 1988. Ако изберем линейна зависимост на K от $a_{2,s}$, то следва [31]:

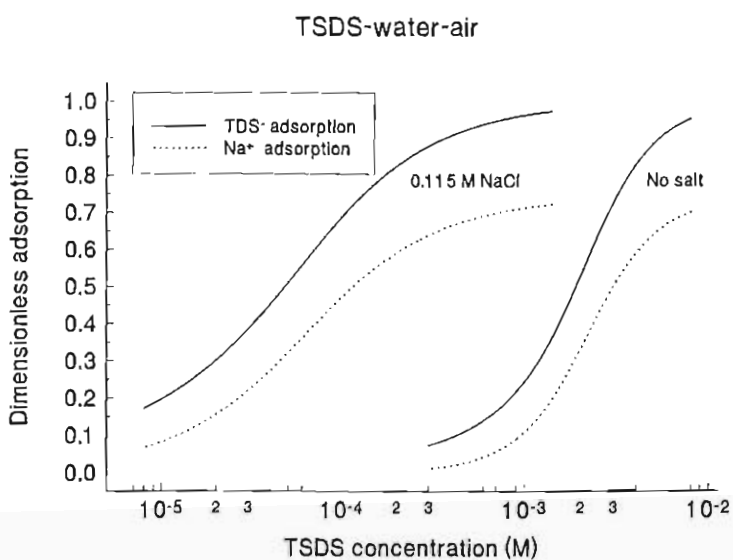
$$K = K_1 + K_2 a_{2,s} \Rightarrow \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{K_2 a_{2,s}}{K_1 + K_2 a_{2,s}}. \quad (4.8b)$$

Изотермата за противойоните (4.8b) е известна като изотерма на Stern, O., 1924. Физическият смисъл на константите K_1 и K_2 е даден в [31] и те са свързани със свободната енергия на адсорбция на повърхностно активен йон и противойон.

За да се илюстрира приложимостта на разгледаните изотерми те са използвани за описание на експерименталните данни на Tajima, K. *et al.*, 1970 и Tajima, K., 1970, 1971 за равновесните стойности на повърхностното напрежение на TSDS в присъствие на



Фиг. 4.2. Експериментални данни и теоретичното им описание за двумерното налягане $\sigma_0 - \sigma$ като функция от концентрацията на TSDS.



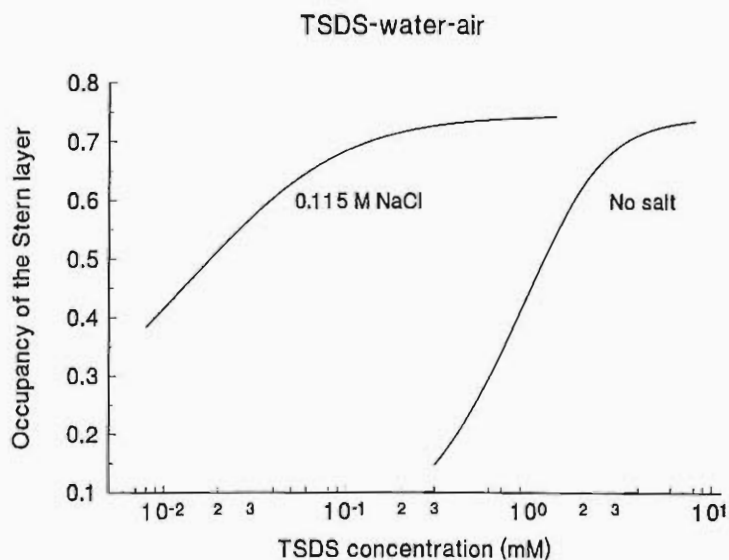
Фиг. 4.3. Теоретично определени относителни адсорбции на повърхностно активен йон и противойон.

стандартна свободна енергия за адсорбция на противойона $1.64 k_B T$. Стойността на параметъра на взаимодействие е положителна, $2\beta \Gamma_\infty / (k_B T) = 0.8$, което показва, че

NaCl. Избрани са две различни експериментални концентрации на NaCl: $c_{3,\infty} = 0$ и $c_{3,\infty} = 0.115$ M и експерименталните данни, както и най-добрите теоретични криви са илюстрирани на Фиг. 4.2. Повърхностно активното вещество TSDS е симетричен, 1:1 електролит, както и NaCl. То е третирано по такъв начин, че с помощта на радиоактивни изследвания независимо е измервана и адсорбцията. Използвана е изотерма на Frumkin, A., 1925 и двата набора данни са разглеждани като функции на два параметъра $c_{1,\infty}$ и $c_{2,\infty}$.

Стойностите на модела за най-доброто описание на данните дават следните разумни физични резултати. Стойността на адсорбцията на насищане отговаря на площ на молекулата $1/\Gamma_\infty = 37.6 \text{ \AA}^2$. Стойността на K_1 е $156 \text{ m}^3/\text{mol}$ и тя съответства на стандартна свободна енергия за адсорбция на повърхностно активния йон $12.8 k_B T$. За Щерновата константа K_2/K_1 е получено $8.21 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$, което дава

между опашките на повърхностно активното вещество на повърхността вода/въздух има привличане. В случай на повърхност вода/масло обикновено няма такова взаимодействие.



Фиг. 4.4. Теоретично определени степени на запълване на Щерновия слой.

mol/m². Тези стойности са много близки до измерените: без NaCl е 4.33×10^{-6} mol/m² и при 0.115 M NaCl е 3.19×10^{-6} mol/m².

На Фиг. 4.4 е показана пресметнатата стойност на степента на запълване на Щерновия слой, т.е. отношението Γ_2/Γ_1 . За разтвор без допълнително добавен електролит степента на запълване нараства от 0.15 до 0.74 и има тенденция за излизане на плато. Както би трябвало да се очаква, наличието на допълнителен електролит NaCl довежда до нарастване на степента на запълване и даже при такива на пръв поглед нищожни концентрации на TSDS като 10^{-5} M тя е около 0.40 и нараства също до 0.74. Тези стойности са в съгласие с резултатите на Cross, A. W. & Jayson, G. G., 1994, Johnson, S. B. *et al.*, 1995 и Alargova, R. G. *et al.*, 1997, които са получили от 0.7 до 0.9. Още по съществено е влиянието на адсорбираните противойони в случай на мицеларни разтвори (виж Rathman, J. F. & Scamehorn, J. F., 1984, Berr, S. S. *et al.*, 1986, Rosen, M. J., 1989, Clint, J., 1992, Alargova, R. G. *et al.*, 1998b, Vijma, K. *et al.*, 1998).

Следователно адсорбираните противойони винаги трябва да се отчитат при разглеждането както на равновесните, така и на динамичните свойства на междуфазови повърхности. Те оказват влияние и на стойността на повърхностния потенциал, а от там и на електростатичното разклинящо налягане, изтъняването и стабилността на филмите, разгледани в части 7.4 и 8.3.

Теоретично изчислените в съответствие с модела относителни адсорбции на повърхностно активен йон, Γ_1/Γ_∞ - плътна линия, и на противойон, Γ_2/Γ_∞ - пунктирна линия, са илюстрирани на Фиг. 4.3 като функция от концентрацията на TSDS. Вижда се, че при наличие на NaCl в разтвора адсорбциите са по-големи при една и съща концентрация на повърхностно активно вещество. Адсорбцията на насищане без NaCl е 4.30×10^{-6} mol/m² и при 0.115 M NaCl е 4.20×10^{-6}

4.2. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА НА МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА ПРИ МАЛКИ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ РАВНОВЕСИЕ

За йоногенните повърхностно активни вещества електричното поле оказва влияние на дифузионните потоци на дисоциираните йони. За да може да се получи аналитичен резултат се разглеждат само случаите на симетричен електролит и повърхностно активно вещество, т.е. $z_i = \pm 1, \pm 2, \dots$. Тогава от (2.1) и (2.6) *дифузионната задача за кинетиката* се записва във вида ([14,20,29,30], Danov, K. D. *et al.*, 2000)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i e c_i}{k_B T} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2, 3, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (4.9a)$$

където йоните са номерирани, като се следват означенията в част 4.1, т.е. например за системата TSDS и NaCl компонентата 1 са TSD⁻ йоните, 2 съответства на Na⁺ противойоните и 3 на допълнителните Cl⁻ йони. Дифузионните коефициенти на всеки един йон са означени с D_i . Схема на системата е дадена на Фиг. 4.1. Вторият член в дифузионния поток в (4.9a) отразява *електро-миграционните ефекти* под действие на електричното поле. За определяне на електричния потенциал ψ се използва *уравнението на Поасон* (4.3a)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} (z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3), \quad x > 0, \quad t > 0. \quad (4.9b)$$

За да се затвори системата (4.9) са необходими *гранични условия за концентрациите c_i и потенциала ψ* . На големи разстояния от повърхността, която се счита за източник на смущенията, концентрациите са постоянни и потенциалът е нула

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_i(t, x) = c_{i, \infty}, \quad i = 1, 2, 3, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \psi(t, x) = 0. \quad (4.10a)$$

На повърхността $x = 0$ е изпълнено условието за баланс на маса. Изменението на адсорбцията се компенсира от дифузионния поток от обема:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i e c_i}{k_B T} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2, 3, \quad x = 0, \quad t > 0. \quad (4.10b)$$

Обикновено адсорбцията на допълнителни йони е пренебрежима (виж част 4.1) и $\Gamma_3 = 0$. Тогава (4.10b) за допълнителния йон се свежда до условието - дифузионния му поток в близост до повърхността да е нула. Също така, разтворът като цяло е електронеутрален, т.е.

$$\int_0^{\infty} (z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3) dx + z_1 \Gamma_1 + z_2 \Gamma_2 + z_3 \Gamma_3 = 0. \quad (4.10c)$$

Лесно се показва, че това съотношение, след като се замести (4.9b) в него и се интегрира, може да се сведе до закона на Гаус (4.3f). Следователно, (4.10c) представлява гранично условие за електричния потенциал.

Ако уравненията (4.9) и (4.10) са общи за изследване кинетиката на адсорбция, то различните физически опростявания и последващата динамика на процесите се определят от граничното условие за механизма на адсорбция и от началните условия.

Както беше подчертано в част 3 граничните условия за адсорбцията не са достатъчни. За да се решават конкретни задачи е необходимо да се зададе и механизмът на адсорбция, т.е. да се направи предположение за характерните времена на дифузия и адсорбция. В части 4.2, 4.3 и 4.4 се разглеждат *дифузионно контролируеми процеси*, когато се счита, че подповърхността и повърхността се намират непрекъснато в състояние на квази-равновесие, т.е. практически адсорбциите са свързани с подповърхностните концентрации посредством адсорбционни изотерми от най-общ вид:

$$\Gamma_1 = \Gamma_1(c_{1,s}, c_{2,s}), \quad \Gamma_2 = \Gamma_2(c_{1,s}, c_{2,s}), \quad \Gamma_3 = 0. \quad (4.11)$$

В част 4.5 е показана постановката и някои резултати за смесен *бариерно-дифузионен механизъм* на адсорбция. Тогава не може да се използва изотермата (4.11), а се използва общото съотношение за скоростите на адсорбция и десорбция (2.19).

Началните условия също оказват влияние за начина на протичане на релаксацията. Най-често срещани са две физически възможности, наречени малки и големи отклонения от равновесие. При *малки отклонения от равновесие* всички параметри на задачата се явяват смущения на равновесното състояние. Тези смущения могат да са вълнови или еднократни. При еднократно начално смущение на повърхността началните условия имат вида:

$$\Gamma_1(0) = \Gamma_{1,e} + \Delta\Gamma, \quad \Gamma_2(0) = \Gamma_{2,e} + \Delta\Gamma, \quad (4.12a)$$

$$c_i(0, x) = c_{i,e}(x), \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.12b)$$

където равновесното разпределение е означено с индекс "е" и $\Delta\Gamma$ е смущението в адсорбцията и на двата типа йони в началния момент време. Поради спецификата на уравнението на Поасон може да се докаже, че началното смущение на адсорбцията на повърхностно активния йон трябва да е равно на началното смущение на адсорбцията на противойона. При малки отклонения от равновесие задачите се линеализират и в редица случаи позволяват да бъдат намерени аналитични решения (части 4.2, 4.3 и 4.5). При *големи отклонения от равновесие* поведението на системата зависи съществено от началното условие, което до голяма степен е произволно. Единствено по определен се явява случаят на първоначално чиста повърхност, когато началните условия имат вид

$$\Gamma_1(0) = 0, \quad \Gamma_2(0) = 0, \quad (4.13a)$$

$$c_i(0, x) = c_{i,\infty}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.13b)$$

Тогава задачата (4.9)-(4.11) и (4.13) е нелинейна и нейното решение е възможно само числено (виж MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994). Възможен е и аналитичен подход, описан в част 4.4, който дава асимптотиките на големи времена и е полезен за интерпретация на експериментални данни.

В тази част ще бъде разгледана задачата за *дифузионно контролируема кинетика на адсорбция при малки отклонения от равновесие*, когато в разтвора отсъства допълнителен електролит. Тази задача, както и разгледаната в част 4.5 аналогична задача за смесена бариерно-дифузионно контролируема кинетика на адсорбция, са единствените, които дават възможност да се намерят аналитични изрази за параметрите и служат за основа при разглежданията в част 4.3 и 4.4. Равновесното разпределение, явяващо се решение на задачата (4.9)-(4.11), се означава с индекс "е", стойностите на параметрите на повърхността с "s", а флукуациите предизвикани от началното смущение (4.12), се означават с индекс "р". Т.е. използва се представянето

$$c_i = c_{i,e} + c_{i,p}, \quad \Gamma_i = \Gamma_{i,e} + \Gamma_{i,p}, \quad i = 1, 2, \quad \Phi = \Phi_e + \Phi_p. \quad (4.14a)$$

Въвеждат се безразмерни време τ , координата y , дифузионни коефициенти d_i , концентрации C_i и адсорбции G_i , дефинирани като

$$\tau \equiv \kappa^2 D t, \quad y \equiv \kappa x, \quad (4.14b)$$

$$d_i \equiv \frac{D_i}{D}, \quad C_i \equiv \frac{c_{i,p}}{c_{2,\infty}}, \quad G_i \equiv \frac{\kappa \Gamma_{i,p}}{c_{2,\infty}}, \quad (4.14c)$$

където D е някой от дифузионните коефициенти участващи в задачата.

С помощта на (4.14) и разпределението на Болцман (4.2b) линеализираната форма на (4.9) за смущенията приема вида [14]:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = d_1 \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_1}{\partial y} + C_1 \frac{d\Phi_e}{dy} + \exp(-\Phi_e) \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} \right], \quad (4.15a)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = d_2 \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_2}{\partial y} - C_2 \frac{d\Phi_e}{dy} - \exp(\Phi_e) \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} \right], \quad (4.15b)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_p}{\partial y^2} = \frac{1}{2} (C_2 - C_1). \quad (4.15c)$$

Задачата (4.15) заедно с граничното условие на безкрайност (4.10a) имат следното аналитично решение в термините на Лапласови образи на смущенията в концентрациите и електричния потенциал $\tilde{C}_1 = L[C_1]$, $\tilde{C}_2 = L[C_2]$ и $\tilde{\Phi} = L[\Phi_p]$.

Ако се въведат Лапласовите образи за смущенията в дифузионните потоци, чрез

$$\frac{\tilde{J}_1}{d_1} \equiv \frac{d\tilde{C}_1}{dy} + \tilde{C}_1 \frac{d\Phi_e}{dy} + \exp(-\Phi_e) \frac{d\tilde{\Phi}}{dy}, \quad \frac{\tilde{J}_2}{d_2} \equiv \frac{d\tilde{C}_2}{dy} - \tilde{C}_2 \frac{d\Phi_e}{dy} - \exp(\Phi_e) \frac{d\tilde{\Phi}}{dy}, \quad (4.16a)$$

то след прилагане на преобразование на Лаплас над (4.15) и взимане на първи интеграл от уравнението на Поасон (4.15c) с използване на определенията (4.16a), се получават прости съотношения за потоците [14,30]:

$$s\tilde{C}_1 = \frac{d\tilde{J}_1}{dy}, \quad s\tilde{C}_2 = \frac{d\tilde{J}_2}{dy}, \quad 2s \frac{d\tilde{\Phi}}{dy} = \tilde{J}_2 - \tilde{J}_1. \quad (4.16b)$$

В (4.16b) s е параметъра на преобразованието на Лаплас по безразмерното време τ . След като се заместят представянията (4.16b) в дефинициите (4.16a) за потоците се

получава система от две диференциални уравнения от втори ред с коефициенти, които зависят по сложен начин от y посредством функцията за равновесния електричен потенциал Φ_e и нейните производни. Математическата страна на въпроса е разгледана в [14,30], където е намерено точното аналитично решение за потоците, т.е.

$$\tilde{J}_1 = \Delta G(X_1 F_1 + X_2 F_2), \quad \tilde{J}_2 = 2\Delta G \exp(\Phi_e) \left[\left(\frac{s}{d_1} - \lambda_1 \right) X_1 F_1 + \left(\frac{s}{d_1} - \lambda_2 \right) X_2 F_2 \right]. \quad (4.16c)$$

В (4.16c) са използвани означенията: X_1 и X_2 са произволни константи, които се определят от граничните условия; Φ_{es} е стойността на равновесния потенциал на повърхността; $\Delta G \equiv \kappa \Delta \Gamma / c_{2,\infty}$ е безразмерното начално смущение в адсорбцията; константите λ_i и β_i зависят единствено от дифузионните коефициенти и параметъра на преобразованието на Лаплас и са дефинирани чрез

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[s \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) \pm \sqrt{1 + s^2 \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)^2} \right], \quad \beta_i \equiv \sqrt{\lambda_i + \frac{1}{2}} \quad i = 1, 2; \quad (4.16d)$$

нормираните спрямо стойността на повърхността функции F_i имат следния вид

$$F_i = \frac{1 + 2\beta_i \exp(-\Phi_e / 2) + \exp(-\Phi_e)}{1 + 2\beta_i \exp(-\Phi_{es} / 2) + \exp(-\Phi_{es})} \exp(-\beta_i y) \quad i = 1, 2. \quad (4.16e)$$

Неизвестните константи X_1 и X_2 е по-удобно да се изразят директно чрез Лапласовите образи на смущенията в адсорбциите $\tilde{G}_1 = L[G_1]$ и $\tilde{G}_2 = L[G_2]$. За целта представянията (4.14a) се заместват в граничното условие за баланс на маса (4.10b) и полученото съотношение се линеализира за малки отклонения от равновесие. След това се привежда в безразмерна форма посредством дефинициите (4.14b) и (4.14c) и се прилага преобразование на Лаплас. Крайните резултати се записват посредством Лапласовите образи на безразмерните дифузионни потоци (4.16a) като

$$s\tilde{G}_1 - \Delta G = \tilde{J}_1, \quad s\tilde{G}_2 - \Delta G = \tilde{J}_2. \quad (4.17)$$

Решенията (4.16)-(4.17) са общи за всеки един механизъм на адсорбция при малки отклонения от равновесие и в тях адсорбциите са неизвестни функции. За да могат те да се определят при *дифузионно контролируем процес* се предполага, че са изпълнени адсорбционните изотерми (4.11). За малки отклонения от равновесие представянията (4.14a) се заместват в (4.11). Като се използват само линейните членове в развитието на изотермите в ред на Тейлор, те се линеализират около равновесното състояние. Получените съотношения, с помощта на дефинициите (4.14c), се привеждат в безразмерна форма и се прилага преобразование на Лаплас. Крайният резултат има следния вид:

$$\tilde{G}_1 = g_{1,1} \tilde{C}_1(0) + g_{1,2} \tilde{C}_2(0), \quad \tilde{G}_2 = g_{2,1} \tilde{C}_1(0) + g_{2,2} \tilde{C}_2(0), \quad (4.18a)$$

където безразмерните производни на адсорбциите от подповърхностните концентрации в равновесното състояние се дефинират като:

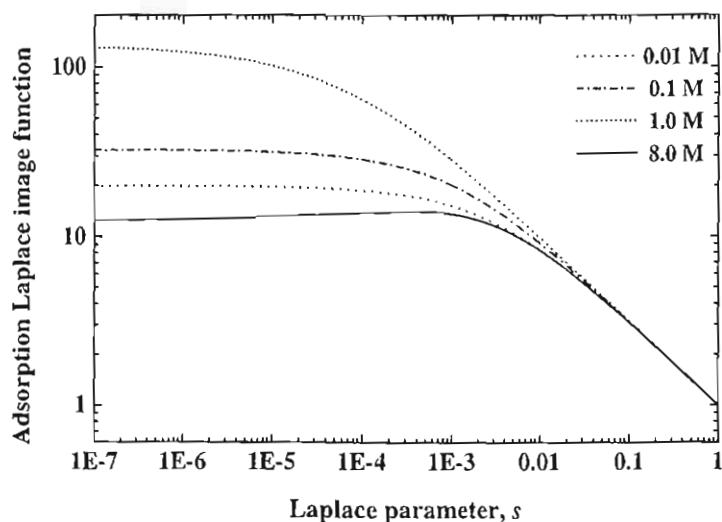
$$g_{i,j} \equiv \kappa \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial c_{j,s}} \right)_e \quad i, j = 1, 2. \quad (4.18b)$$

Окончателно от (4.16b), (4.17) и (4.18a) се получава следната система от две уравнения:

$$g_{1,1} \frac{d\tilde{J}_1}{dy}(0) + g_{1,2} \frac{d\tilde{J}_2}{dy}(0) - \tilde{J}_1(0) = \Delta G, \quad (4.18c)$$

$$g_{2,1} \frac{d\tilde{J}_1}{dy}(0) + g_{2,2} \frac{d\tilde{J}_2}{dy}(0) - \tilde{J}_2(0) = \Delta G, \quad (4.18d)$$

представляваща линейна система от две уравнения за неизвестните константи X_1 и X_2 , участващи в решението (4.16c).



Фиг. 4.5. Зависимост на Лапласовия образ $\tilde{G}_1\sqrt{s}/\Delta G$ като функция от параметъра s за различни концентрации на TSDS.

повърхностно активното вещество. Интересно е да се отбележи, че в логаритмичен мащаб при малки и големи стойности на s , съответстващи на големи и малки стойности на времето, зависимостта е линейна, т.е. възможно е определянето на асимптотичното поведение на решението в тези случаи. При малки стойности на s , т.е. големи времена образите умножени по \sqrt{s} имат постоянни стойности, което показва че поведението на релаксацията при големи времена е като $1/\sqrt{t}$. От експериментална гледна точка по-важна е асимптотиката при големи времена, която е дадена по-долу. Асимптотиката за малки времена е публикувана в [14].

Големи стойности на времето съответстват на малки стойности на s (виж Abramowitz, M. & Stegun, I. A., 1964; Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968), т.е. s се явява малък параметър в решението на задачата. Трябва да се отбележи, че не е възможно да се положи s малко в диференциалните уравнения и да се търси решение във вид на ред по s , необходимо е такъв преход, ако е възможен, да се прави в крайното решение. В действителност последователно от (4.16d) следва, че

Получените Лапласови образи нямат точен аналитичен първообраз, но независимо от това позволяват достатъчно добре да се опише поведението на системите, например чрез числено пресмятане на първообразите. На Фиг. 4.5 е илюстрирана зависимостта на $\tilde{G}_1\sqrt{s}/\Delta G$ като функция от параметъра на преобразованието на Лаплас s за параметрите на изотермата на повърхността воден разтвор на TSDS/въздух. Добре е отчертана зависимостта от концентрацията на

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} + q^2 s + \dots, \quad \beta_1 = 1 + \frac{q^2}{2} s + \dots, \quad \lambda_2 = -\frac{1}{2} + q^2 s + \dots, \quad \beta_2 = q\sqrt{s} + \dots, \quad (4.19a)$$

където константата q е дефинирана като

$$q^2 \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right). \quad (4.19b)$$

Тогава функциите F_1 и F_2 от (4.16e) и (4.19a) се опростяват до

$$F_1 = \frac{1 - \exp(-\Phi_e)}{1 - \exp(-\Phi_{es})} + \dots, \quad (4.19c)$$

$$F_2 = \frac{1 + 2q\sqrt{s} \exp(-\Phi_e/2) + \exp(-\Phi_e)}{1 + 2q\sqrt{s} \exp(-\Phi_{es}/2) + \exp(-\Phi_{es})} \exp(-q\sqrt{s}y) + \dots \quad (4.19d)$$

Потоците (4.16c) приемат по-простата форма:

$$\tilde{J}_1 = \Delta G (X_1 F_1 + X_2 F_2), \quad \tilde{J}_2 = \Delta G \exp(\Phi_e) (-X_1 F_1 + X_2 F_2) + \dots \quad (4.19e)$$

След като се заместят (4.19) в системата (4.18c) и (4.18d) и тя се реши за коефициентите с точност s , се получават следните изрази за Лапласовите образи на смущенията в адсорбциите:

$$\tilde{G}_i = \frac{2q\zeta \Delta G}{p\sqrt{s}} (\zeta^2 g_{i,1} + g_{i,2} + \zeta g), \quad g \equiv g_{1,1}g_{2,2} - g_{1,2}g_{2,1}, \quad (4.20a)$$

$$p \equiv \zeta(1 + \zeta^2) + \zeta^4(g_{1,1} - g_{2,1}) + g_{2,2} - g_{1,2}, \quad \zeta \equiv \exp(-\Phi_{es}/2). \quad (4.20b)$$

След като се върнем към размерните физически величини, използвайки (4.14) и формулата за обратното преобразование на Лаплас от Корн, Г. А. & Корн, Т. М., 1968, изразът (4.20) дава проста зависимост за *характерните времена на релаксация на адсорбцията* на повърхностно активния йон τ_1 и противойона τ_2 :

$$\frac{\Gamma_i(t) - \Gamma_{i,e}}{\Gamma_i(0) - \Gamma_{i,e}} = \sqrt{\frac{\tau_i}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad i = 1, 2, \quad (4.21a)$$

$$\tau_i = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right) \left(\frac{2\zeta}{\kappa p} \right)^2 (\zeta^2 g_{i,1} + g_{i,2} + \zeta g)^2 \quad i = 1, 2. \quad (4.21b)$$

Интересно е да се отбележи, че зависимостта $1/\sqrt{t}$ се потвърждава и за йоногенни повърхностно активни вещества. Частният случай на нейоногенно повърхностно активно вещество, известен като формула на Sutherland, К., 1952, се получава от (4.21) като се положи повърхностният потенциал равен на нула и се използва само едната изотерма, т.е.

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_e}{\sigma(0) - \sigma_e} = \frac{\Gamma_1(t) - \Gamma_{1,e}}{\Gamma_1(0) - \Gamma_{1,e}} = \sqrt{\frac{\tau_1}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad \tau_1 = \frac{1}{D_1} \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} \right)_e^2. \quad (4.22)$$

Релаксацията на повърхностното напрежение в случай на йоногенно повърхностно активно вещество, дори и да се разглежда процесът като дифузионно контролируем, не може да се получи чрез пряко линеализиране на изотермата ([14,20,29,30], Danov, К. Д. et al., 2000). Причината за това е, че дифузионната част на

повърхностното напрежение се определя като интегрален ефект от дифузионния слой (виж част 4.1). Затова релаксацията на повърхностното напрежение се определя от приносите на адсорбционната и дифузионната част, т.е.

$$\sigma(t) - \sigma_e = \Delta\sigma_a(t) + \Delta\sigma_d(t), \quad \Delta\sigma_a(t) \equiv \sigma_a(t) - \sigma_{a,e}, \quad \Delta\sigma_d(t) \equiv \sigma_d(t) - \sigma_{d,e}. \quad (4.23)$$

Като се използват термодинамичните дефиниции за адсорбционната и дифузионна част на повърхностното напрежение (4.5с) и (4.7с) и Таблица 4.1 от (4.3) следва, че:

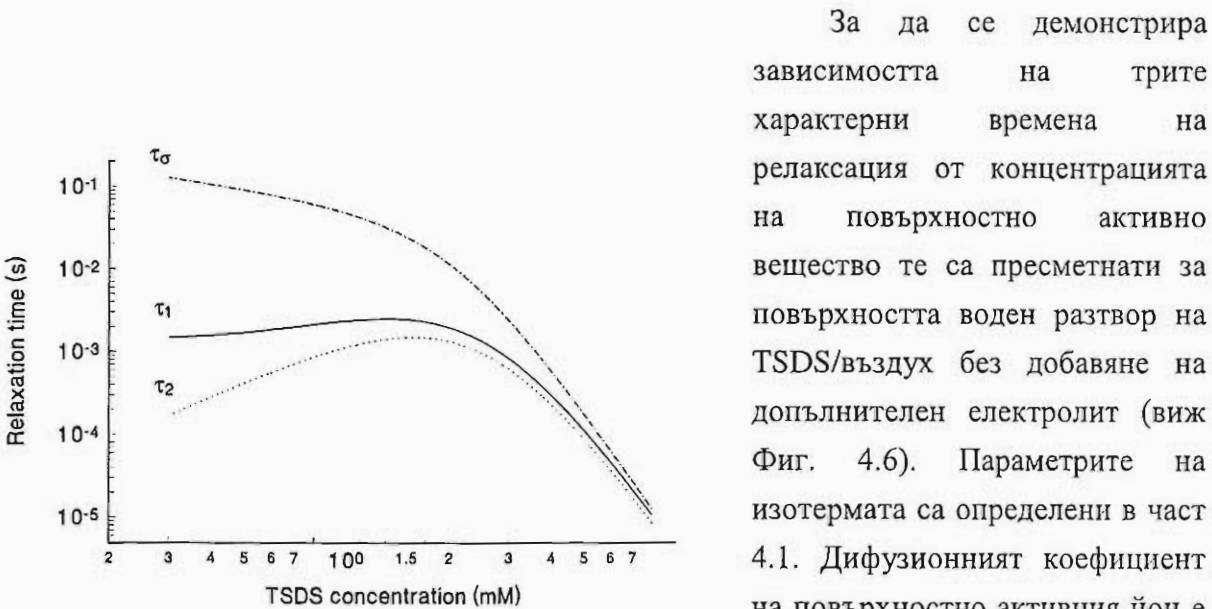
$$\Delta\sigma_a(t) = -k_B T J_{\Gamma 1} \Delta\Gamma_1(t), \quad J_{\Gamma 1} \equiv \left(\frac{\partial J}{\partial \Gamma_1} \right)_T, \quad (4.24a)$$

$$\Delta\sigma_d(t) = -\frac{4}{\kappa} k_B T c_{2,\infty} \int_0^\infty \frac{d\Phi_e}{dy} \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} dy. \quad (4.24b)$$

След като се заместят асимптотичните решения за големи времена в (4.24) се получава изразът за характерното релаксационно време на повърхностното напрежение:

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_e}{\sigma(0) - \sigma_e} = \sqrt{\frac{\tau_\sigma}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad (4.25a)$$

$$\sqrt{\tau_\sigma} = (1+w)\sqrt{\tau_1} - w\sqrt{\tau_2} - \frac{2qw}{\kappa\sqrt{D}} \tanh(\Phi_{es}/4), \quad w \equiv \frac{2}{J_{\Gamma 1}} \tanh(\Phi_{es}/2). \quad (4.25b)$$



Фиг. 4.6. Зависимост на трите релаксационни времена от концентрацията на TSDS без допълнително прибавен електролит.

За да се демонстрира зависимостта на трите характерни времена на релаксация от концентрацията на повърхностно активно вещество те са пресметнати за повърхността воден разтвор на TSDS/въздух без добавяне на допълнителен електролит (виж Фиг. 4.6). Параметрите на изотермата са определени в част 4.1. Дифузионният коефициент на повърхностно активния йон е $D_1 = 5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, а на противойона е оценен по формулата на Айнщайн като $D_2 = 6.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Може да се отбележи, че релаксационното

време за повърхностното напрежение се изменя в много широк диапазон, от 0.1 s при ниски концентрации спада до $1 \times 10^{-5} \text{ s}$ при концентрации близки до критичната концентрация на мицелообразуване. При това систематично е изпълнено

неравенството: $\tau_2 < \tau_1 < \tau_\sigma$. При ниски концентрации разликата между релаксационното време на адсорбцията и на повърхностното напрежение е съществена. Тя идва преди всичко от приноса на дифузионния слой за релаксацията на повърхностното напрежение в (4.25b). При концентрации, близки до критичната концентрация за мицелообразуване, разликата става несъществена. Противойоните релаксират винаги много по-бързо от повърхостно активния йон и респективно повърхностното напрежение. Върху релаксационното време съществена роля играе и наличието на допълнителен електролит в разтвора. Този въпрос е разгледан в следващата част 4.3.

4.3. ВЛИЯНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА СОЛ ВЪРХУ КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ

При наличие на допълнителен електролит (сол) в разтвора той също се дисоциира, йонната сила на разтвора нараства и характерната дебелина на дифузионния слой намалява. Това довежда до намаляване на повърхостния потенциал и до по-бърза релаксация на повърхостното напрежение. Количествена характеристика на тези ефекти може да се получи на базата на част 4.2 като в разглеждането се включат и допълнителните йони. Следователно тук се обобщава задачата за дифузионно контролируема кинетика на адсорбция (част 4.2) с отчитане влиянието на солта.

С помощта на (4.14) и разпределението на Болцман (4.2b) към линеализираната форма на (4.9) за смущенията (4.15) се добавя и уравнението за допълнителните йони [30]:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = d_1 \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_1}{\partial y} + C_1 \frac{d\Phi_e}{dy} + \eta_1 \exp(-\Phi_e) \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} \right], \quad (4.26a)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = d_2 \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_2}{\partial y} - C_2 \frac{d\Phi_e}{dy} - \eta_2 \exp(\Phi_e) \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} \right], \quad (4.26b)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial \tau} = d_3 \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_3}{\partial y} + C_3 \frac{d\Phi_e}{dy} + \eta_3 \exp(-\Phi_e) \frac{\partial \Phi_p}{\partial y} \right], \quad (4.26c)$$

където съответните концентрационни части на компонентите са дефинирани като:

$$\eta_1 \equiv \eta \equiv c_{1,\infty} / c_{2,\infty}, \quad \eta_2 \equiv 1, \quad \eta_3 \equiv c_{3,\infty} / c_{2,\infty} = 1 - \eta. \quad (4.26d)$$

Лапласовият образ на смущението в безразмерната концентрация на допълнителния йон се означава с $\tilde{C}_3 = L[C_3]$, а на смущението в дифузионния им поток с \tilde{J}_3 :

$$\frac{\tilde{J}_3}{d_3} \equiv \frac{d\tilde{C}_3}{dy} + \tilde{C}_3 \frac{d\Phi_e}{dy} + \eta_3 \exp(-\Phi_e) \frac{d\tilde{\Phi}}{dy}. \quad (4.26e)$$

След прилагане на преобразование на Лаплас над (4.15) и взимане на първи интеграл от уравнението на Поасон (4.15с) с използване на определенията (4.16а) и (4.26е) се получават прости съотношения за концентрациите и потенциала [30]:

$$s\tilde{C}_3 = \frac{d\tilde{J}_3}{dy}, \quad 2s\frac{d\tilde{\Phi}}{dy} = \tilde{J}_2 - \tilde{J}_1 - \tilde{J}_3. \quad (4.26f)$$

Останалите се определят по формулите (4.16b) от част 4.2.

След като се заместят представянията (4.16b) и (4.26f) в дефинициите (4.16а) и (4.26е) за потоците се получава система от три диференциални уравнения от втори ред с коефициенти, които зависят по сложен начин от y посредством функцията за равновесния електричен потенциал, Φ_e , и нейните производни. За разлика от част 4.2, където задачата има точно аналитично решение, така получената система не ни е известно да има такова решение. Затова се разглежда само асимптотиката при големи времена, т.е. малки s . Математическата страна на въпроса е разгледана в [30], където е показана подходяща асимптотична процедура за решаване на този клас задачи. Общото решение за потоците има вида [30]:

$$\tilde{J}_1 = \eta\Delta G(X_1F_1 + X_2F_2 + X_3F_3) + \dots, \quad (4.27a)$$

$$\tilde{J}_2 = \Delta G \exp(\Phi_e)(-X_1F_1 + X_2F_2) + \dots, \quad (4.27b)$$

$$\tilde{J}_3 = (1-\eta)\Delta G(X_1F_1 + X_2F_2 - X_3F_3) + \dots, \quad (4.27c)$$

където неизвестните константи X_1 , X_2 и X_3 се определят от граничните условия. Функциите F_1 и F_2 са дефинирани с (4.19с) и (4.19d), а новата независима функция F_3 има вид [30]

$$F_3 = \frac{1+2h\sqrt{s}\exp(-\Phi_e/2)}{1+2h\sqrt{s}\exp(-\Phi_{es}/2)}\exp(-h\sqrt{s}y). \quad (4.27d)$$

Параметърът q , дефиниран с (4.19b), се обобщава с отчитане влиянието на допълнителните йони, а новият параметър h се въвежда, за да отчете дифузионните коефициенти на повърхностно активните йони и допълнителните йони:

$$q^2 \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\eta}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \frac{1-\eta}{d_3}\right), \quad h^2 \equiv \frac{\eta}{d_1} + \frac{1-\eta}{d_3}. \quad (4.27e)$$

Граничното условие за отсъствие на адсорбция на допълнителни йони се свежда до това дифузионният поток на допълнителните йони в близост до повърхността да е нула. Тогава стойността на константата X_3 се определя автоматично от (4.27с): $X_3 = X_1 + X_2$. Останалите две константи X_1 и X_2 се определят от условието за баланса на маса на повърхността (4.10b) и от разложението на адсорбционните изотерми (4.11) около равновесната стойност на параметрите. В случая тези две условия остават непроменени, т.е. те са (4.17) и (4.18а). Следователно, константите X_1 и X_2 се определят от решението на системата уравнения (4.18с)-(4.18d), в която Лапласовите образи на дифузионните потоци се заместват от (4.27). Тук ще бъде даден

само крайния вид на Лапласовите образи за адсорбцията на повърхностно активния йон и противойона:

$$\frac{\tilde{G}_i}{\Delta G} = \frac{\zeta}{p\sqrt{s}} \{ \zeta^2 [2\eta q + (1-\eta)(1+\zeta^2)h] g_{i,1} + 2q g_{i,2} + \zeta [2\eta q + (1-\eta)h] g \}, \quad (4.28a)$$

$$p \equiv \zeta(1+\zeta^2) + \zeta^4 \eta (g_{1,1} - g_{2,1}) + g_{2,2} - g_{1,2}. \quad (4.28b)$$

След връщане към размерните физически величини, като се използват (4.14) и формулата за обратното преобразование на Лаплас от Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968, изразът (4.28) дава проста зависимост за *характерните времена на релаксация на адсорбцията* на повърхностно активния йон τ_1 и противойона τ_2 :

$$\frac{\Gamma_i(t) - \Gamma_{i,e}}{\Gamma_i(0) - \Gamma_{i,e}} = \sqrt{\frac{\tau_i}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad i = 1, 2, \quad (4.29a)$$

$$\tau_i = \frac{\zeta^2}{\kappa^2 p^2 D} \{ \zeta^2 [2\eta q + (1-\eta)(1+\zeta^2)h] g_{i,1} + 2q g_{i,2} + \zeta [2\eta q + (1-\eta)h] g \}^2. \quad (4.29b)$$

В частен случай, когато в разтвора отсъства допълнително добавен електролит, $\eta = 1$, формулата (4.29) се свежда до (4.21) и естествено дава граничния преход за нейногенни повърхностно активни вещества. В случай на високи концентрации на сол η е достатъчно малко и тогава релаксационните времена се определят от дифузионния коефициент на допълнителните йони:

$$\tau_i = \frac{\zeta^2}{\kappa^2 p^2 D_3} \{ \zeta^2 (1+\zeta^2) g_{i,1} + \zeta g \}^2. \quad (4.30)$$

Релаксацията на повърхностното напрежение при наличие на допълнителен електролит в разтвора се описва по аналогичен начин на част 4.2, виж също (4.23) и [14,20,29,30], Danov, K. D. *et al.*, 2000. От (4.24a) следва, че

$$\frac{\sigma_d(t) - \sigma_e}{\sigma(0) - \sigma_e} = \frac{\Gamma_1(t) - \Gamma_e}{\Delta \Gamma} = \sqrt{\frac{\tau_1}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.31a)$$

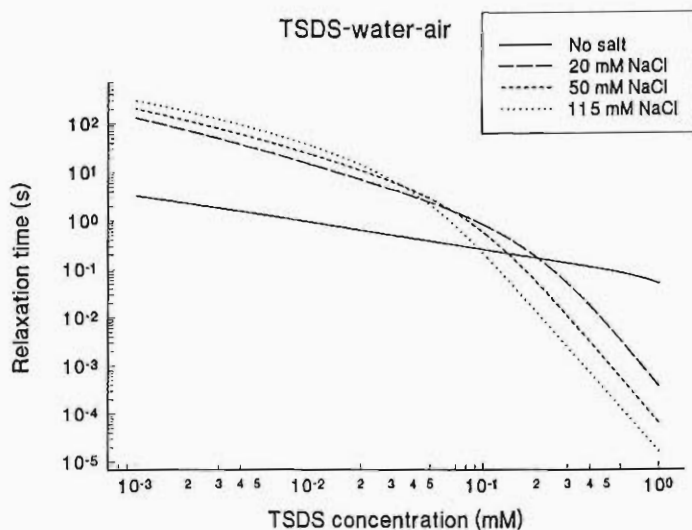
Основната трудност се състои в определянето приноса от дифузионната част, дефиниран със съотношението (4.24b). Тук няма да бъде пресмятан на този интеграл, понеже в по-обща форма той е даден в следващата част 4.4. Там е доказано, че формулата се свежда до

$$\frac{\sigma_d(t) - \sigma_e}{\sigma(0) - \sigma_e} = \frac{w}{\sqrt{\pi t}} \left[\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau_2} - \frac{2q}{\kappa} \tanh(\Phi_{es}/4) \right] \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.31b)$$

Вижда се, че от (4.31) се получава резултата (4.25) от част 4.2.

За да се демонстрира зависимостта на времето на релаксация на повърхностното напрежение τ_σ от концентрацията на допълнително добавен електролит, характерните релаксационни времена са пресметнати за повърхността разтвор на TSDS+NaCl/въздух за широк набор от концентрации на NaCl (виж Фиг. 4.7). Параметрите на изотермата са определени в част 4.1. Дифузионният коефициент на повърхностно активния йон е

$D_1 = 5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, а на Na^+ и Cl^- са оценени по формулата на Айнщайн като $D_2 = 6.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ и $D_3 = 6.61 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [30].



Фиг. 4.7. Зависимост на релаксационното време на повърхностното напрежение от концентрацията на TSDS при добавяне на NaCl.

Интересен е ефектът на солта върху релаксационното време на повърхностното напрежение. Добавянето на NaCl ускорява релаксацията за по-високите концентрации и я намалява за по-ниските концентрации на TSDS. На пръв поглед това обръщане на ефектите изглежда странно. В действителност ускоряващият ефект на NaCl при по-високите концентрации е резултат от подтискането на дифузионния електричен слой, следователно и на бариерата за дифузия. При по-ниските концентрации този ефект е по-слаб от другия ефект, свързан с наклона на изотермата в началния участък. С добавянето на електролит наклона на изотермата, $\partial \Gamma_1 / \partial c_{1,\infty}$, нараства. При ниски концентрации основния времеопределящ процес е бавната дифузия. В отсъствие на допълнителен електролит адсорбционният слой е доста по-разреден и затова е по-лесно да се достави необходимото количество от обема. С повишаване на концентрацията на NaCl и постоянна концентрация на TSDS адсорбционният слой става все по-плътен и следователно при смущението му е необходимо повече време, за да бъде запълнен.

Разгледаните задачи в части 4.2 и 4.3 описват процесите при малки отклонения от равновесие. Подходът за решението им е достатъчно общ и той може да се приложи и за описание на вълнови процеси, като вместо преобразование на Лаплас се използва преобразование на Фурие.

Общата тенденция систематично да е изпълнено неравенството $\tau_2 < \tau_1 < \tau_\sigma$ се потвърждава и за разтвори с добавен електролит. При ниски концентрации на сол и повърхностно активно вещество разликата между релаксационното време на адсорбцията и на повърхностното напрежение остава съществена. Тя става все по-малка с увеличаването на концентрацията на сол или на повърхностно активното вещество, следователно разликата се подтиска с увеличаването на йонната сила на разтвора.

4.4. КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА ПРИ ГОЛЕМИ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ РАВНОВЕСИЕ

Както беше подчертано в увода, при големи отклонения от равновесие, поради нелинейния характер на изотермите, задачите за кинетика на адсорбция нямат прости аналитични решения. Затова е особено важно да се намерят адекватни асимптотични решения на най-често срещаните експериментални подходи, за да могат да се обработват данните и да се извличат от тях определени физико-химични характеристики на разтвора. Първата проста асимптотична формула за кинетиката на адсорбция на нейоногенно повърхностно активно вещество с нулева адсорбция в началния момент време, валидна за големи времена, е получена от Hansen, R. S., 1960:

$$c_e - c_s(t) = \frac{\Gamma_e}{\sqrt{\pi D t}}, \quad \sigma(t) - \sigma_e = k_B T \frac{\Gamma_e^2}{c_e \sqrt{\pi D t}} \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.31)$$

За йоногенни повърхностно активни вещества също е възможно получаването на такива на вид асимптотики, както е показано по-долу. Поради оскъдните изследвания на тези въпроси в литературата единственото възможно сравнение, което е направено е с числените резултати на MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994.

Постановката на задачата за кинетика на адсорбция при големи отклонения от равновесие е дадена в част 4.2 и се състои от дифузионните уравнения и уравнението на Поасон (4.9), граничните условия на голямо разстояние от повърхността (4.10a), съотношенията за баланс на маса на повърхността (4.10b) и запазване на заряда (4.10c), изотермите в общ вид (4.11) и началните условия (4.13). Представяме решението във вида (4.14a) като вече смущенията, означени с индекс "p", не са малки в сравнение с равновесното състояние. Въвеждат се безразмерните параметри чрез (4.14b), (4.14c) и (4.26d). Тогава дифузионните уравнения (4.9a) се свеждат до (4.26a)-(4.26b) като в дифузионните потоци се включват и нелинейните членове. При големи времена нелинейните членове се явяват поправка от по-висок ред (виж Danov, K. D. et al., 2000) и могат да бъдат пренебрегнати в определянето на главните асимптотични членове в развитието на Лапласовите образи. Върху линеализираната система се прилага преобразование на Лаплас и се използват дефинициите за образите на безразмерните дифузионни потоци (4.16a) и (4.26e).

Крайният резултат за Лапласовите образи на смущенията в безразмерните концентрации има вид:

$$s\tilde{C}_i - C_i(0, y) = \frac{d\tilde{J}_i}{dy}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.32a)$$

където началните условия (4.13b) определят началните стойности на безразмерните смущения в концентрациите, т.е.

$$C_1(0, y) = \eta[1 - \exp(-\Phi_e)], \quad C_2(0, y) = 1 - \exp(-\Phi_e), \quad C_3(0, y) = (1 - \eta)[1 - \exp(-\Phi_e)]. \quad (4.32b)$$

Първият интеграл от уравнението на Поасон дава следната модификация на (4.26f)

$$2s \frac{d\tilde{\Phi}}{dy} = \tilde{J}_2 - \tilde{J}_1 - \tilde{J}_3 - 2 \frac{d\Phi_e}{dy}. \quad (4.32c)$$

Ако се заместят съотношенията (4.32a) и (4.32c) в определенията за потоците се получава същата както в част 4.3 система от три уравнения от втори ред, само че нехомогенна. Следователно, нейното решение се състои от едно частно решение на нехомогенната система, означено с \tilde{J}_i^{nh} , и кое да е решение на хомогенната система, \tilde{J}_i^{h} . Чрез пряко заместване в (4.32) се проверява, че едно решение на нехомогенната система е

$$\tilde{J}_1^{\text{nh}} = 2\eta[1 - \exp(-\frac{\Phi_e}{2})], \quad \tilde{J}_2^{\text{nh}} = 1 - \exp\left(\frac{\Phi_e}{2}\right), \quad \tilde{J}_3^{\text{nh}} = 2(1 - \eta)[1 - \exp(-\frac{\Phi_e}{2})]. \quad (4.33)$$

Общото решение на хомогенната система при малки стойности на параметъра на Лаплас s се задава чрез формулите (4.27). Следователно има три неизвестни константи, X_1 , X_2 и X_3 , които се определят от граничните условия.

Константата X_3 се определя от условието, че дифузионният поток на допълнителните йони е нула, т.е.

$$\tilde{J}_3^{\text{h}}(0) + \tilde{J}_3^{\text{nh}}(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad X_3 = X_1 + X_2 + 2(1 - \eta)(1 - \zeta). \quad (4.34a)$$

Тогава остават две константи, които се определят от условието за баланс на маса на повърхността (4.10b). След заместване на определенията за смущенията и потоците в (4.10b), обезразмеряване на параметрите и прилагане на преобразование на Лаплас се получава аналогична система на (4.17), само че с други начални стойности на безразмерните смущения в адсорбцията:

$$s\tilde{G}_1 + \frac{\kappa\Gamma_{1,e}}{c_{2,\infty}} = \tilde{J}_1^{\text{h}}(0) + \tilde{J}_1^{\text{nh}}(0), \quad s\tilde{G}_2 + \frac{\kappa\Gamma_{2,e}}{c_{2,\infty}} = \tilde{J}_2^{\text{h}}(0) + \tilde{J}_2^{\text{nh}}(0). \quad (4.34b)$$

Основните членове в разложението на образите на смущенията на концентрацията и адсорбцията при малки стойности на s са свързани с линеализираните съотношения на адсорбционните изотерми (4.18a). След използване на (4.18), (4.32a), (4.33) и (4.34b) се получава система от две уравнения за неизвестните константи, която има вида

$$g_{1,1} \frac{d\tilde{J}_1^{\text{h}}}{dy}(0) + g_{1,2} \frac{d\tilde{J}_2^{\text{h}}}{dy}(0) - \tilde{J}_1^{\text{h}}(0) = \tilde{J}_1^{\text{nh}}(0) - \frac{\kappa\Gamma_{1,e}}{c_{2,\infty}}, \quad (4.35a)$$

$$g_{2,1} \frac{d\tilde{J}_1^{\text{h}}}{dy}(0) + g_{2,2} \frac{d\tilde{J}_2^{\text{h}}}{dy}(0) - \tilde{J}_2^{\text{h}}(0) = \tilde{J}_2^{\text{nh}}(0) - \frac{\kappa\Gamma_{2,e}}{c_{2,\infty}}. \quad (4.35b)$$

След като се заместят потоците и се намери решението на системата (4.35) вече известните стойности на константите се разлагат с точност до s . Процедурата е описана в [14,30] и Danov, K. D. *et al.*, 2000.

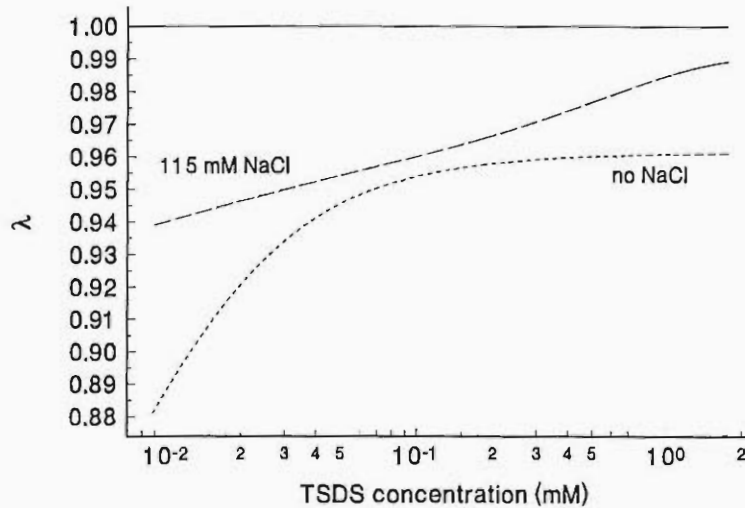
Крайният резултат за релаксацията на адсорбцията при големи времена е

$$\frac{\Gamma_{i,e} - \Gamma_i(0)}{\Gamma_{1,e}} = \sqrt{\frac{\tau_i}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad i = 1, 2, \quad (4.36a)$$

$$\tau_i = \frac{\zeta^2}{\kappa^2 p^2 D} \{ \zeta^2 [2\eta\lambda q + (1-\eta)(1+\zeta^2)h] g_{i,1} + 2qg_{i,2} + \zeta [2\eta\lambda q + (1-\eta)h] g \}^2, \quad (4.36b)$$

където параметърът λ е дефиниран като

$$\lambda \equiv \frac{\Gamma_{1,e} + \zeta \Gamma_{2,e}}{(1+\zeta)\Gamma_{1,e}}. \quad (4.36c)$$



Фиг. 4.8. Зависимост на параметъра λ от концентрацията на TSDS с и без добавяне на сол.

Ако се сравнят формулите за характерните релаксационни времена при малки и големи отклонения от равновесие, (4.29b) и (4.36b), се вижда, че единствената им разлика е в множителя λ , умножаващ някои членове. При $\lambda = 1$ двете характерни времена съвпадат. На фиг. 4.8 е илюстрирана зависимостта на λ от концентрацията на TSDS за повърхност разтвор/въздух при две различни концентрации на NaCl. Параметрите на изотермата са дадени в част 4.1. От (4.36c) може да се направи извода, че стойността на λ е винаги по-малка или равна 1. При високи концентрации на NaCl практически за всички работни концентрации на TSDS λ е по-голяма от 0.94 и асимптотически се приближава към 1. В този случай характерните релаксационни времена не се отличават съществено. Малко по-голяма е разликата между тях при отсъствие на допълнително добавен електролит и по-ниски концентрации на повърхностно активно вещество, когато λ спада до 0.88.

Както вече беше показано в част 4.2 [виж (4.23) и (4.24)] релаксацията на повърхностното напрежение се определя от приносите на адсорбционната и дифузионна части. За разлика от случая на малки отклонения от равновесие (4.25a), при големи отклонения от равновесие мярка за отклонението от равновесие се явява Гибсовата еластичност на повърхността E_G . Тогава релаксацията се описва от аналогична на (4.25) формула:

$$\sigma(t) - \sigma_e = E_G \sqrt{\frac{\tau_\sigma}{\pi t}} \quad t \rightarrow \infty, \quad E_G \equiv -k_B T \Gamma_{1,e} J \Gamma_1 \quad (4.37a)$$

$$\sqrt{\tau_\sigma} = (1+w)\sqrt{\tau_1} - w\sqrt{\tau_2} - \frac{2q\lambda w}{\kappa\sqrt{D}} \tanh(\Phi_{es}/4). \quad (4.37b)$$

Приносът от адсорбционната част се определя точно от съотношението (4.24a). Приносът от дифузионната част се получава след заместване на решенията в интеграла, участващ в (4.24b).

Да разгледаме накратко как се пресмята приносът от дифузионната част в релаксацията на повърхностното напрежение. За целта образът на (4.24b) се представя във вида:

$$\Delta\tilde{\sigma}_d(s) = -\frac{4}{\kappa} k_B T c_{2,\infty} \tilde{Q}, \quad \tilde{Q} \equiv \int_0^\infty \frac{d\Phi_e}{dy} \frac{d\tilde{\Phi}}{dy} dy. \quad (4.38a)$$

След като се замести (4.32c) в (4.38a) и се интегрира по части, се получава следната форма на образа \tilde{Q} :

$$\tilde{Q} = -\frac{\Phi_{e,s}}{2s} [\tilde{J}_2^h(0) - \tilde{J}_1^h(0)] - \frac{1}{2} \int_0^\infty \Phi_e (\tilde{C}_2^h - \tilde{C}_1^h - \tilde{C}_3^h) dy. \quad (4.38b)$$

Като се използват граничните условия за дифузионните потоци (4.34b) и решенията за хомогенната част на смущенията в концентрациите, изразът (4.38b) се разлага при малки стойности на s , и се свежда до

$$\tilde{Q} = \frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2} \frac{\tilde{G}_1 - \tilde{G}_2}{2} + \frac{(1-\zeta)^2}{1+\zeta^2} \frac{\kappa \Gamma_{1,e} q \lambda}{c_{2,\infty} \sqrt{s}}. \quad (4.38c)$$

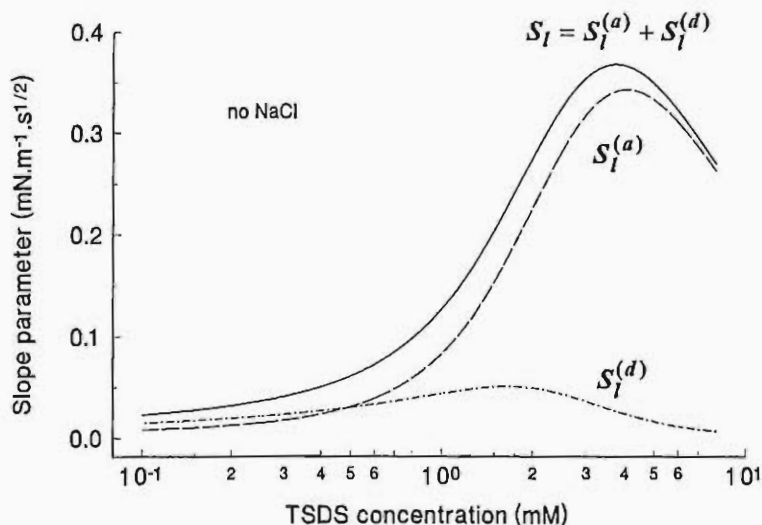
След заместването на (4.38c) в (4.38a), извършването на обратно преобразование на Лаплас, връщането към размерните физични величини с помощта на дефинициите (4.14) и използването на (4.20b), се получава резултатът (4.37).

При експериментите, свързани с големи отклонения от равновесие, се измерва изменението на повърхностното напрежение с времето. От експерименталните данни се получава информация за наклона на тази зависимост при големи времена. Следователно, основен параметър се явява не характерното релаксационно време, а наклона S_l , който като се следва (4.37) може да се раздели на принос от адсорбционната и дифузионна части, $S_l^{(a)}$ и $S_l^{(d)}$:

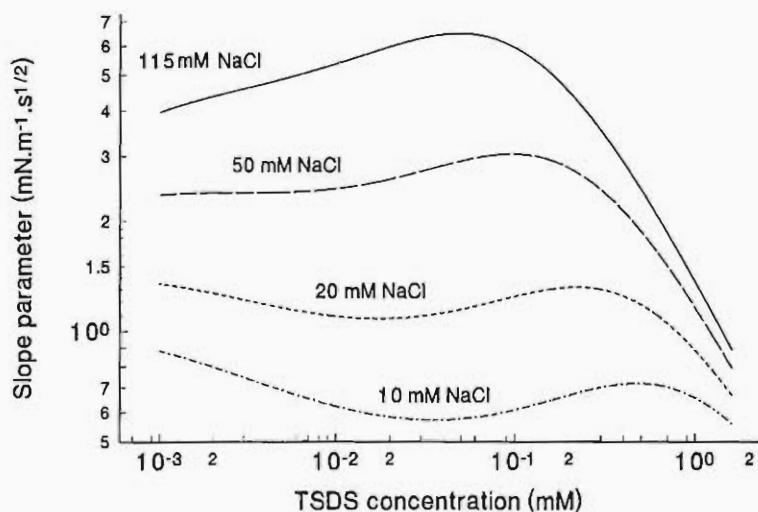
$$S_l = S_l^{(a)} + S_l^{(d)}, \quad S_l^{(a)} \equiv E_G \sqrt{\frac{\tau_1}{\pi}}, \quad (4.39a)$$

$$S_l^{(d)} \equiv 2k_B T \Gamma_{1,e} \left[\sqrt{\frac{\tau_1}{\pi}} - \sqrt{\frac{\tau_2}{\pi}} - \frac{2q\lambda}{\kappa\sqrt{D}} \tanh\left(\frac{\Phi_{e,s}}{4}\right) \right] \tanh\left(\frac{\Phi_{e,s}}{2}\right). \quad (4.39b)$$

За да се илюстрира зависимостта на наклоните от концентрацията на повърхностно активно вещество и концентрацията на добавен електролит са приложени пресмятанията за същата система, както и в цялата част 4 до момента – воден разтвор на TSDS с прибавяне на NaCl/въздух. Параметрите на изотермата са дадени в част 4.1. Резултатите са илюстрирани на Фиг. 4.9 и Фиг. 4.10. На Фиг. 4.9 е показана зависимостта от концентрацията на TSDS на двата наклона $S_l^{(a)}$ и $S_l^{(d)}$ и пълния наклон, S_l , на релаксацията при отсъствие на добавен NaCl в разтвора. При



Фиг. 4.9. Наклони на релаксацията на повърхностното напрежение като функция от концентрацията на TSDS без добавка на NaCl.



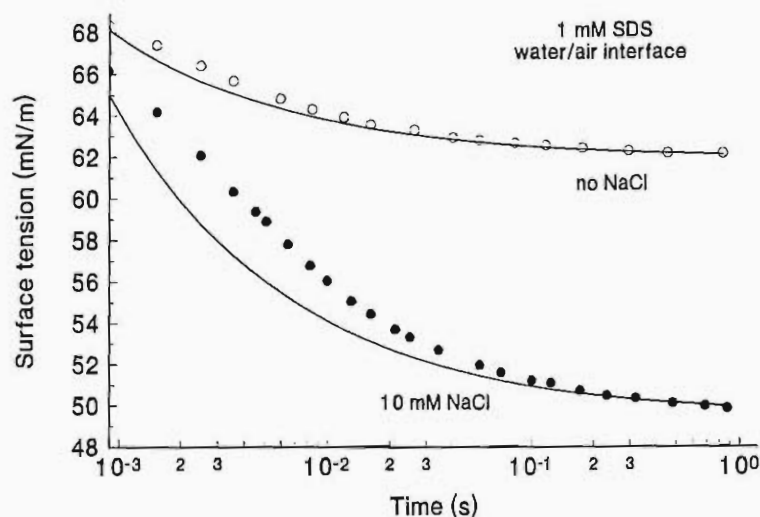
Фиг. 4.10. Зависимост на наклона на релаксация на повърхностното напрежение от концентрацията на добавен електролит.

отбележи, че с увеличаване концентрацията на TSDS при фиксирана концентрация на добавен електролит, наклоните на релаксацията на повърхностното напрежение се увеличават, подобно на увеличаването на Гибсовата еластичност. Тенденцията е противоположна на характерното релаксационно време на повърхностното напрежение, което намалява с увеличаване концентрацията на NaCl. Следователно, Гибсовата еластичност е по-силният фактор за релаксационното поведение на системата. Тези теоретични предвиждания биха могли да се потвърдят и експериментално, но все още не са ни известни подходящи експериментални данни за проверка на резултатите. По

големи концентрации определящ за релаксацията е адсорбционния механизъм. При по-ниски концентрации, както би трябвало да се очаква от разглежданията в предишните части, ролята на дифузионния електричен слой нараства и става определяща. Както се вижда кривите имат добре изразени максимуми. Те се дължат на това, че наклонът е произведение от Гибсовата еластичност, която е нарастваща функция с концентрацията, и функция определена от характерните релаксационни времена, която пък от своя страна е намаляваща функция. В крайна сметка наклоните имат максимум при определени концентрации на TSDS.

На Фиг. 4.10 е показана зависимостта на наклоните на повърхностното напрежение от концентрацията на TSDS при различни концентрации на добавен NaCl: 10 mM, 20 mM, 50 mM и 115 mM. Трябва да се

тази причина по-долу е направено сравнение с численото решение на тази задача, публикувано от MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994.



Фиг. 4.11. Сравнение на числените резултати на MacLeod, C. & Radke, C. J., 1944 (точки) с аналитичните резултати при големи времена (линии).

при MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994 и Borwankar, R. P. & Wasan, D. T., 1988. Вторият особен момент е, че при числените пресмятания на MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994 се решава дифузионната задача и се получава релаксацията на адсорбцията, след което авторите пряко са заместили числените си резултати в адсорбционната изотерма. По такъв начин не се отчита релаксацията на повърхностното напрежение в резултат на дифузията, а само тази в резултат на адсорбционния слой. За да бъде законно сравнението, предложените числени пресмятания също се базират само на адсорбционната част на релаксацията в повърхностното напрежение. На фиг. 4.11 са показани числените резултати (с точки) и аналитичните резултати от предложената теория при големи времена (с линии). Вижда се отличното съвпадение на двата метода, което може да служи за гаранция, че подбраната асимптотична процедура наистина е обоснована.

Получените резултати в части 4.2, 4.3 и 4.4 предказват сравнително разумни стойности за характерните релаксационни времена при ниски концентрации на повърхностно активно вещество. Дори и да се разгледа в допълнение бариерен механизъм, те дават точните математически асимптотики при големи времена, защото чистият бариерен механизъм предсказва експоненциално затихване. От експериментална гледна точка възможните времена за регистрация са такива, че процесите при по-високи концентрации са от смесен тип, т.е. едновременно се проявяват както бариерният така и дифузионният ефект. Един начин за съвместното отчитане на тези ефекти е разгледан в следващата част 4.5.

Прякото сравнение на резултатите с MacLeod, A. & Radke, C. J., 1994 е невъзможно, защото тези автори са използвали изотермата на Borwankar, R. P. & Wasan, D. T., 1988, където е пренебрегната адсорбцията на противойони. По тази причина (4.39) се опростява като се премахне адсорбцията на противойони и се използват същите параметри на изотермата за SDS в присъствие на NaCl, както и

4.5. БАРИЕРНО И ДИФУЗИОННО КОНТРОЛИРУЕМА КИНЕТИКА НА АДСОРБЦИЯ НА ЙОНОГЕННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

При възникнало смущение равновесието между повърхността и подповърхността не настъпва моментално, както е предположено в случаите на дифузионно контролируема адсорбция, а за определено време, което може да бъде сравнимо или по-голямо от характерното релаксационно време за дифузионния процес. За нейногенни повърхностно активни вещества този въпрос бе разгледан в части 2.3, 3.1 и 3.2. В случай на йоногенно повърхностно активно вещество дифузионните задачи са толкова сложни, че добавянето и на допълнителен ефект от скоростите на адсорбция и десорбция още повече затруднява обяснението на отделните ефекти. Затова тук ще бъде разгледан само най-простият случай на малки отклонения от равновесие, т.е. обобщение на задачата от част 4.2 с отчитане на *ефектите от скоростите на адсорбция и десорбция*, когато има точно решение и получаването на асимптотиките може да бъде доказано.

В най-общия случай балансът на маса на повърхността се описва освен от (4.10b) и от разглеждането на обмена повърхност-подповърхност във вида (2.19)

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = r_{i,ads} - r_{i,des} \equiv r_i(c_{1,s}, c_{2,s}, \Gamma_1, \Gamma_2), \quad i = 1, 2, \quad (4.40a)$$

където се отчита, че разликата между скоростта на адсорбция и десорбция r_i може да зависи от подповърхностните концентрации, $c_{1,s}$ и $c_{2,s}$, и адсорбциите, Γ_1 и Γ_2 . Както и в части 3.1 и 3.2 уравнението за баланс (4.40a) замества изотермите (4.11). След заместване на представянията (4.14a) в (4.40a) и линеализирането му при малки отклонения от равновесие за смущенията следва

$$\frac{d\Gamma_{i,p}}{dt} = \left(\frac{\partial r_i}{\partial c_{1,s}} \right)_e c_{1,ps} + \left(\frac{\partial r_i}{\partial c_{2,s}} \right)_e c_{2,ps} + \left(\frac{\partial r_i}{\partial \Gamma_1} \right)_e \Gamma_{1,p} + \left(\frac{\partial r_i}{\partial \Gamma_2} \right)_e \Gamma_{2,p}, \quad i = 1, 2. \quad (4.40b)$$

Граничното условие (4.40b) се привежда в безразмерна форма посредством дефинициите (4.14) и се прилага преобразование на Лаплас. Резултатът приема вид

$$s\tilde{G}_i - \Delta G = a_{i,1}\tilde{C}_1(0) + a_{i,2}\tilde{C}_2(0) - b_{i,1}\tilde{G}_1 - b_{i,2}\tilde{G}_2, \quad i = 1, 2, \quad (4.40c)$$

където безразмерните коефициенти се определят само от равновесните параметри като

$$a_{i,j} \equiv \frac{1}{\kappa D} \left(\frac{\partial r_i}{\partial c_{j,s}} \right)_e, \quad b_{i,j} \equiv -\frac{1}{\kappa^2 D} \left(\frac{\partial r_i}{\partial \Gamma_j} \right)_e, \quad i, j = 1, 2. \quad (4.40d)$$

Следователно неизвестните константи в общото решение на обемната дифузионна задача (4.16c) се определят от системата уравнения (4.17) и (4.40c). Тази система се свежда до система от две уравнения, след като от (4.17) се изразят образите на смущенията в адсорбциите и от (4.16b) – образите на концентрациите. Т.е. при $y = 0$ е в сила граничното условие:

$$a_{i,1} \frac{d\tilde{J}_1}{dy} + a_{i,2} \frac{d\tilde{J}_2}{dy} - b_{i,1}\tilde{J}_1 - b_{i,2}\tilde{J}_2 - (b_{i,1} + b_{i,2})\Delta G = s\tilde{J}_i, \quad i = 1, 2. \quad (4.41a)$$

Ако дясната част на (4.41a) се положи нула, то се получават резултатите за дифузионно контролируема адсорбция. Действително, понеже в равновесното състояние скоростите на адсорбция и десорбция на повърхността са равни, то от комбинацията от производни (4.40d) се изразяват производните (4.18b). В сила са матричните връзки:

$$a_{i,j} - \sum_{k=1}^2 b_{i,k} g_{k,j} = 0, \quad g_{i,j} = \sum_{k=1}^2 b_{i,k}^* a_{k,j}, \quad \sum_{k=1}^2 b_{i,k}^* b_{k,j} = \delta_{i,j}, \quad i, j = 1, 2, \quad (4.41b)$$

където матрицата $b_{i,k}^*$ е обратната матрица на $b_{i,k}$. С тяхна помощ системата (4.41a) се записва в еквивалентната си форма:

$$g_{i,1} \frac{d\tilde{J}_1}{dy} + g_{i,2} \frac{d\tilde{J}_2}{dy} - \tilde{J}_i - \Delta G = s(b_{i,1}^* \tilde{J}_1 + b_{i,2}^* \tilde{J}_2), \quad i = 1, 2. \quad (4.41c)$$

Вижда се, че ако дясната страна на (4.41c) се пренебрегне се получава точно системата (4.18c)-(4.18d). Тази форма на резултата е по-удобна за сравняване с модела за дифузионно контролируема адсорбция. Ще отбележим, че решението на системата (4.41c) дава изразите за неизвестните константи X_1 и X_2 . Тези зависимости са сложни алгебрични функции от параметъра на преобразованието на Лаплас s и не могат да се намерят аналитични първообрази. Поведението на релаксацията на отделните физични параметри може да се определи само числено.

За обработката на експериментални данни от особена важност са *асимптотиките при големи времена*. По-долу те ще бъдат получени, като подходът е достатъчно общ и може да се прилага и в другите случаи.

Понеже общото решение на задачата за обемните дифузионни потоци не зависи от граничните условия, които определят само константите в тях, то може да се използва разложението на параметрите и решенията при малки стойности на параметъра на Лаплас s , т.е. в сила е (4.19). От него следва, че производните, участващи в (4.41c) могат да се пресметнат като:

$$\frac{d\tilde{J}_1}{dy}(0) = \Delta G \left\{ -\zeta X_1 + \left[\zeta \frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2} - \frac{4q\zeta^2\sqrt{s}}{(1+\zeta^2)^2} \right] X_2 \right\}, \quad (4.42a)$$

$$\frac{d\tilde{J}_2}{dy}(0) = \Delta G \left\{ \frac{1}{\zeta^3} X_1 - \left[\frac{1}{\zeta^3} \frac{1-\zeta^2}{1+\zeta^2} + \frac{4q\sqrt{s}}{(1+\zeta^2)^2} \right] X_2 \right\}. \quad (4.42b)$$

За да може да се получи направо асимптотичната форма на образите в адсорбцията се преминава от X_1 и X_2 към \tilde{G}_1 и \tilde{G}_2 . Тогава системата уравнения (4.41c) приема вид:

$$\left[\left(\zeta g_{1,1} - \frac{g_{1,2}}{\zeta^3} \right) + \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2} + 2q\sqrt{s} \frac{1}{1+\zeta^2} \left(g_{1,1} + \frac{g_{1,2}}{\zeta^2} \right) + s b_{1,1}^* \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2} \right] \frac{\tilde{G}_1}{\Delta G} +$$

$$\begin{aligned}
& + [-(\zeta g_{1,1} - \frac{g_{1,2}}{\zeta^3}) + 2q\sqrt{s} \frac{\zeta^2}{1+\zeta^2} (g_{1,1} + \frac{g_{1,2}}{\zeta^2}) + sb_{1,2}^* \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}] \frac{\tilde{G}_2}{\Delta G} = \\
& = [2q(g_{1,1} + \frac{g_{1,2}}{\zeta^2}) + \sqrt{s}(b_{1,1}^* + b_{1,2}^*) \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}] \frac{1}{\sqrt{s}}, \tag{4.43a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& [(\zeta g_{2,1} - \frac{g_{2,2}}{\zeta^3}) + 2q\sqrt{s} \frac{1}{1+\zeta^2} (g_{2,1} + \frac{g_{2,2}}{\zeta^2}) + sb_{2,1}^* \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}] \frac{\tilde{G}_1}{\Delta G} + \\
& + [-(\zeta g_{2,1} - \frac{g_{2,2}}{\zeta^3}) + \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2} + 2q\sqrt{s} \frac{\zeta^2}{1+\zeta^2} (g_{2,1} + \frac{g_{2,2}}{\zeta^2}) + sb_{2,2}^* \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}] \frac{\tilde{G}_2}{\Delta G} = \\
& = [2q(g_{2,1} + \frac{g_{2,2}}{\zeta^2}) + \sqrt{s}(b_{2,1}^* + b_{2,2}^*) \frac{1+\zeta^2}{\zeta^2}] \frac{1}{\sqrt{s}}. \tag{4.43b}
\end{aligned}$$

Асимптотичната форма на системата за образите в адсорбцията (4.43) има следното свойство. Ако в лявата част се пренебрегнат членовете съдържащи s и в дясната част се остави само водещия член, т.е. пропорционален на $1/\sqrt{s}$, то се получава точно решението за адсорбциите (4.20). Това доказва, че при много големи времена крайната асимптотика не зависи от това дали е отчетена или не бариерата. Това е естествено, защото ако се погледне точното решение на задачата за бариерно-дифузионно контролируема адсорбция (3.10b) на нейногенно повърхностно активно вещество се вижда, че формалният математически преход $s \rightarrow 0$ в (3.10b) също премахва характерното десорбционно време от решението. Следователно, при разглеждане на реални експериментални данни е необходимо да се знае предварителна оценка за параметрите на системата, за да се подбере правилната асимптотика. В противен случай най-подходящо е да се запазят членовете, които фигурират в системата (4.43). Тогава решението се изразява с помощта на функциите описани в част 3.1.

В заключение на тази част ще се отбележи най-простия подход за определяне на изразите за скоростта на адсорбция. Нека първоначално бъде разгледан модел на локализирана адсорбция. Тогава, ако θ_0 е частта на свободните полета, θ_1 е частта заета от повърхностно активен йон и θ_2 е частта заета от повърхностно активен йон неутрализиран с противойон (виж Фиг. 4.1), то адсорбцията на йоните се дефинира като

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty} = \theta_1 + \theta_2, \quad \frac{\Gamma_2}{\Gamma_\infty} = \theta_2, \quad \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 = 1. \tag{4.44a}$$

Следвайки Kalinin, V. V. & Radke, C. J., 1996 адсорбцията се разглежда като реакция между повърхностно активния йон и свободното място на повърхността. Тогава за скоростта на адсорбция и десорбция могат да се запишат съотношенията

$$r_{1,ads} = k_{1,ads} \theta_0 c_{1,s}, \quad r_{1,des} = k_{1,des} \theta_1, \tag{4.44b}$$

където скоростите на адсорбция и десорбция на повърхностно активния йон са $k_{1,ads}$ и $k_{1,des}$. След като се използва (4.44a) крайната форма на източника на повърхностно активните йони придобива вида:

$$r_1 = r_{1,ads} - r_{1,des} = k_{1,ads}c_{1,s}(\Gamma_\infty - \Gamma_1)/\Gamma_\infty - k_{1,des}(\Gamma_1 - \Gamma_2)/\Gamma_\infty. \quad (4.44c)$$

Аналогично, адсорбцията на противойоните се разглежда като реакция между противойона и заетата клетка с повърхностно активен йон. Тогава скоростите на адсорбция и десорбция за противойоните се изразяват с:

$$r_{2,ads} = k_{2,ads}\theta_1c_{2,s}, \quad r_{2,des} = k_{2,des}\theta_2, \quad (4.44d)$$

където скоростните константи на адсорбция и десорбция на противойона са $k_{2,ads}$ и $k_{2,des}$. След като се използва (4.44a) крайната форма на източника на противойона се свежда до

$$r_2 = r_{2,ads} - r_{2,des} = k_{2,ads}c_{2,s}(\Gamma_1 - \Gamma_2)/\Gamma_\infty - k_{2,des}\Gamma_2/\Gamma_\infty. \quad (4.44e)$$

В случай на равновесие скоростите на адсорбция и десорбция са равни и от (4.44c) и (4.44e) се получават изотермите, в които равновесните константи са $k_1 = k_{1,ads}/k_{1,des}$ и $k_{St} = k_{2,ads}/k_{2,des}$. В случай на по-общата зависимост с взаимодействие (4.44e) се запазва, а в (4.44c) се отчита взаимодействието като се използва формата дадена в Таблица 2.1.

5. ХИДРОДИНАМИЧНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЧАСТИЦА ПЛЪЗГАЩА СЕ ПО МЕЖДУФАЗОВА ПОВЪРХНОСТ

Известни са редица експериментални методи за измерване на повърхностния вискозитет на прехлъзване. Голяма част от тях е описана в монографията Edwards, D. A. *et al.*, 1991.

Каналните повърхостни вискозиметри са най-често използваната експериментална техника. За тях е разработена относително проста теория за описание на явлението и те могат да имат добра чувствителност ($\eta_{sh} \geq 10^{-4}$ sp). Основният проблем в тяхното използване е позиционирането на измервателната частица на междуфазовата граница и бавното достигане на стационарно състояние за силно вискозни флуиди (Harkins, W. D. & Meyers, N. J., 1937; Dervichian, D. G. & Joly, M., 1939; Davies, J. T., 1957; Mannheimer, R. J. & Schechter, R. S., 1970; Pintar, A. J. *et al.*, 1971; Wasan D. T. & Mohan, V., 1977).

Най-удобни за измерване на високи стойности на повърхностния вискозитет на прехлъзване са *дисквите вискозиметри* ($\eta_{sh} \geq 10^{-2}$ sp). Повърхностното движение, породено от въртящ се диск, е доста по-сложно от това при каналните вискозиметри, но за сметка на това при дисквите вискозиметри напрежението на усукване на нишката се измерва пряко. Основен проблем за достигане на добра точност и възпроизводимост на експерименталните резултати е в прецизното позициониране на работната част на вискозиметъра с цел избягване на грешки произтичащи от лошо дефинирана трифазна контактна линия (Goodrich, F. C. & Chatterjee, A. K., 1970; Briley, P. B. *et al.*, 1976; Shail, R., 1978; Oh, S. G. & Slattery, J. C., 1978; Davis, A. M. & O'Neil, M. E., 1979; Shail, R. & Gooden, D. K., 1981; Jiang, T. S. & Slattery, J. C., 1983).

Модификацията на дисквите вискозиметри с използване на заострена периферия на диска е най-разпространената версия на повърхостен вискозиметър (Brown, A. G. *et al.*, 1953; Davies, J. T., 1957; Mannheimer, R. J. & Schechter, R. S., 1970; Lifshutz, N. *et al.*, 1971; Goodrich, F. C. & Allen, L. H., 1972; Goodrich, F. C. *et al.*, 1975; Poskanzer, A. M. & Goodrich, F. C., 1975a, 1975b; Briley, P. B. *et al.*, 1976; Shahin, G. T., 1986). Тя позволява да се измерват сравнително ниски повърхостни вискозитети на прехлъзване ($\eta_{sh} \geq 10^{-5}$ sp).

По-голямата част от нейногенните и йоногенните повърхостно активни вещества имат много ниски повърхостни вискозитети и тяхното измерване е силно затруднено. Един възможен метод за изследване на повърхостния вискозитет на разширение е описан в част 3.3. Повърхостният вискозитет на прехлъзване за такива монослоеве е удобно да се измерва с друг подход, описан в част 5.2 (виж Petkov, J. T. *et al.*, 1995, 1996). Експерименталната постановка е достатъчно прецизна, но от особена важност за получаване на физическите параметри е интерпретацията на резултатите,

дадена в част 5.1. Тя се базира на численото решаване на задачата за движение на частица на междуфазова граница.

Изследването на *реологичните свойства на биологичните мембрани и цити* е важно не само от научна гледна точка, но и поради факта, че то спомага и за разбирането и контролирането на редица процеси в живите организми. Повечето литературни данни за повърхностния вискозитет на прехлъзване на такива мембрани се базират на флуоресцентни техники, при които се измерва повърхностната подвижност на маркирани молекули от мембраната (Tocanne, J. F. *et al.*, 1994). За връзката между повърхностния дифузионен коефициент на маркирания обект и повърхностния вискозитет на прехлъзване на мембраната се използва формулата на Айнщайн, в която хидродинамичното съпротивление се определя по модела на Saffman. P. G., 1976 и Hughes, B. D. *et al.*, 1981 (виж по-подробно част 5.5). Waugh, R. E., 1982a,b за първи път предлага макроскопски метод за изследване реологията на биологичните мембрани. По-късно Smeulders, J. V. *et al.*, 1990 изследват поведението на дисперсия от малки везикули в L_{α} фаза, подложена на прехлъзване. Те показват, че вискозитетът на прехлъзване на дисперсията зависи от модула на прехлъзване на мембраните на везикулите. Друг възможен макроскопски метод за изследване повърхностния вискозитет на прехлъзване е разгледан в част 5.4 и [16,33,34]. Базирайки се на теоретичните модели за движение на частица на междуфазова повърхност [9,36], разгледани в част 5.1 и 5.3, чрез интерпретация на експерименталните резултати за скоростта на движение на частицата като функция от силата се получава непосредствена информация за повърхностния вискозитет на прехлъзване на везикулата.

Изследванията на *подвижността на частици на междуфазова граница* имат два аспекта. Единият е свързан с моделирането на повърхностния дифузионен коефициент. Преди повече от 90 години Einstein, A., 1906 е публикувал класическата си формула за дифузионния коефициент на твърди частици в разрежена среда. По-късно Kubo, R., 1966 обобщава тази формула за среди с по-сложна хидродинамика, разглеждайки по детайлно хидродинамичното съпротивление. Тези две изследвания са послужили на много автори за основа за развитие на теорията на дифузия (за детайлен обзор виж Russel, W. B. *et al.*, 1989 и Davis, R. H., 1993). Теорията на Айнщайн е развита и за повърхностната дифузия от Brenner, H. & Leal, G., 1978, 1982. Тези автори разглеждат молекулите на повърхностно активното вещество като невзаимодействащи си твърди сфери движещи се свободно на междуфазова граница. Крайният резултат се свежда до аналогична формула на тази на Айнщайн. Radoev, B. *et al.*, 1992 разглеждат дифузията и подвижността на макрочастици на междуфазова граница използвайки реципрочната теорема на Факсен. По-късно Dimitrov, K. *et al.*, 1993 отчитат и влиянието на повърхностно активните вещества. Тези две публикации са доста спорни и няма да се

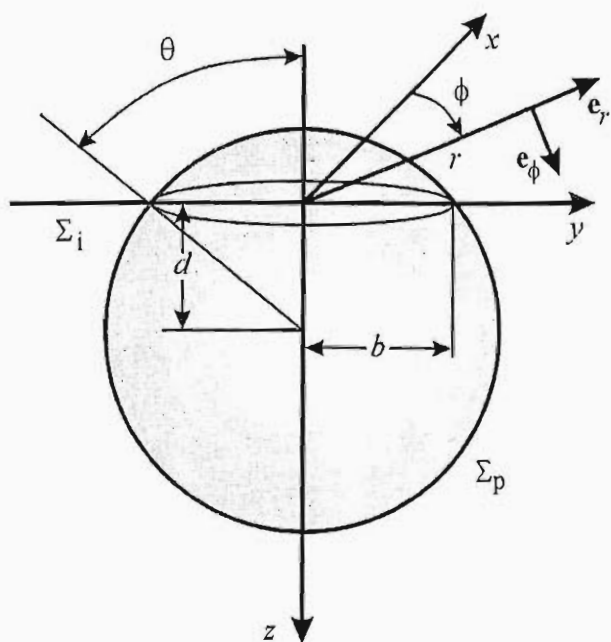
дискутират тук. Формула за повърхностния дифузионен коефициент е предложена и от Mileva, E. & Nikolov, L., 1993. Друга гледна точка е предложена от Feng, S.-S., 1993 за описание на експерименталните му данни за повърхностния дифузионен коефициент – повърхностната реология се описва от последователно свързани еластичен и вискозен елемент. Експерименталните резултати както и теоретичните изследвания показват, че повърхностният дифузионен коефициент е правопрпорционален на повърхностния дифузионен коефициент на чиста повърхност и обратно пропорционален на хидродинамичното съпротивление. По тази причина *задачите за определяне на хидродинамичното съпротивление на тела* са от голямо значение.

Faxén, H., 1921 разработва метода на отражението за определяне на хидродинамичното съпротивление на сферична частица движеща се между две успоредни твърди стени. Голям брой публикации са цитирани в монографията на Happel, J. & Brenner, H., 1965 свързани с първо, второ и т.н. приближения в решаването на този клас задачи. Този подход обаче е изключително бавно сходящ за обекти в непосредствена близост и практически неприложим за частици на междуфазова граница (Hetsroni, G., 1982). Dean, W. R. & O'Neill, M. E., 1963 и O'Neill, M. E., 1964 са намерили точното решение на хидродинамичната задача за движение на сферична частица успоредно на стена или въртенето и около ос успоредна на стената. Решенията се изразяват със сложни редове, затова много полезни са асимптотиките, получени от O'Neill, M. E. & Stewartson, K., 1967, Goldman, A. J. *et al.*, 1967 и Cooley, M. D. A. & O'Neill, M. E., 1968. Други интересни и полезни аналитични решения са получени от Schneider, J. C. *et al.*, 1973, Majumdar, S. R. *et al.*, 1974, Kunesh, J. G. *et al.*, 1985 и O'Neill, M. E. *et al.*, 1986. Важна стъпка в развитието на аналитичните методи е намереното решение в присъствие на деформируема граница от Yang, S.-M. & Leal, G. L., 1990 както и численото моделиране на проблема от Stoos, J. A. & Leal, G. L., 1990.

Отчитането на *влиянието на повърхностните реологични свойства върху хидродинамичното движение на макрочастици на повърхността* не ни е известно да е било публикувано в литературата. Съществуват моделите на Saffman, P. G. & Delbrück, M., 1975, Saffman, P. G., 1976, Hughes, B. D. *et al.*, 1981 и Stone, H. A. & Ajdari, A., 1998, които са чисто хидродинамични без да се отчита спецификата на материалната междуфазова граница. В тези модели материалната повърхност е заменена с несвиваем флуиден слой с постоянна крайна дебелина и повърхностният вискозитет е интерпретиран като обемно свойство на този слой. При такова разглеждане, еластичността и повърхностният вискозитет на разширение на материалната повърхност губят смисъл. Затова сравнение с тези подходи е направено само в част 5.5, където е показано че формулата на Saffman, P. G., 1976 се явява практически двумерен аналог на решението на Oseen, C. W., 1927 за движение на безкраен цилиндър в несвиваем флуид.

5.1. ДВИЖЕНИЕ НА СФЕРИЧНА ЧАСТИЦА НА ПЛОСКА МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА

Основните резултати в тази част се базират на публикациите [9,13,16,29,33,34]. Разглежда се постъпателно движение на сферична частица по направление на оста Oy , закрепена на материална повърхност Σ_i (Фиг. 5.1). Счита се, че концентрацията на повърхностно активни вещества е достатъчно голяма, а движението е толкова бавно, че ефектите свързани с еластичността са пренебрежими в сравнение с тези от повърхностния вискозитет.



Фиг. 5.1. Геометрични параметри на задачата за движение на частица на плоска материална граница.

Геометричните параметри на задачата са: a – радиус на частицата; d – потапяне на частицата; b – радиус на контактната линия; θ – контактен ъгъл; Σ_p – повърхност на частицата. Използва се стандартна цилиндрична координатна система. Флуидът в областта $z > 0$ се счита за несвиваем и вискозен. Задачата за определяне на хидродинамичното съпротивление при малки числа на Рейнолдс се решава в постановката описана в част 2.4. Координатната система на въртене се избира по такъв начин, че двете повърхности да са координатни линии. Стандартната тороидална координатна система (виж Happel, J. & Brenner, H., 1965, Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968) не е подходяща за

числени пресмятания, защото контактната линия се преобразува в безкрайната точка. Затова координатите се въвеждат както следва:

$$r = b \frac{1 - x_2^2}{1 + 2x_2 \cos x_1 + x_2^2}, \quad \phi = b \frac{2x_2 \sin x_1}{1 + 2x_2 \cos x_1 + x_2^2}. \quad (5.1)$$

Тогаво координатните линии се преобразуват в семейство ортогонални окръжности при това: повърхността на сферичната частица Σ_p преминава в координатната линия $x_1 = -\theta$; повърхността на междуфазовата граница Σ_i се трансформира в $x_1 = 0$; оста на симетрия се свежда до $x_2 = -1$; контактната линия съответно до $x_2 = 0$.

Следвайки общата схема на Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980 при тази геометрия само първата мода от реда на Фурне по меридианния ъгъл ϕ е различна от нула. Следователно безразмерните налягане, q , компоненти на скоростта, v_1 , v_2 и v_ϕ , и на вихъра, w_1 , w_2 и w_ϕ се представят както следва:

$$p = \frac{\eta V}{a} q \sin \phi, \quad \mathbf{v} = V(v_1 \sin \phi, v_2 \sin \phi, v_\phi \cos \phi), \quad (5.2a)$$

$$\mathbf{w} = \frac{V}{ab} (w_1 \cos \phi, w_2 \cos \phi, w_\phi \sin \phi), \quad (5.2b)$$

където скоростта на движение на частицата е V и вискозитетът на обемната фаза е η . Използва се моделът от типа две вихрови-една скоростна компонента, описан в част 2.4. Тогава задачата на Стокс се свежда от тримерна в квази-двумерна като съответните уравнения за компонентите са от втори ред. Конкретният вид на (2.31) е следния [9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial x_1^2} + x_2^2 \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial x_2^2} + 3A_1 \frac{\partial v_\phi}{\partial x_1} + (3x_2 A_2 + 1)x_2 \frac{\partial v_\phi}{\partial x_2} + \frac{2}{bh_1} \frac{\partial w_2}{\partial x_1} + \frac{2}{bh_1} x_2 \frac{\partial w_1}{\partial x_2} + \\ + \frac{2x_2}{bh_1} (2A_2 - A_3)w_1 + \frac{6A_1}{bh_1} w_2 = 0, \end{aligned} \quad (5.3a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w_1}{\partial x_1^2} + x_2^2 \frac{\partial^2 w_1}{\partial x_2^2} + 3A_1 \frac{\partial w_1}{\partial x_1} + (x_2 A_2 + 1)x_2 \frac{\partial w_1}{\partial x_2} + 2x_2 A_3 \frac{\partial w_2}{\partial x_1} + \\ + B_1 w_1 + 3x_2 A_1 A_3 w_2 = 0, \end{aligned} \quad (5.3b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w_2}{\partial x_1^2} + x_2^2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial x_2^2} + A_1 \frac{\partial w_2}{\partial x_1} + (3x_2 A_2 + 1)x_2 \frac{\partial w_2}{\partial x_2} + B_2 w_2 - \\ - 2x_2 (A_2 + A_3) \frac{\partial w_1}{\partial x_1} - 2x_2 A_1 \frac{\partial w_1}{\partial x_2} - x_2 A_1 (A_3 + 4A_2) w_1 = 0. \end{aligned} \quad (5.3c)$$

Системата (5.3) се решава числено като се използва методът на смяна на посоките на интегриране: въвежда се числена производна по времето и тя се интерполира с точност до втори ред. Числената процедура за този клас задачи е описана в [7] и частично в част 6.3. Граничните условия на оста на симетрия са стандартните. На повърхността на частицата, $x_1 = -\theta$, е известна скоростта, т.е. (2.32). В особената точка, $x_2 = 0$, след асимптотична процедура се доказва, че граничното условие за търсените функции е от смесен тип [9]

$$v_\phi = 1, \quad w_1 = \frac{\sin(x_1 + \theta)}{4b} \frac{\partial v_\phi}{\partial x_2}, \quad w_2 = \frac{\cos(x_1 + \theta)}{4b} \frac{\partial v_\phi}{\partial x_2}. \quad (5.4a)$$

Ще отбележим, че както в тази задача, така и в задачата от част 5.3 граничните условия на контактната линия са избрани така, че да няма особеност на хидродинамичния поток на нея. Този въпрос детайлно е изследван от Dussan, E. V. & Davis, S. H., 1974.

На повърхността на междуфазовата граница, $x_1 = 0$, условието нормалната компонента на скоростта да е нула се свежда до

$$h_1 \frac{\partial}{\partial x_1} (rv_\phi) + \frac{2r}{b} w_2 = 0, \quad (5.4b)$$

а тангенциалната проекция на граничното условие за баланс на напреженията (2.34) се трансформира в уравненията [9]

$$\frac{\partial v_\phi}{\partial x_1} = (K + E)h_1 \left[x_2^2 \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial x_2^2} + (x_2 A_3 + 3x_2 A_2 + 1)x_2 \frac{\partial v_\phi}{\partial x_2} \right] + \frac{2K}{b} x_2 \frac{\partial w_1}{\partial x_2} + \frac{4(K + E)}{b} x_2 A_2 w_1, \quad (5.4c)$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial x_1} + x_2 A_3 w_2 = Eh_1 \left[x_2^2 \frac{\partial^2 w_1}{\partial x_2^2} + (x_2 A_3 + x_2 A_2 + 1)x_2 \frac{\partial w_1}{\partial x_2} - \frac{4x_2^2}{(1 - x_2^2)^2} w_1 \right]. \quad (5.4d)$$

Метричните коефициенти, безразмерните числа, определящи големината на повърхностния вискозитет на разширение и прехлъзване, както и функциите фигуриращи в уравненията (5.3) и граничните условия (5.4), са дефинирани както следва:

$$h_2 \equiv \frac{1}{2b}(1 + 2x_2 \cos x_1 + x_2^2), \quad h_1 \equiv -\frac{h_2}{x_2}, \quad A_1 \equiv \frac{x_2 \sin x_1}{bh_2}, \quad (5.5a)$$

$$A_2 \equiv -\frac{2x_2 + (1 + x_2^2)\cos x_1}{bh_2(1 - x_2^2)}, \quad A_3 \equiv -\frac{1 - x_2^2}{2bh_2 x_2}, \quad (5.5b)$$

$$B_1 \equiv A_1^2 - x_2^2 A_2^2 - x_2^2 A_3^2, \quad B_2 \equiv -1 - 3A_1^2, \quad (5.5c)$$

$$K \equiv \frac{\eta_{dil}}{a\eta}, \quad E \equiv \frac{\eta_{sh}}{a\eta}. \quad (5.5d)$$

Като се използват съотношенията за хидродинамичната сила на съпротивление и моментът действащ на частицата (2.37) се доказва, че силата има компонента само по оста Оу и момент само по оста Ох. Тогава може да се говори за безразмерен коефициент на вискозно триене, f , и момент, m , дефинирани както следва: $F_y = f\pi\eta aV$ и $M_x = m\pi\eta a^2 V$. Тези коефициенти се представят като сума от две части, принос от обема и принос от взаимодействието с материалната повърхност: $f = f_{bv} + f_{sv}$ и $m = m_{bv} + m_{sv}$. Тези приноси се пресмятат както следва: от обема, чрез интегралите

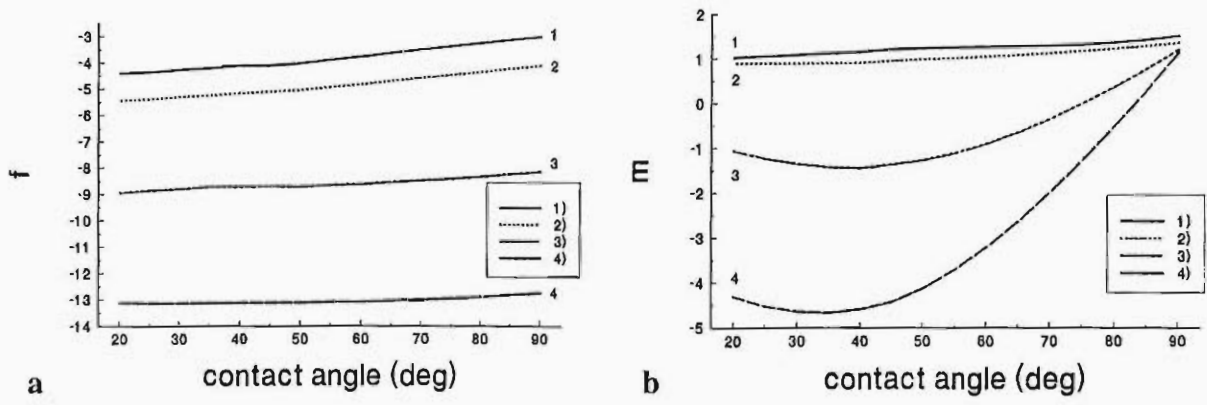
$$f_{bv} = \int_{-1}^0 \left(-r \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial r}{\partial x_1} q + r \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial v_\phi}{\partial x_1} + rh_1 \frac{\partial r}{\partial x_2} \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \right) dx_2, \quad (5.6a)$$

$$m_{bv} = - \int_{-1}^0 \left(r \frac{h_1}{h_2} \frac{\partial v_2}{\partial x_1} + rh_1 \frac{\partial r}{\partial x_2} \frac{\partial v_\phi}{\partial x_1} \right) dx_2, \quad (5.6b)$$

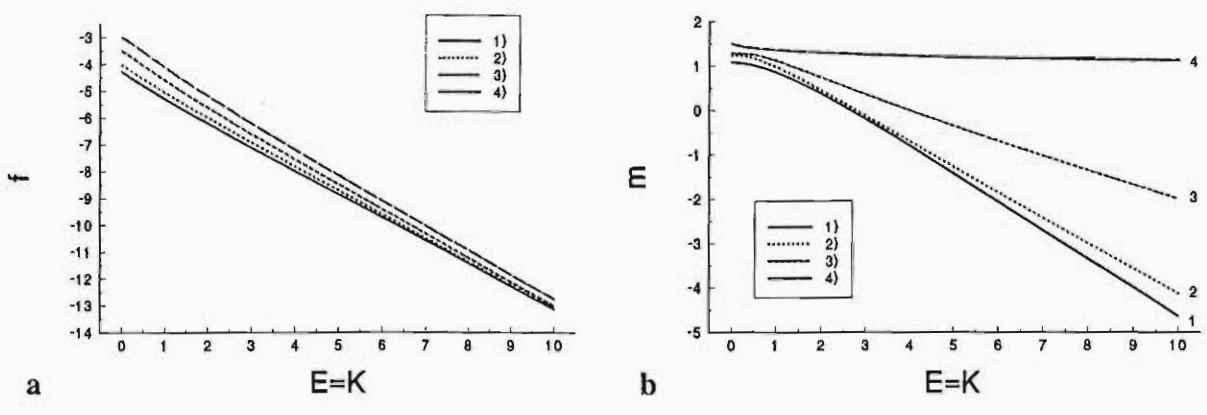
и от повърхността, чрез съотношенията записани в точката $x_1 = 0$, $x_2 = 0$

$$f_{sv} = bE \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + b(E + K) \frac{\partial v_r}{\partial r}, \quad m_{sv} = -f_{sv} \cos \theta. \quad (5.6c)$$

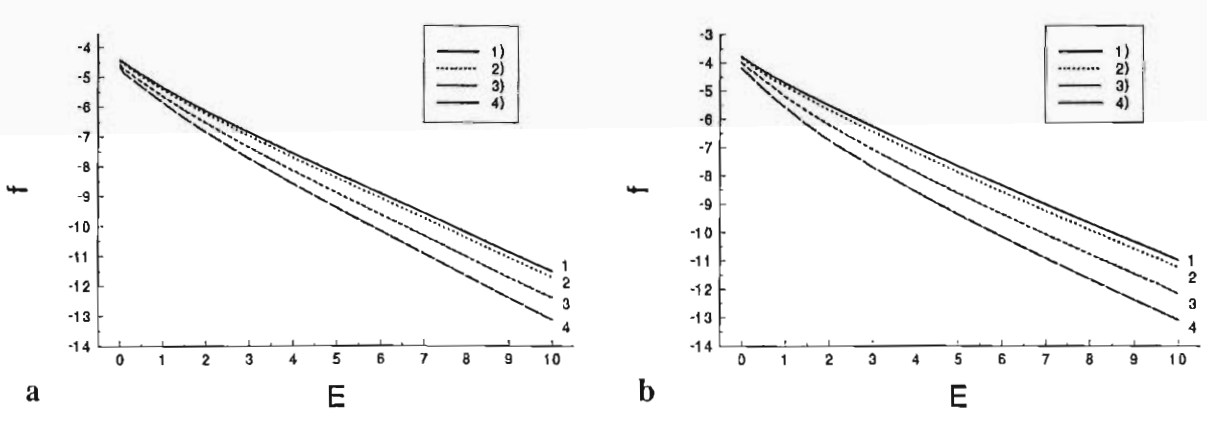
Типичните разпределения на полето на скоростта около частицата и изолиниите на налягането са дадени в [9] и те са аналогични на показаните в част 5.3. Естествено е увеличаването на мъртвата зона около контактната линия с по-дълбокото потапяне на частицата, което води и до повишено триене с обемната фаза.



Фиг. 5.2. Хидродинамичен коефициент на съпротивление (а) и на момент (б) като функция от контактния ъгъл: чиста повърхност (линия 1); $K = E = 1$ (линия 2); $K = E = 5$ (линия 3); $K = E = 10$ (линия 4).



Фиг. 5.3. Хидродинамичен коефициент на съпротивление (а) и на момент (б) като функция от повърхностния вискозитет при различни контактни ъгли: 30° (линия 1); 50° (линия 2); 70° (линия 3); 90° (линия 4).



Фиг. 5.4. Хидродинамичен коефициент на съпротивление като функция от E за контактен ъгъл 20° (а) и 60° (б): $K = 0$ (л. 1); $K = 1$ (л. 2); $K = 5$ (л. 3); $K = 10$ (л. 4).

За да се илюстрира влиянието на контактния ъгъл на хидродинамичното съпротивление и момента на частицата на Фиг. 5.2 са показани резултатите от числените пресмятания за повърхност без повърхностно активни вещества (линия 1) и с различни стойности на повърхностния вискозитет: $K = E = 1$ (линия 2); $K = E = 5$ (линия 3); $K = E = 10$ (линия 4). Вижда се, че с увеличаване на повърхностния вискозитет съпротивлението на частицата нараства. Този ефект е много по-подчертан отколкото ефектът от контактния ъгъл. Изменението на коефициента на хидродинамично съпротивление е относително слабо в много широк диапазон за контактните ъгли. По тази причина, както е показано в част 5.2 този подход може да се използва за експериментално измерване на повърхностния вискозитет на прехлъзване. Много по-силна е зависимостта на момента, който частицата изпитва при движението си. Интересно е да се отбележи смяната на знака на момента. На пръв поглед това изглежда сравнително странно. Но в действителност, при по-ниски повърхностни вискозитети триенето с обемната фаза преобладава над триенето с материалната повърхност. При повишаване на повърхностния вискозитет приносът му става определящ. Моментът при по-ниски контактни ъгли и висок повърхностен вискозитет намалява поради намалената дължина на контактната линия (виж линия 4 на Фиг. 5.2).

За да се покаже начинът на изменение на f и m , те са изчислени за контактни ъгли 30° (линия 1), 50° (линия 2), 70° (линия 3) и 90° (линия 4) като функция от повърхностния вискозитет, като е прието, че $K = E$ (виж Фиг. 5.3). Потвърждава се по-силната зависимост от повърхностния вискозитет. Интерес представлява почти линейната зависимост от безразмерното число E . Това позволява да се избегнат дългите компютърни пресмятания при обработката на експериментални данни и да се намери лесно начално приближение за уточняване на процедурите за напасване на експерименталните данни (виж част 5.4). По-сложно стои въпросът с момента. При големи контактни ъгли моментът почти не зависи от повърхностния вискозитет и има сравнително ниска стойност. Този факт е важен при подбиране на подходящи частици за провеждане на измерванията, т.е. по възможност с максимална контактна линия. По-тежките частици, освен че изпитват по-голям момент, който не е уравновесен поради по-малкия си контактен ъгъл, довеждат и до деформация на повърхността и допълнително съпротивление от променената геометрия на системата.

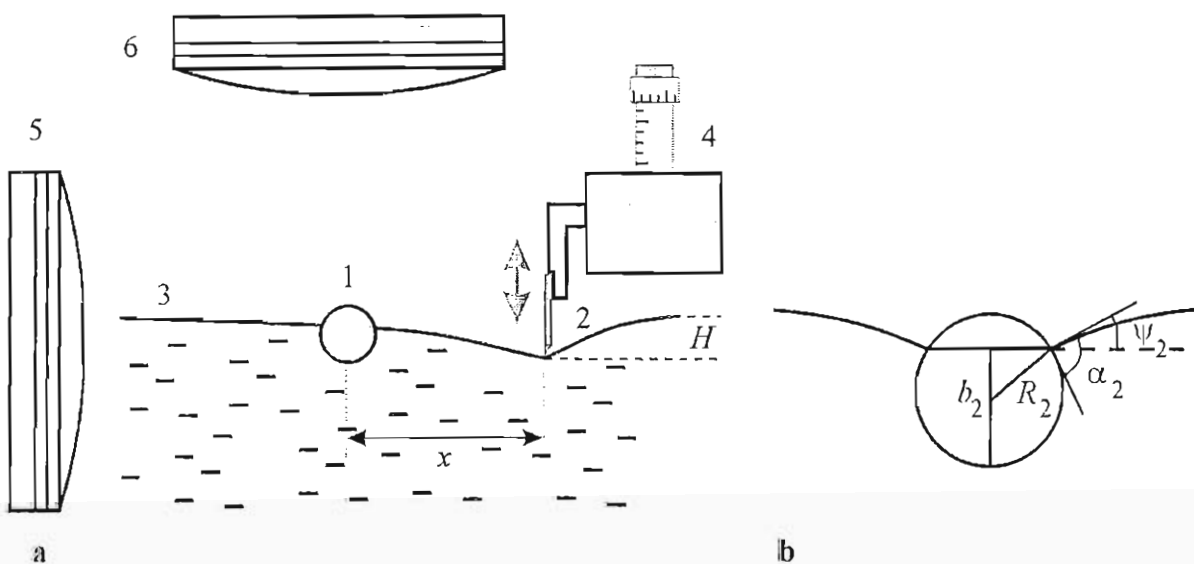
При плъзгане на частицата по повърхността освен повърхностния вискозитет на прехлъзване влияние оказва и повърхностния вискозитет на разширение. За биологични мембрани обикновено движението се осъществява без разтягане на повърхността, т.е. чисто прехлъзване на флуидните слоеве (виж части 5.4 и 5.5). При традиционните повърхностно активни вещества и протеините тези величини са от един и същ порядък [11]. На Фиг. 5.4 са дадени зависимостите на коефициента на вискозно триене за два различни контактни ъгъла от числото E при различни повърхностни

вискозитети на разширение. Вижда се, че почти линейната зависимост се запазва като (както би трябвало да се очаква) с повишаването на K се увеличава и триенето. Ако се сравнят резултатите за двата контактни ъгъла (20° и 60°) може да се направи изводът, че повърхностният вискозитет на разширение влияе на триенето доста по-слабо, отколкото повърхностният вискозитет на прехлъзване.

Предложената теория както и подходът от нея се потвърждават от експерименталните резултати (виж част 5.2) и успешно се използват за определяне на ниски стойности на повърхностния вискозитет.

5.2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА НИСКИ ПОВЪРХНОСТНИ ВИСКОЗИТЕТИ НА ПРЕХЛЪЗВАНЕ

Експерименталното потвърждение на влиянието на повърхностната реология върху движението на частици по повърхността е осъществено от Petkov, J. T. *et al.*, 1995, 1996. Използвано е измерването на траекторията на частица, плъзгаща се по повърхност под действие на капилярната сила, за да се определи отношението сила върху скорост при квази-стационарно движение. По такъв начин хидродинамичният коефициент на триене се получава непосредствено.



Фиг. 5.5. Схема на експерименталната установка за измерване на ниски повърхностни вискозитети (а) и параметри на плъзгащата се частица (б): 1 – сферична частица; 2 – подвижна тefлонова бариера; 3 – междуфазова повърхност; 4 – микрометричен винт; 5 и 6 – хоризонтален и вертикален дългофокусен микроскоп; R_2 – радиус на частицата; α_2 – контактен ъгъл; b_2 – потапяне на частицата; ψ_2 – ъгъл на наклон на материалната повърхност.

Експерименталната установка е разработена на базата на съществуващата подобна апаратура за измерване на капилярните сили Velev, O. D. *et al.*, 1994. Посредством вертикалния микроскоп се наблюдава траекторията на частицата и тя се записва на видео и чрез компютър се оцифрова. Хоризонталният дългофокусен микроскоп се използва за определяне позицията на частицата на повърхността и геометричните параметри на системата (Фиг. 5.5b). Стъклената сферична частица предварително частично се хидрофобизира, за да се постигнат различни контактни ъгли. С микрометричен винт се контролира позицията на тефлоновата бариера и така се осъществяват различни разлики в нивата на течността H . Деформацията на повърхността в резултат на капилярния ефект създава сила, движеща частицата по повърхността на разтвора. Природата на тази сила е гравитационна и скоростта на частицата може да се контролира единствено чрез дълбочината на потапяне на тефлоновата бариера H . В случай на чисти повърхности интервалът време между всяко отделно потапяне и издигане на пластинката не е ограничен. При разтвори на повърхностно активни вещества е необходимо преди всяко измерване да се изчака определено време за установяване на равновесие. За да се избегнат нежеланите ефекти от изпарението установката е поставена в термоизолирана камера с висока влажност.

Следвайки теорията за капилярната сила между частица и стена F_{cap} (Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1994) при големи разстояния от стената може да се запише:

$$F_{\text{cap}} = -\pi\sigma[-2qQ_2^2 K_1(2qx) + 2Q_2qH \exp(-qx) + q(r_2qH)^2 \exp(-2qx)], \quad (5.7a)$$

където мярка за капилярната дължина е $q^2 \equiv \rho g / \sigma$, x е разстоянието до бариерата (Фиг. 5.5a), K_1 е модифицираната Беселева функция. Така нареченият капилярен заряд се дефинира посредством ъгъла на наклон на повърхността към частицата ψ_2 като $Q_2 \equiv r_2 \sin \psi_2$. Геометричните параметри потапяне на частицата b_2 и радиус на трифазната контактна линия r_2 , както и радиусът и R_2 се измерват непосредствено. В (5.7a) капилярният заряд може да се определи от съотношението (Paunov, V. N. *et al.*, 1993, Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1994):

$$Q_2 = \frac{q^2}{2} \left[\left(R_2 - \frac{b_2}{3} \right) b_2^2 - \frac{4\rho_{\text{part}}}{\rho} R_2^3 - r_2^2 h_2 \right], \quad (5.7b)$$

знаеки плътността на разтвора и частицата ρ и ρ_{part} и отклонението на контактната линия от хоризонта h_2 . Присъствието на потопената бариера променя положението на контактната линия, спрямо това за индивидуална частица $h_{2,\infty}$ с капилярен заряд $Q_{2,\infty}$, зададени от формулите на Derjaquin, B. V., 1946:

$$h_{2,\infty} = Q_{2,\infty} \ln \left(\frac{2}{\gamma_{\text{EM}} q r_2} \right), \quad (5.7c)$$

$$Q_{2,\infty} = \frac{q^2}{6} R_2^3 \left(2 - \frac{4\rho_{\text{part}}}{\rho} + 3 \cos \alpha_2 - \cos^3 \alpha_2 \right), \quad (5.7d)$$

където константата на Ойлер-Маскерони е $\gamma_{EM} = 1.781071\dots$. Асимптотичната корекция на h_2 е дадена от Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1994 и тя се пресмята от

$$h_2 = h_{2,\infty} + H \exp(-qx) - Q_2 K_0(2qx). \quad (5.7e)$$

В процеса на движение на частицата на нея действат две сили – силата на триене и капилярната сила, в която вече е отчетена гравитацията. Следователно, за да се опише траекторията на частицата, тя може да се третира като материална точка с маса m . Като се проектира в хоризонталната равнина уравнението за движение на материална точка на Нютон се получава следното нелинейно диференциално уравнение за позицията на частицата x :

$$m\ddot{x} = F_{\text{cap}}(x) - f\pi\eta R_2 \dot{x}. \quad (5.8a)$$

В (5.8a) е предположено, че вискозното течение се установява много по-бързо от установяване на движението на частицата и затова силата на триене се определя от квази-стационарния подход. При установяване на равномерно движение на частицата, което както се вижда от експерименталните данни по-долу става доста бързо, се получава линейна зависимост между капилярната сила и скоростта

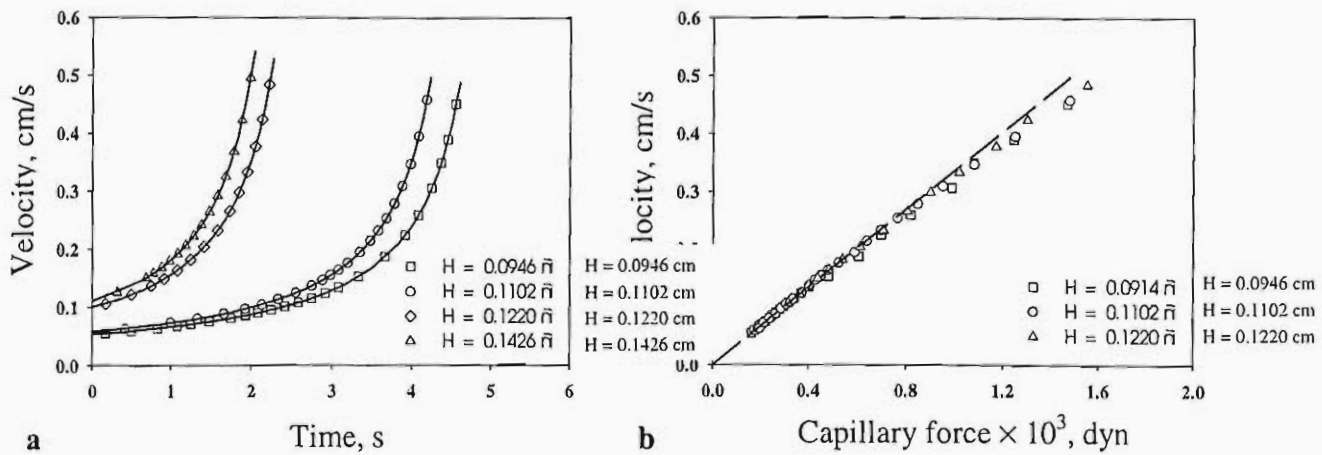
$$F_{\text{cap}}(x) = f\pi\eta R_2 V, \quad V \equiv \dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}. \quad (5.8b)$$

Това съотношение служи за пряко определяне на коефициента на вискозно триене f . При обработката на данните се използват само сравнително големи разстояния от бариерата, за да се осъществи бавно движение на частицата. При близки разстояния от порядъка на 4-5 диаметър на частицата движението и става толкова бързо, че както формулите за капилярните сили (5.7) така и теоретичната разработка в част 5.1 за малки числа на Рейнолдс не са в сила.

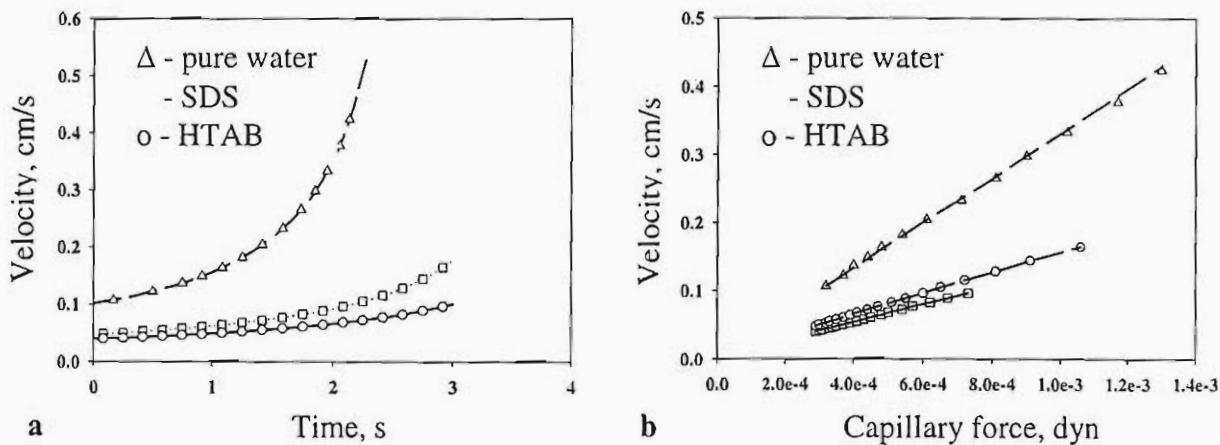
Експерименталните данни за коефициента на триене на стъклени частици и медна частица са дадени в Таблица 5.1. Предложените данни са за чиста повърхност с изключение на последната, която е за разтвор на SDS над критичната концентрация на мицелообразуване.

Таблица 5.1. Експериментални резултати за движение на частица по материална повърхност при различни контактни ъгли

Тип частица	α_2 (°)	R_2 (mm)	f	RMSD
стъкло	48.7	0.229	4.08	± 0.12
стъкло	53.0	0.231	3.96	± 0.18
стъкло	82.0	0.222	3.24	± 0.30
мед	78.0	0.518	10.6	± 0.30
Стъкло (SDS)	52.0	0.216	9.60	± 0.24



Фиг. 5.6. Скорост на движение на частицата като функция от времето (a) и капилярната сила (b) при различни потапяния на бариерата.



Фиг. 5.7. Скорост на движение на частицата като функция от времето (a) и капилярната сила (b) за чиста повърхност и в присъствие на SDS или HTAB.

За да се демонстрира приложимостта на предложения метод за интерпретация на експерименталните данни на Фиг. 5.6 са дадени скоростта като функция от времето при различни потапяния на бариерата (Фиг. 5.6a) и скоростта като функция от капилярната сила (Фиг. 5.6b). Частицата е описана в Таблица 5.1 първия ред. Вижда се, че независимо от различните опити и различните скорости, скоростта нанесена като функция от капилярната сила е почти права линия и от наклона и е определен коефициентът на триене. Грешката от експеримента е много малка. Получените коефициенти на триене за чиста водна повърхност, Таблица 5.1 редове 1-3, са сравнени

с изчисленията в част 5.1. Теоретичните пресмятания съвпадат с експериментално определените стойности в рамките на грешката.

Когато частицата е значително по-тежка, например медната частица в Таблица 5.1, тогава експериментите също дават възпроизводими резултати, но поради голямата деформация на повърхността коефициентът на триене е значително по-голям от този за стъклени частици и теоретичното му пресмятане е много сложна задача, която не ни е известно да е решена до момента.

Таблица 5.2. Експериментални резултати за влиянието на повърхностно активните вещества върху движението на частица по материална повърхност

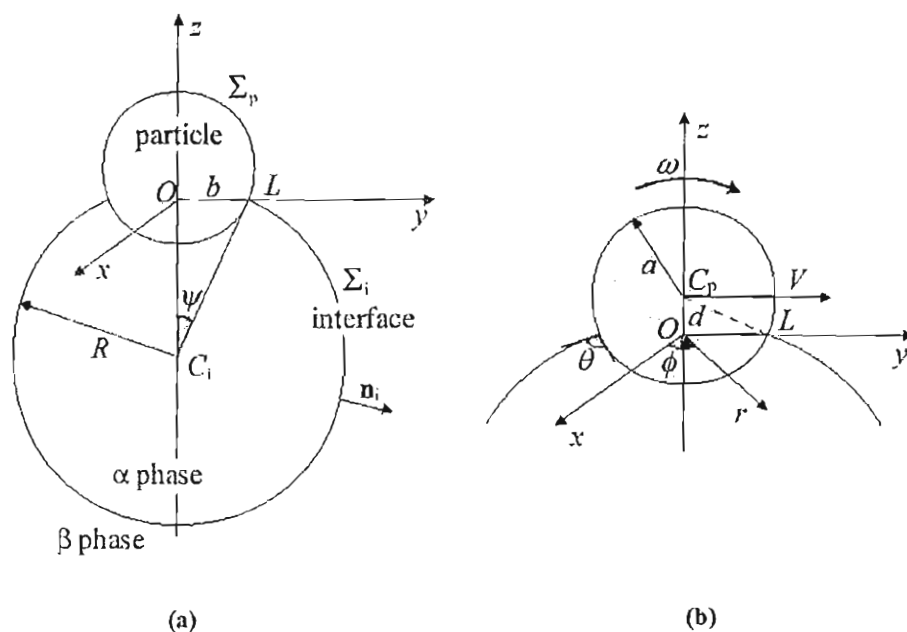
Тип система	α_2 ($^\circ$)	R_2 (mm)	F	$\eta_{sh} \times 10^6$ (Pa.m.s)
5 СМС SDS	52	0.216	9.42	1.45±0.03
5 СМС НТАВ	43	0.259	9.48	2.04±0.03

Експерименталната установка е използвана и за определяне повърхностните вискозитети на нискомолекулни повърхностно активни вещества (виж Таблица 5.2). На Фиг. 5.7 са показани резултатите за скоростта на движение на стъклена частица на повърхността на разтвори от SDS и от НТАВ. Потвърждава се линейната зависимост на скоростта от капилярната сила (Фиг. 5.7b). За случая на SDS с концентрации 5 пъти над критичните концентрации на мицелообразуване е получена стойността $\eta_{sh} = (1.45 \pm 0.03) \times 10^{-6}$ Pa.m.s, която е в добро съгласие с публикуваната от Poskanzer, A. M. & Goodrich, F. C., 1975b стойност $\eta_{sh} = 2.3 \times 10^{-6}$ Pa.m.s. За случая на НТАВ с концентрации 5 пъти над критичните концентрации на мицелообразуване е получена стойността $\eta_{sh} = 2.04 \pm 0.03 \times 10^{-6}$ Pa.m.s. В литературата е публикувана експерименталната стойност на Hühnerfus, H., 1988 измерена с канален повърхностен вискозиметър $\eta_{sh} = 4.5 \times 10^{-5}$ Pa.m.s. Тази разлика от един порядък не е странна ако се има предвид, че каналните вискозиметри не могат да се използват за измерване на ниски повърхностни вискозитети (виж въведението към тази част).

За високомолекулни повърхностно активни вещества повърхностните вискозитети са толкова високи, че капилярната сила не е достатъчна, за да осъществи движение на частиците. Подобен подход за разглеждане обаче е приложим и за изследване реологичните свойства на мембрани, модели на биологични системи. Един такъв пример са везикулите. Това налага да се усъвършенства моделът от част 5.1 като се отчетат две фази и крайната област на везикулата. Този въпрос е разгледан в следващата част 5.3, а експерименталните резултати са обсъдени в част 5.4.

5.3. ПЛЪЗГАНЕ НА СФЕРИЧНА ЧАСТИЦА ПО СФЕРИЧНА МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА

Задачата за движение на сферична частица по сферична междуфазова граница [35] е модел на експериментите, провеждани с манипулиране на сферична частица на повърхността на голяма везикула [16,33,34] и служи, за да може да се определи повърхностният вискозитет на прехлъзване. Схема на означенията и геометрията на изследваната система е дадена на Фиг. 5.8.



Фиг. 5.8. Схема на геометрията на задачата за движение на сферична частица по сферична междуфазова граница.

Аналогично на част 5.1 се разглежда движение на сферична частица с радиус a по сферична материална повърхност с радиус R , разделяща флуидните фази α и β (Фиг. 5.8a). Трифазната контактна линия е означена с L . Половинката на ъгъла при върха на конуса, образуван от центъра на везикулата и контактната линия е ψ , като граничният случай за плоска междуфазова граница се получава при $\psi = 0$. Повърхностите на частицата и междуфазовата граница са означени с Σ_p и Σ_i , а техните центрове с C_p и C_i . Декартовата координатна система $Oxyz$ е избрана както е показано на Фиг. 5.8. Тогава позицията на частицата спрямо везикулата се определя от нейния радиус и z -координатата на центъра и d .

Предполага се, че скоростта на движение на сферичната частица V е насочена по оста Oy (виж Фиг. 5.8b). Както са показали експерименталните изследвания на Dietrich, S. et al., 1997 контактната линия не се премества в процеса на движение по отношение на частицата. Този факт прави хидродинамичната задача добре дефинирана

(виж Dussan, E. B. & Davis, S. H., 1974) и показва, че ако за плоска повърхност частицата извършва чисто транслационно движение, то по сферична граница тя има и ъглова скорост ω по оста Ox (Фиг. 5.8b). Тя се задава с формулата:

$$\omega = \frac{V \tan \psi}{b + d \tan \psi}, \quad (5.9a)$$

където b е радиусът на контактната линия. Тогава компонентите на вектора на скоростта v_p във всяка една точка на сферичната повърхност Σ_p в цилиндрична координатна система $Or\phi z$ се определят от съотношенията:

$$v_{p,r} = [V + \omega(z_p - d)] \sin \phi, \quad v_{p,\phi} = [V + \omega(z_p - d)] \cos \phi, \quad v_{p,z} = -\omega r_p \sin \phi, \quad (5.9b)$$

в които координатите на точката са записани с индекс "p".

За решаване на задачата се използва същият математически подход както в част 5.1. Тя се свежда до система от три уравнения в термините на една компонента на скоростта и две компоненти на вихъра. Координатната система на въртене се задава с (5.1). В нея координатната линия $x_1 = -\delta$ задава частта от повърхността на частицата намираща се извън везикулата, т.е. в контакт с фазата β , аналогично координатната линия $x_1 = \pi - \delta$ съответства на частта в контакт с фазата α , т.е. с вътрешността на везикулата. Материалната повърхност се определя от $x_1 = \psi$. Ортогоналната координата x_2 задава трифазната контактна линия $x_2 = 0$ и оста на симетрия $x_2 = -1$. С индекс $k = \alpha, \beta$ ще се означава за коя фаза се отнася зададената величина. Тогава за всяка една от областите се записва задачата (5.3). Условието в безкрайната точка и на оста на симетрия остават непроменени. В сравнение с част 5.1 се променят граничните условия на повърхността на частицата, на материалната граница и в особената точка.

От (5.9b) следва, че условието (2.32) за скоростта на повърхността на частицата приема вид

$$v_{k,\phi} = V + \omega(z_p - d), \quad w_{k,1} = \pm \omega \frac{r_p}{a}, \quad h_1 \frac{\partial v_{k,\phi}}{\partial x_1} + 2w_{k,2} = \pm \omega \frac{z_p - d}{a}, \quad (5.10a)$$

където знак $+$ се избира за фазата α и знак $-$ за фазата β . Асимптотичният анализ за поведението на решението в особената точка довежда до обобщение на (5.4a):

$$v_{k,\phi} = V - \omega d, \quad 4w_{k,1} - \frac{1}{b} \frac{\partial v_{k,\phi}}{\partial x_2} = 2\omega \sin x_1, \quad k = \alpha, \beta, \quad (5.10b)$$

$$w_{k,2} \sin(x_1 + \delta) - w_{k,1} \cos(x_1 + \delta) = \omega \sin \delta, \quad k = \alpha, \beta. \quad (5.10c)$$

На материалната повърхност скоростите в двете прилежащи фази са равни и нормалната компонента на скоростта към нея е нула поради липсата на масопренос през повърхността. Тогава условието (2.33) приема вид:

$$v_{k,\phi} = u_\phi, \quad w_{k,1} = w_{i,1}, \quad h_1 \frac{\partial v_{k,\phi}}{\partial x_1} + h_1 \frac{\partial \ln r}{\partial x_1} u_\phi + 2w_{k,2} = 0, \quad k = \alpha, \beta, \quad (5.11a)$$

където метричните коефициенти h_1 и h_2 са зададени с формулите (5.5a) и u_ϕ е компонентата на повърхностната скорост, а $w_{i,1}$ е компонентата 1 на повърхностния

вихър. Граничното условие за тангенциалния баланс на напреженията на материалната повърхност (2.34) се преобразува до:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{x_2^2 h_1} \left[\eta_\beta \frac{\partial v_{\beta, \phi}}{\partial x_1} - \eta_\alpha \frac{\partial v_{\alpha, \phi}}{\partial x_1} - (\eta_\beta - \eta_\alpha) \frac{\partial \ln r}{\partial x_1} u_\phi \right] = \\ & = (\eta_{sh} + \eta_{dil}) \left[\frac{\partial^2 u_\phi}{\partial x_2^2} + \left(1 + \frac{\partial \ln h_1}{\partial \ln x_2} + 3 \frac{\partial \ln r}{\partial \ln x_2} \right) \frac{1}{x_2} \frac{\partial u_\phi}{\partial x_2} - \frac{2 \sin^2 x_1}{b^2 h_2^2} u_\phi \right] + \\ & + 2\eta_{sh} \left(\frac{1}{x_2} \frac{\partial \ln r}{\partial x_1} \right)^2 u_\phi - 2\eta_{dil} \frac{1}{h_2} \frac{\partial w_{i,1}}{\partial x_2} - 4(\eta_{sh} + \eta_{dil}) \frac{1}{h_2} \frac{\partial \ln r}{\partial x_2} w_{i,1}, \end{aligned} \quad (5.11b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{x_2^2 h_1} \left[\eta_\beta \frac{\partial w_{\beta,1}}{\partial x_1} - \eta_\alpha \frac{\partial w_{\alpha,1}}{\partial x_1} + \frac{\partial \ln h_1}{\partial x_2} (\eta_\beta w_{\beta,2} - \eta_\alpha w_{\alpha,2}) \right] = \\ & = \eta_{sh} \left\{ \frac{\partial^2 w_{i,1}}{\partial x_2^2} + \left(1 + \frac{\partial \ln h_1}{\partial \ln x_2} + \frac{\partial \ln r}{\partial \ln x_2} \right) \frac{1}{x_2} \frac{\partial w_{i,1}}{\partial x_2} - \left[\frac{4}{(1-x_2^2)^2} - \frac{2 \sin^2 x_1}{b^2 h_2^2} \right] w_{i,1} \right\}. \end{aligned} \quad (5.11c)$$

При пресмятането на силата на вискозно триене \mathbf{F} и момента \mathbf{M} , действащи на частицата, трябва в определението (2.37) да се отчетат приносите от двете фази α и β и приносът от триенето на контактната линия на частицата с материалната повърхност. Следователно [36]

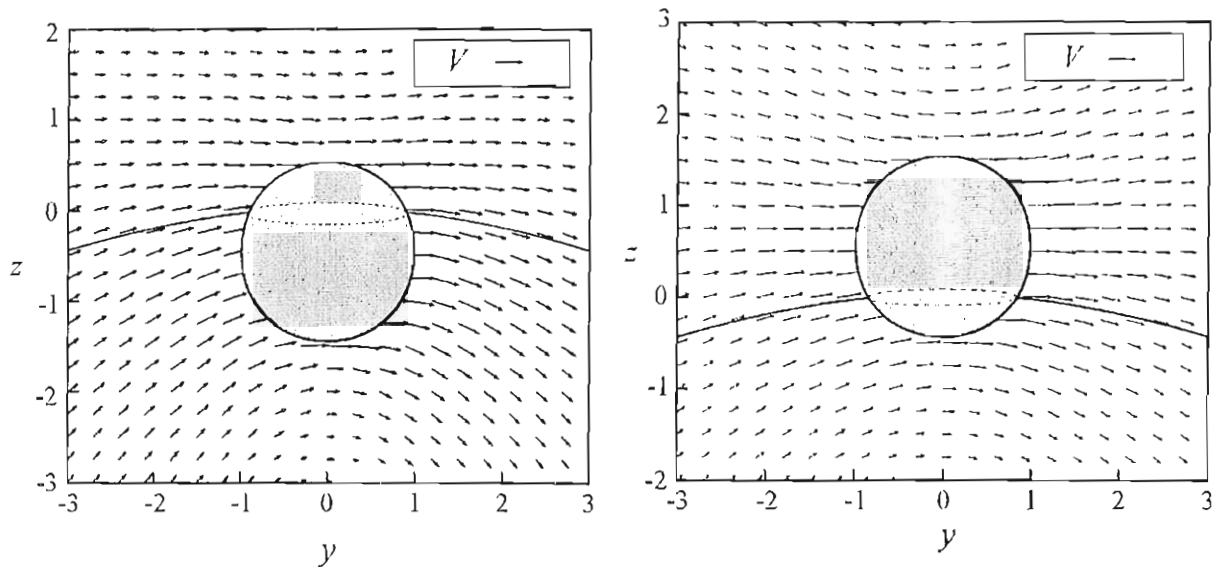
$$\mathbf{F} = \int_{\Sigma_{p,\alpha}} \mathbf{P}_\alpha \cdot \mathbf{n}_{p,\alpha} d\Sigma + \int_{\Sigma_{p,\beta}} \mathbf{P}_\beta \cdot \mathbf{n}_{p,\beta} d\Sigma + \int_L \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{n}_c dL, \quad (5.12a)$$

$$\mathbf{M} = a \int_{\Sigma_{p,\alpha}} \mathbf{n}_{p,\alpha} \times \mathbf{P}_\alpha \cdot \mathbf{n}_{p,\alpha} d\Sigma + a \int_{\Sigma_{p,\beta}} \mathbf{n}_{p,\beta} \times \mathbf{P}_\beta \cdot \mathbf{n}_{p,\beta} d\Sigma + a \int_L \mathbf{n}_c \times \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{n}_c dL, \quad (5.12b)$$

където единичните нормални вектори към повърхността на частицата в двете фази са $\mathbf{n}_{p,\alpha}$ и $\mathbf{n}_{p,\beta}$, а единичният нормален вектор към контактната линия е означен с \mathbf{n}_c .

Поради симетрията на задачата лесно се доказва, че векторите на силата на триене и момента имат само по една компонента и тогава коефициентите на вискозно триене и момента могат да се дефинират по същия начин както в част 5.1. Безразмерните числа, определящи влиянието на повърхностния вискозитет, са K и E и се дефинират със съотношенията (5.5d).

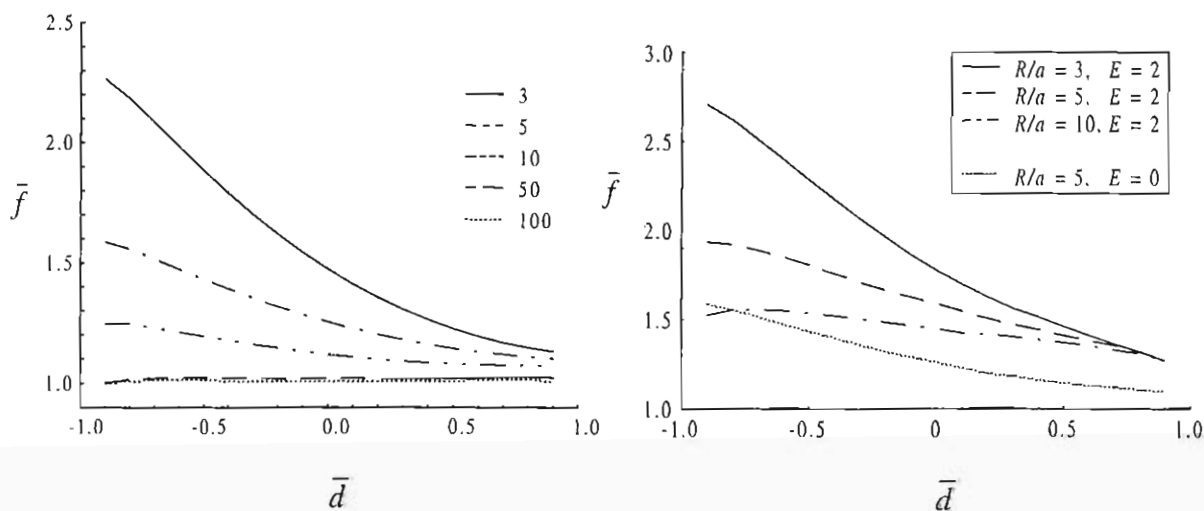
Разгледаната задача се решава числено, като се използва отначало числена мрежа от 20×20 точки и след прилагане на стандартен диференчен метод, получената система от линейни уравнения се решава по Гаус. На следващите стъпки мрежата се разширява и за начално приближение на метода на променящите се направления се използва предишното решение. Този подход позволява достатъчно бързо да се получи желаната точност на решение. Поради това, че коефициентите на вискозно триене и момент са интегрални от решенията, техните стойности се определят с един порядък по-ниска точност. Това налага численото решаване на задачата да се провежда с по-голяма точност, например ако разпределението на скоростта и вихъра е пресметнато с точност 0.02%, то точността за коефициентите f и m е 1.0%.



a

b

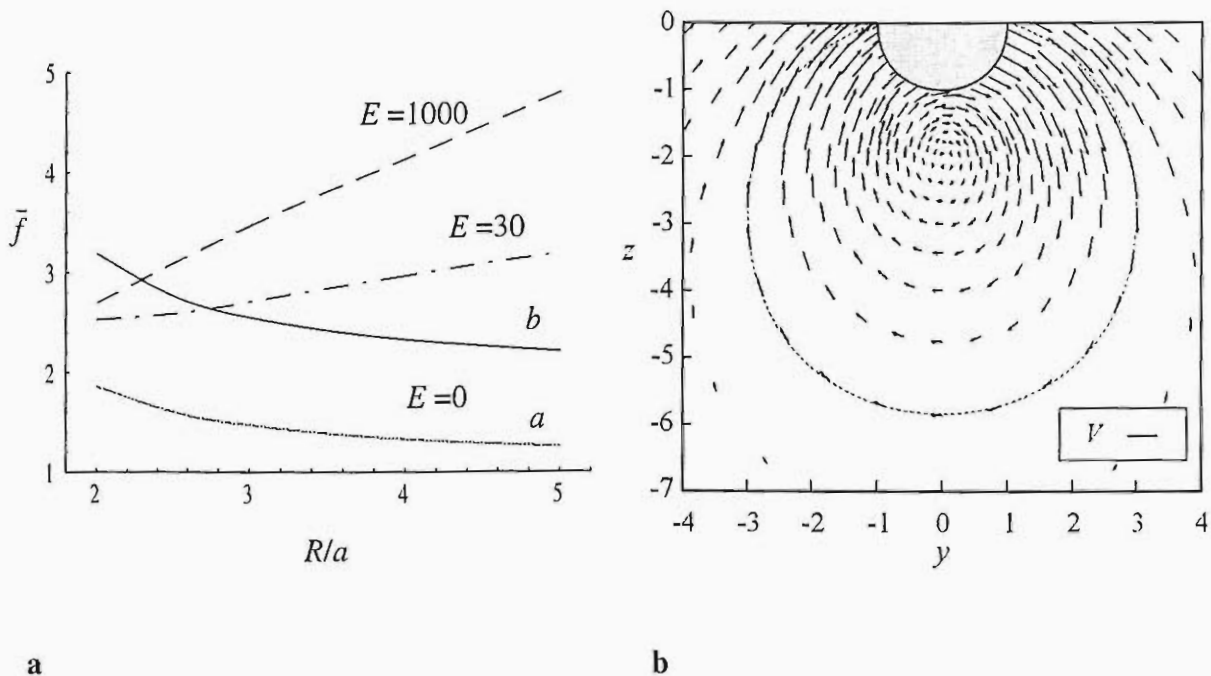
Фиг. 5.9. Векторно поле на скоростта в равнината $x = 0$ около частица плъзгаща се по повърхността на везикула при различни потапяния d : а) $d/a = -0.5$; б) $d/a = 0.5$. Параметрите на системата са $R/a = 10$, $E = 0$, $K = 0$, $\eta_\alpha = \eta_\beta$.



a

b

Фиг. 5.10. Ефект на размера на везикулата върху безразмерния коефициент на вискозно триене при различни потапяния на частицата: а) при пренебрежим повърхностен вискозитет; б) като функция от повърхностния вискозитет на прехлъзване. Обемните вискозитети на двете фази са приети да са равни.



Фиг. 5.11. Коэффициент на вискозно триене обезразмерен с коефициента на триене по Стокс (а). Разпределение на скоростта за силно вискозна материална повърхност (b).

За да се илюстрира типичното разпределение на скоростта около частицата, векторното поле в равнината $x = 0$ е пресметнато при две различни потапяния $d/a = -0.5$ (Фиг. 5.9a) и $d/a = 0.5$ (Фиг. 5.9b). Материалната повърхност за Фиг. 5.9 е преположена идеална, обемните вискозитети на двете фази – равни, радиусът на везикулата сравнително голям, т.е. $R/a = 10$. И в двата случая във везикулата се наблюдава завихряне в посока на движение на частицата. То е много по-интензивно когато частицата е предимно потопена във везикулата. Аналогичен вихър има и във фазата извън везикулата, само че поради кривината на разделящата повърхност той е много слабо изразен на Фиг. 5a. Частиците и на двете фигури са разположени на еднакви разстояния от центъра, но поради кривината на материалната повърхност мъртвата зона за частица потопена във везикулата е по-силно изразена, отколкото за частица извън нея. Това е причината за по-голямото вискозно триене в първия случай, който показва ефекта от крайния обем на везикулата. Тези векторни полета са типични и тяхната форма не се променя съществено при промяна на параметрите на системата – променят се интензитетът на вихрите и големината на скоростта, но не се наблюдава появата на вторични вихри или други особени зони.

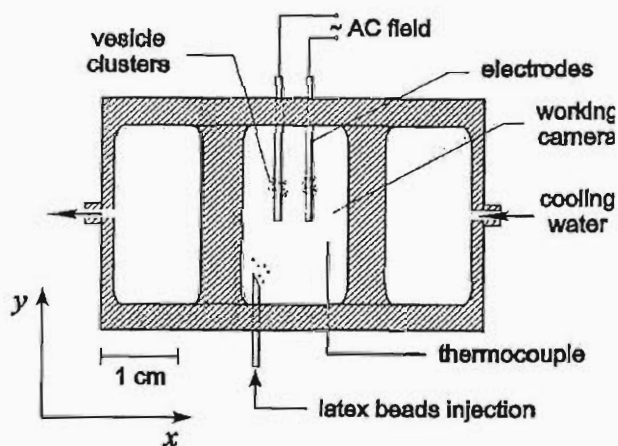
Ефектът от крайния размер на везикулата се характеризира с отношението на нейния радиус R и радиуса на частицата a . Той зависи също така и от реологичните

свойства на материалната повърхност (Фиг. 5.10). За идеална междуфазова граница е пресметнат обезразмереният спрямо Стокс коефициент на вискозно триене $\bar{f} \equiv f/6$, като функция от безразмерното потапяне $\bar{d} \equiv d/a$, за еднакви обемни фази при различни отношения R/a и резултатите са илюстрирани на Фиг. 5.10а. Както би трябвало да се очаква, при големи радиуси на везикулата коефициентът на триене е симетричен спрямо това, в коя фаза е потопена частицата. Но дори и при големи радиуси $R = 10a$ съпротивлението във везикулата нараства и симетрията се нарушава. При малки радиуси този ефект естествено е много по-силно подчертан. Експериментите потвърждават много добре тази зависимост (част 5.4). В случай на материална повърхност с повърхностен вискозитет съответстващ на $E = 2$ аналогичните зависимости са дадени на Фиг. 5.10b. За сравнение на графиката е начертана и съответната крива за идеална междуфазова повърхност при $R/a = 5$. Вижда се, че характерът на кривите на Фиг. 5.10а и Фиг. 5.10b се запазва, само че стойностите за вискозното триене при материални повърхности са сравнително по-високи. Този факт показва, че този метод може да се използва за непосредствено измерване на повърхностния вискозитет на прехлъзване на везикули, както е показано в част 5.4. При това обаче, не може да се пренебрегва ефектът от крайния обем на везикулата и експерименталните данни трябва да се обработват по адекватен начин.

Предложеният модел може да се използва и за фази с различни обемни вискозитети и с много високи повърхностни вискозитети (виж Фиг. 5.11, на която съответните криви са изчислени при $\bar{d} = 0$). Числените резултати за безразмерния (спрямо коефициента на Стокс за фазата β) коефициент на вискозно триене при симетрични фази и при $\eta_\alpha = 1.5\eta_\beta$ са дадени като криви а и б на Фиг. 5.11а. Естествено е повишаването на триенето с повишение на вискозитета на фазата. Ефектът не е право пропорционален. Разликите се увеличават с намаляване размера на везикулата. Драстичното повишаване на повърхностния вискозитет до $E = 1000$ не увеличава съществено коефициента на вискозно триене. Този на пръв поглед странен ефект се дължи на факта, че при пресмятанията в модела е предположено, че везикулата не е закрепена в нито една своя точка към неподвижна стена, т.е. тя е свободна да се движи. В резултат на това предположение, при големи повърхностни вискозитети на везикулата, тя се държи почти като твърдо тяло и се върти около оста Ох. Полето на скоростта за $E = 30$ и $R/a = 3$ е дадено на Фиг. 5.11b. Вижда се, че везикулата се завърта като цяло. Тогава тя може да се разглежда като твърдо тяло въртящо се във вискозен флуид и за нея да се прилагат резултатите на Kirchhoff, G., 1876. Ако везикулата е закрепена в определена точка, то симетрията на задачата се нарушава и предложеният модел е неприложим. Този факт трябва да се отчита при обработката на експериментални данни и да се подбират адекватни условия за провеждане на експериментите, разгледани в следващата част 5.4.

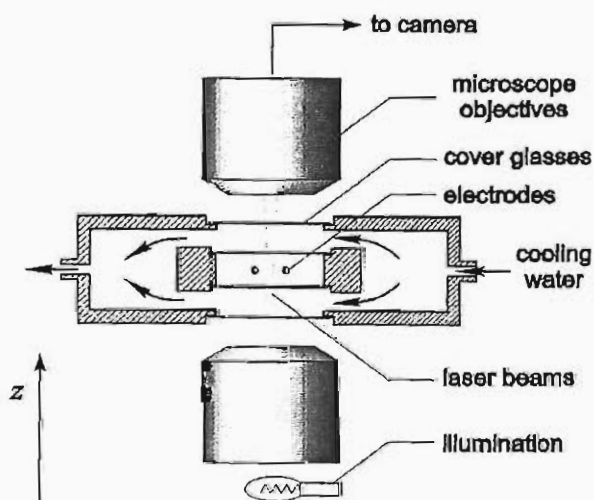
5.4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОПРЕДЕЛЯНЕ ПОВЪРХНОСТНИЯ ВИСКОЗИТЕТ НА ПРЕХЛЪЗВАНЕ НА ВЕЗИКУЛИ

Фосфолипидните бислоеве се използват много често при експерименталното моделиране на реологичното поведение на клетъчните мембрани. През последните 20 години са публикувани много изследвания за количественото характеризирание на механичните и хидродинамични свойства на моделни мембрани. Общоприето е мнението, че повърхностният вискозитет на прехлъзване играе решаваща роля върху движението на обекти в мембраната и динамиката на деформация на клетките (Tosanne J. F. *et al.*, 1994, Rosoff, M., 1996). В публикациите [16,33,34] е изследвано реологичното поведение на везикули и е получена информация за реологичните им свойства.



a

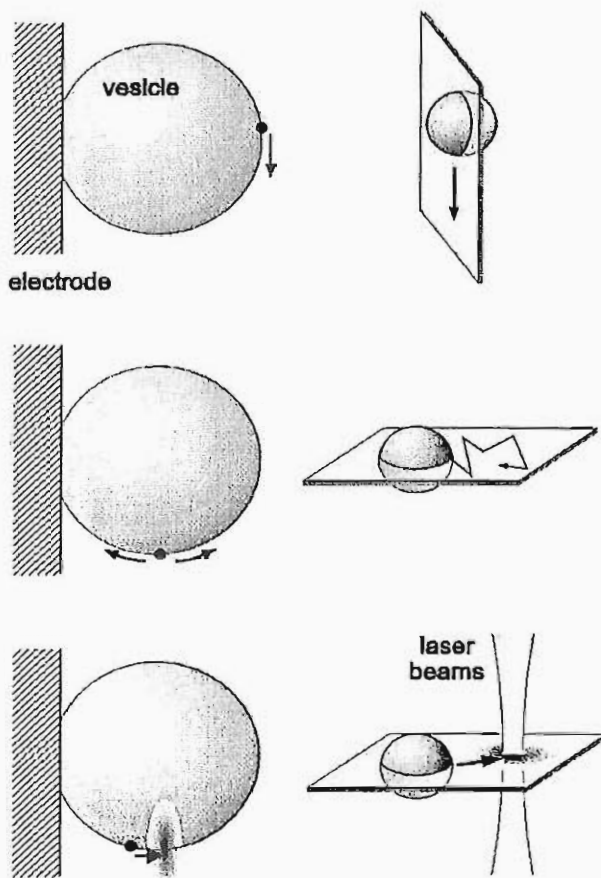
Везикулите, използвани в експериментите, се подготвят с помощта на електроформиращ метод в оптична стъклена кювета (Angelova, M. I. & Dimitrov, D. S., 1988, Angelova, M. I. *et al.*, 1992). Схема на установката е дадена на Фиг. 5.12. Детайлно описание на геометрията и особеностите на клетката са дадени от Dietrich, C. *et al.*, 1997. Чрез електроформирането се генерира кластер от везикули с различни размери. Големи подходящи везикули за последващото експериментално изследване обикновено се намират във външната част на кластера. След избирането на везикулата се инжектира малък обем от суспензия на латексни частици на разстояние около 20 mm от електрода. Латексната частица се захваща с "оптичния капан", методът и принципът на действие е описан в Angelova, M. I. & Pouligny, B., 1993. Тя се движи до екваториалната част на везикулата и се натиска към нейната повърхност, за да влезе в контакт. Процесът на адхезия може да има различни резултати в зависимост от



b

Фиг. 5.12. Схема на експерименталната установка за получаване на везикули.

степената на отпуснатост на везикулата (Dietrich, C. *et al.*, 1997). По тази причина първоначално не е известно в каква позиция ще се адхерира латексната частица, но вече веднъж прикачена към мембраната, тя остава с постоянен контактен ъгъл и постоянно потапяне. Това я прави много удобна за динамичните експерименти.



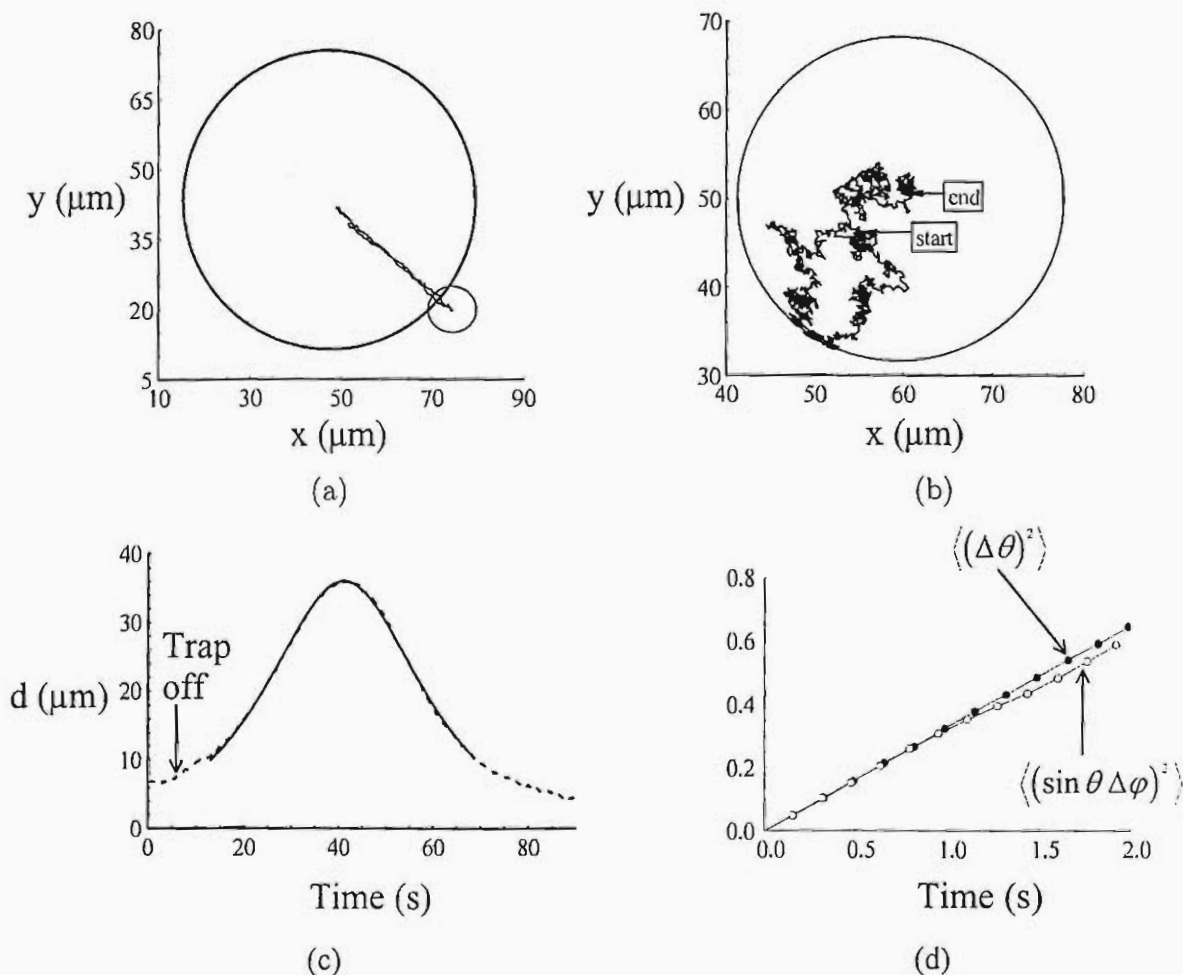
Фиг. 5.13. Различни сценарии на динамични експерименти за движение на частица по везикула.

използва дифузионната теория. По такъв начин се получава информация за дифузионния коефициент на частицата и той служи за определяне на хидродинамичното и съпротивление. Последният сценарий е свързан със силата на притегляне на свободна частица след включване на оптичния капан отново (Фиг. 5.13). Понеже оптичната сила е известна се получава информация за хидродинамичното съпротивление.

Ще разгледаме някои резултати от експериментите, проведени по първите два сценария [16,33,34]. Обработката на експерименталните данни в двата случая е различна. В първия случай се използва уравнението на Нютон за движение на материална точка като се предполага, че движението е квазистационарно и се приравнява хидродинамичното съпротивление на компонентата на гравитационната

Динамичните експерименти за движение на частица по везикулата се провеждат в три различни сценария (Фиг. 5.13). При големи частици над 2 μm Брауновото движение е подтиснато. Такива частици, с помощта на оптичния капан, се довеждат до горната част на везикулата и оптичният капан се изключва. Те се движат надолу по повърхността на мембраната под действие на силата на тежестта. Тогава с микроскоп се следи и записва тяхната траектория и тя служи за определяне на коефициента на вискозно триене (виж по-долу). Вторият сценарий се осъществява за малки латексни частици (от порядъка на 1 μm). Те се довеждат с оптичния капан до най-ниската точка на везикулата и капанът се изключва. Гравитационните сили за такива малки частици са пренебрежими и те извършват Брауново движение. Траекторията им се следи с микроскоп и се обработва, като се

сила. Във втория случай се използва статистическа обработка на отклоненията в траекторията и теоремата на Айнщайн.



Фиг. 5.14. Примери за траектории на частиците по двата сценария на експериментите. (a) Тежка частица, $a = 5.9 \mu\text{m}$, $R = 32.1 \mu\text{m}$. (b) Браунова частица, $a = 0.8 \mu\text{m}$, $R = 18.3 \mu\text{m}$. (c) Траектория на тежката частица и теоретичното и описание със седиментационното уравнение. (d) Статистически анализ на траекторията на Брауновата частица.

При голяма частица тя се третира като материална точка и за траекторията и в квазистационарен режим се получава уравнението:

$$\tilde{m}g \sin\theta = \zeta \tilde{R} \frac{d\theta}{dt}, \quad (5.13a)$$

където $\tilde{m}g$ е коригираното тегло на частицата спрямо теглото на водния разтвор, θ е полярният ъгъл, \tilde{R} е разстоянието между центровете на везикулата и частицата и ζ е хидродинамичното съпротивление на частицата. Това уравнение ще наричаме седиментационно уравнение и неговото решение е достатъчно просто:

$$\tanh \cos \theta = \tanh \cos \theta_0 - \frac{\tilde{m}gt}{a\bar{R}\zeta}. \quad (5.13b)$$

Решението (5.13b) се използва за напасване на експерименталните данни като единственият свободен параметър е хидродинамичното съпротивление. На Фиг. 5.14c е дадено сравнение между теоретично определеното и експериментално измереното разстояние. Съвпадението е много добро като грешката е $\pm 1.5\%$.

В случай на малки частици хидродинамичното съпротивление се определя от повърхностния дифузионен коефициент на частицата в мембраната D_s , като се използва теоремата на Айнщайн, $D_s = k_B T / \zeta$. Ако $\Delta\phi = \phi - \phi_i$ и $\Delta\theta = \theta - \theta_i$ са отклоненията на положението на частицата в дадена точка (ϕ_i, θ_i) от траекторията и за момент време Δt , то

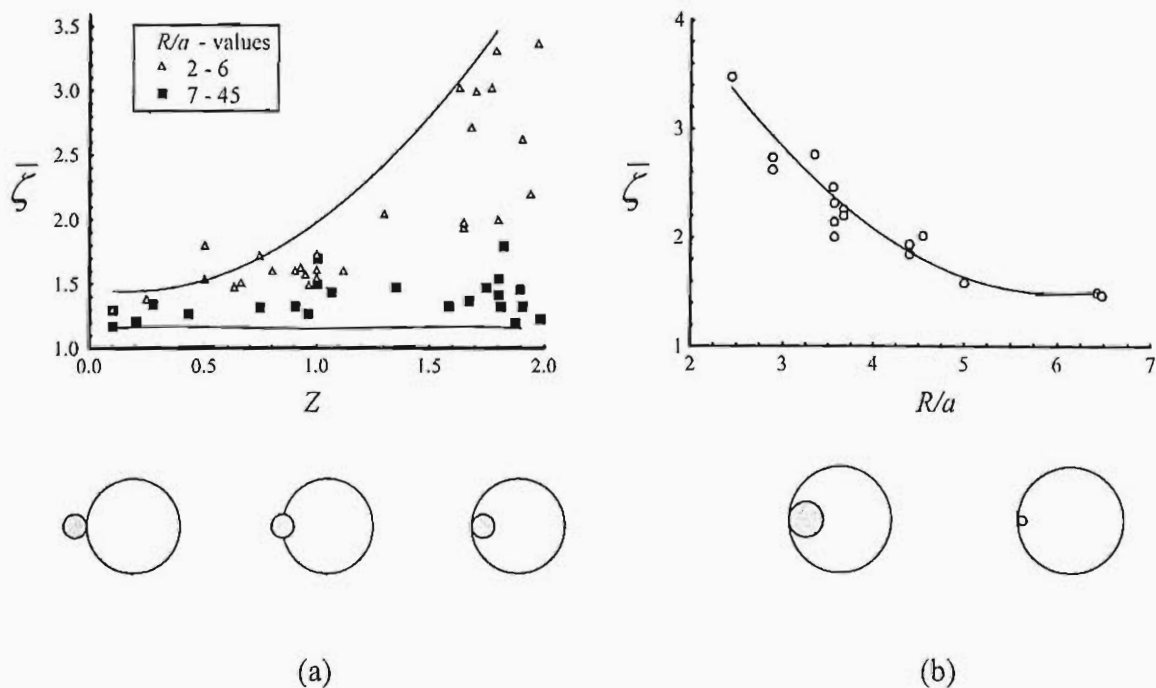
$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = \langle [(\sin \theta)\Delta\phi]^2 \rangle = \frac{2D_s}{\bar{R}^2} \Delta t \quad (5.14a)$$

при $\Delta t \rightarrow 0$. В (5.14a) осредняването се провежда по всяка индивидуална траектория $(\Delta\phi_i, \Delta\theta_i)$ чрез сумиране на двойките съответстващи на дадено Δt (подробно описание на процедурата може да се намери в Qian, H. *et al.*, 1991). И двата момента $\langle (\Delta\theta)^2 \rangle$ и $\langle [(\sin \theta)\Delta\phi]^2 \rangle$ се сходят към една и съща права линия при $\Delta t \leq 1s$, от която се определя повърхностният дифузионен коефициент на частицата. Експерименталните данни и теоретичното описание в съгласие с (5.14a) са дадени на Фиг. 5.14d. За цитирания случай повърхностният дифузионен коефициент на частицата е $D_s = 0.16 (\mu\text{m})^2 \text{s}^{-1}$. Грешката от експеримента е от порядъка на $\pm 5.0\%$. За всяка частица се провежда и калибровъчен експеримент, като преди да се манипулира се определя обемният и дифузионен коефициент, използвайки аналогичното съотношение за свободно движение в обема:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (\Delta y)^2 \rangle = 2D\Delta t \quad (5.14b)$$

при $\Delta t \rightarrow 0$. Грешката от експериментите в обемната фаза е същата, т.е. $\pm 5.0\%$. Тогава отношението на двата дифузионни коефициента определя относителната промяна на хидродинамичното съпротивление спрямо това на Стокс, $\bar{\zeta} \equiv D / D_s$. Важно е да се отбележи, че частици с размери около $2 \mu\text{m}$ са най-неподходящите за експериментално изследване. При тях двата режима на седиментация и Брауново движение съществуват едновременно и адекватна обработка на експерименталните траектории е практически невъзможна.

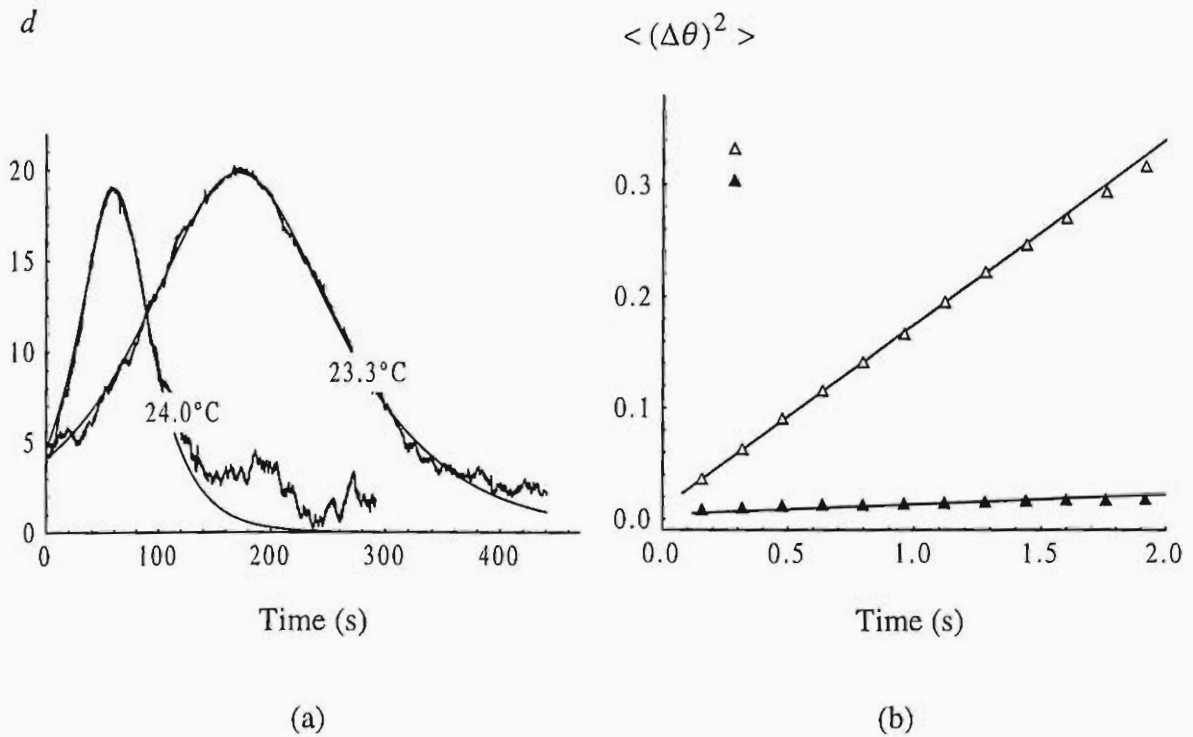
За проверка на теоретичния модел е направена серия от експерименти с различно големи частици по първия сценарий (Фиг. 5.13). Поради неспособността предварително да се знае, коя частица какво положение ще заеме в мембраната, експерименталните резултати са при неконтролируеми, но известни потапяния и съотношения между радиусите на везикулите и радиусите на частиците. Данните от измерванията на безразмерното хидродинамично съпротивление са сумирани на Фиг. 5.15.



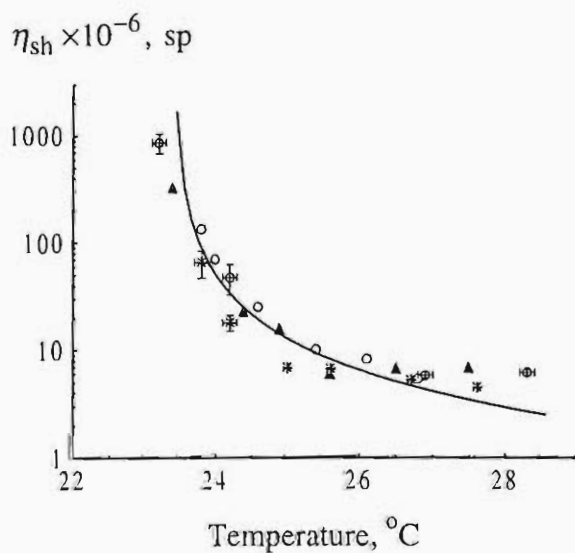
Фиг. 5.15. Експериментални резултати за безразмерното спрямо Стокс хидродинамично съпротивление. (a) $\bar{\zeta}$ като функция от положението на частицата спрямо везикулата. (b) $\bar{\zeta}$ като функция от големината на везикулата спрямо радиуса на частицата.

Както се вижда от Фиг. 5.15a сравнително малките частици (тъмните квадрати) са разпределени симетрично относно мембраната. С намаляване на размера на частиците (празните триъгълници) ефектът от размера на везикулата е силно изразен. Колкото по-навътре е разположена частицата, толкова по-голямо е нейното хидродинамично съпротивление. Ако се сравни това поведение с пресметнатото на Фиг. 5.10a се вижда много доброто описание на това явление. На Фиг. 5.15b то е описано и количествено като функция от относителния размер на везикулата R/a . Хидродинамичното съпротивление спада повече от два пъти с увеличаване на относителния размер на везикулата и при големи размери се стреми към постоянната си стойност за плоска материална граница.

Едно от най-важните свойства на мембраните е рязката промяна на повърхностния вискозитет на прехлъзване с температурата. До определени температури той е почти постоянен, след което последващо намаляване на температурата води до много рязко нарастване на повърхностния вискозитет. С помощта на експерименталната техника и разгледания метод на обработване на резултатите е изследвано това явление, като са използвани както големи, така и малки частици. Експерименталните резултати са дадени по-долу.



Фиг. 5.16. Теоретично представяне на експериментално измерените траектории на големи (a) и малки (b) частици при различни температури. При по-висока температура хидродинамичното съпротивление е по-малко.

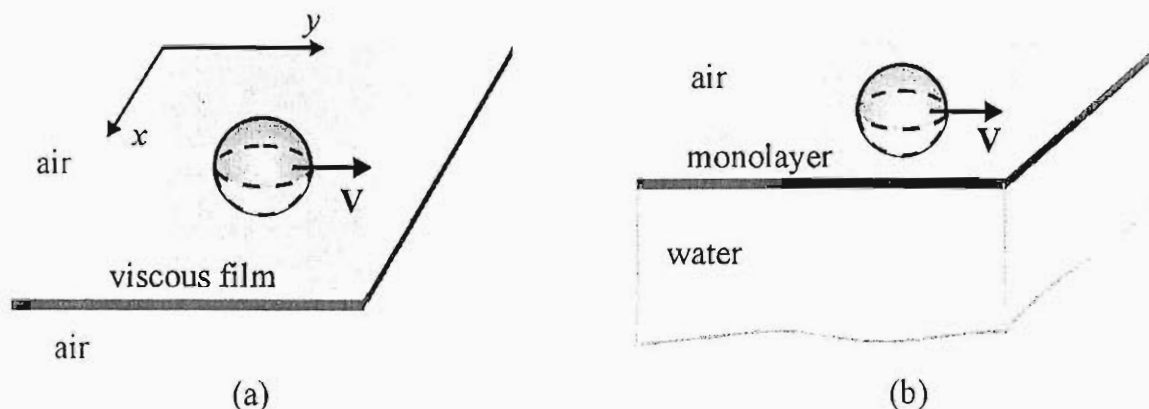


Фиг. 5.17. Повърхностен вискозитет на прехлъзване на везикули като функция от температурата.

На Фиг. 5.16 са представени експерименталните резултати за седиментиращи частици и за Браунови частици. Вижда се много доброто теоретично описание на данните. Ефектът от нарастване на повърхностния вискозитет на прехлъзване с намаляване на температурата е много добре изразен. Пресметнатите повърхностни вискозитети на мембраната от всички експерименти са нанесени на Фиг. 5.17. При температури под 24°C се регистрира много силно нарастване на вискозитета, което е свидетелство за промяната на повърхностната фаза на мембраната. Тя практически преминава от флуидна в почти еластична мембрана, която може при по-ниските температури да се интерпретира като тангенциално неподвижна материална повърхност.

5.5. ВЛИЯНИЕ НА ГИБСОВАТА ЕЛАСТИЧНОСТ И ПОВЪРХНОСТНИЯ ВИСКОЗИТЕТ ВЪРХУ ХИДРОДИНАМИЧНОТО СЪПРОТИВЛЕНИЕ НА ДИСК В МЕМБРАНА

Експерименталните резултати за движение на частици по материални повърхности, описани в части 5.2 и 5.4 са приложими за сравнително ниски повърхостни вискозитети. Математическите модели в части 5.1 и 5.3 са по-общи и могат да се прилагат и за силно вискозни междуфазови граници. В същото време теоретичното моделиране на монослоеве като тънки несвиваеми течни слоеве, дадено от Saffman, P. G., 1976, Hughes, B. D. et al., 1981 и Stone, H. A. & Ajdari, A., 1998, не може да се интерпретира в рамките на моделите от част 5.1 и 5.3. Остана неизяснено и влиянието на повърхостния дифузионен коефициент на адсорбираните молекули и на другата реологична характеристика на материалната повърхност – еластичността. Включването на тези ефекти, както и на ефектите от обемната дифузия съществено затруднява решаването на разгледаните задачи. Затова в настоящата част ще се ограничим с най-простата постановка на проблема за влиянието на Гибсовата еластичност, повърхостната дифузия и вискозитет върху хидродинамичното съпротивление на диск в мембрана, публикувана в [36].



Фиг. 5.18. Схема на движение на частица в мембрана (a) и на междуфазова граница (b). При силно вискозни слоеве триенето с обемните фази може да се пренебрегне и системите (a) и (b) имат едно и също поведение.

При движение на частица в тънък течен филм, на междуфазова граница или на мембрана с много високи стойности на повърхостния вискозитет триенето с обемните фази може да се пренебрегне. Тогава хидродинамичното съпротивление се определя предимно от триенето с материалната повърхност и задачата за определянето му се свежда до двумерна задача за движение на диск в мембрана (Фиг. 5.18). В случай на стационарно движение, общите уравнения (2.6b), (2.7) и (2.8) се опростяват до:

$$\nabla_s \cdot (\rho^s \mathbf{u}) = 0, \quad \nabla_s \cdot (\rho^s \mathbf{u} \mathbf{u}) = \nabla_s \sigma - \nabla_s \cdot \mathbf{T}^s, \quad (5.15a)$$

където за тензора на вискозно триене на материалната повърхност \mathbf{T}^s ще се предполага най-простият линеен реологичен модел (2.22). Повърхностната скорост в (5.15) е означена с \mathbf{u} . Адсорбцията на повърхностно активните вещества при движение на частицата се смущава от равновесното си състояние. Ще се предполага, че движенията са достатъчно бавни и тези смущения са слаби в сравнение с равновесната стойност на адсорбцията Γ_e . По-детайлно разглеждане на предположенията за малки смущения в адсорбцията е дадено в част 7.1. Тогава уравнението за баланс на масата на повърхностно активното вещество на повърхността от (2.6a), (2.19) и (2.20) се свежда до уравнение, описващо повърхностната дифузия и конвекция, а градиентът от повърхностното напрежение може да се изрази чрез Гибсовата еластичност E_G и градиента на адсорбцията:

$$\nabla_s \cdot (\Gamma \mathbf{u} - D_s \nabla_s \Gamma) = 0, \quad \nabla_s \sigma = -\frac{E_G}{\Gamma_e} \nabla_s \Gamma. \quad (5.15b)$$

Задачата (5.15) се решава в цилиндрична координатна система $O r \phi z$ с център O , намиращ се в центъра на частицата и вертикална координата z , насочена перпендикулярно на равнината на мембраната. Предполага се, че частицата се движи със скорост V насочена по оста Oz (Фиг. 5.18). Въвеждат се безразмерни спрямо скоростта на частицата V компоненти на скоростта, вихъра w , повърхностната дивергенция на скоростта α , радиална координата сканирана с радиуса на диска a , смущение в адсорбцията и повърхностното напрежение

$$r \equiv a \tilde{r}, \quad u_r \equiv V \tilde{u}_r, \quad u_\phi \equiv V \tilde{u}_\phi, \quad \sigma \equiv \frac{\eta_{sh} + \eta_{dil}}{a} V \tilde{\sigma}, \quad \frac{\Gamma}{\Gamma_e} - 1 \equiv \frac{\eta_{sh} + \eta_{dil}}{a E_G} V \tilde{\Gamma}, \quad (5.16a)$$

$$w \equiv \frac{V}{a} \tilde{w}, \quad \alpha \equiv \frac{V}{a} \tilde{\alpha}, \quad w \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_\phi)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \phi}, \quad \alpha \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi}. \quad (5.16b)$$

Безразмерните числа, които определят отношението между физичните параметри на задачата са: N_{svr} – мярка за отношението на повърхностния вискозитет на прехлъзване към пълния повърхностен вискозитет, N_{Re} – число на Рейнолдс за материалната повърхност; N_{cl} – характеризира отношението на еластичните към вискозните сили.

Тези числа са дефинирани както следва:

$$N_{svr} \equiv \frac{\eta_{sh}}{\eta_{sh} + \eta_{dil}}, \quad N_{Re} \equiv \frac{\rho^s V a}{\eta_{sh} + \eta_{dil}}, \quad N_{cl} \equiv \frac{E_G a^2}{D_s (\eta_{sh} + \eta_{dil})}. \quad (5.16c)$$

С помощта на дефинициите за безразмерните величини (5.16) двумерната задача за движение и дифузия (5.15) се свежда до следната система от безразмерни уравнения

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \tilde{r}} - \frac{N_{svr}}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \phi} + \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial \tilde{r}} = N_{Re} \left(\frac{\partial \tilde{u}_r}{\partial \tilde{r}} \sin \phi + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{u}_r}{\partial \phi} \cos \phi - \frac{\tilde{u}_\phi}{\tilde{r}} \cos \phi \right), \quad (5.17a)$$

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \phi} + N_{svr} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{r}} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial \phi} = N_{Re} \left(\frac{\partial \tilde{u}_\phi}{\partial \tilde{r}} \sin \phi + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{u}_\phi}{\partial \phi} \cos \phi + \frac{\tilde{u}_r}{\tilde{r}} \cos \phi \right). \quad (5.17b)$$

В (5.17) конвективните членове са записани в приближение на Oseen, С. W., 1927, понеже двумерната задача подобно на задачата за обтичане на цилиндър в безкраен вискозен флуид няма решение в класическата постановка на Стокс. Като се заместят дефинициите (5.16) в уравнението за повърхностната дифузия, то се свежда до безразмерната си форма:

$$N_{el}\tilde{\alpha} = \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{\Gamma}}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial^2 \tilde{\Gamma}}{\partial \phi^2}. \quad (5.17c)$$

Ще бъдат анализирани два основни случая – на *несвиваема материална повърхност* и на *свиваема материална повърхност*. В случая на *несвиваема материална повърхност* $N_{el} \gg 1$, т.е. еластичността е много по-голяма от вискозните сили. Тогава от (5.17c) следва, че повърхностната дивергенция на скоростта е 0 и задачата (5.17a) и (5.17b) се трансформира точно до уравненията на Oseen, С. W., 1927. Следователно хидродинамичното съпротивление ζ_O се задава с формулата на Oseen, С. W., 1927, записана в термините на повърхностен вискозитет. Аналогична е формулата на Saffman, P. G., 1976 и Hughes, B. D. et al., 1981 за хидродинамичното съпротивление, ζ_S , в постановка на Стокс, но с отчитане на триенето с обемната фаза с вискозитет η . Двата резултата са:

$$\zeta_O = \frac{4\pi\eta_{sh}}{\ln\left(\frac{4\eta_{sh}}{\rho^s Va}\right) + \frac{1}{2} - \gamma_E}, \quad \zeta_S = \frac{4\pi\eta_{sh}}{\ln\left(\frac{\eta_{sh}}{\eta a}\right) - \gamma_E}, \quad (5.18)$$

където константата на Ойлер е $\gamma_E = 0.5772257$. Кой тип триене ще преобладава зависи от конкретните параметри на мембраната. За повечето реални мембрани хидродинамичното триене по механизма на Saffman, P. G., 1976 и Hughes, B. D. et al., 1981 е по-съществено [36].

Не така стои въпросът за материални повърхности с адсорбирани повърхностно активни вещества. Ако се вземат типичните стойности за параметрите на междуфазови граници за различни видове нейногенни и йоногенни повърхностно активни вещества и протенни от [11] и се оцени стойността на N_{el} се получава, че за реални частици и системи N_{el} приема малки или от порядъка на 1 стойности. Големите стойности на N_{el} са присъщи само за полимерни повърхностно активни вещества и за мембрани. Следователно за тези системи *материалната повърхност е свиваема*. Тогава повърхностното число на Рейнолдс е много малко и конвективните членове може да се пренебрегнат. Задачата (5.17) се опростява съществено и има точно аналитично решение.

Действително, ако от (5.17a) и (5.17b) се изключи дивергенцията се получава уравнение за вихъра с просто решение:

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial^2 \tilde{w}}{\partial \phi^2} = 0 \Rightarrow \tilde{w} = \frac{A_w}{\tilde{r}} \cos \phi. \quad (5.19a)$$

Аналогично, ако от (5.17) се изключи вихърът и градиентът на повърхностното напрежение, се получава уравнение за дивергенцията на скоростта, което също има аналитично решение:

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial \phi^2} - N_{el} \tilde{\alpha} = 0 \Rightarrow \tilde{\alpha} = A_{\alpha} K_1(\tilde{r} \sqrt{N_{el}}) \sin \phi. \quad (5.19b)$$

В (5.19) и по-долу K_n означава модифицираната Беселева функция от ред n (Abramowitz, M. & Stegun, I. A., 1964, Jahnke, E. *et al.*, 1960). Другите моди на решенията отпадат поради условието за затихване на безкрайност и поради симетрията на задачата. Константите A_w и A_{α} се определят от граничното условие за скоростта на повърхността на частицата, т.е. $\tilde{u}_r = \sin \phi$ и $\tilde{u}_{\phi} = \cos \phi$ при $\tilde{r} = 1$.

Като се следва общата теория на Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980 за представяне на решенията в произволна координатна система на въртене, се получава, че компонентите на скоростта трябва да имат общия вид:

$$\tilde{u}_r = U_r(\tilde{r}) \sin \phi, \quad \tilde{u}_{\phi} = U_{\phi}(\tilde{r}) \cos \phi. \quad (5.19c)$$

Амплитудните функции $U_r(\tilde{r})$ и $U_{\phi}(\tilde{r})$ удовлетворяват граничните условия за скоростта на повърхността на диска и в безкрайната точка, т.е.

$$U_r(1) = U_{\phi}(1) = 1, \quad \lim_{\tilde{r} \rightarrow \infty} U_r(\tilde{r}) = 0, \quad \lim_{\tilde{r} \rightarrow \infty} U_{\phi}(\tilde{r}) = 0. \quad (5.19d)$$

Използвайки дефиницията за вихъра (5.16) и общото му решение (5.19a), след като се замести скоростта (5.19c) и се отчетат граничните условия на безкрайност, се получава, че константата $A_w = 0$. Следователно движението е безвихрово, т.е. потенциално, и амплитудата на радиалната скорост се определя еднозначно от амплитудата на меридианната компонента на скоростта: $U_r = d(\tilde{r}U_{\phi})/d\tilde{r}$. Аналогично, от дефиницията за дивергенцията на повърхностната скорост (5.16) и решенията (5.19b) и (5.19c) следва, че

$$\tilde{r} \frac{d^2 U_{\phi}}{d\tilde{r}^2} + 3 \frac{dU_{\phi}}{d\tilde{r}} = A_{\alpha} K_1(\tilde{r} \sqrt{N_{el}}). \quad (5.19e)$$

Може да се докаже [36], че решението на (5.19e) задава следния вид на амплитудните функции на скоростта:

$$U_r = -\frac{A_{\phi}}{\tilde{r}^2} + \frac{A_{\alpha}}{N_{el}} \frac{d}{d\tilde{r}} [K_1(\tilde{r} \sqrt{N_{el}})], \quad U_{\phi} = \frac{A_{\phi}}{\tilde{r}^2} + \frac{A_{\alpha}}{N_{el} \tilde{r}} K_1(\tilde{r} \sqrt{N_{el}}), \quad (5.19f)$$

където константите A_{α} и A_{ϕ} се определят от граничното условие (5.19d) като

$$A_{\phi} = 1 + \frac{2K_1(\sqrt{N_{el}})}{K_0(\sqrt{N_{el}})\sqrt{N_{el}}}, \quad A_{\alpha} = -\frac{2\sqrt{N_{el}}}{K_0(\sqrt{N_{el}})}. \quad (5.19g)$$

Пълната сила на триене, която изпитва частицата при движението си по материалната повърхност, е насочена по оста Oy и е сума от две съставлящи: триене в резултат на повърхностния вискозитет F_{sv} и съпротивление на еластичния слой, резултат от ефекта на Marangoni, C. G. M., 1871, F_{el} . След интегриране на силата на

вискозно триене по контактната линия на диска за F_{sv} , като се вземе предвид решението на задачата, се получава формулата:

$$F_{sv} = \zeta_{sv} V, \quad \zeta_{sv} = 2\pi(\eta_{sh} + \eta_{dil}) \frac{K_1(\sqrt{N_{el}})\sqrt{N_{el}}}{K_0(\sqrt{N_{el}})}. \quad (5.20a)$$

Еластичното съпротивление се задава с интегриране на изменението на повърхностното напрежение по повърхността на диска и то има вида

$$F_{el} \equiv -a \int_0^{2\pi} (\sigma - \sigma_e) \sin \phi \, d\phi = \zeta_{el} V, \quad \zeta_{el} = 2\pi \frac{E_G a^2}{D_s}. \quad (5.20b)$$

За да се илюстрират различните ефекти на Фиг. 5.19 са дадени числените резултати за хидродинамичното съпротивление като функция от радиуса на диска. Резултатите на фиг. 5.19а показват, че приносите от повърхностния вискозитет (5.20а) и от еластичността (5.20b) могат да бъдат напълно съизмерими и сумата им формира пълното хидродинамично съпротивление. Пунктирната линия показва пълното хидродинамично съпротивление при $\eta_{sh} = \eta_{dil} = 2 \times 10^{-3} \text{ N.s.m}^{-1}$, линията с точките съответства на $\eta_{sh} = \eta_{dil} = 2 \times 10^{-4} \text{ N.s.m}^{-1}$, плътната линия отразява приноса на еластичното съпротивление (Фиг. 5.19а). Параметрите на системата съответстват на нискомолекулни повърхностно активни вещества: $D_s = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $E_G = 0.02 \text{ N.m}^{-1}$. Добре е отчертана тенденцията за нарастване на съпротивлението с нарастване на радиуса на диска a . Вижда се също така, че зависимостта не е линейна както при хидродинамичното съпротивление по Стокс. Нарастването на повърхностния вискозитет увеличава хидродинамичното съпротивление. Ефектът от повърхностната дифузия и размера на частицата е илюстриран на Фиг. 5.19b. Параметрите на системата са $E_G = 0.02 \text{ N.m}^{-1}$ и $\eta_{sh} = \eta_{dil} = 2 \times 10^{-4} \text{ N.s.m}^{-1}$. Стойностите на повърхностните дифузионни коефициенти са дадени на всяка крива. Потвърждава се нелинейното нарастване на съпротивлението с радиуса. Увеличаването на повърхностния дифузионен коефициент на един порядък, което е напълно разумна стойност имайки предвид част 7.5, съществено намалява не само еластичното съпротивление, но и вискозния принос в хидродинамичното съпротивление.

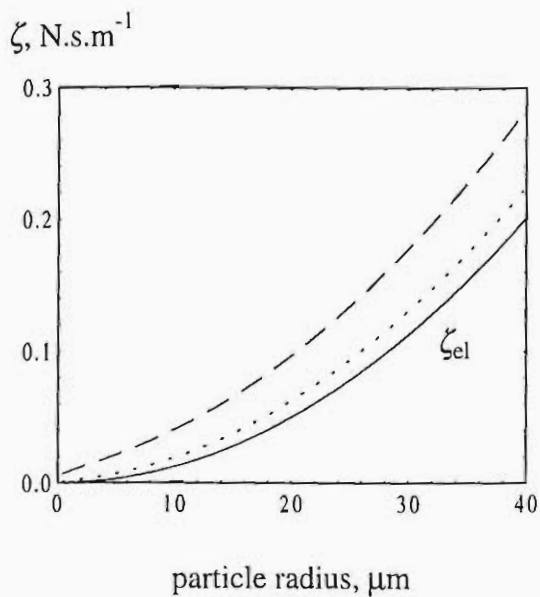
Интересно е да се отбележат и двата асимптотични случая на малки и големи еластичности. След асимптотично разложение на (5.20) следва:

$$\zeta = 2\pi(\eta_{sh} + \eta_{dil}) \left(N_{el} + \sqrt{N_{el}} - \frac{1}{8} \right) \quad \text{за} \quad N_{el} \gg 1, \quad (5.21a)$$

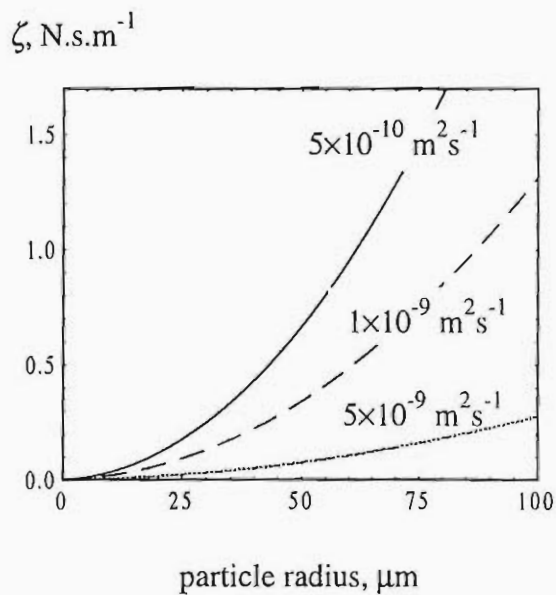
$$\zeta = 2\pi(\eta_{sh} + \eta_{dil}) \left[\frac{N_{el}}{2} + \frac{\gamma_E N_{el} - 2}{\ln(N_{el}/4) + 2\gamma_E} \right] \quad \text{за} \quad N_{el} \ll 1. \quad (5.21b)$$

Асимптотичните изрази за големи еластичности са сравнени с точните решения на Фиг. 5.20а, а за малки еластичности – на Фиг. 5.20b като функция от размера на частицата. Различните стойности на Гибсовата еластичност на материалната

повърхност са показани на всяка отделна крива, като точките са точните решения, а линиите представляват асимптотичните резултати (5.21). На Фиг. 5.20a параметрите са $D_s = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ и $\eta_{sh} = \eta_{dil} = 2 \times 10^{-4} \text{ N.s.m}^{-1}$, а на Фиг. 5.20b те са $D_s = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ и $\eta_{sh} = \eta_{dil} = 0.1 \text{ N.s.m}^{-1}$. Съвпадението с аналитичните резултати е много добро, което показва, че те могат да се използват за експресни оценки на стойностите на хидродинамичното съпротивление. Общата тенденция е добре отчертана – по-голямата еластичност на повърхността и по-големият размер довеждат до по-голямо триене.

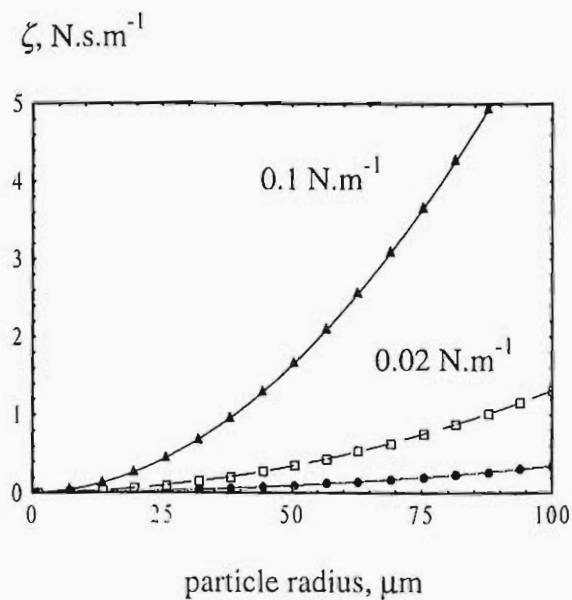


(a)

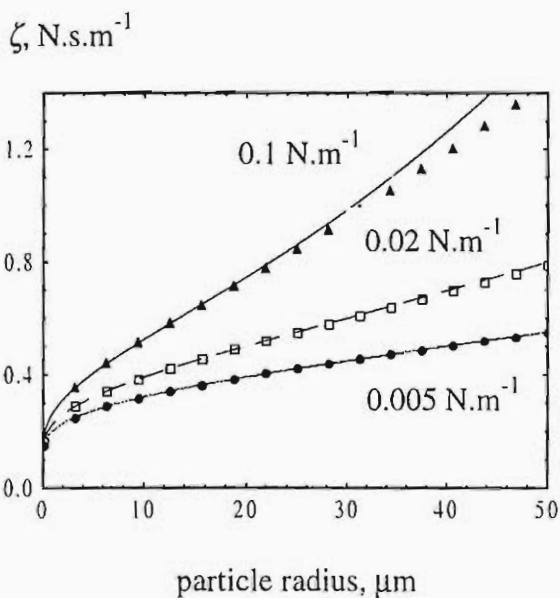


(b)

Фиг. 5.19. Хидродинамично съпротивление на диск движещ се по материална повърхност като функция от радиуса: (a) при различни повърхностни вискозитети и принос на ζ_{el} ; (b) при различни повърхностни дифузионни коефициенти.



(a)



(b)

Фиг. 5.20. Сравнение на точното решение и асимптотичните формули (5.21) за хидродинамичното съпротивление: (a) при големи N_{el} ; (b) при малки N_{el} .

6. ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА ВЪРХУ ХИДРОДИНАМИЧНИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРЕХЛЪЗВАНЕ

Един от основните въпроси на колоидната химия, физикохимията и физикохимичната хидродинамика е въпросът за определяне на *вискозитета на дисперсните системи*. В исторически план Einstein, A., 1906, 1911 за първи път по строг начин извежда класическата формула за *вискозитет на разредени суспензии*. Ако дисперсната система е съставена от твърди частици, то нейният вискозитет η_{sus} , ако тя се разглежда като непрекъсната вискозна несвиваема среда, е свързан с вискозитета на непрекъснатата фаза η , в която са суспендирани твърдите частици, посредством формулата

$$\frac{\eta_{\text{sus}}}{\eta} = 1 + 2.5\Phi + O(\Phi^2), \quad (6.1a)$$

където Φ е обемната част на частиците. По-късно Taylor, G. I., 1932 обобщава резултата (6.1a) за емулсионна система, при което също строго доказва, че ако повърхностите на капките или мехурчетата се разглеждат като идеални, то *вискозитетът на емулсията* се задава с формула, много близка до тази на Einstein, A., 1906, 1911:

$$\frac{\eta_{\text{em}}}{\eta} = 1 + \frac{\eta + 2.5\eta_d}{\eta + \eta_d} \Phi + O(\Phi^2), \quad (6.1b)$$

където вискозитета на течността в капките е означен с η_d . При много висок вискозитет на капките се получава (6.1a), а при пренебрежим вискозитет $\eta_{\text{em}} = \eta(1 + \Phi)$.

Единственото известно ни точно решение, следващо строгия подход на Einstein, A., 1906, 1911 и Taylor, G. I., 1932, в което е включен *елемент от повърхностната реология*, е публикувано в работата на Oldroyd, J. G., 1955. Авторът отчита модела на Boussinesq, J., 1913a,b за повърхностния вискозен тензор и обобщава резултата на Taylor, G. I., 1932 за монодисперсни емулсии от капки с повърхностни вискозни свойства. Формулата има също достатъчно прост вид:

$$\frac{\eta_{\text{em}}}{\eta} = 1 + \frac{\eta + 2.5\eta_d + (2\eta_{\text{sh}} + 3\eta_{\text{dil}})/a}{\eta + \eta_d + 0.4(2\eta_{\text{sh}} + 3\eta_{\text{dil}})/a} \Phi + O(\Phi^2), \quad (6.1c)$$

където повърхностните вискозитети на прехлъзване и разширение са означени с η_{sh} и η_{dil} , и a е размерът на капките. Ако се пренебрегнат повърхностните вискозни свойства се получава (6.1b), а при високи повърхностни вискозитети (6.1a). В част 6.1 формулата на Oldroyd, J. G., 1955 е обобщена с отчитане повърхностната и обемна дифузия на повърхностно активните вещества и Гибсовата еластичност на материалната междуфазова граница.

Резултатите на Einstein, A., 1906, 1911, Taylor, G. I., 1932 и Oldroyd, J. G., 1955 поставят началото на едно изключително интензивно *развитие на обемната реология* в няколко основни направления. Едното направление е свързано с работите на Taylor, G. I., 1934, Fröhlich, H. & Sack, R., 1946 и Oldroyd, J. G., 1953, където се правят

асимптотични развиятия на предишните резултати с отчитане на деформируемостта на капките, т.е. развиятия в ред по капилярните числа. По такъв начин приближено се отчита влиянието на повърхностното напрежение. Такива обобщения имат смисъл само за много големи градиенти на скоростта. Другото направление е свързано с отчитане конкретната форма на твърдите частици образуващи суспензията и то има широко приложение в научните изследвания (Happel, J. & Brenner, H., 1965 и [13]). Първа стъпка към отчитане на *хидродинамичните взаимодействия* между частиците на по-големи разстояния е направена в работата на Batchelor, G. K., 1977, където строго е показана формата на следващия член в разложението в степенен ред по обемната част на частиците. De Kruif, C. G. *et al.*, 1985 показват, че голям брой от експерименталните резултати позволяват развитие в степенен ред по обемната част на частиците като отчитат членовете до третите степени. Последното направление е свързано с развитието на най-съвременни и мощни *компютърни модели за описание на обемната и частично повърхностната реология*. Тук ще споменем само една много малка част от тях: Bławdziewicz, J. *et al.*, 1994, 1999a, 1999b, 2000; Pozrikidis, C., 1997a,b, 1999, 2000a, 2000b; Loewenberg, M., 1998; Loewenberg, M. & Hinch, E. J., 1996, 1997; Yon, S. & Pozrikidis, C., 1994, 1998; Xiaofan Li & Pozrikidis, C., 1997, 2000; Stone, H. A. & Ajdari, A., 1998; Stone, H. A. & Brenner, H., 1999; Bruneau, D. *et al.*, 1994; Cristini, V. *et al.*, 1994; Becker, L. E. *et al.*, 1996; Da Cunha, F. R. & Hinch, E. J., 1996; Charles, R. & Pozrikidis, C., 1998; Coulliette, C. & Pozrikidis, C., 1998; Ramanujan, S. & Pozrikidis, C., 1998; Wendy Zang, H. A. & Stone, H. A., 1998; Koehler, S. A. *et al.*, 1999; Ramirez, J. A. *et al.*, 1999; Breyannis, G. & Pozrikidis, C., 2000. Основната цел на всички тези работи е моделирането вискозитета на по-концентрирани системи, за да се обяснят ефектите, които възникват в тях (виж обзорите по експерименталните резултати на Prud'homme, R. K. & Khan, S. A., 1996, Tadros, T. F., 1993 и [13]). Една от основните трудности в създаването на адекватни модели за концентрирани дисперсни системи се състои в сложното описание на индивидуалните хидродинамични взаимодействия, както между самите частици, така и между частиците и триещите се повърхности. На един тип такива взаимодействия е посветена част 5.

Класическите експерименти на Lebedev, A. A., 1916 и Silvey, A., 1916 са показали, че малки флуидни капки при стационарното си движение в несвиваем флуид под действието на силата на тежестта, удовлетворяват закона на Stokes, G. G., 1851, а не както би трябвало да се очаква, закона за движение изведен от Rybczynski, W., 1911 и Hadamar, J. S., 1911. Малки количества от замърсявания или повърхностно активни вещества модифицират междуфазовата граница и променят нейната подвижност. Както е показано от Levich, V. G., 1962 и Edwards, D. A. *et al.*, 1991 за движението на *индивидуална капка* роля оказват Гибсовата еластичност и само повърхностният вискозитет на разширение. При движение на капка в по-сложен хидродинамичен поток

повърхностната реология става по-съществена (Flumerfelt, R. W., 1980). За обяснение на ефектите от обемната реология е необходимо да се изучат междучастичковите взаимодействия и взаимодействията на капките с твърдите стени и междуфазовите граници на близки разстояния. В увода към част 5 е направен кратък литературен обзор на някои от тези взаимодействия. Преките взаимодействия са разгледани в увода към част 7. Тук ще се ограничим само с някои публикации пряко свързани с темата на части 6.2, 6.3 и 6.4.

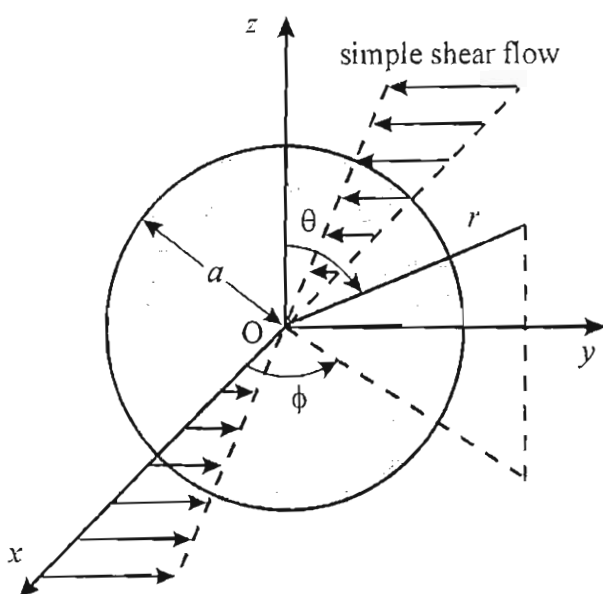
Поради малките скорости на движение на обектите за тяхното описание се използва предположението за *малки числа на Рейнолдс*, когато задачите се линеализират. Линеиният характер на уравненията позволява да се прилага *принципа на суперпозицията*. Той е намерил израз в метода на изображенията, развит от Lorentz, H. A., 1906. По-късно Smoluhowski, M., 1911 прилага метода спрямо всяка граница поотделно и по такъв начин решава задачата за взаимодействие между две сфери. Методите са получили развитие от Faxén, 1921 и Wakiya, S., 1956, които с тяхна помощ изследват движението на сферична частица във флуиден поток между две успоредни стени. Доста по-късно, в литературата се появяват изследвания за движение на капка във флуид между две успоредни стени с използване на метода на Lorentz, H. A., 1906, (Shapira, M. & Haber, S., 1988, 1990). Но както е известно този метод дава големи отклонения при малки разстояния между капката и стените. В тези работи повърхностите на капките са идеални. В части 6.2, 6.3 и 6.4. се разглеждат аналогични взаимодействия на прехлъзване, но с междуфазови повърхности. Граничните условия в този случай се явяват уравненията за движение на материалната граница и числените методи, предложени от Liron, N. & Barta, E., 1992 и Mukhopadhyay, A. *et al.*, 1993, са неприложими. Затова в тези части се развива и подходящ числен подход за пресмятане на физическите характеристики на течението. Публикациите в тази част [7,8,10] са излезли от печат преди разработването на съвременните числени методи, цитирани по-горе, които решават подобен клас задачи за материални повърхности.

В увода към част 5 са цитирани редица точни решения за идеални междуфазови граници. Задачите, разгледани в част 6.3 и 6.4 нямат аналитично решение дори и за идеални повърхности или твърди граници. Единствено задачата, разгледана в част 6.2 за твърди граници има аналитично решение предложено от Dean, W. R. & O'Neill, M. E. 1963 и O'Neill, M. E., 1964. Доста по-късно Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980 публикуват точното решение на задачата за движение на сферична частица успоредно на плоска идеална междуфазова граница. Тези решения могат да се използват за частично сравняване на числените резултати с материални граници. Това наложи да се обобщи аналитичното решение на Lee, S. H. & Leal, G. L., 1980 като се отчете повърхностната реология [23].

6.1. ОБОБЩЕНИЕ НА ФОРМУЛАТА НА АЙНЩАЙН ЗА ВИСКОЗИТЕТ НА РАЗРЕДЕНИЕ ЕМУЛСИИ

Както вече беше подчертано в увода един от класическите въпроси във физикохимичната хидродинамика е определянето на *вискозитета на разредени дисперсни системи*. В действителност дисперсните системи и емулсиите винаги съдържат *повърхностно активни вещества* и междуфазовите граници не могат да се разглеждат като идеални – те притежават добре изразени *реологични свойства*. Следователно, при извеждането на зависимостта за вискозитета на емулсионни системи е необходимо да се отчете и влиянието на реологичните свойства на междуфазовите

повърхности на капките. Задачата се състои от две независими части, всяка една представляваща самостоятелен интерес. Първо, трябва да се намери влиянието, което оказва потопена в течност индивидуална капка с материална разделителна повърхност върху течението, притежаващо постоянен градиент на скоростта. Второ, чрез осредняване на вискозните сили на триене за всеки един обем на реалната и моделната среда да се получи крайна формула, обобщение на формулата на Айнщайн. Този път на решаване на задачата е следван в Happel, J. & Brenner, H., 1965, Batchelor, G. K., 1967 и Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978.



Фиг. 6.1. Схема на емулсионна капка в течение с постоянен градиент на скоростта.

Схема на емулсионна капка в течение с постоянен градиент s на скоростта е показана на Фиг. 6.1. Радиусът на капката е означен с a , стандартната Декартова и сферична координатна системи са $Oxyz$ и $Or\theta\phi$, несмутеният вектор на скоростта на голямо разстояние от капката е $v_\infty = (0, sx, 0)$. За удобство ще се използва безразмерна радиална координата \tilde{r} , дефинирана като $r \equiv a\tilde{r}$. Тогава граничното условие за потока на големи разстояния има вид:

$$v_r \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{sa\tilde{r}}{2} \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad (6.2a)$$

$$v_\theta \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{sa\tilde{r}}{2} \sin \theta \cos \theta \sin(2\phi), \quad (6.2b)$$

$$v_\phi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{sa\tilde{r}}{2} \sin \theta [1 + \cos(2\phi)]. \quad (6.2c)$$

Параметрите на непрекъснатата фаза са налягане p , скорост \mathbf{v} , и динамичен вискозитет η , а аналогичните величини за капката се означават с индекс d . Движението на флуидните фази се описва от класическата задача на Stokes, G. G., 1845:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad \nabla \cdot \mathbf{v}_d = 0, \quad \nabla p_d = \eta \nabla^2 \mathbf{v}_d. \quad (6.3)$$

Следвайки идеите на класическите решения на Stokes, G. G., 1851 за движение на твърда сфера във вискозен флуид и на Rybczynski, W., 1911 и Hadamar, J. S., 1911 за движение на капка във вискозен флуид Lamb, H., 1932 намира общото решение на задачата (6.3) в сферична координатна система. На негова основа в Happel, J. & Brenner, H., 1965 и Edwards, D. A. *et al.*, 1991 е показано, че общото решение на задачата (6.3) с гранични условия (6.2) може да се запише в следната форма – за капката:

$$p_d = -7s\eta_d A_1 \tilde{r}^2 \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad (6.4a)$$

$$v_{d,r} = saA_1 (\tilde{r} - \tilde{r}^3) \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad (6.4b)$$

$$v_{d,\theta} = saA_1 \left(\tilde{r} - \frac{5\tilde{r}^3}{3} \right) \sin \theta \cos \theta \sin(2\phi), \quad (6.4c)$$

$$v_{d,\phi} = saA_1 \left(\tilde{r} - \frac{5\tilde{r}^3}{3} \right) \sin \theta \cos(2\phi) + saA_2 \tilde{r} \sin \theta \quad (6.4d)$$

и за непрекъснатата фаза:

$$p = -s\eta \frac{4A_1 + 5}{2\tilde{r}^3} \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad (6.5a)$$

$$v_r = sa \left[\frac{\tilde{r}}{2} - \frac{5}{4\tilde{r}^2} + \frac{3}{4\tilde{r}^4} - A_1 \left(\frac{1}{\tilde{r}^2} - \frac{1}{\tilde{r}^4} \right) \right] \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad (6.5b)$$

$$v_\theta = sa \left(\frac{\tilde{r}}{2} - \frac{1}{2\tilde{r}^4} - \frac{2A_1}{3\tilde{r}^4} \right) \sin \theta \cos \theta \sin(2\phi), \quad (6.5c)$$

$$v_\phi = sa \left(\frac{\tilde{r}}{2} - \frac{1}{2\tilde{r}^4} - \frac{2A_1}{3\tilde{r}^4} \right) \sin \theta \cos(2\phi) + sa \left(\frac{\tilde{r}}{2} - \frac{1}{2\tilde{r}^2} + \frac{A_2}{\tilde{r}^2} \right) \sin \theta. \quad (6.5d)$$

При извеждането на (6.4) и (6.5) са използвани и следните гранични условия на междуфазовата граница: отсъствие на масообмен, т.е. нормалната компонента на скоростта е нула; равенство на скоростите на флуида в двата прилежащи към повърхността подслоя. Тогава за определяне на двете константи A_1 и A_2 в (6.4) и (6.5) остават условията за тангенциален баланс на напреженията на материалната граница.

Балансът на напреженията на материалната граница (2.7) зависи от разпределението на повърхностно активните вещества и адсорбцията на повърхността посредством градиента на междуфазовото напрежение (ефект на Marangoni, C. G. M., 1871). В общия случай когато конвективните членове не могат да се пренебрегнат, т.е. при не малки числа на Пекле, решението на задачата може да се извърши само числено. Подобен подход е използван и описан в Rednikov, A. Y. *et al.*, 1994a,b и Velarde, M. G., 1998. В повечето реални системи и за целите на задачата за определяне вискозитета на емулсии относителните движения са толкова бавни, че смущенията в концентрацията

на повърхностно активните вещества в двете фази c_p и $c_{d,p}$ и на адсорбцията Γ_p са малки в сравнение с равновесните им стойности c_e , $c_{d,e}$ и Γ_e . Тогава решението за съответните физически величини се представя като сума на равновесните стойности и смущенията им:

$$c \equiv c_e + c_p, \quad c_d \equiv c_{d,e} + c_{d,p}, \quad \Gamma \equiv \Gamma_e + \Gamma_p. \quad (6.6a)$$

При такива движения (виж част 3.1 и 3.2) процесите на адсорбция са дифузионно контролируеми и следователно от (6.6a) на междуфазовата повърхност е в сила изотермата за адсорбцията, записана спрямо всяка една от фазите. След развитието и в ред около равновесното състояние се получава връзка между смущенията в адсорбцията и подповърхностната концентрация:

$$\Gamma_p = h_a c_p = h_{d,a} c_{d,p} \quad \text{при } \tilde{r} = 1, \quad h_a \equiv \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_e, \quad h_{d,a} \equiv \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c_d} \right)_e, \quad (6.6b)$$

където наклоните на изотермата спрямо двете концентрации в непрекъснатата фаза и в дисперсната фаза са h_a и $h_{d,a}$. Дифузионните уравнения в непрекъснатата и дисперсната фаза, при пренебрегване на конвективните членове за стационарна дифузия, се трансформират в уравнения на Лаплас, които с граничните условия (6.6) и условието за затихване на смущенията на големи разстояния от капката, че имат следното решение:

$$\Gamma_p = \Gamma_e A_3 \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad c_p = \frac{\Gamma_e A_3}{h_a \tilde{r}^3} \sin^2 \theta \sin(2\phi), \quad c_{d,p} = \frac{\Gamma_e}{h_{d,a}} A_3 \tilde{r}^2 \sin^2 \theta \sin(2\phi). \quad (6.7a)$$

В (6.7a) константата A_3 се свързва с повърхностната скорост на флуида \mathbf{u} посредством уравнението за баланс на маса на материалната повърхност (2.6a), свеждащо се за стационарния случай и малки отклонения от равновесие (6.6a) до:

$$\Gamma_e \nabla_s \cdot \mathbf{u} - D_s \nabla_s^2 \Gamma_p = D \frac{\partial c_p}{\partial r} - D_d \frac{\partial c_{d,p}}{\partial r} \quad \text{при } \tilde{r} = 1, \quad (6.7b)$$

където повърхностният дифузионен коефициент и обемните дифузионни коефициенти са означени съответно с D_s , D и D_d .

След като се замести общият вид на решението (6.4), (6.5) и (6.7a) в (6.7b) може да се докаже, че повърхностната скорост е пропорционална на градиента на смущението в адсорбцията

$$\nabla_s \Gamma_p = \frac{\Gamma_e}{D_{\text{eff}}} \mathbf{u}, \quad D_{\text{eff}} \equiv D_s + \frac{aD}{2h_a} + \frac{aD_d}{3h_{d,a}}, \quad (6.7c)$$

където всички дифузионни ефекти са обединени в един, наречен ефективен дифузионен коефициент D_{eff} . Ако се сравни резултатът (6.7c) със съответната величина за тънки течни филми (виж част 7.1, 7.3 и 7.4) се вижда, че в този случай влиянието на обемната дифузия е много по-силно изразено, отколкото за тънки течни филми, където обикновено преобладава ефектът от повърхностната дифузия. От (6.7c) следва също

така, че за малки отклонения от равновесие (6.6a) градиентът на междуфазовото напрежение е пропорционален на повърхностната скорост:

$$\nabla_s \sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \right)_e \nabla_s \Gamma_p = -\frac{E_G}{D_{\text{eff}}} \mathbf{u}, \quad (6.7d)$$

където E_G е Гибсовата еластичност.

Ще предпологаме, че материалната повърхност има линейни реологични свойства и повърхностният тензор на напрежение се описва от модела на Boussinesq, M. J., 1913a,b и Scriven, L. E., 1960. Тогава тангенциалният баланс на напреженията при $\tilde{r} = 1$, като се отчете (6.7d), се свежда до уравненията:

$$\begin{aligned} \frac{\eta_d}{\eta} \tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{v_{d,\theta}}{\tilde{r}} \right) - \tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{v_{d,\theta}}{\tilde{r}} \right) = -\frac{aE_G}{\eta D_{\text{eff}}} u_\theta + \frac{\eta_{\text{sh}}}{a\eta} \left\{ 2u_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{\partial u_\theta}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\phi \sin \theta) \right] \right\} + \\ + \frac{\eta_{\text{sh}} + \eta_{\text{dil}}}{a\eta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \left[\frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\theta \sin \theta) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6.8a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\eta_d}{\eta} \tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{v_{d,\phi}}{\tilde{r}} \right) - \tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{v_{d,\phi}}{\tilde{r}} \right) = -\frac{aE_G}{\eta D_{\text{eff}}} u_\phi + \frac{\eta_{\text{sh}} + \eta_{\text{dil}}}{a\eta} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\theta \sin \theta) \right] + \\ + \frac{\eta_{\text{sh}}}{a\eta} \left\{ 2u_\phi - \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial u_\theta}{\partial \phi} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\phi \sin \theta) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.8b)$$

Формата на уравненията за тангенциалния баланс в сферична координатна система може да бъде намерена в Edwards, D. A. *et al.*, 1991. За получаване на константите A_1 и A_2 решенията (6.4) и (6.5) се заместват в (6.8). Пресмятанятия са доста дълги, затова ще бъде даден само крайният вид на резултата:

$$A_1 = -\frac{3}{4} \left[1 + \frac{\eta_d}{\eta} + \frac{2}{5} \left(\frac{aE_G}{2\eta D_{\text{eff}}} + \frac{3\eta_{\text{dil}} + 2\eta_{\text{sh}}}{a\eta} \right) \right]^{-1}, \quad A_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{aE_G}{3\eta D_{\text{eff}}} \right)^{-1}. \quad (6.8c)$$

Интересно е да се отбележи, че при големи вискозитети на дисперсната фаза, силно вискозни повърхности или повърхности с голяма еластичност, се получава решението за твърда частица, дадено например в Batchelor, G. K., 1967 и Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978. Обратното ако вискозитетът на флуида в капката е пренебрежим и повърхностите са чисти се получава решението за газово мехурче, разгледано в Happel, J. & Brenner, H., 1965. Ако не се отчитат дифузионните ефекти и ефектът на Марангони, а само повърхностният вискозитет, се получава решението публикувано в Edwards, D. A. *et al.*, 1991.

За да могат тези резултати да се използват за получаване на формулата за вискозитета на разрежена емулсия, е необходимо те да се преобразуват в тензорна форма за произволен поток с постоянен градиент. За целта единичният вектор на външната нормала към частицата се означава с \mathbf{n} . Всяко едно течение с постоянен градиент се описва от тензора на скоростта на прехлъзване \mathbf{s} , който има следните свойства – той е симетричен, т.е. $\mathbf{s} = \mathbf{s}^{\text{tr}}$, и за да е изпълнено уравнението за непрекъснатост неговата следа е нула, т.е. $\text{Sp}(\mathbf{s}) = 0$ (виж Batchelor, G. K., 1967 и

Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978). Използва се стандартна процедура за преминаване към произволна друга Декартова координатна система с център съвпадащ с оригинално избраната Декартова координатна система на Фиг. 6.1, описана в Мак-Коннел, А. Дж., 1963. Тогава решението за потока в непрекъснатата фаза (6.5), в което константите са заместени с (6.8с), приема следния компактен вид:

$$p = p_{\infty} - \eta(3\varepsilon_{em} + 2)\left(\frac{a}{r}\right)^3 \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{n}, \quad (6.9a)$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\infty} + \frac{a}{2} \left[5\varepsilon_{em} \left(\frac{a}{r}\right)^4 - (3\varepsilon_{em} + 2) \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} - a\varepsilon_{em} \left(\frac{a}{r}\right)^4 \mathbf{s} \cdot \mathbf{n}. \quad (6.9b)$$

Всички ефекти от повърхностната реология на материалната граница са обединени в един параметър ε_{em} , дефиниран като

$$\varepsilon_{em} = \frac{\frac{\eta_d}{\eta} + \frac{2}{5} \left(-\frac{aE_G}{2\eta D_{eff}} + \frac{3\eta_{dil} + 2\eta_{sh}}{a\eta} \right)}{1 + \frac{\eta_d}{\eta} + \frac{2}{5} \left(-\frac{aE_G}{2\eta D_{eff}} + \frac{3\eta_{dil} + 2\eta_{sh}}{a\eta} \right)}. \quad (6.9c)$$

Граничният случай на суспензия от твърди частици се получава при $\varepsilon_{em} = 1$, което съответства на тангенциално неподвижни повърхности, а граничният случай за газови мехурчета с идеални повърхности е следствие от (6.9) при $\varepsilon_{em} = 0$.

Интересно е да се оцени приносът на повърхностния вискозитет спрямо приноса на еластичността в (6.9с). Ако разгледаме отношението

$$2D_{eff} \frac{3\eta_{dil} + 2\eta_{sh}}{a^2 E_G} = ? \quad (6.9d)$$

и заместим в него типичните стойности за нейногенни и йоногенни повърхностно активни вещества и протеини от [11] ще видим, че за всички известни ни стойности това отношение е много малко. Следователно едва ли има система, за която повърхностният вискозитет да играе определяща роля за вискозитета на емулсията. По-важна характеристика се явява Гибсовата еластичност. Другата интересна оценка касае големината на самия член, съдържащ Гибсовата еластичност. Той има различна приближена форма за разтворими повърхностно активни вещества

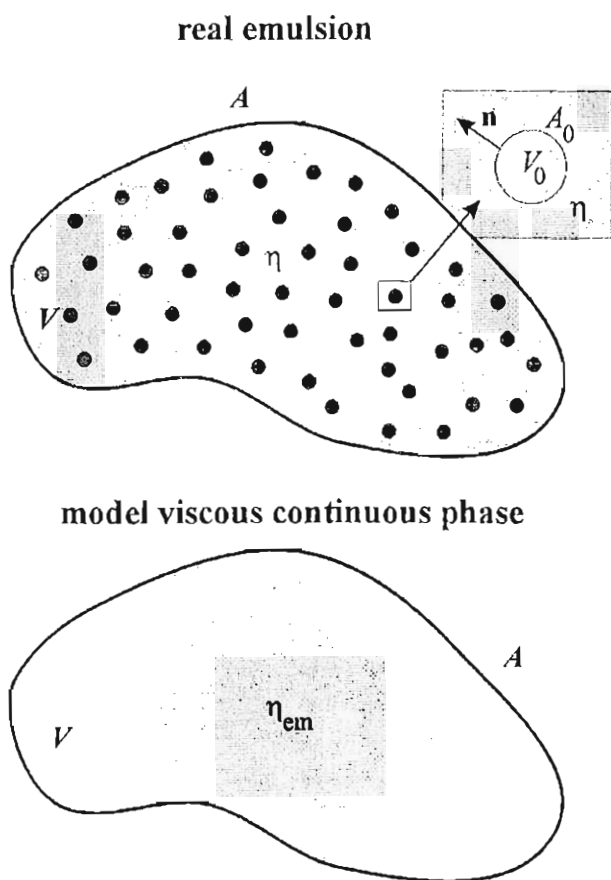
$$\frac{E_G}{5\eta} \left(\frac{D_s}{a} + \frac{D}{2h_a} + \frac{D_d}{3h_{d,a}} \right)^{-1} \approx \frac{2h_a E_G}{5\eta D} = ? \quad (6.9e)$$

и за неразтворими монослое

$$\frac{aE_G}{5\eta D_s} = ? \quad (6.9f)$$

От (6.9f) може да се направи изводът, че едва ли съществуват неразтворими монослое, които да не се държат като тангенциално неподвижни повърхности, обикновено (6.9f) има много големи стойности. Не така стои въпросът за разтворимите повърхностно активни вещества, характерният размер в (6.9e) и (6.9f) е различен.

Обикновено $h_a \ll a$ и може да се очаква влияние на подвижността. Още повече за редица емулсионни системи Гибсовите еластичности могат да са много ниски, когато се наблюдава и спонтанно самоемулгиране.



Фиг. 6.2. Схема на реална разредена емулсия и моделна непрекъсната вискозна среда.

Основната хипотеза е, че двата потока на импулс трябва да са еднакви за произволни обеми и произволни тензори s . Тук няма да се спираме на стандартните пресмятания, т.е. замества се общото решение (6.9a) и (6.9b) в определението за тензора на напрежение и оттам в (6.10a). Използва се предположението, че емулсията е разредена и капките са на достатъчно разстояние една от друга, за да не си взаимодействат. Тогава интегралите по повърхността на всяка една частица са адитивни и след осредняване крайният вид на формулата за вискозитета на емулсията се свежда до

$$\eta_{em} = \eta \left[1 + \frac{3}{2} \left(\epsilon_{em} + \frac{2}{3} \right) \Phi \right]. \quad (6.11)$$

Същият резултат се получава ако се следва и подхода, разгледан в Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978 при пряко осредняване на тензора на напреженията по произволно избрания обем V . Лесно се вижда, че (6.1a)-(6.1c) са пряко следствие от (6.11).

За определяне на вискозитета на разредена емулсия се следва подхода разгледан в Happel, J. & Brenner, H., 1965 и Batchelor, G. K., 1967. Избира се произволен достатъчно голям обем V от емулсията с повърхност A , така че на границата да не попада нито една частица. Записва се потокът на импулс през повърхността, W ,

$$W = \oint_A \mathbf{v}_\infty \cdot \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A}. \quad (6.10a)$$

Реалната емулсия се моделира с непрекъсната вискозна еднородна среда с вискозитет, η_{em} (Фиг. 6.2). За тази среда потокът на импулс

$$W_{em} = \oint_A \mathbf{v}_\infty \cdot \mathbf{P}_{em} \cdot d\mathbf{A} \quad (6.10b)$$

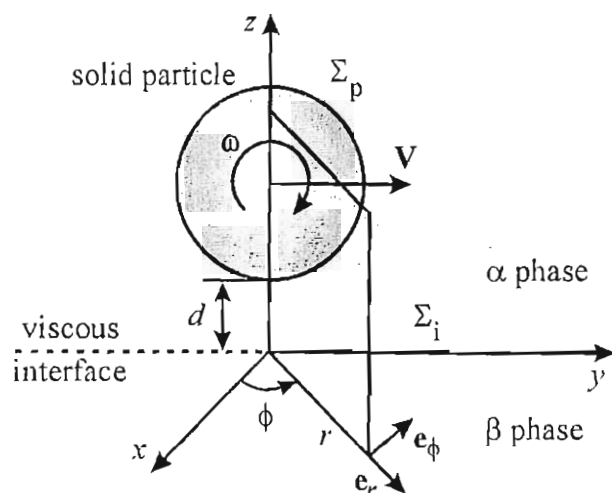
се дефинира спрямо тензора на напрежение за моделната непрекъсната среда

$$\mathbf{P}_{em} = p_\infty \mathbf{I} - \eta_{em} [\nabla \mathbf{v}_\infty + (\nabla \mathbf{v}_\infty)^{tr}], \quad (6.10c)$$

при същия поток и налягане както на голямо разстояние от индивидуалната

6.2. ДВИЖЕНИЕ НА СФЕРИЧНА ЧАСТИЦА В БЛИЗОСТ ДО МЕЖДУФАЗОВА ГРАНИЦА

В настоящата част се разглежда задачата за движение на сферична частица с радиус a и скорост V успоредно на плоска междуфазова граница с повърхностни вискозни свойства. Също така се разглежда и аналогичният проблем, когато частицата се върти с ъглова скорост ω около ос успоредна на равнината на разделящата повърхност (Фиг. 6.3). От физична гледна точка постановката е същата както в части 5.1 и 5.3, т.е. флуидът в обемните фази е вискозен и несвиваем, материалната повърхност има линейни реологични свойства, движенията са достатъчно бавни, за да се пренебрегнат конвективните членове и деформацията на материалната повърхност в резултат на движението е достатъчно слаба, за да може полето на скоростта и налягането да се разлага в ред по капилярните числа [10,23].



Фиг. 6.3. Геометрични параметри на задачата за движение на сферична частица в близост до междуфазова повърхност.

за обезразмерени с радиуса на частицата a . Удобно е да се работи в стандартната бицилиндрична координатна система на въртене (Happel, J. & Brenner, H., 1965, Korn, G. A. & Korn, T. M., 1968)

$$r = \frac{b \sin x_2}{\cosh x_1 - \cos x_2}, \quad z = -\frac{b \sinh x_1}{\cosh x_1 - \cos x_2}, \quad h \equiv h_1 = h_2 = \frac{\cosh x_1 - \cos x_2}{b}, \quad (6.12a)$$

с ортогонални координати x_1 и x_2 и еднакви метрични коефициент h_1 и h_2 . Изборът на бицилиндричния параметър b да бъде

$$b^2 = (1+d)^2 - 1 \quad (6.12b)$$

гарантира преобразуването на границите в координатните линии, както следва:

$$\Sigma_p : x_1 = -\ln(1+d+b), \quad \Sigma_i : x_1 = 0. \quad (6.12c)$$

Означенията, които се използват, съответстват на части 5.1 и 5.3. Оxyz е Декартовата координатна система, Orφz е свързаната с нея цилиндрична координатна система (Фиг. 6.3), минималното разстояние между сферичната частица с повърхност Σ_p и междуфазовата граница Σ_i е d . За определеност ще считаме, че векторът на скоростта на частицата V е насочен по оста Oy и векторът на нейната ъглова скорост ω по оста Ox. За численото моделиране на задачата се следва моделът от тип две вихрови – една скоростна компонента, описан в част 2.4.

Всички геометрични параметри се считат

Частта от оста Oz над частицата се задава с $x_2 = 0$, а между частицата и междуфазовата граница с $x_2 = \pi$.

Аналогично на част 5.1 само първата мода от реда на Фурие по меридианния ъгъл ϕ е различна от нула и безразмерните амплитуди в реда на Фурие за компонентите на скоростта $v_{k,1}$, $v_{k,2}$ и $v_{k,\phi}$, на вихъра $w_{k,1}$, $w_{k,2}$ и $w_{k,\phi}$, и на налягането q_k за всяка една от обемните фази $k = \alpha, \beta$ се дефинират с (5.2a) и (5.2b). Налягането се нормира спрямо вискозитета на конкретната фаза и мярката на скоростта е V при трансляционно движение и ωa при ротационно движение. Използва се моделът, описан в част 2.4 и задачата на Стокс за обемните фази се свежда до три уравнения от втори ред. Имайки предвид конкретния вид на координатната система (6.12a) и представянето на скоростта (5.2a) и (5.2b), системата (2.31) за всяка една от обемните фази $k = \alpha, \beta$ се свежда до [10]

$$\frac{\partial^2 v_{k,\phi}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 v_{k,\phi}}{\partial x_2^2} + 3A_1 \frac{\partial v_{k,\phi}}{\partial x_1} + 3A_2 \frac{\partial v_{k,\phi}}{\partial x_2} + \frac{2}{bh} \frac{\partial w_{k,2}}{\partial x_1} - \frac{2}{bh} \frac{\partial w_{k,1}}{\partial x_2} - \frac{2}{bh} (2A_2 - A_3) w_{k,1} + \frac{6A_1}{bh} w_{k,2} = 0, \quad (6.13a)$$

$$\frac{\partial^2 w_{k,1}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 w_{k,1}}{\partial x_2^2} + 3A_1 \frac{\partial w_{k,1}}{\partial x_1} + A_2 \frac{\partial w_{k,1}}{\partial x_2} - 2A_3 \frac{\partial w_{k,2}}{\partial x_1} + (A_1^2 - A_2^2 - A_3^2) w_{k,1} - 3A_1 A_3 w_{k,2} = 0, \quad (6.13b)$$

$$\frac{\partial^2 w_{k,2}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 w_{k,2}}{\partial x_2^2} + A_1 \frac{\partial w_{k,2}}{\partial x_1} + 3A_2 \frac{\partial w_{k,2}}{\partial x_2} + (1 - 3A_1^2) w_{k,2} + 2(A_2 + A_3) \frac{\partial w_{k,1}}{\partial x_1} + 2A_1 \frac{\partial w_{k,1}}{\partial x_2} + A_1 (A_3 + 4A_2) w_{k,1} = 0. \quad (6.13c)$$

В (6.13) коефициентите A_1 , A_2 и A_3 са известни функции от бицилиндричните координати:

$$A_1 = -\frac{\sinh x_1}{\cosh x_1 - \cos x_2}, \quad A_2 = \frac{\cosh x_1 \cos x_2 - 1}{(\cosh x_1 - \cos x_2) \sin x_2}, \quad A_3 = \frac{\sin x_2}{\cosh x_1 - \cos x_2}. \quad (6.13d)$$

Числената процедура за този клас задачи е описана в [7] и частично в част 6.3.

За да се затвори системата уравнения (6.13) са необходими гранични условия за компонентата на скоростта и двете компоненти на вихъра. На оста на въртене граничните условия са стандартните. В безкрайната точка скоростта и вихрите затихват. На повърхността на частицата е зададена скоростта на движение (транслация по оста Oy или ротация около оста Ox). Тогава от (2.32) и (5.2a) и (5.2b) следва, че за трансляционното движение е в сила:

$$v_{\alpha,\phi} = 1, \quad w_{\alpha,1} = 0, \quad \frac{2}{bh} w_{\alpha,2} + \frac{\partial v_{\alpha,\phi}}{\partial x_1} = 0 \quad \text{при } x_1 = -\ln(1+d+b), \quad (6.14a)$$

а за ротационното движение на повърхността на частицата е изпълнено:

$$v_{\alpha,\phi} = 1 + d - z, \quad w_{\alpha,1} = b^2 h A_1 A_3, \quad \frac{2}{bh} w_{\alpha,2} + \frac{\partial v_{\alpha,\phi}}{\partial x_1} = b A_2 A_3 \quad \text{при } x_1 = -\ln(1 + d + b). \quad (6.14b)$$

На междофазовата граница кинематичните гранични условия и условието за отсъствие на масопренос довеждат до непрекъснатост на скоростта от двете прилежащи страни на повърхността и до нулева нормална компонента на скоростта. Като се използва (2.33), се получава, че:

$$\frac{2}{bh} w_{\alpha,2} + \frac{\partial v_{\alpha,\phi}}{\partial x_1} = \frac{2}{bh} w_{\beta,2} + \frac{\partial v_{\beta,\phi}}{\partial x_1} = 0 \quad \text{при } x_1 = 0, \quad (6.15a)$$

$$v_{\alpha,\phi} = v_{\beta,\phi} = v_{i,\phi}, \quad w_{\alpha,1} = w_{\beta,1} = w_{i,1} \quad \text{при } x_1 = 0, \quad (6.15b)$$

където амплитудите на меридианната компонента на скоростта и компонентата 1 на вихъра на повърхността са означени с $v_{i,\phi}$ и $w_{i,1}$. Граничните условия за тангенциалния баланс на напреженията на междофазовата граница в метода на една скоростна – две вихрови компоненти (2.34) за конкретния случай се опростяват до системата уравнения от втори ред за $v_{i,\phi}$ и $w_{i,1}$ [10,23]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{\alpha,\phi}}{\partial x_1} - \frac{\eta_\beta}{\eta_\alpha} \frac{\partial v_{\beta,\phi}}{\partial x_1} = (K + E)h \left[\frac{\partial^2 v_{i,\phi}}{\partial x_2^2} + (A_3 + 3A_2) \frac{\partial v_{i,\phi}}{\partial x_2} \right] - \\ - \frac{2K}{b} \frac{\partial w_{i,1}}{\partial x_2} - 4(K + E) \frac{A_2}{b} w_{i,1}, \end{aligned} \quad (6.16a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_{\alpha,1}}{\partial x_1} - A_3 w_{\alpha,2} - \frac{\eta_\beta}{\eta_\alpha} \left(\frac{\partial w_{\beta,1}}{\partial x_1} - A_3 w_{\beta,2} \right) = \\ = Eh \left[\frac{\partial^2 w_{i,1}}{\partial x_2^2} + (A_2 + A_3) \frac{\partial w_{i,1}}{\partial x_2} - A_2^2 w_{i,1} \right]. \end{aligned} \quad (6.16b)$$

Безразмерните числа на повърхностния вискозитет на разширение K и на прехлъзване E са дефинирани чрез (5.5d) спрямо вискозитета на фазата α . С това системата от уравнения е затворена и се решава числено.

За амплитудата в налягането от (2.30b) следва формулата

$$q_k = 2rh^2 \left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{w_{k,1}}{h} \right) - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{w_{k,2}}{h} \right) \right]. \quad (6.17a)$$

Като се използват съотношенията за хидродинамичната сила на съпротивление и момента действащ на частицата (2.37) се доказва, че и в двата случая силата има компонента само по оста Oy и момент само по оста Ox . Тогава може да се говори за безразмерен коефициент на вискозно триене f и момент m дефинирани както следва: за транслационно движение $F_y = f\pi\eta_\alpha aV$ и $M_x = m\pi\eta_\alpha a^2V$; за ротационно движение $F_y = f\pi\eta_\alpha a^2\omega$ и $M_x = m\pi\eta_\alpha a^3\omega$. Коефициентите на вискозно триене и момент се пресмятат със съотношенията [10]:

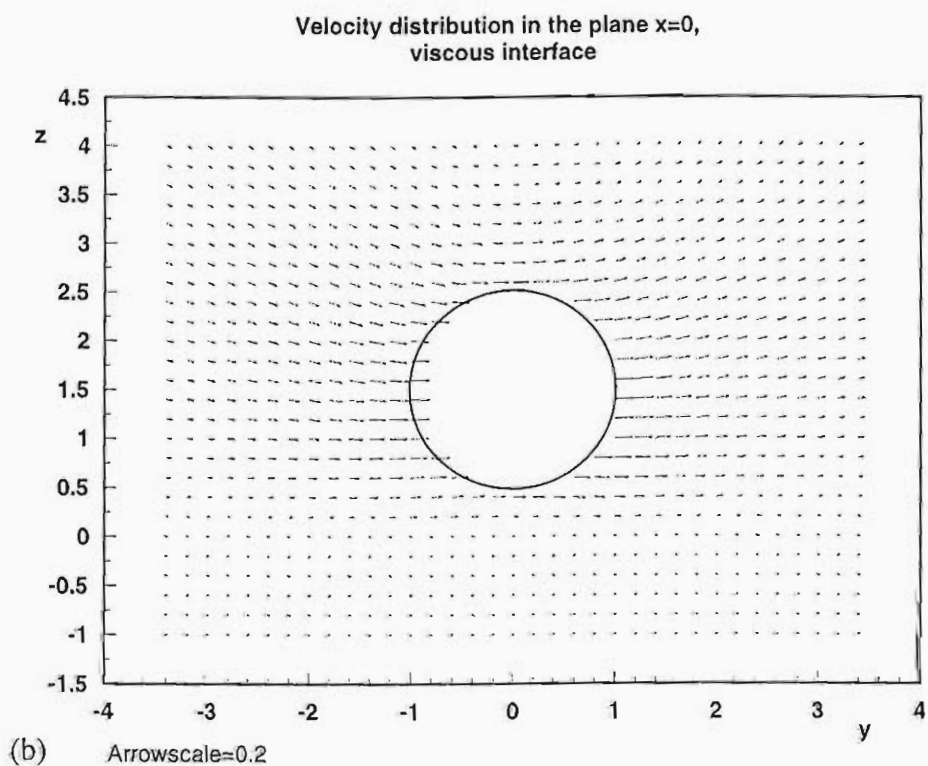
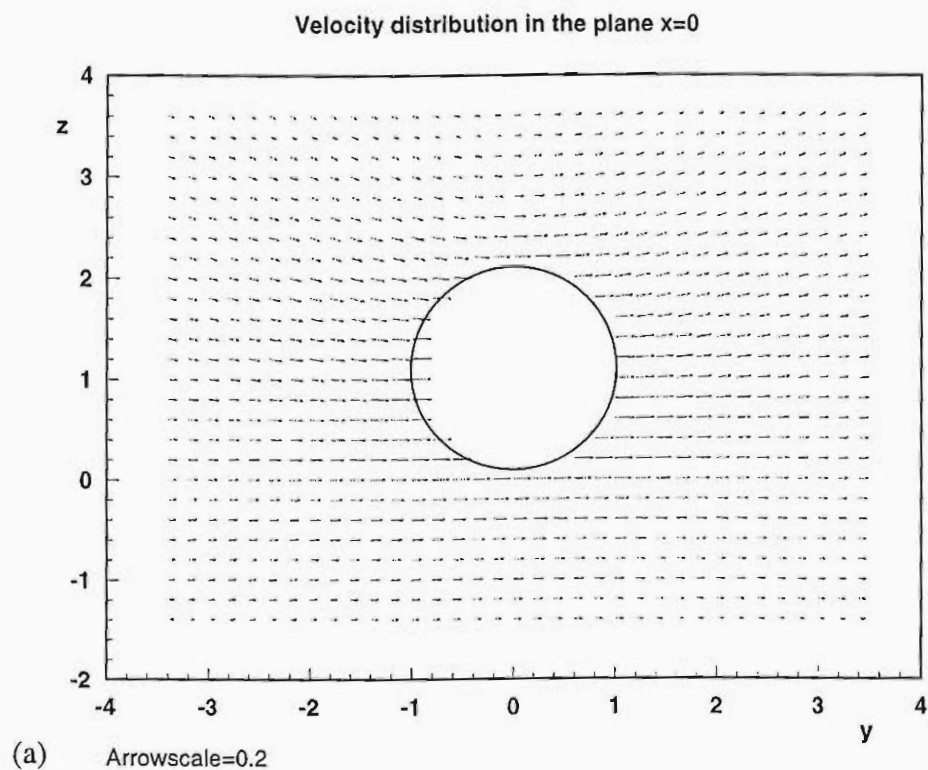
$$f = f_{\text{rot}} + \int_0^{\pi} \left\{ -r \frac{\partial r}{\partial x_1} q_{\alpha} + r \left[1 - \frac{\partial}{\partial x_2} (rh^2 \frac{\partial r}{\partial x_2}) \right] \frac{\partial v_{\alpha, \phi}}{\partial x_1} - \frac{2hr}{b} \frac{\partial r}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} (rw_{\alpha, 1}) \right\} dx_2, \quad (6.17b)$$

$$m = m_{\text{rot}} + \int_0^{\pi} \left[\frac{2r}{b} \frac{\partial}{\partial x_1} (rw_{\alpha, 1}) + r^2 \frac{\partial h}{\partial x_2} \frac{\partial v_{\alpha, \phi}}{\partial x_1} \right] dx_2, \quad (6.17c)$$

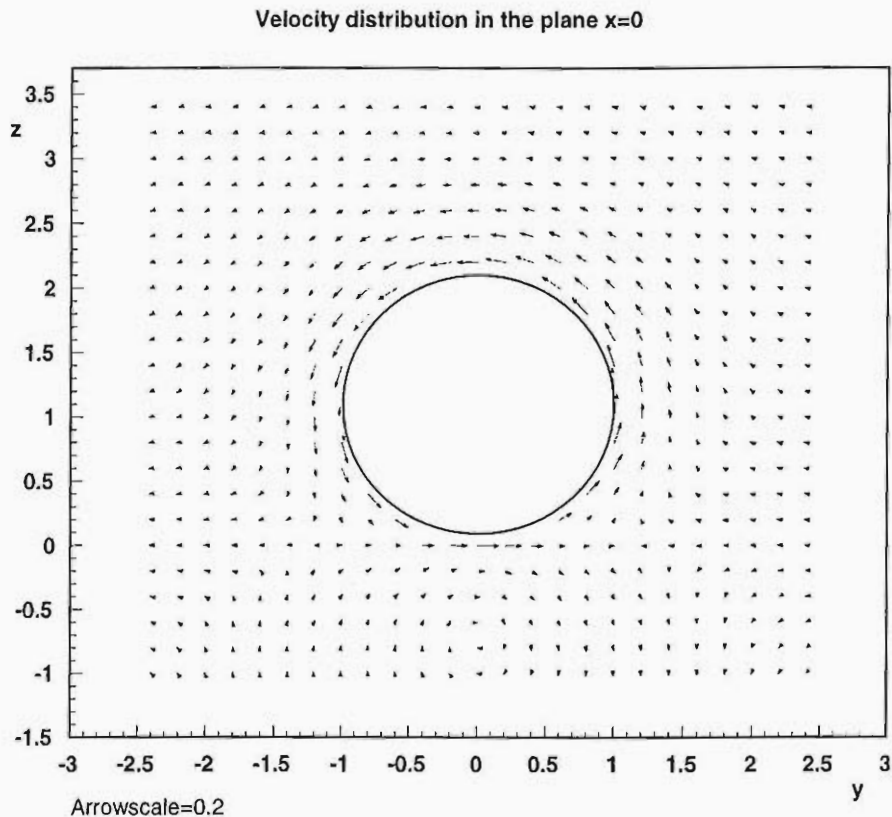
където допълнителните функции f_{rot} и m_{rot} са нули за транслационно движение, а за ротационно движение те се представят със сложни аналитични интеграли, зависещи само от разстоянието d , дадени в [10].

За да се провери адекватността на резултатите, по-късно е намерено и точно аналитично решение на тази задача [23]. Това решение, както и предложеното в част 7.1, са едни от малкото възможни точни решения за взаимодействие на частици с междуфазови граници. Решението, публикувано в [23] е много дълго и обемисто, затова тук само ще бъдат описани резултатите в много сбита форма. Като се следва оригиналната идея на Dean, W. R. & O'Neill, M. E., 1963 и O'Neill, M. E., 1964, доразвита от Lee, S. H. & Leal, G., 1980, решението на задачата в обемните фази за Фурие модите на налягането и скоростта в Декартовата координатна система се представя като функция от бицилиндричните координати. Тези функции могат да се разложат в редове по присъединените полиноми на Лежандър по едната координата и експоненциални функции по другата координата, като интегриращият множител се явява дробна степен на метричния коефициент. След заместване на редовете в системата от гранични условия се получава линейна система за коефициентите на редовете. Тази система има диагонална лентова форма и това позволява тя да бъде решавана числено за много голям брой коефициенти [23].

За илюстрация на основните ефекти, които количествено се определят от разгледания модел, на Фиг. 6.4 са показани типичните векторни полета в равнината $x = 0$ при транслационно движение на частицата за идеална повърхност (а) и за вискозна междуфазова граница (б) при $K = E = 100$. И за двата случая положението на частицата е достатъчно близко до материалната повърхност, $d = 0.1$, а обемните вискозитети на фазите α и β са близки, $\eta_{\beta} / \eta_{\alpha} = 0.907$ (тази стойност е типична за емулсионна междуфазова граница, стойността на E и K съответства за протеннови разтвори, Graham, D. E. & Phillips, M. C., 1980a,b). Вижда се, че влиянието на частицата е доста добре изразено на доста големи разстояния от порядъка на няколко радиуса. Също така големината на скоростта във фазата β е съизмерима с основната скорост при идеална повърхност. Не така стои въпросът за силно вискозна междуфазова граница, където повърхностната скорост е доста по-малка и повърхността е близка по-свойства на тангенциално неподвижна (сравни Фиг. 6.4а и Фиг. 6.4б). Скоростта във фазата α също е повлияна от вискозната повърхност – тя затихва много по-бързо, отколкото за идеална граница.



Фиг. 6.4. Векторно поле на скоростта в равнината $x = 0$ за транслационно движение на частица в близост до идеална разделителна повърхност (a) и вискозна междуфазова граница (b).

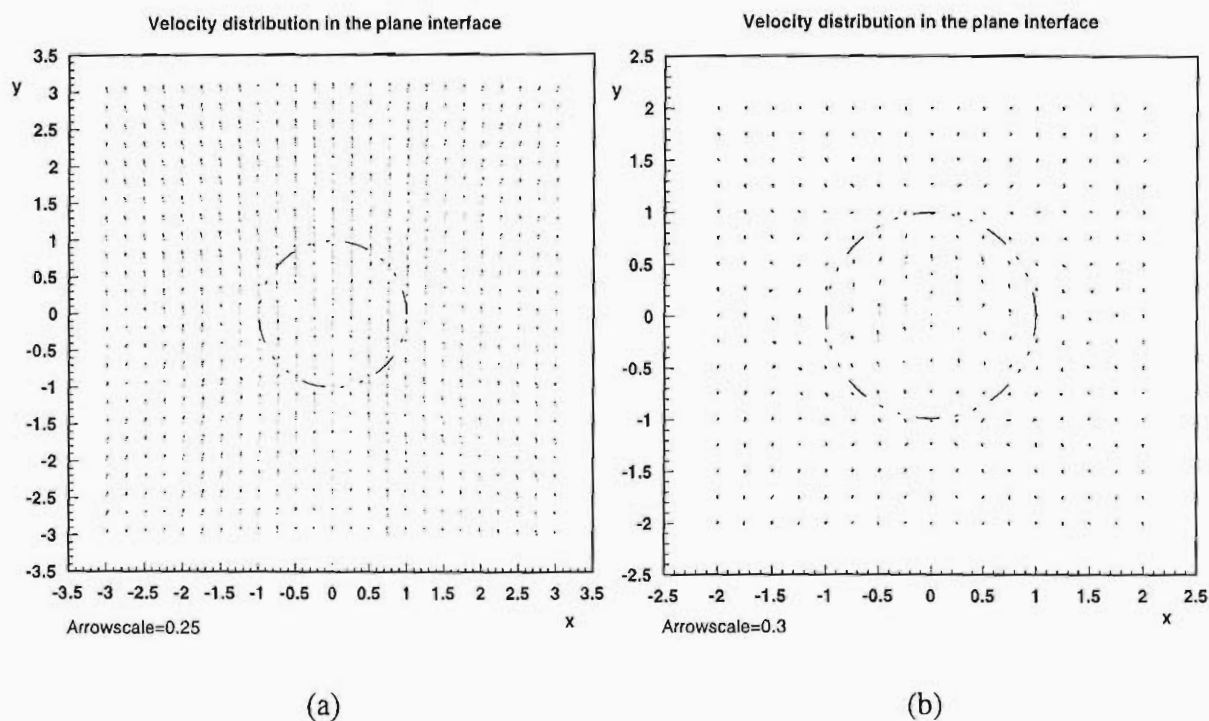


Фиг. 6.5. Векторно поле на скоростта в равнината $x = 0$ за ротационно движение на частицата в близост до идеална междуфазова повърхност.

На Фиг. 6.5 е показано разпределението на скоростта в равнината $x = 0$ за ротационно движение на частицата в присъствие на идеална междуфазова повърхност. Положението на частицата е достатъчно близко както и на Фиг. 6.4, $d = 0.1$, а отношението на обемните вискозитети на фазите α и β е $\eta_\beta / \eta_\alpha = 0.907$. В този случай скоростта затихва много по-бързо, отколкото при трансляция на частицата и движението на флуида е концентрирано основно около нея. Дори и за идеална граница, когато дисипацията на енергия е най-малка, във фазата β скоростта на флуида е доста ниска. Интересно е да се отбележи добре изразеният вихров характер на движението под частицата във фазата β – центърът на вихъра е почти симетричен на центъра на частицата спрямо разделящата повърхност.

За по-ясна представа за спецификата на течението на междуфазовата граница S_i на Фиг. 6.6 са илюстрирани числено определените векторни полета на повърхностната скорост, съответстващи на параметрите на Фиг. 6.4, за трансляционно движение на частицата в близост до материалната граница $d = 0.1$. Добре се очертават две основни тенденции. Първо, много по-малките градиенти на скоростта и по-широката област на нейното разпространение за идеална граница. Повишаването на повърхностния вискозитет довежда до съществено намаляване на повърхностната подвижност, дори и

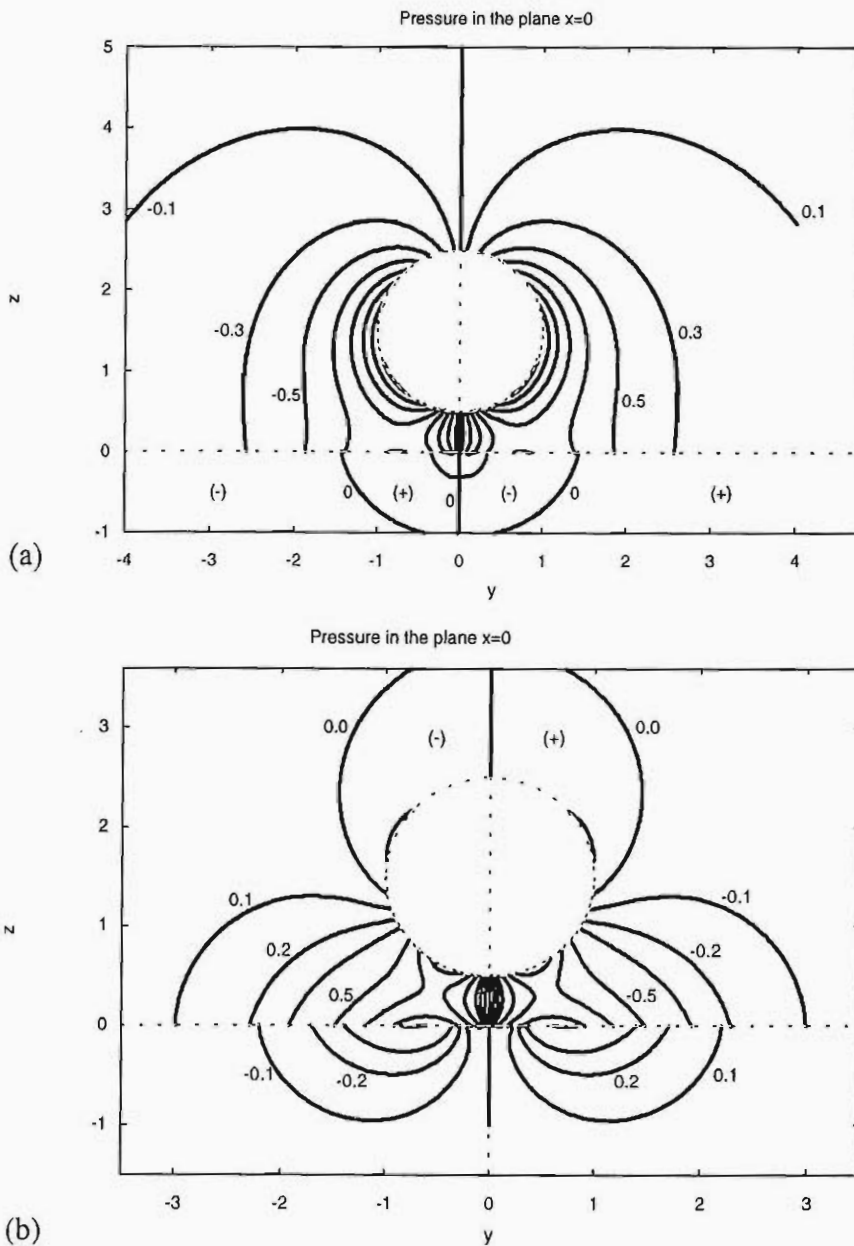
при много големи стойности на K и E . Второ, независимо от бързото затихване на смущенията на скоростта с увеличаване на разстоянието от частицата, в непосредствена близост под нея скоростта има съизмерими стойности с транслационната скорост V . Силно вискозната природа на междуфазовата граница не променя нейния флуиден характер в непосредствена близост до движещи се твърди тела. Тези взаимодействия са силно локализирани около най-тънката прослойка течност, където налягането се променя съществено.



Фиг. 6.6. Векторно поле на повърхностната скорост за транслационно движение на частица в близост до идеална разделителна повърхност (a) и вискозна междуфазова граница (b).

Разпределението на налягането при движението на частицата затихва по-бързо от това на скоростта. На Фиг. 6.7 са начертани изобарите на потока за случай на идеална повърхност и средни разстояния, $d = 0.5$. Двата типа движение, транслационното (Фиг. 6.7a) и ротационното (Фиг. 6.7b), показват и определени различия в картината за налягането. Интересно е да се отбележи, че ако за скоростта смущенията имат различни скали на затихване, то за наляганята те и в двата случая се разпростират на приблизително една и съща област. Това показва, че основният принос в силата на вискозно триене за ротационното движение идва от преразпределението на налягането. Също така, при ротационно движение над частицата се образува област на смяна на знака на смущенията в налягането (сравни Фиг. 6.7a и 6.7b). Но и в двата случая в областта на филма между частицата и материалната граница налягането почти не

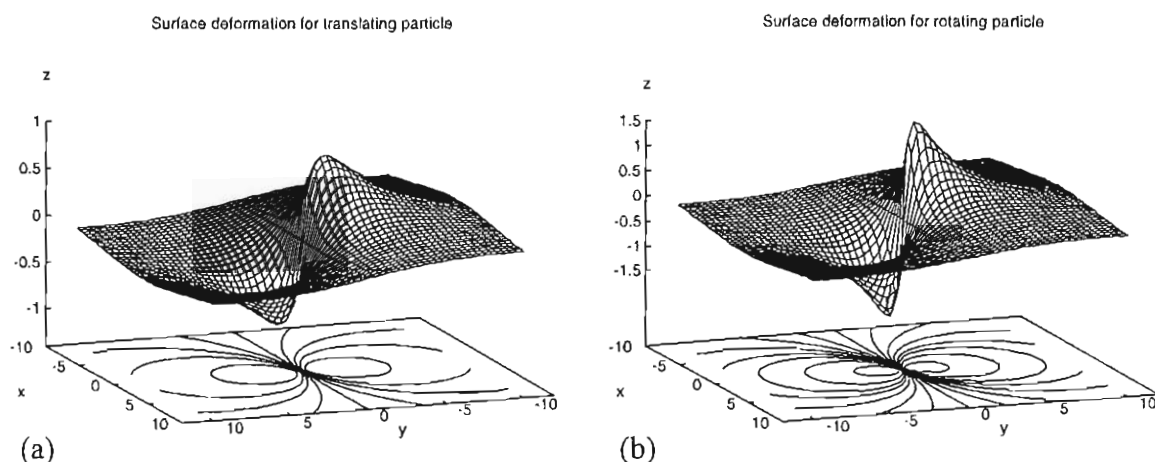
зависи от вертикалната координата – това потвърждава приближенията за тънки течни филми в части 7, 8 и 9.



Фиг. 6.7. Изобари на течението в равнината $x = 0$ за идеална междуфазова граница: а) транслационно движение; б) ротационно движение. Разстоянието между частицата и повърхността е $d = 0.5$, отношението на вискозитетите на обемните фази е $\eta_\beta / \eta_\alpha = 0.907$.

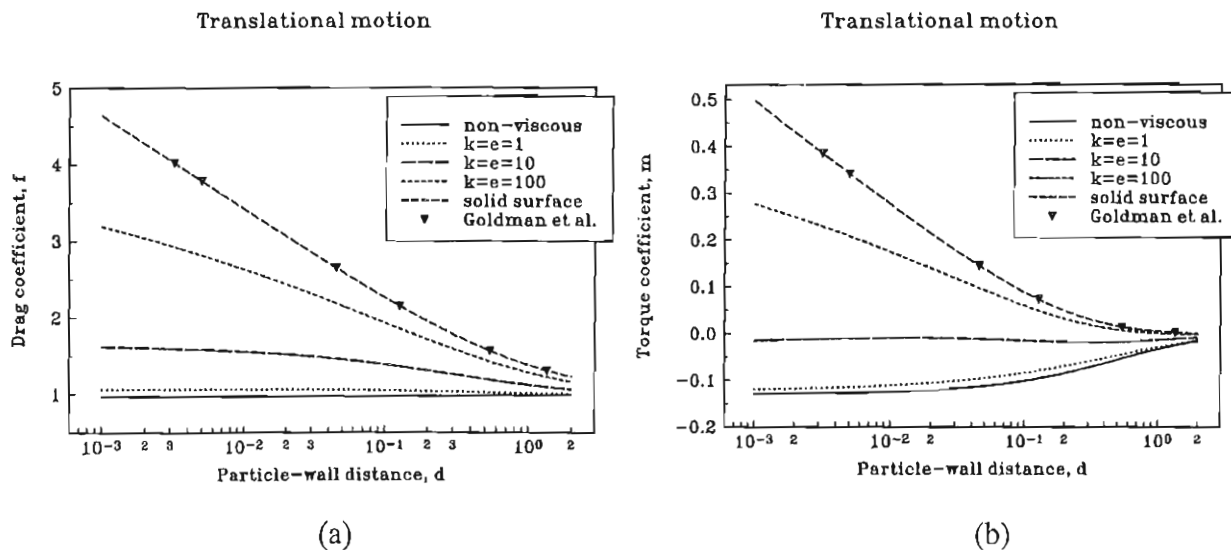
На Фиг. 6.7 се потвърждават и очакванията, че при транслационно движение на частицата преди нея налягането е по-голямо отколкото след и че при ротационно движение в областта на филма преди частицата по посока на въртене налягането също е по-голямо отколкото след нея. Най-добрата илюстрация на този факт е смущението във

формата на повърхността на материалната граница. Основното предположение на задачата за малки капилярни числа дава възможност да се определят параметрите на течението за несмутени граници и след като те са известни да се изчисли поправката във формата пропорционална на капилярното число. На Фиг. 6.8 са дадени формите на повърхността, нормирани спрямо капилярното число, т.е. реалното смущение е умножено по малък параметър. Частицата се намира на разстояние $d = 0.1$ от идеална междуфазова повърхност и извършва транслационно (Фиг. 6.8a) или ротационно (Фиг. 6.8b) движение. Обемните фази имат съизмерими вискозитети, $\eta_\beta / \eta_\alpha = 0.907$. Важно е да отбележим, че при една и съща интензивност на потока деформацията на повърхността при ротационно движение е по-силно изразена, височината и дълбочината, както и наклона на “хълмчето” и “ямичката” на Фиг. 6.8b са по големи от тези на Фиг. 6.8a.



Фиг. 6.8. Деформация на идеална междуфазова повърхност при транслационно (a) и ротационно (b) движение на частица на разстояние $d = 0.1$ от границата.

Разгледаните до момента характеристики, скорост, налягане и деформация на повърхността, дават нагледна представа за типа на потока, неговата интензивност и градиентите на основните величини. Те помагат да се даде правилна физическа интерпретация на по-важните параметри, коефициент на хидродинамично съпротивление и момент. Също така те дават възможност да се получи правилна представа за линейната комбинация от двата типа течения, която всъщност е физически реалната при движение на частица под действие на сила, успоредна на разделящата повърхност. В най-общия случай към този клас движения е необходимо да се прибавят и движенията на частицата директно към повърхността, които в случай на тънък филм са разгледани в част 7.

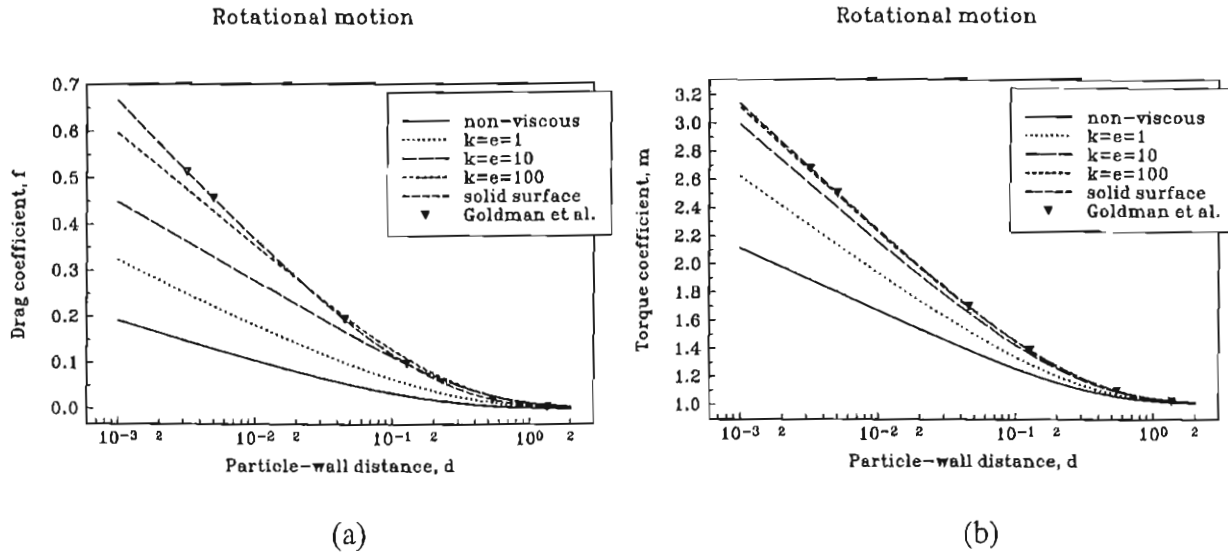


Фиг. 6.9. Относителен коефициент на вискозно съпротивление (a) и на момент (b) за транслационно движение на частицата като функция от разстоянието до междуфазовата повърхност.

На Фиг. 6.9 са показани числените резултати за относителните коефициенти на вискозно триене (a) и за момента (b) при транслационно движение на частица в присъствие на междуфазова граница. Тези коефициенти са $f/6$ (спрямо Stokes, G. G., 1851) и $m/8$ (спрямо Kirchhoff, G., 1876). Както и досега отношението на вискозитетите на обемните фази $\eta_\alpha/\eta_\beta = 0.907$ съответства на вода и n -декан при 20°C . Както би трябвало да се очаква, с намаляването на разстоянието до повърхността коефициентът на триене нараства, при това по-вискозната междуфазова повърхност води и до по-голямо съпротивление. При големи разстояния всички криви се сливат в константната линия 1. По-интересно е поведението на момента на частицата (Фиг. 6.9b). При ниски стойности на повърхностния вискозитет триенето с обемната фаза над частицата е по-малко откъм страната на повърхността и моментът е отрицателен. След определени стойности на повърхностния вискозитет увеличаването му способства за по-голямото триене на частицата със слоя между нея и материалната граница и това води до обръщане на знака. При големи разстояния течението е симетрично спрямо частицата и моментът е пренебрежимо малък. За проверка на графиките са нанесени асимптотичните резултати на Goldman, A. J. *et al.*, 1967 за твърда стена. Вижда се отличното съвпадение.

В случай на ротационно движение на Фиг. 6.10 са нанесени числените резултати за относителните коефициенти на вискозно триене (a) и за момента (b). Останалите параметри са същите както и на Фиг. 6.9. Изводите за момента на частицата съответстват на изводите за коефициента на съпротивление при транслационно

движение. По-вискозната междуфазова граница допринася за по-големия вискозен момент (Фиг. 6.10b). Силата на вискозно триене за ротационно движение е винаги положителна (Фиг. 6.10a), т.е. нейната посока не зависи от типа на повърхността. Променя се големината на коефициента на вискозно съпротивление, който нараства както с нарастване на повърхностния вискозитет, така и с намаляване на разстоянието до повърхността.



Фиг. 6.10. Относителен коефициент на вискозно триене (a) и на момент (b) за ротационно движение на частица в близост до материална граница.

В заключение ще бъде разгледано стационарното движение на частицата под действието на постоянна външна сила F_{ext} , насочена успоредно на междуфазовата граница. Най-общо частицата би извършвала транслационно движение със скорост V_{st} , на което съответстват коефициентите на триене и момент f_{tr} и ω_{tr} и ротационно движение с ъглова скорост ω_{st} , което поражда съответно коефициентите f_{rot} и ω_{rot} . За да се движи частицата равномерно, сумата на силите е равна на нула, както и сумата на моментите е равна на нула, т.е.

$$F_{ext} = f_{tr}\pi\eta_\alpha aV_{st} + f_{rot}\pi\eta_\alpha a^2\omega_{st}, \quad 0 = m_{tr}\pi\eta_\alpha a^2V_{st} + m_{rot}\pi\eta_\alpha a^3\omega_{st}. \quad (6.18a)$$

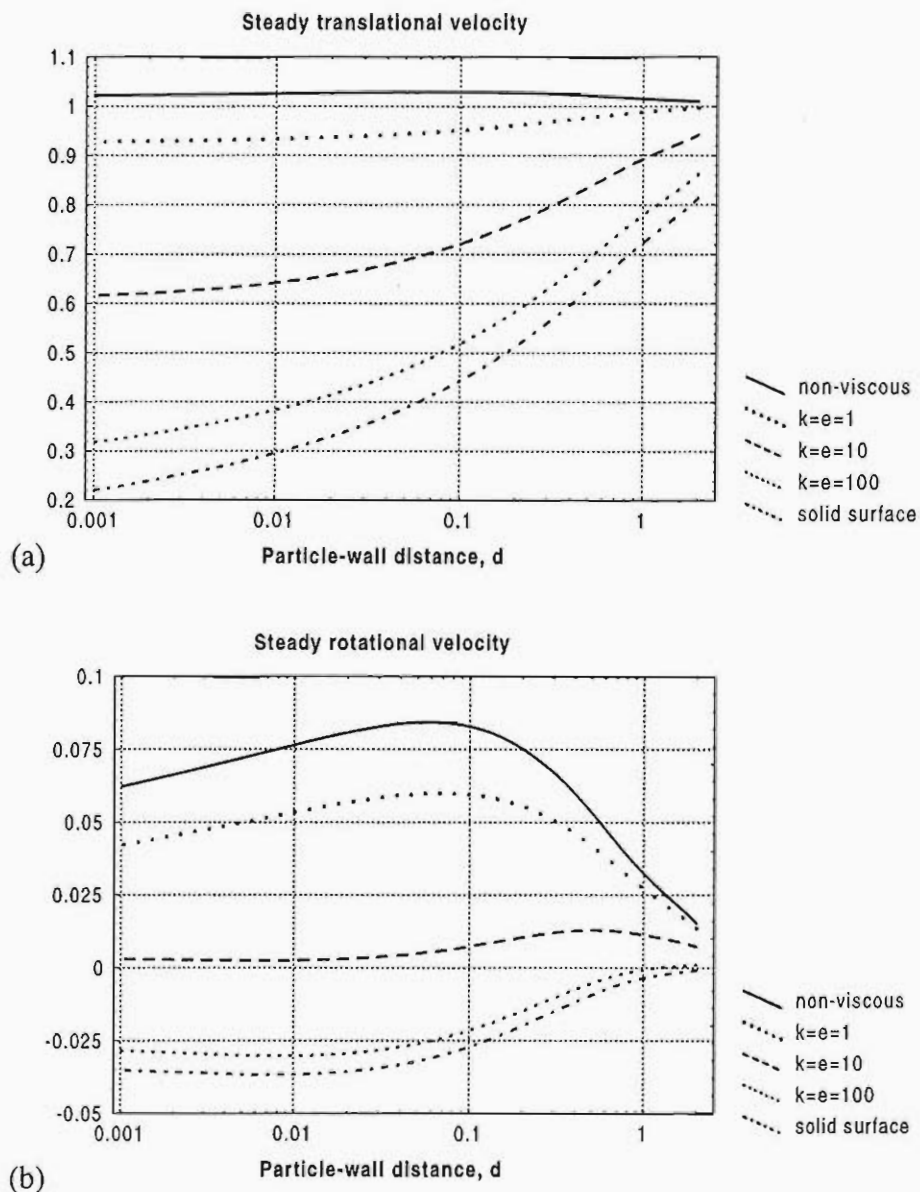
За обезразмеряване на параметрите е удобно да се използва еквивалентна Стоксова скорост, дефинирана чрез

$$F_{ext} \equiv 6\pi\eta_\alpha aV_{Stokes}. \quad (6.18b)$$

След като се реши системата уравнения (6.18) се получават скоростта и моментът:

$$\frac{V_{st}}{V_{Stokes}} = \frac{6m_{rot}}{f_{tr}m_{rot} - f_{rot}m_{tr}}, \quad \frac{a\omega_{st}}{V_{Stokes}} = -\frac{6m_{tr}}{f_{tr}m_{rot} - f_{rot}m_{tr}}. \quad (6.19)$$

На Фиг. 6.11 са илюстрирани зависимостите на стационарната транслационна (a) и ротационна скорост (b) от разстоянието до материалната граница.

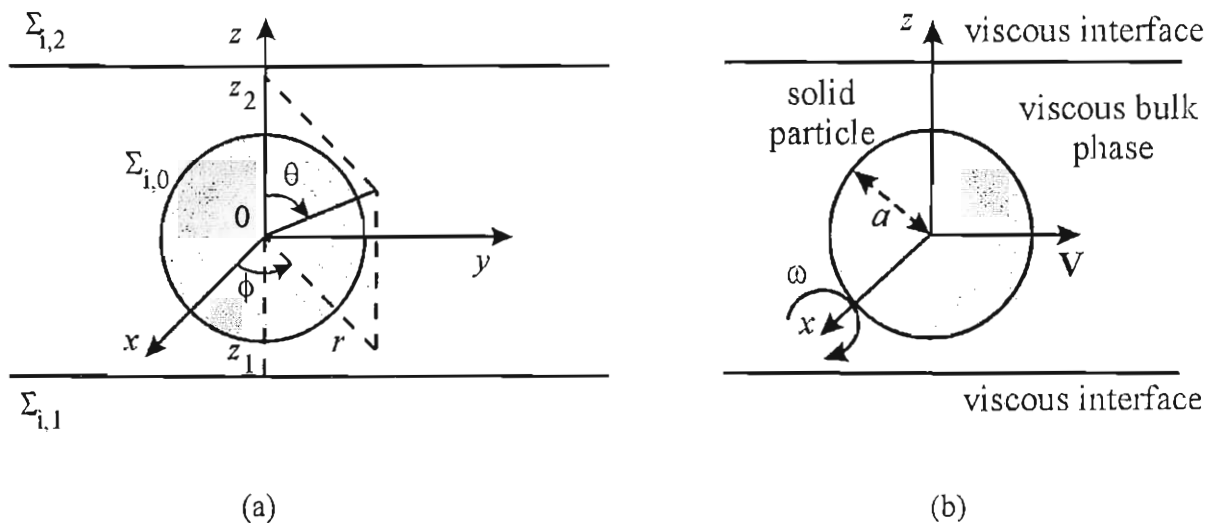


Фиг. 6.11. Безразмерни стационарни скорости на трансляция (а) и ротация (b) на частица, движеща се под действието на външна сила успоредна на междуфазовата повърхност.

От графиките на Фиг. 6.11 следва, че с повишаване на повърхностния вискозитет и намаляване на разстоянието до междуфазовата граница трансляционната скорост на частицата намалява, както и абсолютната стойност на ъгловата скорост. Единствено при много ниски повърхностни вискозитети или идеални граници се отбелязва слабо покачване на скоростта с приближаване до повърхността. Но във всички случаи ъгловите скорости са доста малки.

6.3. ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ГРАНИЦИТЕ НА ФЛУИДЕН СЛОЙ ВЪРХУ ХИДРОДИНАМИЧНОТО СЪПРОТИВЛЕНИЕ И МОМЕНТ НА ЧАСТИЦА, ДВИЖЕЩА СЕ В БЛИЗОСТ ДО МЕЖДУФАЗОВИ ПОВЪРХНОСТИ

Наред с близките хидродинамични взаимодействия между капка и междуфазова граница, от определен интерес са и по-сложните взаимодействия, когато движението на частицата се осъществява във флуиден слой. За първи път задачата в случай на твърди граници на слоя е решавана от Shapira, M. & Haber, S., 1988, 1990, като авторите са използвали метода на отраженията. Нашата цел е да отчетем влиянието на повърхностната реология и да използваме подход, който дава възможност за изследване на взаимодействията на много малки разстояния, където методът на отраженията е неприложим [7].



Фиг. 6.12. Схема на движение на частица във флуиден слой: а) геометрични параметри; б) транслационна скорост V и ротационна скорост ω на частицата.

Да означим с $Oxyz$ Декартовата координатна система свързана с центъра на частицата, а с $O'r\phi z$ съответната цилиндрична координатна система (Фиг. 6.12а). Всички геометрични линейни размери се считат обезразмерени спрямо радиуса на частицата a . Тогава двете плоски междуфазови повърхности $\Sigma_{i,k}$ се задават с вертикалните си координати z_k ($k = 1, 2$). Повърхността на частицата $\Sigma_{i,0}$ е определена с уравнението $r^2 + z^2 = 1$. За разлика от разгледаните геометрии в части 5.1, 5.3 и 6.2, в този случай не съществува просто конформно изображение на областта в правоъгълник (Nehari, Z., 1952; Dettman, J. W., 1965; Ahlfors, L. A., 1979; Carrier, G. F. *et al.*, 1983; Henrici, P., 1986; Floryan, J. M. & Zemachm C., 1993). Следователно решението на задачата е възможно да се проведе само числено и най-простата за случая цилиндрична координатна система е най-подходяща.

Аналогично на част 6.2 векторът на скоростта на частицата \mathbf{V} е насочен по оста Oy и векторът на нейната ъглова скорост ω по оста Ox (Фиг. 6.12b). Налягането се нормира спрямо вискозитета на флуидния слой η и мярката на скоростта е V при транслационно движение и ωa при ротационно движение. Също така само първата мода от реда на Фурие по меридианния ъгъл ϕ е различна от нула, т.е. компонентите на скоростта и налягането на флуида се представят чрез амплитудите си като:

$$v_r = R(r, z) \sin \phi, \quad v_\phi = F(r, z) \cos \phi, \quad v_z = Z(r, z) \sin \phi, \quad p = P(r, z) \sin \phi. \quad (6.20a)$$

Аналогично на разглежданията в част 6.2 може да се говори за безразмерен коефициент на вискозно триене f и момент m , дефинирани както следва: за транслационно движение $F_y = f\pi\eta aV$ и $M_x = m\pi\eta a^2V$; за ротационно движение $F_y = f\pi\eta a^2\omega$ и $M_x = m\pi\eta a^3\omega$. Като се използват дефинициите за силата и момента (2.37) и се въведе полярен ъгъл θ за коефициентите на вискозно триене и момент се получават формулите [7]:

$$f = \int_0^\pi \left(-P + \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{\partial F}{\partial r} - \frac{\partial Z}{\partial z}\right) \sin^2 \theta d\theta + \int_0^\pi \left[\sin \theta \left(\frac{\partial R}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial r}\right) + Z\right] \cos \theta d\theta, \quad (6.20b)$$

$$m = \int_0^\pi \left[\sin \theta \left(\frac{\partial R}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial r}\right) + \cos \theta \left(3\frac{\partial Z}{\partial z} - \frac{\partial F}{\partial r}\right)\right] \sin^2 \theta d\theta - \int_0^\pi \left[\sin \theta \left(\frac{\partial R}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial r}\right) + Z\right] \cos^2 \theta d\theta, \quad (6.20c)$$

като интегралите се взимат по полярната параметризация на повърхността на частицата $\Sigma_{i,0}$, $r = \sin \theta$ и $z = \cos \theta$.

Като се използва постановката на задачата в термините на една компонента на скоростта – две компоненти на вихъра (част 2.4) се въвеждат компонентите на вихъра ψ и ζ чрез съотношенията:

$$\psi \equiv \frac{\partial}{\partial r}(rF) - R, \quad \zeta \equiv \frac{\partial}{\partial z}(rF) - Z. \quad (6.21a)$$

Тогава от (2.30b) за налягането се получава простата връзка [7]

$$P \equiv r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi}{r}\right) + \frac{\partial \zeta}{\partial z}. \quad (6.21b)$$

Системата уравнения за компонентата на скоростта и двете компоненти на вихъра (2.31) се опростява съществено в цилиндрична координатна система. Достатъчно е да се въведат единични метрични коефициенти и да се преозначат координатите. Следователно, за компонентата на скоростта се получава уравнението

$$\frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0, \quad (6.22a)$$

а за компонентите на вихъра – системата

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - \frac{\zeta}{r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0. \quad (6.22b)$$

Системата (6.22) се решава при стандартните гранични условия на оста на симетрия, за известна скорост на повърхността на частицата [виж (2.32)] и за затихване на всички стойности на скоростта, вихъра и налягането на големи разстояния от частицата. На материалните повърхности са изпълнени съотношенията за отсъствие на масообмен и за баланс на тангенциалните напрежения, свеждащи се от (2.34) до най-простата им форма за плоска повърхност:

$$(-1)^k \frac{\partial F}{\partial z} = (K_k + E_k) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial F}{\partial r} \right) - \frac{K_k}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - (K_k + 2E_k) \frac{\psi}{r^2} \quad \text{при } z = z_k, \quad (6.23a)$$

$$(-1)^k \frac{\partial \psi}{\partial z} = E_k \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad \text{при } z = z_k, \quad \frac{\partial}{\partial z} (rF) = \zeta \quad \text{при } z = z_k, \quad (6.23b)$$

където $k = 1, 2$ съответства за всяка една от междуфазовите граници $\Sigma_{i,k}$ (Фиг. 6.12).

Основното предимство на метода описан в част 2.4 е, че разнотипните уравнения и гранични условия се свеждат до добре дефинирана математическа задача, която може да се решава с помощта на различни числени методи (Brebbia, С. А., 1978; Fletcher, С. А. J., 1984, 1991). За да се достигне максимално добра точност за диференчните методи е добре да се използва неравномерна мрежа с по-голям брой възли. Тогава се налага задачата да се решава итерационно. Един от най-подходящите методи за тази цел е методът ADI (Alternating Direction Implicit), доказан в най-обща форма от Douglas, J. & Gunn, J. E., 1964. Този метод е итерационен по изкуствено въведеното числено време t . Ще означаваме с индекс "0" стойностите на функциите в даден момент t_0 , с "+" – стойностите в момент $t_0 + \delta t / 2$ и с "1" – в последващия момент $t_0 + \delta t$. Тогава всяка една линейна задача за величината Φ с разделими линейни оператори по координатите L_r и L_z може да се запише в нестационарна числена форма:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = L_r[\Phi] + L_z[\Phi]. \quad (6.24a)$$

Двустъпковият алгоритъм ADI предлага на първата итерационна стъпка да се определя:

$$\frac{2\Phi^+}{\delta t} - L_r[\Phi^+] = \frac{2\Phi^0}{\delta t} + L_z[\Phi^0], \quad (6.24b)$$

а на втората – да се решава уравнението:

$$\frac{2\Phi^1}{\delta t} - L_z[\Phi^1] = 2 \frac{2\Phi^+ - \Phi^0}{\delta t} - L_r[\Phi^0]. \quad (6.24c)$$

Douglas, J. & Gunn, J. E., 1964 доказват, че методът е от втори порядък по времето и е абсолютно сходящ. При това на всяка стъпка се решава съответното линейно уравнение (6.24b) и (6.24c), но само по едното направление, което дава възможност за голям обем на масивите и бърза процедура за пресмятане.

В нашия случай приложението на този подход е ограничено от граничните условия. Независимо от това за всички случаи разгледани в части 5.1, 5.3, настоящата и 6.4 е показан подходящ начин за прилагането му. Тук ще бъде скициран най-простият вариант [7]. Задачата (6.22) с гранични условия (6.23) се решава с четири итерационни стъпки. След прилагане на процедурата (6.24) първата итерационна стъпка довежда до следната система от две уравнения за момента време $t_0 + \delta t/2$:

$$\frac{2F^+}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 F^+}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial F^+}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^+}{\partial r} - \frac{\psi^+}{r^2} \right) = \frac{2F^0}{\delta t} + \left(\frac{\partial^2 F^0}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^0}{\partial z} \right), \quad (6.25a)$$

$$\frac{2\psi^+}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \psi^+}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^+}{\partial r} \right) = \frac{2\psi^0}{\delta t} + \frac{\partial^2 \psi^0}{\partial z^2}. \quad (6.25b)$$

Тя се решава по r със стандартните гранични условия на оста на симетрия, на частицата и безкрайната точка. Граничното условие (6.23) поражда на тази стъпка уравненията:

$$\begin{aligned} \frac{2F^+}{\delta t} - [(K_k + E_k) \left(\frac{\partial^2 F^+}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial F^+}{\partial r} \right) - \frac{K_k}{r} \frac{\partial \psi^+}{\partial r} - (K_k + 2E_k) \frac{\psi^+}{r^2}] &= \frac{2F^0}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial F^0}{\partial z}, \\ \frac{2\psi^+}{\delta t} - [E_k \left(\frac{\partial^2 \psi^+}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^+}{\partial r} \right)] &= \frac{2\psi^0}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial \psi^0}{\partial z}. \end{aligned} \quad (6.25c)$$

Втората стъпка се отнася за същия момент време $t_0 + \delta t/2$, но служи за пресмятане на ζ^+ . От (6.22b) прилагайки (6.24) следва:

$$\frac{2\zeta^+}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \zeta^+}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta^+}{\partial r} - \frac{\zeta^+}{r^2} \right) = \frac{2\zeta^0}{\delta t} + \left(\frac{\partial^2 \zeta^0}{\partial z^2} \right) - \frac{2}{r} \frac{\partial \psi^+}{\partial z}. \quad (6.26)$$

Това е възможно само защото от предходната стъпка вече е известна стойността ψ^+ . Уравнението (6.26) се решава по r с гранични условия на Дирихле на всички повърхности, а тези условия са определени, защото от предходната стъпка F^+ е пресметнато. И на двете стъпки, получените диференциални уравнения от втори ред по r със съответните им гранични условия се решават като се използва стандартен диференчен метод с втори ред точност по координатата, привеждащ уравнението в линейна система за стойността на функцията във възлите на мрежата. Линейната система е от лентов тип, което налага допълнителното разработване на обобщен метод на Thomas за най-бързото и решаване (Jennings, A., 1977).

На третата итерационна стъпка в числения момент време $t_0 + \delta t$, поради спецификата на граничните условия, се решава първо задачата за F^1 и ζ^1 [сравни с (6.25)]. След прилагане на (6.24) към (6.22) следва:

$$\frac{2F^1}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 F^1}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^1}{\partial z} \right) = \frac{2(2F^+ - F^0)}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 F^0}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi^0}{\partial z} \right), \quad (6.27a)$$

$$\frac{2\zeta^1}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \zeta^1}{\partial z^2} \right) = \frac{2(2\zeta^+ - \zeta^0)}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \zeta^0}{\partial z^2} \right), \quad (6.27b)$$

с обикновените гранични условия на повърхността на частицата, на оста на симетрия и на безкрайност. При решаването на (6.27a)-(6.27b) се използва и съответната форма на граничното условие на междуфазовите граници:

$$\frac{2F^1}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial F^1}{\partial z} = \frac{2(2F^+ - F^0)}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial F^0}{\partial z}, \quad \frac{\partial}{\partial z}(rF^1) = \zeta^1. \quad (6.27c)$$

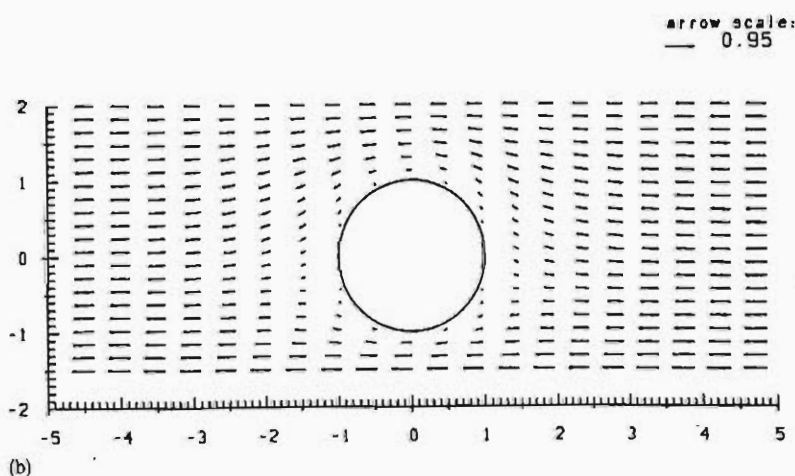
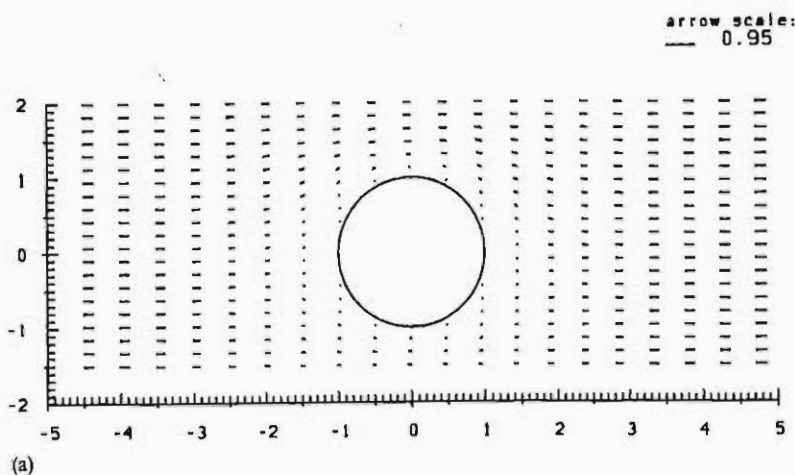
Последната итерационна стъпка в числения момент време $t_0 + \delta t$ се отнася до останалата неопределена величина ψ^1 , която се отделя от другите поради граничните условия на частицата, в които фигурират вече определените от предходната итерация F^1 и ζ^1 . От (6.22) и (6.24) следва:

$$\frac{2\psi^1}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \psi^1}{\partial z^2}\right) = \frac{2(2\psi^+ - \psi^0)}{\delta t} - \left(\frac{\partial^2 \psi^0}{\partial z^2}\right). \quad (6.28a)$$

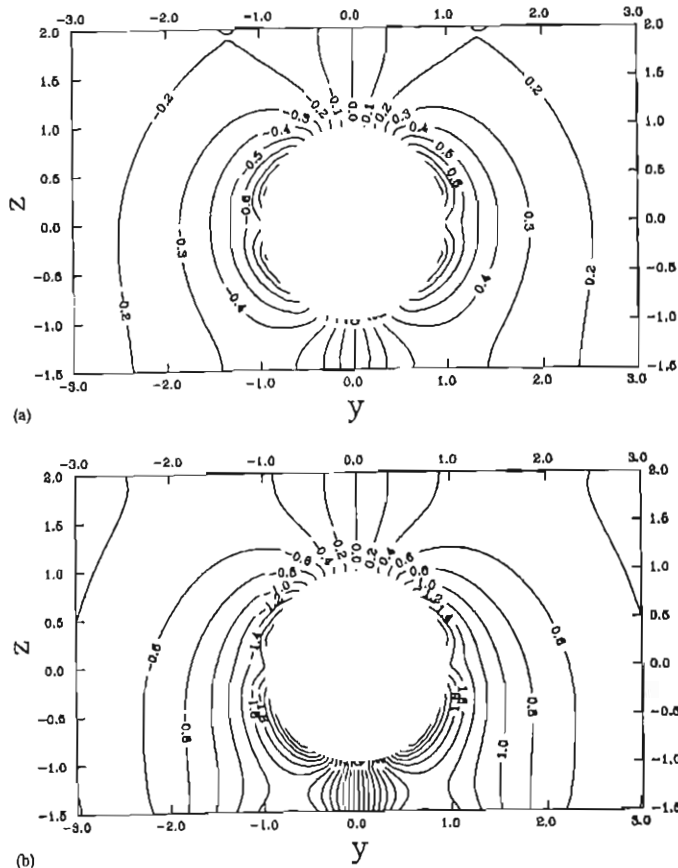
Граничните условия на междуфазовите граници също приемат достатъчно проста форма. От (6.23) и (6.24) се получава:

$$\frac{2\psi^1}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial \psi^1}{\partial z} = \frac{2(2\psi^+ - \psi^0)}{\delta t} - (-1)^k \frac{\partial \psi^0}{\partial z}. \quad (6.28b)$$

И на двете последни стъпки, получените гранични задачи от втори ред по z се решават чрез диференчен метод с втори ред точност по координатата. За линейната система се прилага обобщеният метод на Thomas за най-бързото и решаване (Jennings, A., 1977).



Фиг. 6.13. Поле на скоростта за трансляционно движение на частица в близост до идеални междуфазови граници (а) и до силно вискозна материална повърхност (б). За по-голяма илюстративност полето на скоростта е инвертирано спрямо безкрайната точка.



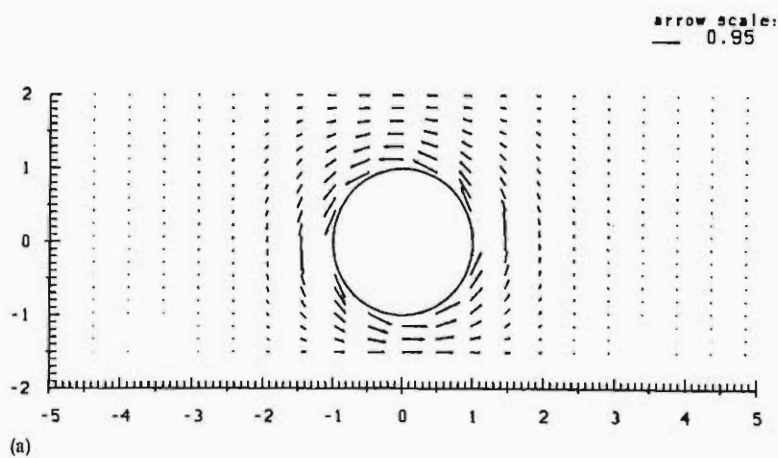
Фиг. 6.14. Изобари на потока при транслационно движение на частицата. Горната повърхност е идеална, а долната – идеална (а) или вискозна (б).

потокът силно се подтиска при наличие на частица. Влиянието на вискозната повърхност се разпространява широко и достига дори до идеалната повърхност. Следователно взаимодействията са много далекодействащи. Обратно при идеални повърхности потокът остава непроменен далеч от частицата и градиентите му са много по-слаби отколкото в безкраен флуид или при наличие дори само на една междуфазова граница. Тези изводи се илюстрират още по-ясно на Фиг. 6.14. Изолиниите под частицата за вискозна материална граница са разположени много по нагъсто отколкото за идеална повърхност. Асиметрията на изобарите за случая на идеални граници се дължи единствено на различните разстояния до повърхностите. Горната повърхност е избрана на малко по-голямо разстояние от частицата от долната: $z_1 = -1.5$ и $z_2 = 2.0$.

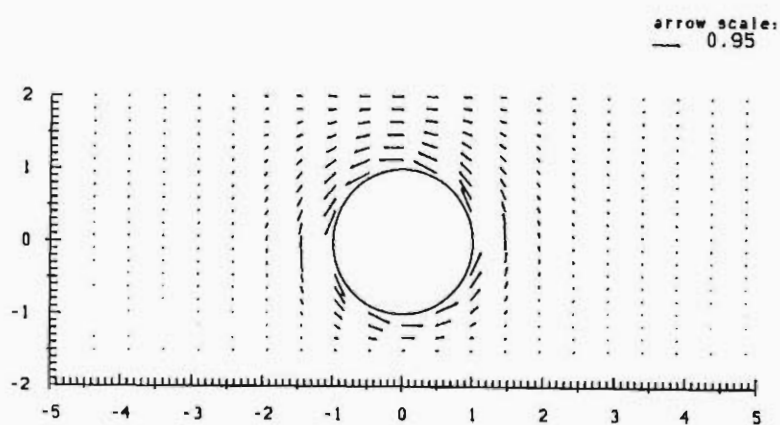
Аналогичните резултати за ротационно движение на частица са показани на Фиг. 6.15 (полето на скоростта) и Фиг. 6.16 (изобарите на потока). Параметрите на системата са избрани да съответстват точно на тези от Фиг. 6.13 и 6.14 за да може по-удобно да се прави сравнение между тях. Потвърждава се основната тенденция от част 6.2 – ротационното движение на частицата има много по-малка интензивност от транслационното и смущенията в потока затихват много по-бързо.

За да се демонстрират основните физически изводи за транслационно движение на частица в слое с материални граници, на Фиг. 6.13 и 6.14 са показани числените резултати за полето на скоростта и изобарите на налягането в потока. Горната повърхност и в двата случая е приета за идеална. За графиките означени с (а) долната повърхност се счита идеална, а за тези съответстващи на силно вискозна долна повърхност (б) е прието, че безразмерните числа са $E_1 = K_1 = 10$.

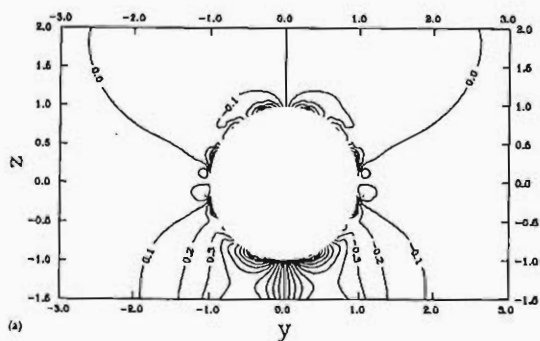
От Фиг. 6.13 могат да се направят следните изводи. С увеличаване на повърхностния вискозитет на един от слоевете



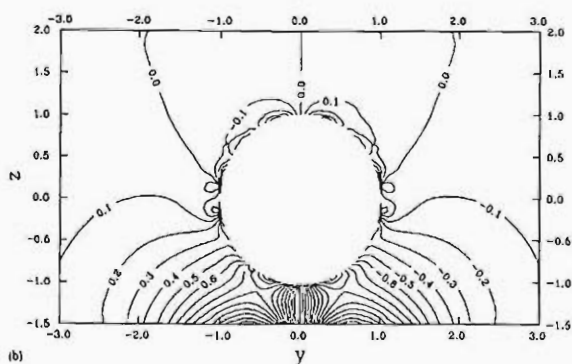
(a)



(b)



(a)

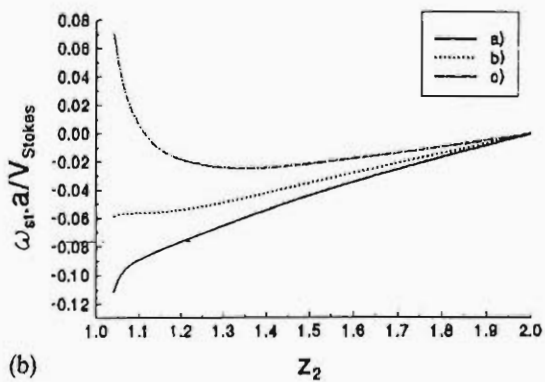
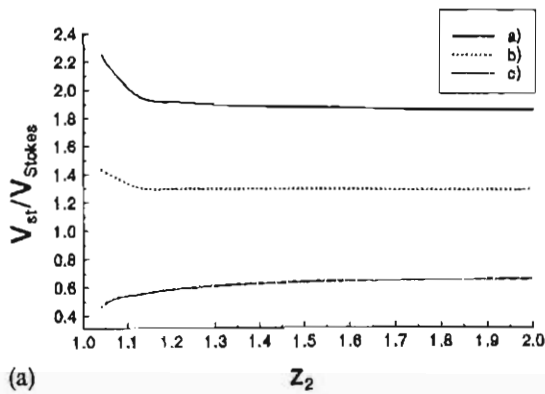
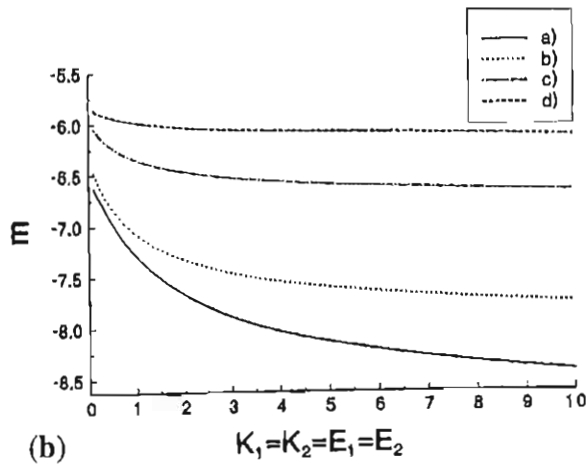
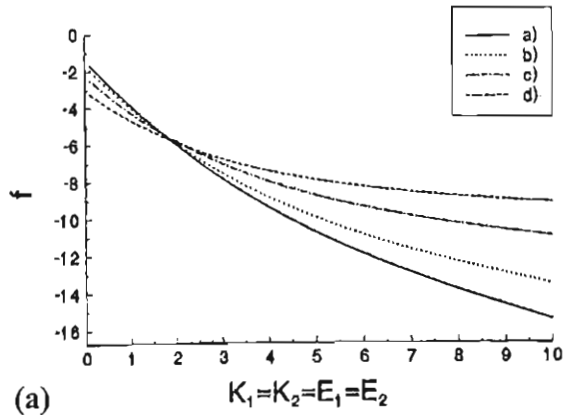


(b)

Фиг. 6.15. Поле на скоростта за ротационно движение на частица в близост до идеални междуфазови граници (а) и до силно вискозна материална повърхност (б). Долната граница е вискозна и е разположена по-близо до сферичната частица.

При ротационно движение на частицата полето на скоростта е силно локализирано около нея (Фиг. 6.15). По тази причина влиянието на вискозната повърхност върху идеалната практически не се чувства. С увеличаване на вискозитета на междуфазовата повърхност се намалява скоростта на флуида, но само в непосредствена близост под частицата. Разпределението на налягането потвърждава много добре тази картина (Фиг. 6.16). Над частицата и в двата случая (а) и (б) практически няма съществена разлика в изобарите, докато под частицата за силно вискозна повърхност амплитудата на налягането е съществено по-висока.

Фиг. 6.16. Изобари при въртене на частица – съответства на Фиг.6.15.



Фиг. 6.17а. Влияние на повърхностния вискозитет върху коефициента на вискозно триене при транслационно движение на частицата.

Фиг. 6.17b. Влияние на повърхностния вискозитет върху коефициента на вискозен момент при ротационно движение на частицата.

Различните линии съответстват на различни дебелини на филма:

за линия а) $z_2 = -z_1 = 1.1$;

за линия б) $z_2 = -z_1 = 1.2$;

за линия с) $z_2 = -z_1 = 1.5$;

за линия д) $z_2 = -z_1 = 2.0$.

Фиг. 6.18. Влияние на разстоянието до повърхността върху стационарната скорост на трансляция (а) и на стационарната скорост на ротация (б) за частица, движеща се под действието на постоянна външна сила успоредна на междуфазовата повърхност.

Различните линии съответстват на различни стойности на повърхностния вискозитет:

за линия а) $E_1 = K_1 = E_2 = K_2 = 0.1$;

за линия б) $E_1 = K_1 = E_2 = K_2 = 1.0$;

за линия с) $E_1 = K_1 = E_2 = K_2 = 10$.

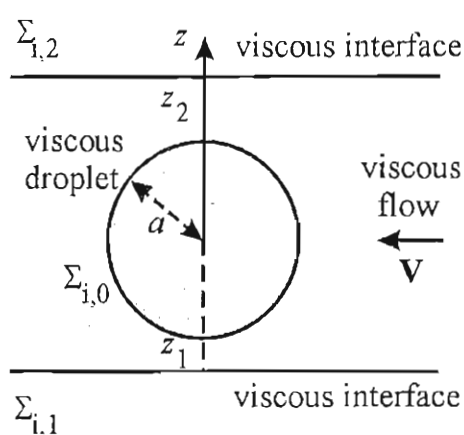
Подробен анализ на различните ефекти е даден в [7], затова тук само ще подчертаем два основни резултата. При транслационното движение на частицата по-важна характеристика е коефициентът на вискозно триене, а при ротационно движение – коефициентът на вискозен момент. Затова на Фиг. 6.17 са представени тези величини за симетрично положение на частицата във филма и се изследва влиянието на повърхностния вискозитет. Интересно е да се отбележи очакваната тенденция с нарастване на вискозните свойства на междуфазовите граници да нараства и съпротивлението, както и не така тривиалното поведение при малки и по-големи дебелини на филма. При слабо вискозни повърхности с намаляване дебелината на филма хидродинамичното съпротивление намалява, а при силно вискозни повърхности е точно обратното. Подобно поведение за ротационното движение и вискозния момент не се наблюдава (Фиг. 6.17b). Там се следва очакваната тенденция. Както и за транслационно, така и за ротационно движение, при слабо вискозни междуфазови граници и малки дебелини на филма, влиянието на флуида върху движението на частицата е забележимо по-слабо отколкото в безкраен флуид, т.е. $|f| < 6$ и $|m| < 8$.

В заключение ще бъде разгледано стационарното движение на частица под действието на постоянна външна сила насочена успоредно на междуфазовите повърхности. Аналогично на част 6.2 стационарната транслационна и ъглова скорост ще се определят от съотношенията (6.18) и (6.19). На Фиг. 6.18 са показани числените резултати за тези скорости, обезразмерени с еквивалентата им Стоксова скорост. Предположено е, че филмът има една и съща безразмерна дебелина 4 и се мени разстоянието му до горната повърхност. За определеност се счита, че двете повърхности имат еднакви реологични свойства. Вижда се, че асиметрията на положението на частицата влияе на резултатите за нейното хидродинамично съпротивление единствено при много малки разстояния до една от двете повърхности, под 1.1 (Фиг. 6.18a). Не така стои въпросът с ъгловата скорост. Там асиметрията е много по-добре изразена, но абсолютните стойности са изключително ниски (Фиг. 6.18b). Особено обнадеждаващ е ефектът от реологичното поведение на повърхностите върху абсолютната стойност на хидродинамичното съпротивление. То се променя от около 0.5 до 2.0 при промяна на вискозните свойства на два порядъка. Това дава надежда за експериментална проверка на тези резултати като се използват моделни частици движещи се под действие на гравитацията в тънък вертикален течен филм.

За обяснение на някои близки взаимодействия в обемната реология е необходимо да се знаят и подобните характеристики за движение на емулсионна капка в слой от течност с вискозни повърхности. Този въпрос е разгледан в следващата част 6.4, където са отчетени и реологичните свойства на междуфазовата повърхност на самата капка.

6.4. ДВИЖЕНИЕ НА КАПКИ ВЪВ ФЛУИДНИ СЛОЕВЕ С МАТЕРИАЛНИ ПОВЪРХНОСТИ

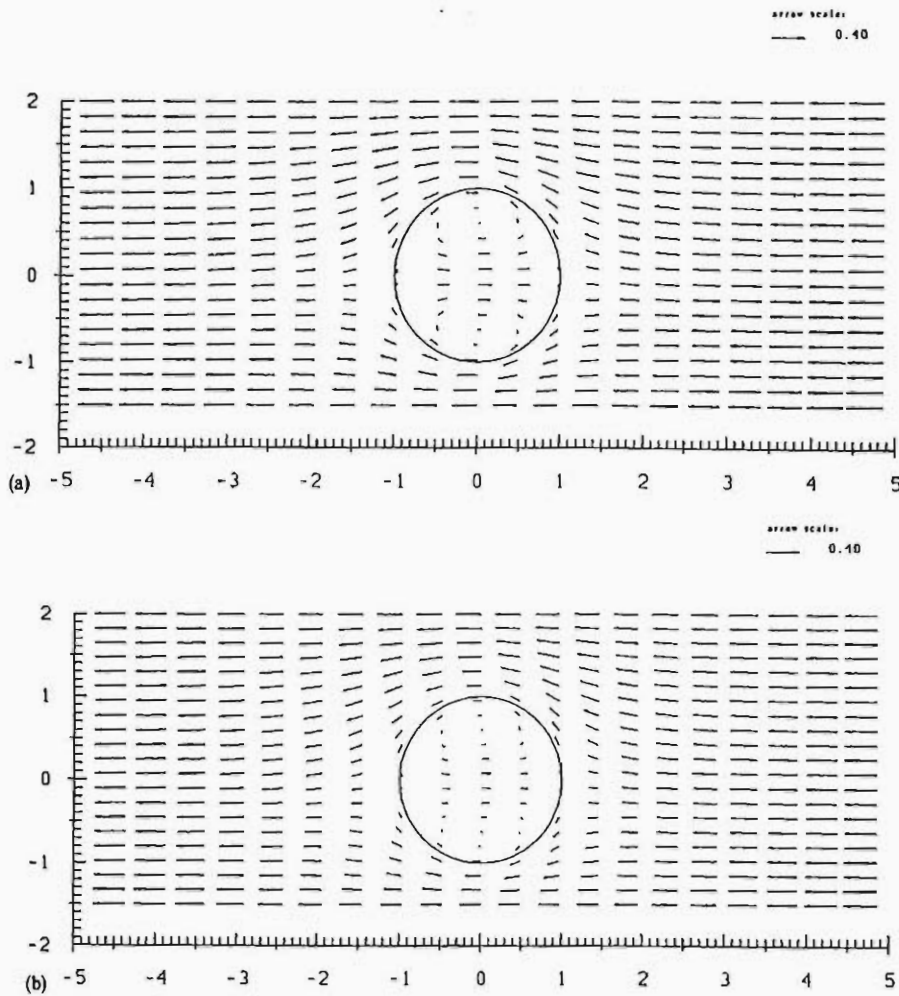
Задачите за движение на капка с идеална междуфазова граница между две плоски стени и за влияние на течение с постоянен градиент на скоростта върху хидродинамичното и съпротивление е решена от Shapira, M. & Haber, S., 1988, 1990. В настоящата част е обобщен методът разгледан в част 6.3 като се отчита *влиянието на реологичното поведение на трите междуфазови повърхности* – на филма и на самата капка. Резултатите са публикувани в [8].



Фиг. 6.19. Схема на движение на капка във флуиден слой.

Основните геометрични параметри на разглежданата система са същите както и в част 6.3 (Фиг. 6.12а и 6.19). Различието идва от наличието на още една вискозна среда (фазата на капката с вискозитет η_d) и още една междуфазова повърхност, за която съответните безразмерни числа на повърхностния вискозитет на прехлъзване и разширение са E_0 и K_0 . Поради това, че на повърхността на капката $\Sigma_{i,0}$ не е известна тангенциалната компонента на скоростта и че задачата е линейна, е удобно да се инвертира потокът спрямо безкрайната точка. Следователно, ще се счита, че капката е в покой, т.е. нормалната компонента на скоростта и на повърхността е нула, а течният слой на голямо разстояние от капката се движи с постоянна скорост V по оста Oy (Фиг. 6.19). Поради пълната аналогия във формулировката (виж част 6.3) няма да се разглежда математическата постановка на задачата. Системата уравнения и гранични условия от част 6.3 се допълва с уравненията за амплитудите на компонентата на скоростта и двете компоненти на вихъра, записани спрямо фазата на капката, и се добавя граничното условие за непрекъснатост на скоростта и напреженията на новата междуфазова повърхност $\Sigma_{i,0}$. При флуидни граници понятието хидродинамичен момент на капката губи смисъл, затова единствената количествена характеристика за хидродинамичното взаимодействие остава силата на триене. Доказва се строго, че тя има само една компонента F_y и следователно може да се характеризира с един коефициент на вискозно триене f .

Ще разгледаме само някои нови интересни моменти в сравнение с аналогичното движение на твърда частица – разпределение на скоростта в капката, влиянието и върху деформацията на междуфазовите повърхности и промяната на хидродинамичното и съпротивление с повишаване на вискозните свойства на нейната междуфазова граница. По-подробно другите ефекти са разгледани в [8].

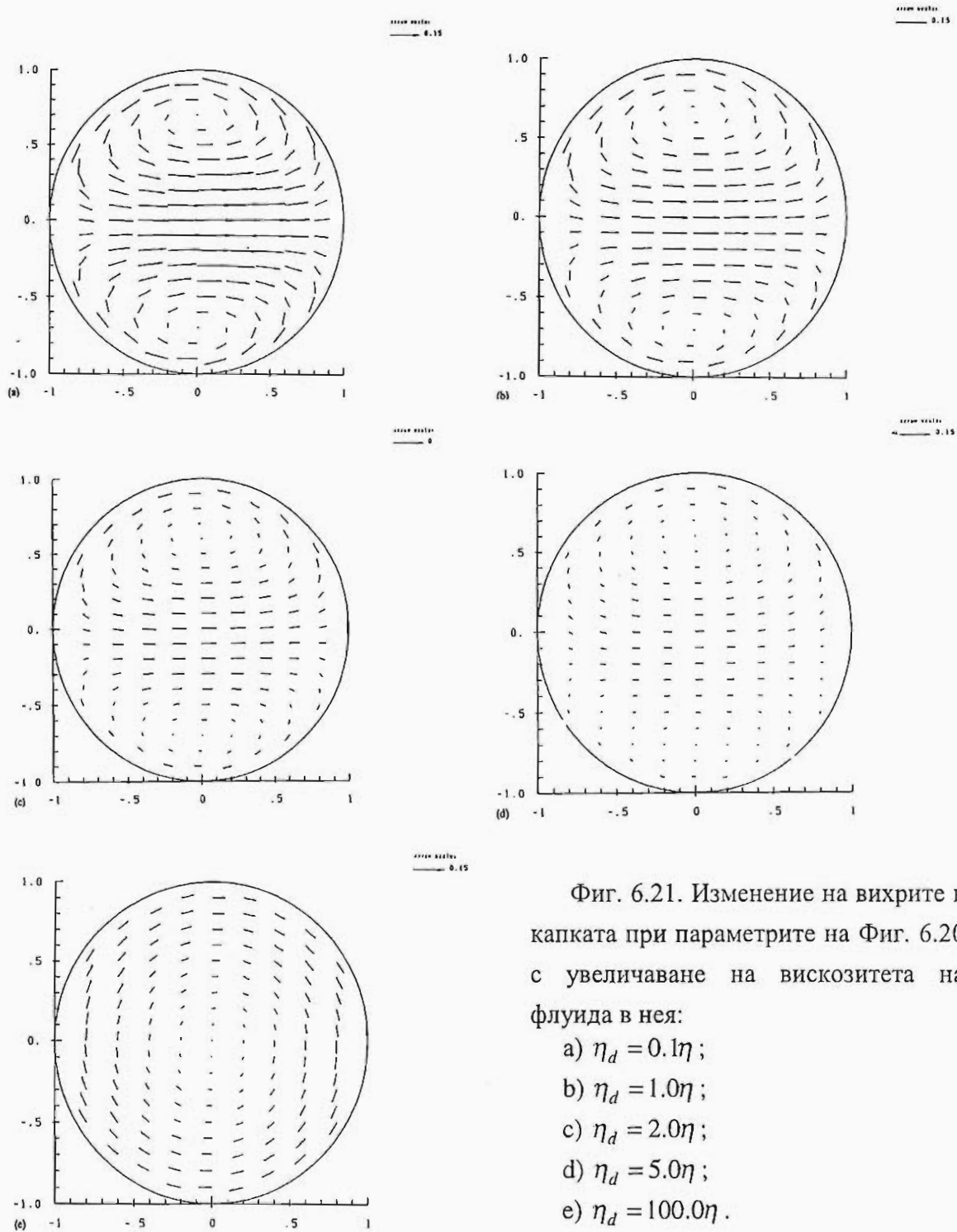


Фиг. 6.20. Разпределение на скоростта в равнината $x = 0$ за идеална междуфазова повърхност $\Sigma_{i,2}$ на разстояние $z_2 = 2$, вискозна граница $\Sigma_{i,1}$ на разстояние $z_1 = -1.5$ и еднотипна с нея повърхност на капката, $E_0 = K_0 = 1.0$, $E_1 = K_1 = 1.0$.

а) вискозитетът на течността в капката е малък, $\eta_d = 0.17$;

б) съизмерими вискозитети на течността в капката и във филма, $\eta_d = \eta$.

За илюстрация на основните особености на течението на Фиг. 6.20 са показани разпределенията на скоростта в равнината $x = 0$ за филм с асиметрични междуфазови повърхности – горната повърхност е на по-голямо разстояние от капката отколкото долната и за разлика от нея се счита за идеална. Повърхността на капката има същите реологични свойства както и долната граница. Асиметрията на границите на филма спрямо капката се отразява, както на течението във филма, така и на вихрите в капката. Флуидът е по-свободен в движението си при наличие на идеална граница и скоростта му под капката е по-малка (Фиг. 6.20а и 6.20b). Аналогично на движение в безкраен флуид в капката има два вихъра. Поради различното реологично поведение на двете повърхности на филма породените в капката вихри са асиметрични. Интересно е да се отбележи също така, че интензивността на потока в капката зависи съществено и от вискозитета на течността в нея. За по-вискозната капка при еднакви други условия движението в нея е доста по-слабо изразено (Фиг. 6.20b) отколкото за капка с по-нисък вискозитет на обемната фаза (Фиг. 6.20а). Този факт показва, че цялостното поведение на скоростта в капката съществено зависи от реологичните и свойства и при определени условия тя може да се държи като свободна твърда частица.

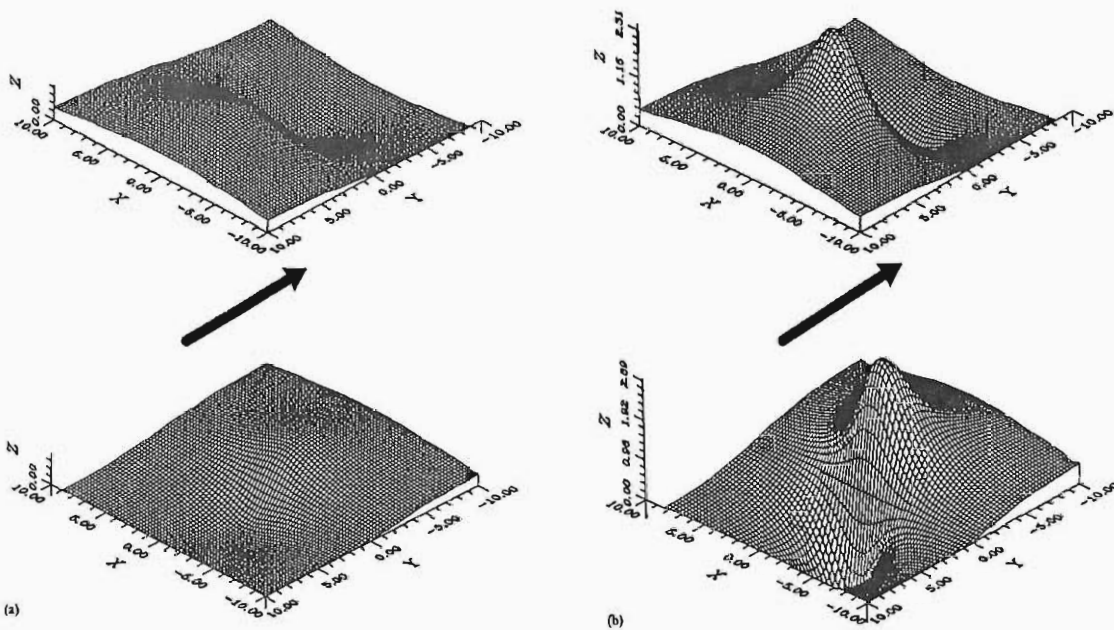


Фиг. 6.21. Изменение на вихрите в капката при параметрите на Фиг. 6.20 с увеличаване на вискозитета на флуида в нея:

- a) $\eta_d = 0.1\eta$;
- b) $\eta_d = 1.0\eta$;
- c) $\eta_d = 2.0\eta$;
- d) $\eta_d = 5.0\eta$;
- e) $\eta_d = 100.0\eta$.

На Фиг. 6.21 е показано изменението на картината на течението в капката при същите условия за филма както на Фиг. 6.20. Променя се обемният вискозитет на флуида в капката. При малки и съизмерими вискозитети на флуидите в двете фази двата слабо асиметрични вихъра са много добре отчертани (Фиг. 6.21a и Фиг. 6.21b). Последващото повишаване на вискозитета довежда както до намаляване на

интезивността на вихрите (Фиг. 6.21c и Фиг. 6.21d), така и до по-силното подтискане на долния вихър (съответстващ на частта от капката в близост до вискозната материална граница) и развиване на горния (отговарящ за влиянието на идеалната граница). Окончателно при доста високи, но не нереални стойности на вискозитета (стойността му отговаря на стойността за отработено машинно масло) движението на капката става еднотипно с движение на свободна твърда частица, т.е. ротационно (Фиг. 6.21e).



Фиг. 6.22. Деформация на идеалните междуфазови повърхности на филма в резултат на движение на капката: а) $\eta_d = \eta$; б) $\eta_d = 100.0\eta$.

При движението на частици във флуиден слой и малки капиларни числа деформацията на повърхностите на филма е слаба. Тя се определя като следващо приближение в развитието в ред по капиларните числа. На Фиг. 6.22 е показана типичната деформация като стрелката отразява посоката на флуидния поток. Параметрите са същите както на Фиг. 6.20, но се променят вискозитета на флуида в капката. Както би трябвало да се очаква, имайки предвид разпределението на налягането, в челната област, където налягането е по-голямо, филмът се удебелява, а в подветрената област, където налягането е по-малко, се стеснява. Големината на деформацията е по-съществена за по-вискозни капки. Аналогична е и деформацията за случаите разгледани в част 6.3.

Важна характеристика на движението е хидродинамичното съпротивление. Подробно то е изучено в [8]. Основни резултати и изводи могат да се направят от Таблици 6.1 и 6.2 където за сравнение са дадени резултатите на Shapira, M. & Haber, S., 1988 за движение на капка във вискозен флуид между две плоски стени.

Таблица 6.1. Изменение на коэффициента на вискозно триене с увеличаване на вискозитета на флуида в капката за $z_1 = -1.5$, $z_2 = 2.0$, $E_0 = K_0 = 1.0$ и $E_2 = K_2 = 0.1$.

η/η_d	Shapira & Haber, 1988	$E_1 = K_1 = 1.0$	$E_1 = K_1 = 0.1$
1.0	7.43500	3.12725	2.44373
0.5	8.10382	3.37691	2.66822
0.2	8.79429	3.98537	3.11351
0.003	9.49253	8.55732	8.17554

Таблица 6.2. Изменение на коэффициента на вискозно триене с намаляване на вискозитета на флуида в капката за $z_1 = -1.5$, $z_2 = 2.0$, $E_0 = K_0 = 1.0$ и $E_2 = K_2 = 0.1$.

η_d/η	Shapira & Haber, 1988	$E_1 = K_1 = 1.0$	$E_1 = K_1 = 0.1$
1.0	7.43500	3.12725	2.44373
0.8	7.21687	3.10910	2.43453
0.1	6.21775	3.00772	2.38109

За сравнение на резултатите с публикуваните от Shapira, M. & Haber, S., 1988 в Таблицы 6.1 и 6.2 са променени вискозните свойства на долната междуфазова повърхност. Обща е тенденцията за повишаване на хидродинамичното съпротивление, когато отношението между вискозитетите на флуида във филма и капката намалява. По-вискозната долна повърхност естествено води до по-голям коефициент на вискозно триене и числените резултати са по-близки до тези за твърди стени. Влиянието на повърхностната реология е много съществено. Особено при съизмерими вискозитети на двете обемни фази съпротивлението намалява повече от два пъти (Таблица 1). При намаляване на вискозитета на флуида в капката (Таблица 2) измененията в коефициента на вискозно триене стават незначими при фиксирани реологични характеристики на междуфазовата повърхност на капката. Следователно, в тези случаи по-важна за изменението на хидродинамичното съпротивление се оказва повърхностната реология.

Разгледаните в тази част хидродинамични взаимодействия са само една малка част от възможните и необходими случаи за изследване. Например от определена важност са и взаимодействията на прехлъзване между две капки, които се разпадат на централни и тангенциални. Централните взаимодействия са обект на изследване в част 7, а тангенциалните взаимодействия са изследвани числено от Blawdziewicz, J. *et al.*, 1999a,b.

7. ДИНАМИКА НА СБЛИЖАВАНЕ НА МЕЖДУФАЗОВИ ГРАНИЦИ

Освен взаимодействията на прехлъзване, разгледани в части 5 и 6, от особен интерес са и *преките взаимодействия на частиците* в дисперсните системи. Ако взаимодействията на прехлъзване са отговорни преди всичко за вискозитета на средата, то динамиката на сближаване на частиците в нея определя времето на живот и устойчивостта на системата. Върху скоростта на сближаване на капките и мехурчетата и стабилността на филмите, образувани между тях, голямо влияние оказват повърхностно активните вещества и повърхностната реология на междофазовите граници.

За първи път Plateau, J., 1869 отбелязва, че наличието на повърхностно активни вещества силно влияе на скоростта на изтъняване на пенните филми и на времето им на живот. Причината за това влияние е както повърхностната еластичност (Gibbs, J. W., 1961, Marangoni, C. G. M., 1871) и повърхностния вискозитет (Boussinesq, M. J., 1913a,b), така и междумолекулните сили на взаимодействие между повърхностите на малки разстояния между тях, т.е. разклинящото налягане (част 2.5). За обяснение на тези ефекти в литературата са следвани различни подходи. Един от подходите е свързан с хидродинамичното взаимодействие между частиците – изследване на съосното сближаване на деформируеми капки и мехурчета. Не е възможно да се направи дори и кратък обзор на огромния експериментален опит натрупан в тази област за широкото многообразие на системи с приложен и научен интерес. Отчертава се обаче единна картина на явленията, публикувана за първи път от Ivanov, I. V. *et al.*, 1975, Ivanov, I. V., 1980, която се потвърждава и до днес. Ясно се отделят няколко етапа: а) при големи разстояния между флуидните частици капилярното налягане е толкова голямо, че те се приближават практически като недеформирани сфери; б) в момента когато хидродинамичното отблъскване в централната им зона компенсира капилярното налягане, тези дебелини се означават с h_{it} , кривината на флуидните частици в челната им област се променя и се образува димпел; в) димпелът е едно неустойчиво състояние на системата, той се развива много бързо и филмът или се скъсва или преминава в почти плоско паралелен; г) плоскопаралелните филми изтъняват с почти постоянен радиус до определени дебелини, където в зависимост от разклинящото налягане са възможни различни развития на процеса – достигане на равновесни дебелини или възникване на флукуационна нестабилност; д) в крайна сметка обаче, било то поради извеждане на първичния равновесен филм от това му състояние или флукуационна нестабилност, смущенията на повърхността започват спонтанно да нарастват и ако междумолекулните сили на отблъскване са големи се образува термодинамично стабилен “черен” филм или филмът се скъсва. Времоопределящите етапи в тази картина са времето, през което капките или

мехурчетата се приближават като слабо деформирани обекти (част 7.1) и изтъняването на плоскопаралелния филм между тях (част 7.3 и 7.4). За да може да се оцени кога и как се преминава от единия към другия режим в част 7.2 са определени дебелините на образуване на плоскопаралелен филм и на възникване на големи деформации в резултат на силно междумолекулно привличане. Една демонстрация на приложението на експерименталните подходи и теоретичната им интерпретация за определяне на повърхностния дифузионен коефициент е дадена в част 7.5.

Първото точно решение на задачата за *приближаване на две еднакви сферични частици* във вискозен флуид е публикувано от Jeffery, G., 1915 и Stimson, N. & Jeffery, G., 1926. По-късно Cooley, M. D. A. & O'Neill, M. E., 1969a,b обобщават задачата за сфери с различни радиуси и съосни посоки на скоростта. Изследванията на Wacholder, E. & Weish, D., 1972 и Haber, S. *et al.*, 1973 показват влиянието на вискозната фаза в капките. Цитираните точни решения дават адекватна представа за хидродинамичното съпротивление между капките, но са неудобни за бързи експресни оценки на влиянието на отделните фактори. По тази причина особено място е отделено на намиране на приближени формули, описващи достатъчно добре явленията при малки разстояния между частиците. Такива *асимптотични резултати* са публикувани от Rushton, E. & Davis, G. A., 1973, 1978, Beshkov, V. N. *et al.*, 1978, Davis, R. H. *et al.*, 1989. Един от най-подходящите подходи за тази цел е използването на общата теория на смазката (Hamrock, B. J., 1994). На базата на тази идея е изведена и първата асимптотична формула за хидродинамичното съпротивление на две приближаващи се сфери във вискозен флуид на Taylor, P., 1924 и нейното обобщение с отчитане влиянието на повърхностно активните вещества, направено от Ivanov, I. B. *et al.*, 1985. Влиянието на повърхностно активните вещества върху директното хидродинамично взаимодействие на две приближаващи се капки в точната постановка на задачата е разгледано в част 7.1.

При малки разстояния между капките хидродинамичните сили стават преобладаващи над капилярните и се образува димпел. Условието за *образуване на плоскопаралелен филм* зависят съществено от природата на приложените сили, подемна, Браунова и др. [2,3,11,13,32,37] и Petsev, D. *et al.*, 1995, Denkov, N. *et al.*, 1995. Числените резултати за приближаване на две деформируеми капки без отчитане влиянието на повърхностната реология показват също преминаване към почти плоскопаралелен филм (Davis, R. H. *et al.*, 1989, Yiantsios, S. G. & Davis, R. H., 1990). При микронни капки капилярното налягане е толкова голямо, че пресметнатите дебелини нямат физически смисъл. Те се приближават почти като недеформирани сферични капки на много малки разстояния, където междумолекулните сили на привличане (виж част 2.5) са толкова големи, че спонтанно започват съществени деформации на капките в челните им области. Това явление е било установено числено

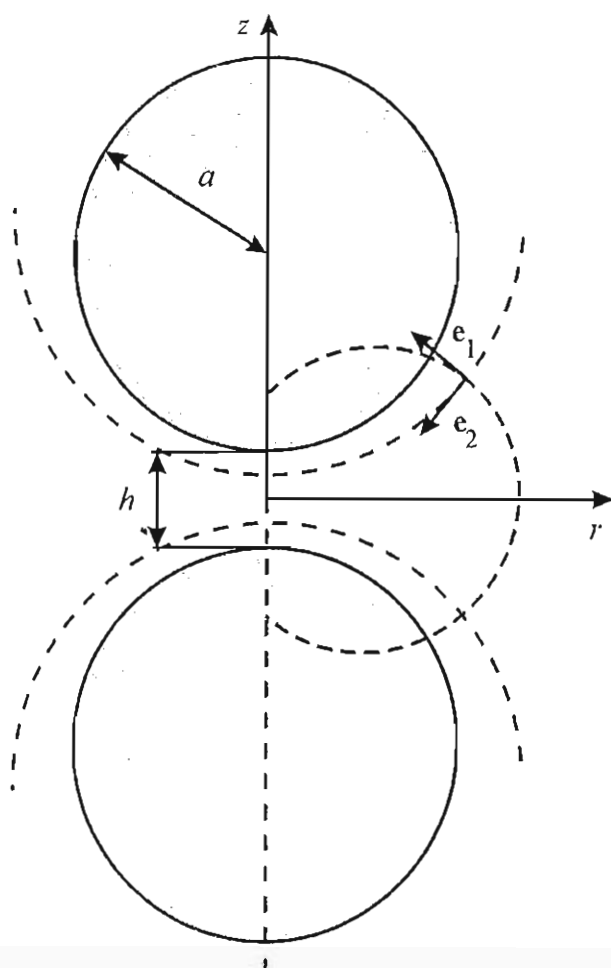
за чисти повърхности от Yiantsios, S. G. & Davis, R. H., 1991 и Cristini, V. *et al.*, 1998. Влиянието на повърхностната реология върху дебелината на възникване на големи деформации е разгледана в част 7.2 и [21,29,37].

Изтъняването на плоскопаралелните филми е много по-добре изучено от влиянието на повърхностно активните вещества върху скоростта на приближаване на емулсионни капки. Reynolds, O., 1886 определя скоростта на сближаване на два диска във вискозен флуид в приближение на теория на смазката. Този резултат и до днес се използва за оценяване тангенциалната подвижност на повърхностите на филма. Влиянието на разклинящото налягане при изтъняване на плоскопаралелен филм с тангенциално неподвижни граници е отчетено от Scheludko, A. D., 1967. Обширна дискусия на ефектите свързани с повърхностната подвижност е дадена от Ivanov, I. B., 1980 и Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1988. Много са изследванията по влиянието на повърхностно активните вещества върху скоростта на изтъняване на пенни филми (Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1974, Radoev, B. P. *et al.*, 1976, Barber, A. D. & Hartland, S., 1976, Li, D., 1994, Singh, G. *et al.*, 1996). Авторите са показали, че повърхностната реология (еластичност и вискозитет) съществено намалява подвижността и естествено способства за по-бавното изтичане на течността от филма. Аналогично е и поведението на емулсионните филми, когато повърхностно активното вещество е разтворено само във фазата на филма, т.е. неговото поведение е същото както на пенен филм (Traykov, T. T. *et al.*, 1977, Ivanov, I. B., 1980, Zapryanov, Z. *et al.*, 1983, Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1988). Jeelany, S. A. K. & Hartland, S., 1994 са систематизирали голям експериментален материал в потвърждение на тези теоретични модели. Не така стои въпросът когато повърхностно активното вещество е разтворено само във фазата на капките. Тогава дифузионните процеси са толкова бързи, че филмът изтънява почти като филм с чисти повърхности (Ivanov, I. B. & Traykov, T. T., 1976, Traykov, T. T. & Ivanov, I. B., 1977, Ivanov, I. B., 1980, Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1988). Обзор на повечето резултати е даден в [11,13,29,37]. Въпросите за влияние на менисуса и преразпределението на йоните в резултат на движението върху скоростта на изтъняване на пенни филми са разгледани в части 7.3 и 7.4.

Широк кръг от експериментални методи се използват за определяне на повърхностния дифузионен коефициент (Russel, W. B. *et al.*, 1989, Clark, D. C. *et al.*, 1990, Feng, S. S., 1993, Martins, J. *et al.*, 1996). Един сравнително прост подход е използван от Manev, E. D. *et al.*, 1976/1977. Той се базира на изследване скоростта на изтъняване на плоскопаралелните филми. Направено е едно уточнение на този подход на базата на част 7.3 и общата теория за повърхностния дифузионен коефициент (част 2.3) и се демонстрира неговата приложимост, като получените стойности за коефициента на обемна и повърхностна дифузия са достатъчно надеждни.

7.1. ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИТЕ ВЕЩЕСТВА ВЪРХУ СКОРОСТТА НА СЪБИЖАВАНЕ НА ДВЕ НЕДЕФОРМИРАНИ КАПКИ

Когато радиусите на емулсионните капки са достатъчно малки (под 70-80 μm , виж част 7.2) тогава капилярното налягане е много голямо и капките се приближават под действието на външна сила почти запазвайки сферичната си форма. Следователно, в първо приближение по капилярните числа може да се разглежда задачата за приближаване на две сферични капки с достатъчно малка скорост, така че едновременно числата на Рейнолдс и Пекле да се малки.



Фиг. 7.1. Схема на параметрите на задачата за съосно движение на две капки една към друга.

На Фиг. 7.1 е показана геометрията на системата. Счита се, че капките имат еднакви радиуси a , намират се на минимално разстояние h и се движат съосно една към друга със скорост $V = -dh/dt$ под действието на външна сила F . Цилиндричната координатна система $Or\phi z$ е разположена така, че равнината $z = 0$ да съвпада с равнината на симетрия (Фиг. 7.1). Въвежда се тороидална координатна система с координати x_1 и x_2 в меридианната равнина. Те се отличават по знак от използваната координатна система (6.12), затова ще предефинираме някои величини. Това се налага, за да може резултатите пряко да се сравняват с тези на Haber, S. *et al.*, 1973. Радиалната и вертикална координати са свързани с x_1 и x_2 посредством

$$r = c \frac{\sin x_2}{b}, \quad z = c \frac{\sinh x_1}{b}, \quad (7.1a)$$

$$b \equiv \cosh x_1 - \cos x_2. \quad (7.1b)$$

Изборът на параметъра c и на безразмерния параметър ε , отговарящ на

разстоянието между частиците, да бъде следният:

$$\cosh \varepsilon = 1 + \frac{h}{2a}, \quad c = a \sinh \varepsilon, \quad (7.1c)$$

гарантира междуфазовата повърхност на горната капка да се преобразува в координатната повърхност $x_1 = \varepsilon$ и на равнината на симетрия да съответства

координатната повърхност $x_1 = 0$. Поради симетрията на задачата нейното решение може да се търси само в горната област $z \geq 0$. Не представлява принципна трудност тази задача да се обобщи и за капки с различни размери. Областта на непрекъснатата фаза при $z \geq 0$ се задава с $x_1 \in [0, \varepsilon]$ и на капката с $x_1 \in [\varepsilon, \infty)$. Оста на симетрия се разделя от полюса на две части: $z > c$, задаваща се с $x_2 = 0$ и $0 \leq z < c$, определена с $x_2 = \pi$. Координатните вектори \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 са показани на Фиг. 7.1.

При малки числа на Рейнолдс движението на флуидните фази в капките и непрекъснатата среда се описва със задачата на Stokes, G. G., 1845, т.е. със системата уравнения за налягането и скоростта (6.3). Параметрите, отнасящи се за флуида в капката, са означени с индекс "d", а тези за непрекъснатата фаза с индекс "f". Като се следва идеята на Stimson, N. & Jeffery, G., 1926, поради аксиалната симетрия компонентите на скоростта в тороидалната координатна система се представят чрез функцията на тока като:

$$v_{1,k} = \frac{b^2}{c^2 \sin x_2} \frac{\partial \psi_k}{\partial x_2}, \quad v_{2,k} = -\frac{b^2}{c^2 \sin x_2} \frac{\partial \psi_k}{\partial x_1} \quad k = d, f. \quad (7.2)$$

Граничните условия се поставят за простота в инвертирана форма спрямо равнината на симетрия, т.е. изпълнено е:

$$v_{1,f} = \frac{V}{2}, \quad \frac{\partial v_{2,f}}{\partial x_1} = -\frac{V \sin x_2}{2(1 - \cos x_2)} \quad \text{при } x_1 = 0. \quad (7.3a)$$

Тогава на повърхността на капката нормалната компонента на скоростта е 0 (отсъствие на масопренос) и тангенциалната компонента на скоростта u ще считаме на първо време известна (тя се определя от граничните условия за тангенциалния баланс на напреженията, които зависят от разпределението на повърхностно активните вещества). Следователно на междуфазовата повърхност са в сила граничните условия

$$v_{1,f} = v_{1,d} = 0, \quad v_{2,f} = v_{2,d} = u \quad \text{при } x_1 = \varepsilon. \quad (7.3b)$$

Тук ще се ограничим само с най-важните стъпки в решението на задачата. Като се следва подхода на Haber, S. *et al.*, 1973, решението на задачата може да се представи като ред по полиномите на Гегенбауер от $\xi \equiv \cos x_2$, дефинирани посредством стандартните полиноми на Лежандър $P_n(\xi)$ (Jahnke, E. *et al.*, 1960) като $V_n(\xi) \equiv P_{n+1}(\xi) - P_{n-1}(\xi)$. Коефициентите на редовете са експоненциални функции от другата координата x_1 . Интегриращият множител за функцията на тока е $b^{-3/2}$. Тогава за функцията на тока в капката и в непрекъснатата фаза са в сила представянията:

$$\psi_d = \frac{Vc^2}{2\varepsilon b\sqrt{b}} \sum_{n=1}^{\infty} D_n(x_1) V_n(\xi), \quad \psi_f = \frac{Vc^2}{2\varepsilon b\sqrt{b}} \sum_{n=1}^{\infty} F_n(x_1) V_n(\xi), \quad (7.4a)$$

където функциите за коефициентите са:

$$D_n(x_1) \equiv u_n \{ \exp[-\lambda_{n+1}(x_1 - \varepsilon)] - \exp[-\lambda_{n-1}(x_1 - \varepsilon)] \}, \quad (7.4b)$$

$$F_n(x_1) \equiv a_n \sinh(\lambda_{n-1}x_1) + b_n \sinh(\lambda_{n+1}x_1) + c_n \cosh(\lambda_{n-1}x_1) + d_n \cosh(\lambda_{n+1}x_1), \quad (7.4c)$$

като за удобство е въведена помощната променлива $\lambda_n \equiv (2n+1)/2$. Константите a_n , b_n , c_n , d_n и u_n се определят от граничните условия (7.3). Решението за токовата функция в капката практически е подбрано така, че да удовлетворява граничните условия. Достатъчно е от него да се пресметне общият вид на реда за повърхностната скорост като (7.4a) се замести в (7.2), т.е.:

$$u = \frac{V\sqrt{b}}{\varepsilon \sin x_2} \sum_{n=1}^{\infty} u_n V_n(\xi). \quad (7.4d)$$

Следователно u_n представляват коефициентите в разложението на повърхностната скорост в ред.

Остават неопределени 4 комплекта от коефициенти, за които има точно 4 гранични условия (7.3a) и (7.3b). След като се замести разложението за ψ_f в дефинициите за скоростта (7.2) и на получените редове за скоростта се наложат граничните условия се получава система уравнения за коефициентите. Пресмятанията са доста дълги и тук ще бъдат дадени само крайните резултати:

$$c_n = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+1)}, \quad d_n = -\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \frac{n(n+1)}{(2n+1)(2n+3)}, \quad (7.5a)$$

$$\Delta_n \equiv \sinh(2\lambda_n \varepsilon) - \lambda_n \sinh(2\varepsilon), \quad (7.5b)$$

$$a_n = \frac{2u_n \sinh(\lambda_{n+1} \varepsilon) - \frac{c_n}{\Delta_n} [\cosh(2\lambda_n \varepsilon) + \lambda_n \cosh(2\varepsilon)] - \frac{d_n}{\Delta_n} \lambda_{n+1}}{\Delta_n}, \quad (7.5c)$$

$$b_n = -\frac{2u_n \sinh(\lambda_{n-1} \varepsilon) + \frac{c_n}{\Delta_n} \lambda_{n-1} - \frac{d_n}{\Delta_n} [\cosh(2\lambda_n \varepsilon) - \lambda_n \cosh(2\varepsilon)]}{\Delta_n}. \quad (7.5d)$$

Stimson, N. & Jeffery, G., 1926 са доказали, че ако се заместят най-общите представяния (7.4) във формулата за определяне на силата на хидродинамично съпротивление (2.37) се получава, че тя има само една компонента, насочена противоположно на скоростта и се определя чрез просто сумиране на коефициентите:

$$F = \sqrt{2\pi} \eta_f \frac{c}{\varepsilon} V \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n + c_n + d_n). \quad (7.6a)$$

След като се заместят решенията (7.5) в (7.6) и се използва определението на коефициента на вискозно триене $F = \pi \eta_f a V f$ се получава крайният вид за f

$$f = f_{im} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\sqrt{2}}{\varepsilon \Delta_n} (2n+1) \sinh^2 \varepsilon \cosh(\lambda_n \varepsilon) u_n, \quad (7.6b)$$

където f_{im} е коефициентът на вискозно триене за тангенциално неподвижни повърхности, дефиниран чрез:

$$f_{im} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n+1) \frac{\sinh \varepsilon}{2\Delta_n} \left[\frac{\lambda_n}{\lambda_{n-1}} \exp(2\varepsilon) + \frac{\lambda_n}{\lambda_{n+1}} \exp(-2\varepsilon) + \frac{2}{\lambda_{n-1} \lambda_{n+1}} \exp(-2\lambda_n \varepsilon) - 2 \right]. \quad (7.6c)$$

Коефициентът на вискозно триене (7.6c) за тангенциално неподвижни повърхности има следните естествени асимптотики: а) при големи разстояния $\varepsilon \gg 1$ той преминава във формулата на Стокс, $f_{im} = 3$ (не е 6, защото нормиращата скорост V

е два пъти по-голяма от скоростта на частицата); при малки разстояния се получава формулата на Taylor, P., 1924, $f_{im} = 3a/(2h)$.

За да се отчете влиянието на повърхностно активните вещества се използва аналогична постановка на тази в част 6.1. Поради малките числа на Пекле адсорбцията и концентрацията на повърхностно активните вещества се счита, че се променя малко в сравнение с равновесните си стойности (6.6a). Задачата се линеализира и адсорбционната изотерма за всяка една от фазите също се линеализира (6.6b). Тогава уравнението на Лаплас за смущенията в концентрацията на повърхностно активните вещества, с отчитане на условията за симетрия на равнината $z = 0$ и (6.6b), имат аналитично решение в термините на полиномите на Лежандър:

$$c_{d,p} = \frac{Vc\Gamma_e}{Dh_{d,a}} \sqrt{b} \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp[-\lambda_n(x_1 - \varepsilon)] P_n(\xi), \quad (7.7a)$$

$$c_{f,p} = \frac{Vc\Gamma_e}{Dh_{f,a}} \sqrt{b} \sum_{n=0}^{\infty} g_n \frac{\cosh(\lambda_n x_1)}{\cosh(\lambda_n \varepsilon)} P_n(\xi), \quad (7.7b)$$

където D е мярка за дифузионния коефициент и коефициентите g_n участват в разложението за смущенията в адсорбцията:

$$\Gamma_p = \frac{Vc\Gamma_e}{D} \sqrt{b} \sum_{n=0}^{\infty} g_n P_n(\xi). \quad (7.7c)$$

Остават неизвестни две съвкупности от коефициенти, g_n и u_n . Те отразяват разпределението на адсорбцията и скоростта на междуфазовата повърхност. За тяхното определяне се използват законите за баланс на маса на материалната граница (2.6a) и за баланс на импулс на материалната граница (2.7) с предположението за линеен реологичен модел (2.22). При малки числа на Пекле конвективният член в уравнението за баланс на маса на повърхността се линеализира. След записването му в тороидална координатна система, то приема вида:

$$\frac{b}{c} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{c\Gamma_e}{b} u \sqrt{1-\xi^2} + D_s(1-\xi^2) \frac{\partial \Gamma_p}{\partial \xi} \right] = D_f \frac{\partial c_{f,p}}{\partial x_1} - D_d \frac{\partial c_{d,p}}{\partial x_1} \quad \text{при } x_1 = \varepsilon, \quad (7.8a)$$

където повърхностният дифузионен коефициент и обемните дифузионни коефициенти са означени съответно с D_s , D_f и D_d . Аналогично, след преминаване в тороидална координатна система и изразяване на градиента на междуфазовото напрежение чрез градиента на смущенията в адсорбцията, за тангенциалния баланс на напреженията следва:

$$\begin{aligned} \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial x_1} [b(\eta_f v_{f,2} - \eta_d v_{d,2})] = & -\frac{E_G}{\Gamma_e} \frac{\partial \Gamma_p}{\partial x_2} + \frac{2c}{ba^2} \eta_{sh} u + \\ & + \frac{\eta_{sh} + \eta_{dil}}{c} \frac{\partial}{\partial x_2} \left[\frac{b^2}{\sin x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\sin x_2}{b} u \right) \right] \quad \text{при } x_1 = \varepsilon. \quad (7.8b) \end{aligned}$$

В (7.8b) са използвани същите означения както и до момента: E_G - Гибсова еластичност и η_{sh} и η_{dil} - повърхностни вискозитети на прехлъзване и разширение.

Решенията се заместват в граничните условия (7.8) и се получават две уравнения за определяне на неизвестните константи g_n и u_n . След като се приравнят коефициентите пред съответните моди на редовете се получава безкрайна система уравнения, която има много дълъг вид. Важно е обаче, че тази система е от лентово-диагонална тип и това дава възможност да се решава за изключително голям брой коефициенти. При числените пресмятания по-долу броят на коефициентите е 2500, при което се постига точност в рамките на машинната. Линеината система се решава с обобщения метод на Thomas (Jennings, A., 1977).

Преди да се обсъдят някои числени резултати и други асимптотични следствия от общото решение е необходимо да се въведат безразмерни числа, отразяващи относителното влияние на всеки един конкретен ефект. Безразмерните величини е подходящо да се групират както следва: отношение на визкозитетите в двете фази N_{vd} и относителен принос на повърхностния визкозитет на прехлъзване и разширение N_{sh} и N_{dil} :

$$N_{vd} \equiv \frac{\eta_d}{\eta_f}, \quad N_{sh} \equiv \frac{\eta_{sh}}{a\eta_f}, \quad N_{dil} \equiv \frac{\eta_{dil}}{a\eta_f}; \quad (7.9a)$$

ефект от еластичността на повърхността N_{el} и относителен принос на обемната дифузия от всяка една от фазите N_{df} и N_{dd} :

$$N_{el} = \frac{aE_G}{\eta_f D_s}, \quad N_{df} = \frac{aD_f}{h_{f,a} D_s}, \quad N_{dd} = \frac{aD_d}{h_{d,a} D_s}. \quad (7.9b)$$

Първото следствие е при пренебрегване на ефектите от повърхностно активните вещества, т.е. получава се точно решението на Haber, S. *et al.*, 1973 за чисти повърхности,

$$f_{fm} = f_{im} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4n(n+1)}{\Delta_n} \frac{\sinh^3 \varepsilon \cosh^2(\lambda_n \varepsilon)}{\cosh(2\lambda_n \varepsilon) - \cosh(2\varepsilon) + N_{vd} \Delta_n}. \quad (7.10a)$$

Естествено при големи разстояния се получава формулата на Rybczynski, W., 1911 и Hadamar, J. S., 1911 за движение на капка във вискозен флуид

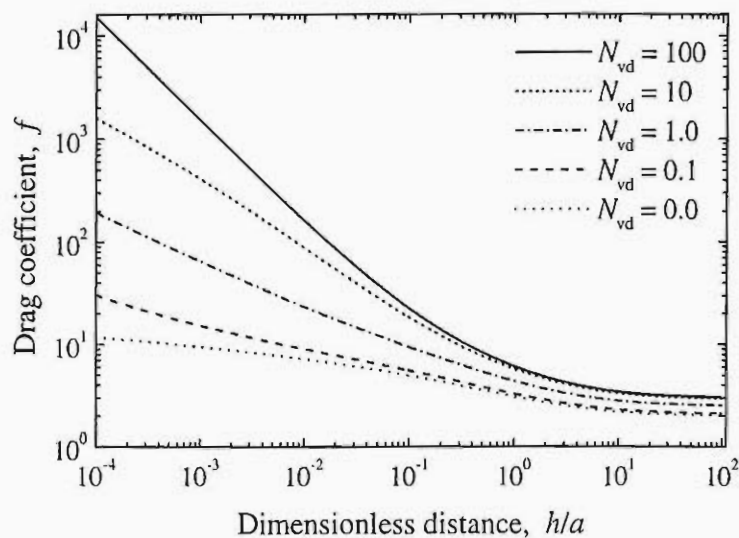
$$f_{fm} = \frac{3N_{vd} + 2}{N_{vd} + 1}. \quad (7.10b)$$

Друго следствие се получава от общото решение при големи разстояния, т.е. движение на капка постъпателно във флуид с отчитане ефектите на повърхностно активните вещества, f_{id} :

$$f_{id} = 3 - \left[1 + N_{vd} + \frac{2N_{dil}}{3} + \frac{N_{el}}{3} \frac{2}{2 + 2N_{df} + N_{dd}} \right]^{-1}. \quad (7.10c)$$

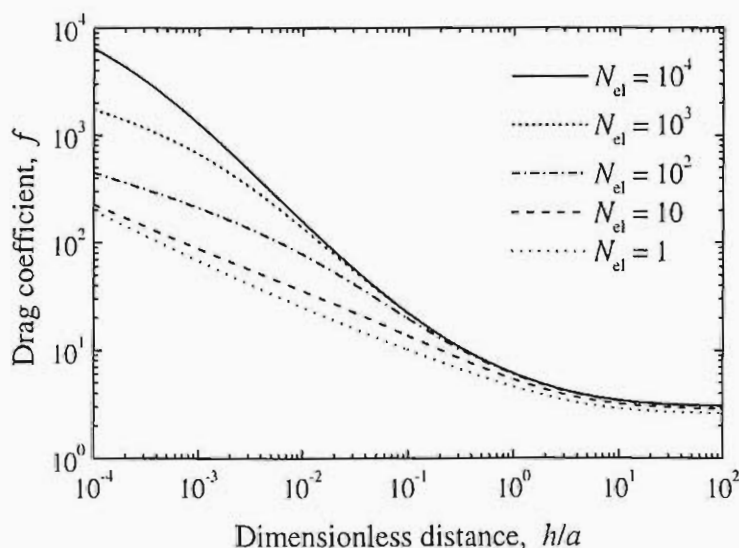
В частен случай на отчитане само на повърхностния визкозитет, полагайки $N_{el} = 0$ от (7.10c) се получава формулата, публикувана в Edwards, D. A. *et al.*, 1991. В случай на пенни филми и много малки разстояния между капките се получава резултатът, разгледан в част 7.2.

Понеже безразмерните параметри и ефектите, които влияят на хидродинамичното съпротивление са доста разнообразни тук ще бъдат илюстрирани само приносите на всеки един от тях поотделно.



Фиг. 7.2. Влияние на вискозитета в капките върху хидродинамичното съпротивление.

увеличава с два порядъка в сравнение с пенни филми. При $N_{vd} = 100$ за изследвания диапазон от разстояния резултатите практически съвпадат с тези за тангенциално неподвижни повърхности.



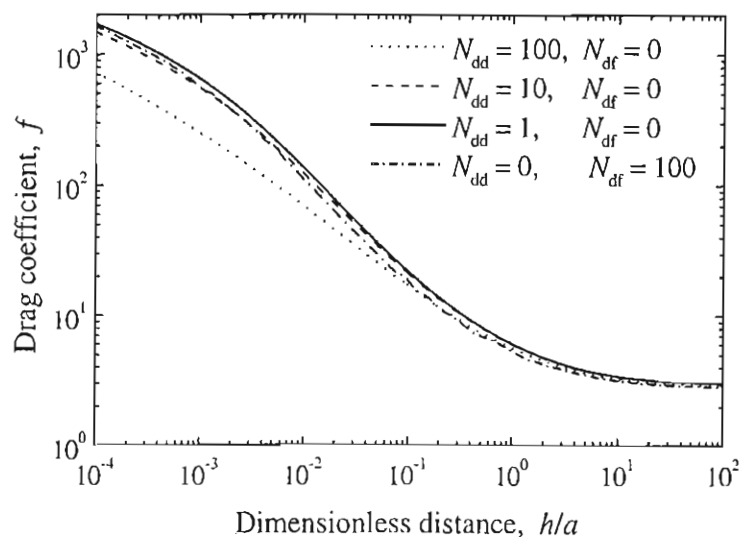
Фиг. 7.3. Влияние на Гибсовата еластичност върху хидродинамичното съпротивление.

е нарастването на еластичността на междуфазовата повърхност да довежда до

На Фиг. 7.2 е показано хидродинамичното съпротивление за различни вискозитети на течността в капката. Счита се, че повърхностите са идеални. Скалата е логаритмична, така че промените на коефициента f са много големи. Естествено е с намаляване на разстоянието той да расте съществено. Ролята на вискозитета на капките е много голяма. Дори и при съизмерими вискозитети с обемната фаза съпротивлението се увеличава с два порядъка в сравнение с пенни филми.

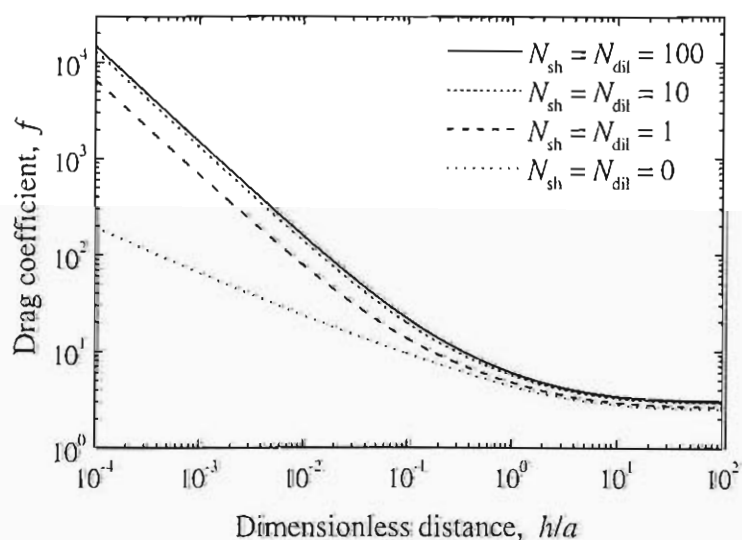
Не така силно влияе обаче еластичността. За да се определи нейният принос в чиста форма се разглеждат капки със съизмерим вискозитет на течността в тях с този на течността във филма, $N_{vd} = 1$, неразтворим монослой и пренебрежим повърхностен вискозитет. Ако се сравнят съответните криви за $N_{el} = 1$ на Фиг. 7.3 и на Фиг. 7.2 се вижда несъществено покачване на хидродинамичното съпротивление в резултат на еластичността. За очакване

подтискане на нейната подвижност и в крайна сметка до преминаването и в тангенциално неподвижна. Но дори при особено високи стойности на $N_{el} = 10^4$ все още има определена разлика с тангенциално неподвижни повърхности. Следователно Гибсовата еластичност оказва влияние при много високи стойности на N_{el} , които са напълно разумни за най-разпространените повърхностно активни вещества [11].



Фиг. 7.4. Влияние на обемната дифузия върху хидродинамичното съпротивление.

Марангони). Също така се подчертава и заключението, че при малки разстояния има съществена разлика в това в коя фаза е разтворено повърхностно активното вещество (по-подробни дискусии са дадени в част 10.5).



Фиг. 7.5. Влияние на повърхностния вискозитет върху хидродинамичното съпротивление.

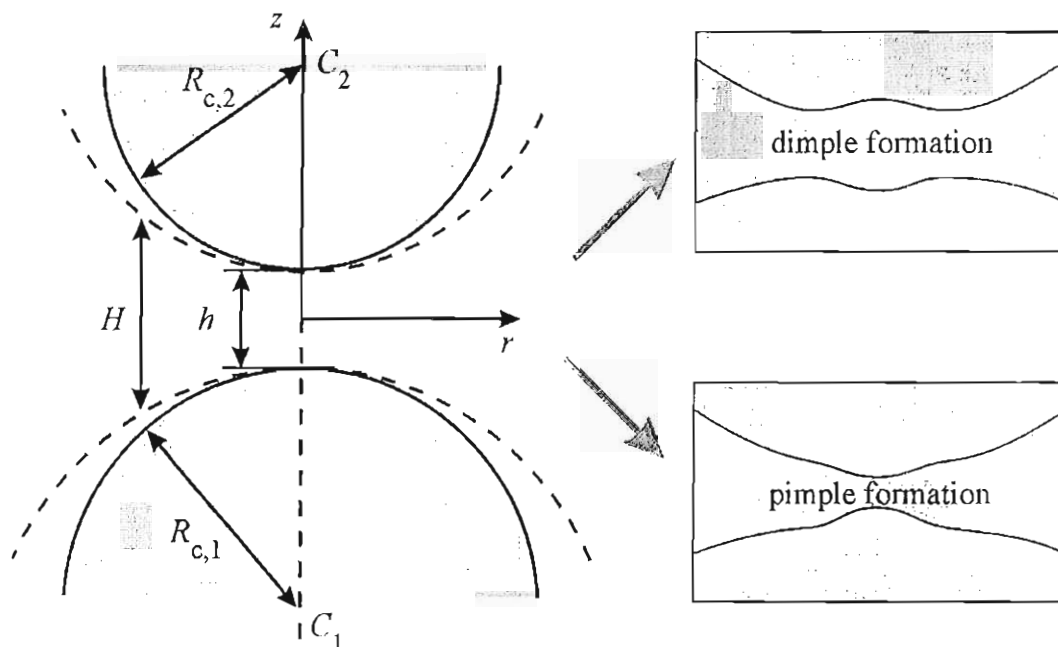
На Фиг. 7.4 са илюстрирани числените резултати за $N_{vd} = 1$ и $N_{el} = 10^3$, като е променяна относителната стойност на влиянието на обемната дифузия. Повърхностният вискозитет е пренебрегнат. Вижда се, че увеличаването на приноса от обемната дифузия води до намаляване на хидродинамичното съпротивление поради намаляване на градиентите на междуфазовото напрежение (подтискане на ефекта на

Марангони). Също така се подчертава и заключението, че при малки разстояния има съществена разлика в това в коя фаза е разтворено повърхностно активното вещество (по-подробни дискусии са дадени в част 10.5).

На Фиг. 7.5 е илюстрирано влиянието на повърхностния вискозитет, като приносът от еластичността е пренебрегнат и $N_{vd} = 1$. Оказва се, че повърхностният вискозитет играе доста важна роля за тангенциалната подвижност на малките капки. При стойности на $N_{sh} = N_{dil} \geq 10$, дори и при много малки разстояния, резултатите практически съвпадат с тези за тангенциално неподвижни повърхности.

7.2. РАЗСТОЯНИЕ НА ОБРАЗУВАНЕ НА ПЛОСКОПАРАЛЕЛЕН ФИЛМ И НА ВЪЗНИКВАНЕ НА ГОЛЕМИ ДЕФОРМАЦИИ

При движение на капките или мехурчетата едно към друго хидродинамичните и междумолекулни сили стават толкова големи на определени малки разстояния между тях, че възникват деформации на повърхността на филма. За тяхното отчитане е необходимо да се взема предвид и балансът на напреженията в нормална посока към повърхността. Но доколкото, както беше подчертано по-горе, самото образуване и еволюцията на димпела става достатъчно бързо, то достатъчно е да се определи дебелината на образуването му или разстоянието на възникване на големи деформации.



Фиг. 7.6. Схема на геометричните параметри и възможните развития на процеса на сближаване на две слабо деформирани капки или мехурчета.

Приети са следните означения, дадени на Фиг. 7.6: h – минимално разстояние между недеформираните сферични повърхности; $R_{c,1}$ и $R_{c,2}$ – радиуси на сферите с центрове C_1 и C_2 ; $Or\phi z$ – цилиндрична координатна система и H – локална дебелина на филма. В приближение на малки капилярни числа първо се решава задачата за движение при известна форма на флуидните частици и после се определят корекциите във формата в резултат на динамиката на процеса [2,11,13,21,29,32,37]. Понеже процесите се проявяват на малки разстояния най-подходящият метод за опростяване на решенията е използването на теория на смазката. Тя е дискутирана в части 7.3 и 7.4. Поради това, че ни интересува преди всичко влиянието на повърхностно активните вещества и междумолекулните сили, то най-често срещаната възможност е

повърхностно активните вещества да са разтворени в непрекъснатата фаза и тогава емулсионните филми имат сходно поведение с пенните (виж въведението към част 7).

В теорията на смазката, поради много по-малките вертикални размери от хоризонталните, налягането p във филма не зависи от z и изтъняването на филма се описва от прости съотношения за p и средната радиалната компонента на повърхностната скорост u (Ivanov, I. B. *et al.*, 1985)

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{12\eta}{H_{\text{up}}^2} \left(u - \frac{Vr}{2H_{\text{up}}} \right), \quad u = \frac{Vhr}{2H_{\text{up}}^2} \left(\frac{h}{H_{\text{up}}} + \frac{h}{h_s + bH_{\text{up}}} \right)^{-1}. \quad (7.11a)$$

В (7.11a) е предположено, че процесът на адсорбция е дифузионно контролируем, отклоненията на концентрацията на повърхностно активните вещества във филма и на адсорбцията от равновесните им стойности са малки и затова параметрите, отчитащи влиянието им са дефинирани спрямо равновесните концентрации:

$$b \equiv \frac{3\eta D}{E_G h_a}, \quad h_s \equiv \frac{6\eta D_s}{E_G}, \quad h_a \equiv \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_e, \quad (7.11b)$$

b определя влиянието на обемната дифузия във филма, h_s е линеен размер отговарящ на влиянието на повърхностната дифузия и h_a е наклонът на изотермата. Повърхностният вискозитет е пренебрегнат.

В теорията на смазката сферичните повърхности се апроксимират с параболоиди и локалната, неповлияна от динамичните процеси, дебелина на филма се задава с:

$$H_{\text{up}} \equiv h + \frac{r^2}{R_c}, \quad R_c \equiv \frac{2R_{c,1}R_{c,2}}{R_{c,1} + R_{c,2}}. \quad (7.11c)$$

Дефиницията на средния радиус R_c практически опростява решението, все едно че е за мехурчета с еднакви радиуси, макар и всяка една от повърхностите да има различна форма и респективно по-долу различна деформация.

За определяне на скоростта на изтъняване на филма V се получава следната формула, следствие от част 7.1:

$$\frac{V}{V_{\text{Ta}}} = \frac{h_s}{2h} \left[\left(1 + \frac{h}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{d}{h} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad d \equiv \frac{h_s}{1+b}, \quad V_{\text{Ta}} = \frac{2hF_{\text{hd}}}{3\pi\eta R_c^2}, \quad (7.11d)$$

където d е параметър, определящ тангенциалната подвижност на повърхностите и V_{Ta} е скоростта на Taylor, P., 1924 за приближаване на твърди частици (виж част 7.1). Важно е да се отбележи, че понеже се разглеждат малки дебелини, хидродинамичната сила на съпротивление F_{hd} компенсира външната сила F и силата в резултат от междумолекулните взаимодействия W , отчитана чрез разклинящото налягане (част 2.5):

$$F_{\text{hd}} = F - W, \quad W = 2\pi \int_0^{\infty} \Pi(H_{\text{up}}) r dr. \quad (7.11e)$$

Динамиката на процеса, чрез преразпределението на налягането във филма при малки дебелини, започва да оказва по-съществено влияние върху деформацията на

междуфазовите повърхности. Тогава е необходимо да се отчита и уравнението за баланс на напреженията в нормална посока на повърхността в приближение на теория на смазката:

$$p_m + \frac{2\sigma}{R_c} = p + \Pi + \frac{\sigma}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H}{\partial r} \right), \quad (7.12a)$$

където p_m е налягането в меникуса или на достатъчно голямо разстояние от челните зони, а σ е междуфазовото напрежение.

Две са възможностите за възникване на големи деформации (Фиг. 7.6). Ако хидродинамичното съпротивление е достатъчно голямо и преобладава над междумолекулните сили на привличане, то при определено разстояние h_{it} е възможно кривината на локалната дебелина да стане нула. Последващото намаляване на разстоянието увеличава хидродинамичното съпротивление и налягането в челната област и кривината променя знака си (започва спонтанното развитие на димпела). Следователно от (7.12a), условието за образуване на плоскопаралелен филм се свежда до:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow p_m + \frac{2\sigma}{R_c} = p + \Pi \quad \text{при } r = 0. \quad (7.12b)$$

Т.е. при дебелина h_{it} се осъществява изравняване на динамичното и разклинящото налягане с капилярното налягане в капката.

Другата възможност е при много силно изразени междумолекулни сили на привличане (например Ван дер Ваалс). С намаляване на разстоянието Ван дер Ваалсовото привличане нараства доста бързо и може при определени разстояния h_{pt} да се окаже съизмеримо с динамичното налягане във филма. При по нататъшното намаляване на разстоянията то става по-голямо от динамичното и челните области на капките започват да се приближават доста интензивно. Този механизъм на възникване на големи деформации е точно противоположен на предходния и може да се третира като естествена форма на неустойчивост. Следователно от (7.12a), условието за спонтанно възникване на големи неустойчиви деформации може да се запише във вида:

$$p_m = p + \Pi \Rightarrow \frac{2}{R_c} = \frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H}{\partial r} \right) \quad \text{при } r = 0. \quad (7.12c)$$

Т.е. при дебелина h_{pt} се осъществява изравняване на динамичното налягане с разклинящото налягане на привличане на повърхностите на филма (Фиг. 7.6).

За да се даде конкретна математическа интерпретация на условията (7.12b) и (7.12c), е достатъчно да се проинтегрира решението (7.11a) с конкретната форма (7.11c) по r от 0 до безкрайност и така се получава динамичното налягане при $r = 0$:

$$p(0) = p_m + \frac{3\eta VR_c}{hh_s} \left[1 - \frac{h}{d} \ln \left(1 + \frac{d}{h} \right) \right]. \quad (7.13a)$$

След като се заместят конкретните изрази за силата и скоростта (7.11d) и (7.11e) в (7.13a) и получената формула за налягането се замести в условията за определяне на

разстоянията за възникване на плоскопаралелен филм и големи деформации (7.12b) и (7.12c), се достига до двете нелинейни уравнения:

$$\frac{F}{2\pi\sigma h_{it}} \left[1 - \frac{W(h_{it})}{F}\right] \frac{1 - \frac{h_{it}}{d} \ln\left(1 + \frac{d}{h_{it}}\right)}{\left(1 + \frac{h_{it}}{d}\right) \ln\left(1 + \frac{d}{h_{it}}\right) - 1} + \frac{R_c}{2\sigma} \Pi(h_{it}) = 1, \quad (7.13b)$$

$$\frac{F}{\pi h_{pt}} \left[1 - \frac{W(h_{pt})}{F}\right] \frac{1 - \frac{h_{pt}}{d} \ln\left(1 + \frac{d}{h_{pt}}\right)}{\left(1 + \frac{h_{pt}}{d}\right) \ln\left(1 + \frac{d}{h_{pt}}\right) - 1} + R_c \Pi(h_{pt}) = 0. \quad (7.13c)$$

За определяне на решенията на (7.13b) и (7.13c) е необходимо да се знае природата на междумолекулните сили. Едни от най-далекодействащите са Ван дер Ваалсовите взаимодействия (виж част 2.5). Затова тук ще се ограничим само с тях (2.38). Другата важна забележка е, че ако веднъж вече се е образувал плоскопаралелен филм, то понятието разстояние на възникване на големи деформации губи смисъл, както и обратното. За да се получи по-ясна представа за самите явления, може да се разгледа частният случай на тангенциално неподвижни повърхности и Ван дер Ваалсово привличане. От (2.38) и (7.13b) се получава по-проста форма на трансцендентното уравнение за h_{it} :

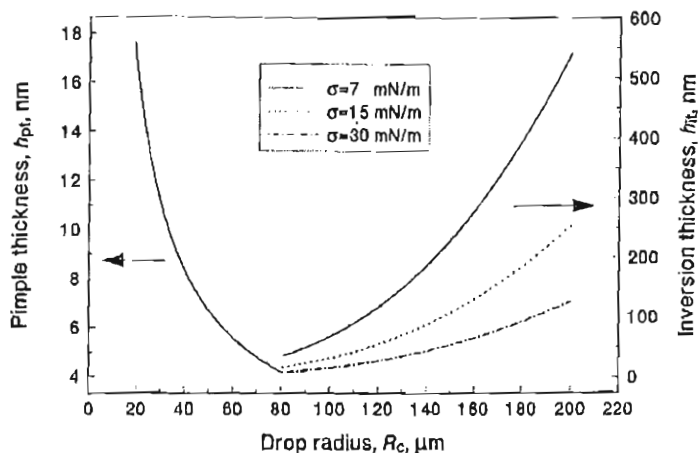
$$\frac{F}{2\pi\sigma h_{it}} \left(1 - \frac{A_H R_c}{12F h_{it}^2}\right) = 1. \quad (7.14a)$$

При пренебрегване на междумолекулните взаимодействия автоматично следва формулата $h_{it} = F/(2\pi\sigma)$, получена за пръв път от Ivanov, I. B. *et al.*, 1975. Интересен е следният физически извод от (7.14a): димпел може да се образува само ако външната сила удовлетворява условието $F \geq F_{\min} \equiv (2.25\pi^2\sigma^2 R_c A_H)^{1/3}$, т.е. при малки външни сили филм няма да се образува. При това, в случая на минимална сила се достига минимално възможната дебелина на образуване на филм $h_{it,\min} = F_{\min}/(3\pi\sigma)$, която не се различава драстично от тази без отчитане на междумолекулните взаимодействия. Следователно, ролята на Ван дер Ваалсовите сили на привличане е по-скоро да се предотврати образуването на филм, отколкото да променят дебелината, при която той се образува.

От (2.38) и (7.13c) за тангенциално неподвижни повърхности се получава простата формула за h_{pt}

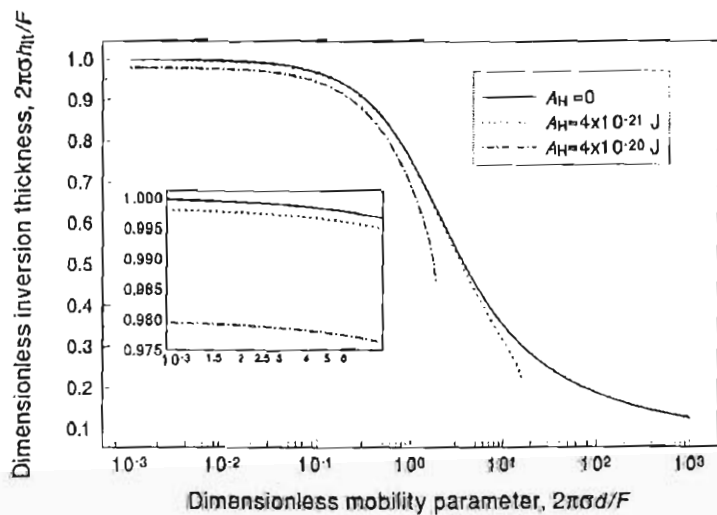
$$h_{pt} = \sqrt{\frac{A_H R_c}{12F}}, \quad (7.14b)$$

т.е. при отчитане на Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане решение за дебелината на възникване на големи деформации винаги съществува. Следователно, то трябва да се взема предвид при определяне поведението на филма.



Фиг. 7.7. Зависимост на h_{it} и h_{pi} от радиуса на капките при различни междофазови напрежения.

не на Хамакерова константа (2.38b). Общата тенденция е добре илюстрирана: увеличаването на радиуса намалява разстоянието на възникване на големи деформации и увеличава разстоянието на образуване на плоскопаралелен филм. При избраните параметри критичните дебелини, при намаляването на които вече филм не се образува, са около 80 nm.

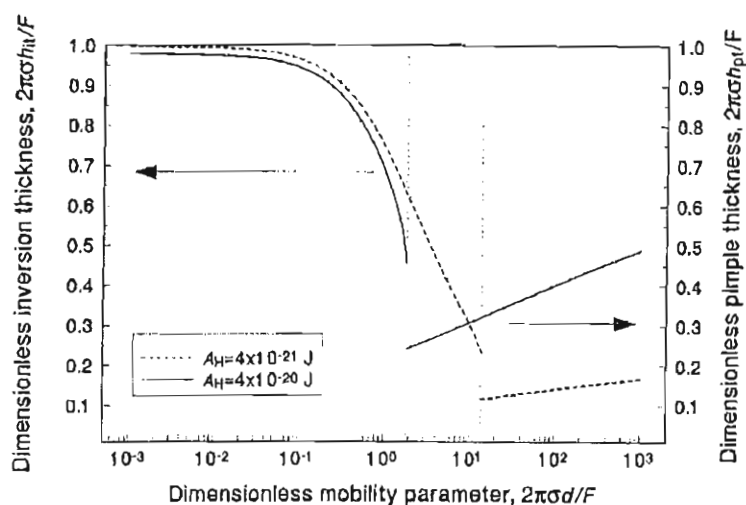


Фиг. 7.8. Влияние на подвижността на междофазовите повърхности върху разстоянието на образуване на плоскопаралелен филм.

увеличаване на привличането настъпва момент, когато по-флуидните повърхности не образуват димпел. Необходимо е да се увеличи концентрацията на повърхностно активните вещества, за да може да се получи плоскопаралелен филм между капките.

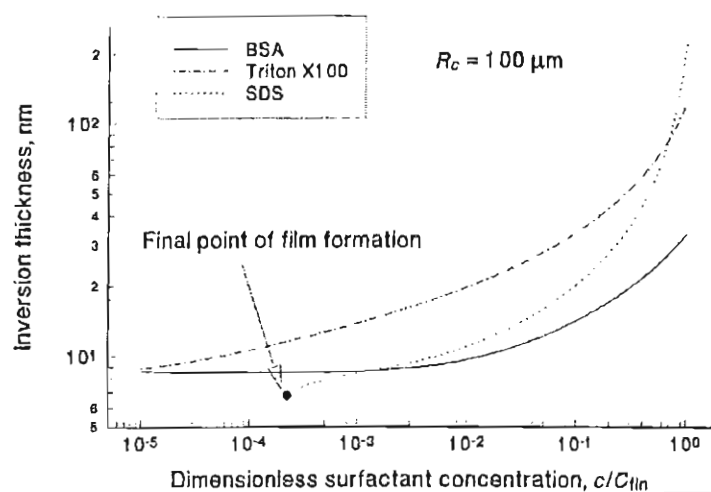
На Фиг. 7.7 са илюстрирани числените резултати за двете разстояния h_{it} и h_{pi} при различни стойности на междофазовото напрежение и фиксирана подемна сила за капки като функция от радиуса на капките. Разликата в плътностите на двете фази е $\Delta\rho = 0.072 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Както се вижда стойностите за h_{it} са доста високи и по тази причина са отчетени и електромагнитните ефекти при пресмятане

Влиянието на подвижността на повърхността, т.е. в случая Гибсовата еластичност и обемната и повърхностна дифузия, се обединяват в един линеен параметър d , участващ в (7.13b) и (7.13c). Неговата роля за образуването на филм е илюстрирана на Фиг. 7.8 при три различни стойности на Хамакерова константа. При пренебрегване на междумолекулните сили, филм се образува както за тангенциално неподвижни, така и за напълно подвижни повърхности. При



Фиг. 7.9. Зависимост на двете дебелини h_{it} и h_{pt} от подвижността на междуфазовите повърхности.

на неустойчивост. За да се получи по-пълна представа за влиянието на повърхностната реология, е необходимо да се разгледат конкретни повърхностно активни вещества.



Фиг. 7.10. Зависимост на дебелината на образуване на плоскопаралелен филм от относителната концентрация на повърхностно активно вещество и типа му.

центрация на мицелообразуване, затова смисълът на C_{fin} е концентрацията, до която важи изотермата на Langmuir, I., 1916-1918. Параметрите са дадени в Таблица 7.1 и са

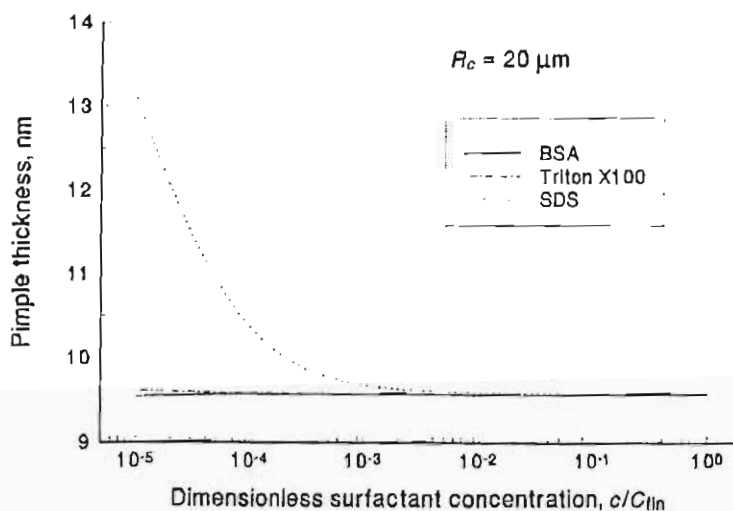
На Фиг. 7.9 са сравнени двете разстояния, като функция от подвижността на повърхностите при различни Хамакерови константи. По-подвижните повърхности са и по-неустойчиви. В момента, когато филм вече не може да възникне, се проявяват големите деформации на повърхностите една към друга. Обща е тенденцията – по-голямото привличане води до по-малки дебелини, при които възниква плоскопаралелен филм, и до по-големи дебелини на проява

Три типични представителя на повърхностно активните вещества са Triton X100 – нейногенно, SDS – йоногенно и BSA – протеин. За да се подтисне електростатичното отблъскване обикновено се добавя електролит, например NaCl. Тези три повърхностно активни вещества имат доста различни параметри на изотермата. Те се описват достатъчно добре от изотерма на Langmuir, I., 1916-1918 (Таблица 3.1). С C_{fin} се означава критичната концентрация на мицелообразуване. За BSA не съществува критична концентрация на мицелообразуване, затова смисълът на C_{fin} е концентрацията, до която

взаимствани от литературата (Bonfillon, A. & Langevin, D., 1993, Suttiprasit, R. *et al.*, 1992). На Фиг. 7.10 е показана зависимостта на дебелината на образуване на плоскопаралелен филм при действие на подемна сила като функция от концентрацията за радиус на капката 100 μm . Трите представителя на повърхностно активните вещества показват различно поведение. Капките стабилизирани с Triton X100 образуват много по-рано филм от тези стабилизирани с BSA поради по-ниското си междуфазово напрежение. Тези в присъствие на SDS+0.1 M NaCl се държат доста по-различно. При ниски концентрации привличането е толкова голямо, че филм не може да се образува, а при по-високите концентрации – той се образува при доста по-големи дебелини. И в трите случая повърхностната реология играе важна роля при относително по-ниските концентрации.

Таблица 7.1. Параметри на изотермата на Langmuir, I., 1916-1918 за Triton X100, SDS+0.1 M NaCl и BSA (Bonfillon, A. & Langevin, D., 1993, Suttiprasit, R. *et al.*, 1992).

	Triton X100	SDS+0.1 M NaCl	BSA
Γ_{∞}	$1.75 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$	$3.75 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$	$0.38 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$
$1/K$	$4.9 \times 10^{-6} \text{ kg.m}^{-3}$	$1.4 \times 10^{-6} \text{ kg.m}^{-3}$	$0.124 \times 10^{-6} \text{ kg.m}^{-3}$
D	$2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$6.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
C_{fin}	0.4 kg.m^{-3} (CMC)	0.33 kg.m^{-3} (CMC)	0.6 kg.m^{-3}



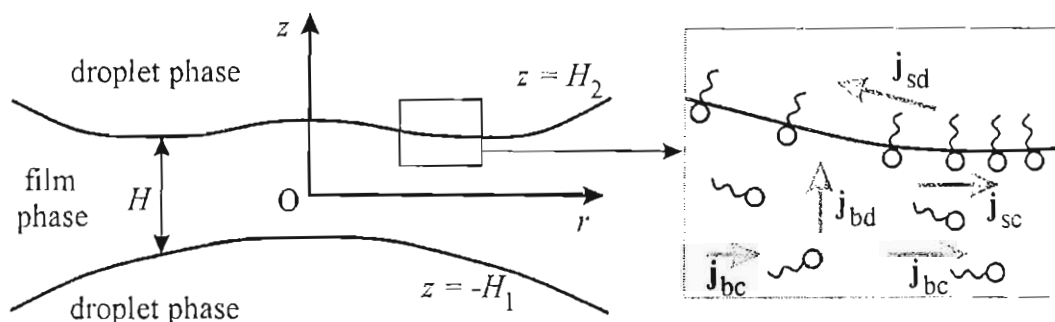
Фиг. 7.11. Зависимост на разстоянието на възникване на големи деформации от концентрацията на повърхностно активно вещество.

подвижността и респективно на h_{pt} [виж (7.13с)].

На Фиг. 7.11 са показани числените резултати за дебелината на възникване на големи деформации при капки 20 μm под действие на подемната сила. Практически в целия разумен диапазон от концентрации няма особена разлика между Triton X100 и BSA, защото повърхностите са практически тангенциално неподвижни и тогава абсолютната стойност на σ не влияе (7.14b). При по-ниските концентрации SDS+0.1 M NaCl показва повишаване на

7.3. ВЛИЯНИЕ НА МЕНИСКУСА И ПОВЪРХНОСТНИТЕ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ИЗТЪНЯВАНЕ НА ПЛОСКОПАРАЛЕЛНИ ФИЛМИ

При изследване на динамиката на сближаване на материални повърхности на малки разстояния, поради съществено различните радиални и вертикални размери на филмите (дебелини от порядъка на десетки нанометра и радиуси на филмите от порядъка на десетки микрометра), може да се използва *теория на смазката*. Основните предположения са следните: а) малки числа на Рейнолдс и малки числа на Пекле, т.е. движенията са достатъчно бавни; б) както дебелините, така и наклоните на повърхностите са достатъчно малки и се пренебрегват квадратичните им членове в развитието по дебелината; в) процесите на адсорбция са дифузионно контролируеми, т.е. може да се използват изотермите за връзка между подповърхностната концентрация и адсорбцията (виж части 2.3, 3.1 и 3.2); г) квазистационарност, т.е. във всеки момент от време повърхностите се приближават с постоянна скорост във всяка една точка от тях; д) аксиално симетрични движения; е) повърхностно активните вещества са разтворими само в непрекъснатата фаза и поведението на емулсионните филми е много сходно с това на пенните (виж въведението към част 7 и част 7.2); ж) тук допълнително ще се ограничат разглежданията с нейногенни повърхностно активни вещества (виж част 7.4) и еднакви по свойства междуфазови повърхности (за различни по свойства междуфазови повърхности подходът е разгледан в [11,21]).



Фиг. 7.12. Схема на изтъняващ филм и видовете потоци на повърхностно активни вещества: j_{sd} - повърхностен дифузионен поток; j_{bd} - обемни дифузионни потоци; j_{sc} - повърхностен конвективен поток; j_{bc} - обемни конвективни потоци.

Поради аксиалната симетрия на системата е удобно използването на стандартна цилиндрична координатна система (Фиг. 7.12). Повърхностите на филма се определят от уравненията $z = -H_1(t, r)$ и $z = H_2(t, r)$, а локалната дебелина е $H = H_1 + H_2$. В общата теория на смазката (Намгоск, В. J., 1994) налягането не зависи от вертикалната координата, т.е. $p = p(t, r)$ и тогава радиалната компонента на скоростта се получава

като суперпозиция на движение на Поазъой (спрямо градиента на налягането) и Кует (спрямо радиалните компоненти на повърхностната скорост u_1 и u_2):

$$v_r = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} (z + H_1)(z - H_2) + \frac{H_2 - z}{H} u_1 + \frac{z + H_1}{H} u_2. \quad (7.15a)$$

След интегриране на уравнението за непрекъснатост (2.1) по вертикалната координата с отчитане на кинематичните гранични условия се получава *осредненото уравнение за запазване на обема*:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [rH(u - \frac{H^2}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial r})] = 0, \quad u \equiv \frac{u_1 + u_2}{2}, \quad (7.15b)$$

където u е средната радиална компонента на повърхностната скорост. В теорията на смазката радиалната компонента на повърхностната скорост съвпада със самата тангенциална компонента на повърхностната скорост.

Тангенциалният баланс на напреженията включва в себе си ефектите от повърхностната еластичност и вискозитет, т.е. елементите на линейната реология. Интересно е да се отбележи, че в това приближение двата повърхностни вискозитета на прехлъзване и разширение се обединяват в един коефициент на повърхностен вискозитет, $\eta_s = \eta_{sh} + \eta_{dil}$. Затова на двете повърхности в приближение на теория на смазката е изпълнено:

$$(-1)^k \eta \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} + \eta_s \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_k) \right] \quad \text{при } z = \mp H_k \text{ и } k = 1, 2. \quad (7.15c)$$

При междуфазови повърхности с еднакви реологични свойства разпределението на скоростта (7.15a) може да се замести в граничното условие (7.15c) и получените резултати да се сумират. Тогава се получава едно *следствие от тангенциалните баланси на напреженията*, което свързва само средните величини

$$\frac{H}{2} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} + \eta_s \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) \right]. \quad (7.15d)$$

Един от най-дискуссионните въпроси е предположението за малки числа на Пекле (Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1988). За да се оцени смисълът на това предположение се взема един екстремален случай, когато повърхностите на филма са слабо деформирани, т.е. близки до сферични и скоростта му на изтъняване се определя по Taylor, I., 1924 (при плоскопаралелни филми скоростта на изтъняване е на порядък по малка), а силата е подемната:

$$Pe = \frac{Vh}{D} \approx \frac{2Fh^2}{3\pi\eta DR_c^2} \approx \frac{8\Delta\rho g R_c h^2}{9\eta D}. \quad (7.16a)$$

Тогава за сравнително дебели филми $h = 100 \text{ nm}$, средни размери на капките $R_c = 100 \mu\text{m}$ (по-големите капки образуват филми и изтъняването им е много по-бавно), големи разлики в плътностите $\Delta\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ и типични стойности за вискозитета и дифузионния коефициент се получава $Pe = 0.017$. Това е една доста

завишена стойност. Следователно предположението за малки числа на Пекле е изпълнено.

При малки числа на Пекле концентрацията на повърхностно активните вещества в непрекъснатата фаза може да се представи като $c = c_s(t, r) + c_p$, където c_s е подповърхностната концентрация, а c_p е малко смущение в концентрацията от порядъка на числата на Пекле. Тогава първото приближение на дифузионното уравнение в обема има вида:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + v_r \frac{\partial c_s}{\partial r} - \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = D \frac{\partial^2 c_d}{\partial z^2} \quad (7.16b)$$

и прякото му интегриране по z от едната до другата повърхност определя производните по z в дифузионния поток:

$$H \frac{\partial c_s}{\partial t} + \int_{-H_1}^{H_2} v_r dz \frac{\partial c_s}{\partial r} - \frac{DH}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = D \left(\frac{\partial c_d}{\partial z} \Big|_{z=H_2} - \frac{\partial c_d}{\partial z} \Big|_{z=-H_1} \right). \quad (7.16c)$$

Ако се замести (7.16c) в сумата от уравненията за баланс на маса на всяка една от повърхностите се получава *осредненото уравнение за баланс на пълната маса на повърхностно активното вещество по напречното сечение на филма*:

$$\frac{\partial}{\partial t} (2\Gamma + Hc_s) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(2\Gamma u + \int_{-H_1}^{H_2} v_r dz c_s + 2j_s - DH \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \right] = 0, \quad (7.16d)$$

където j_s е повърхностният дифузионен поток. Уравнението (7.16d) има доста ясен физически смисъл – изменението на масата се компенсира от обемните и повърхностни конвективни потоци и от обемните и повърхностни дифузионни потоци (Фиг. 7.12).

Системата уравнения (7.15a), (7.15b), (7.15d) и (7.16d) заедно със зададена адсорбционна изотерма, постулирана форма на повърхностния дифузионен поток и съотношението за *определяне на силата* в приближение на теория на смазката

$$F_{hd} \equiv F - W = 2\pi \int_0^{\infty} (p - p_m) r dr, \quad W \equiv 2\pi \int_0^{\infty} \Pi(H) r dr \quad (7.17)$$

определят скоростта на изтъняване на филма при известен негов профил. Означенията в (7.17) са същите както и в част 7.2.

За разлика от част 6, дори и при направените разумни опростявания, задачата е силно нелинейна поради уравнението за баланс на маса на повърхностно активното вещество (7.16d). То също така съдържа съществено нестационарен и дори не квазистационарен член. Единствен възможен подход за получаване на някои аналитични резултати е да се предположи априори, че адсорбцията и концентрацията се променят слабо в сравнение с равновесните си стойности, т.е. *малки отклонения от равновесие*:

$$c_s = c_{s,e} + c_{s,p}, \quad \Gamma = \Gamma_e + \Gamma_p. \quad (7.18a)$$

Това като се замести (7.18a) в (7.16d), се получава точна линейна връзка между градиента на адсорбцията и повърхностната скорост

$$u = \frac{1}{2\Gamma_e} (2D_s + D \frac{H}{h_a}) \frac{\partial \Gamma_p}{\partial r}, \quad (7.18b)$$

където коефициентът на повърхностна дифузия D_s има смисъл на коефициент на колективна повърхностна дифузия и е обсъден по-долу в настоящата част. След като се замести (7.18d) в (7.15d) и се пренебрегнат ефектите от повърхностния вискозитет, се получава също така проста формула за повърхностната скорост и градиента на налягането

$$u = -\frac{H}{4E_G} (2D_s + D \frac{H}{h_a}) \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (7.18c)$$

При предположението за квазистационарност от (7.18c) и (7.15b) следва, че

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{6\eta Vr}{H^2} \frac{1}{h_s + (b+1)H}, \quad (7.18d)$$

където V е скоростта на изтъняване и параметрите h_s и b отчитат влиянието на повърхностната и обемна дифузия [виж дефиницията (7.11b)]. Окончателно като се замести (7.18d) във формулата за хидродинамичната сила се получава:

$$F_{hd} = 6\pi\eta V \int_0^\infty \frac{r^3 dr}{H^2 [h_s + (b+1)H]}. \quad (7.18e)$$

Резултатът (7.18e) е достатъчно общ и позволява при конкретна форма на повърхността да се определя скоростта на изтъняване. Например, за две слабдеформирувани мехурчета от (7.18e), след като се интегрира, се получава формулата (7.11d) от част 7.2.

За да се отчете влиянието на филма и меникуса върху скоростта на изтъняване може да се разгледа една приближена форма на повърхността – плоскопаралелен филм с радиус R и параболоидна форма на меникуса. Denkov, N. D. *et al.*, 1995 са показали, че при отчитане на разклинящото налягане и решение на уравнението на Лаплас за капиларността се получават форми на филма, които много добре се описват от това приближение. Това, ако се замести приближената формула $H = h$ при $0 \leq r \leq R$ и $H = h + (r^2 - R^2)/R_c$ при $r \geq R$ в (7.18e) и се извърши интегрирането, се получава приближена формула за определяне влиянието на повърхностно активните вещества и меникуса върху скоростта на изтъняване на филма:

$$\frac{V}{V_{Re}} = \frac{1}{1+b+h_s/h} + \frac{2h}{h_s N_{rf}^2} \left\{ \left[\frac{h}{d} (1 - N_{rf}) + 1 \right] \ln(1+d) + N_{rf} - 1 \right\}, \quad (7.19a)$$

$$V_{Re} = \frac{2h^3 F_{hd}}{3\pi\eta R^4}, \quad N_{rf} \equiv \frac{R^2}{hR_c}, \quad (7.19b)$$

където d е параметърът на подвижност, дефиниран с (7.11d), V_{Re} е скоростта на приближаване на повърхностите като два твърди диска във вискозен флуид под

действие на хидродинамичната сила, изведена от Reynolds, O., 1886, и N_{rf} е мярка за големината на радиуса на филма – по-голям радиус на филма или по-малки дебелини на плоскопаралелната му част съответстват на по-силно влияние на филма в сравнение с това на меникуса върху изтъняването му.

Едно следствие от (7.19a) се получава при големи радиуси на филма или малки дебелини, т.е. ако положим $N_{rf} \gg 1$ следва резултатът на Radoev, V. P. *et al.*, 1974 за плоскопаралелни филми:

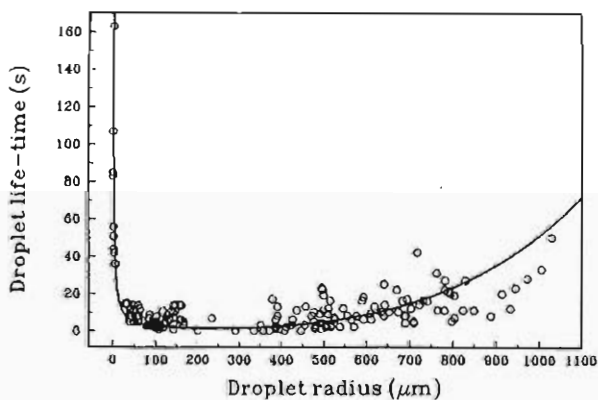
$$\frac{V}{V_{Re}} = 1 + b + \frac{h_s}{h}. \quad (7.19c)$$

Интересно е да се отбележи, че (7.19a) и (7.19b) гарантират плавен преход на решението между двата режима на слабдеформирани мехурчета (7.18e) и на плоскопаралелен филм (7.19c).

Друго интересно следствие се получава при големи еластичности на междуфазовите повърхности и тангенциално неподвижни повърхности. След извършване на граничен преход в (7.19a) при $b \rightarrow 0$ и $h_s/h \rightarrow 0$, се получава резултатът:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{Ta}} + \frac{1}{V_{Re}} + \frac{1}{\sqrt{V_{Ta}V_{Re}}} \Leftrightarrow \frac{V_{Ta}}{V} = 1 + \frac{R^2}{hR_c} + \frac{R^4}{h^2R_c^2} \equiv 1 + \frac{h_{it}}{h} + \frac{h_{it}^2}{h^2}. \quad (7.19d)$$

Следователно влиянието на меникуса е най-съществено при дебелини на филма близки до h_{it} , т.е. непосредствено след образуването му. Тогава скоростта на изтъняване е почти три пъти по-малка от тази за плоскопаралелен филм. Намалването на дебелината на филма води до по-бързото увеличаване на хидродинамичното съпротивление в него в сравнение с това в меникуса и естествено до приближаване на режима на изтъняване до този за плоскопаралелен филм.

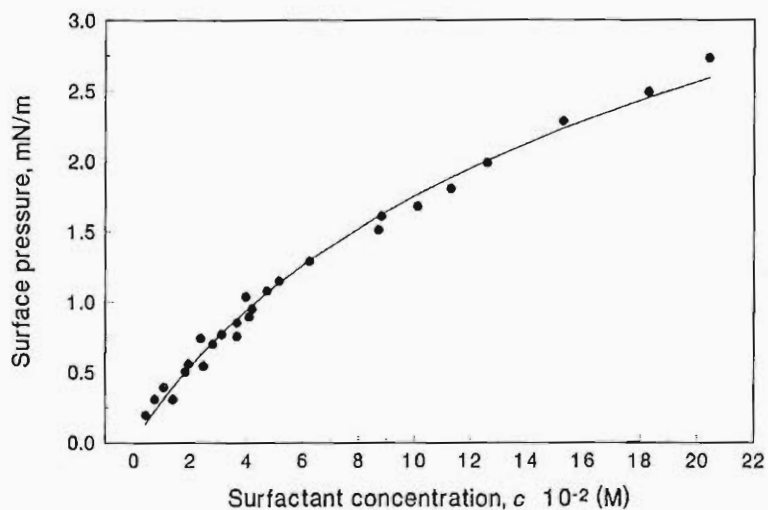


Фиг. 7.13. Експериментални резултати и теоретичната им интерпретация за времето на живот на капки към повърхност като функция от радиуса.

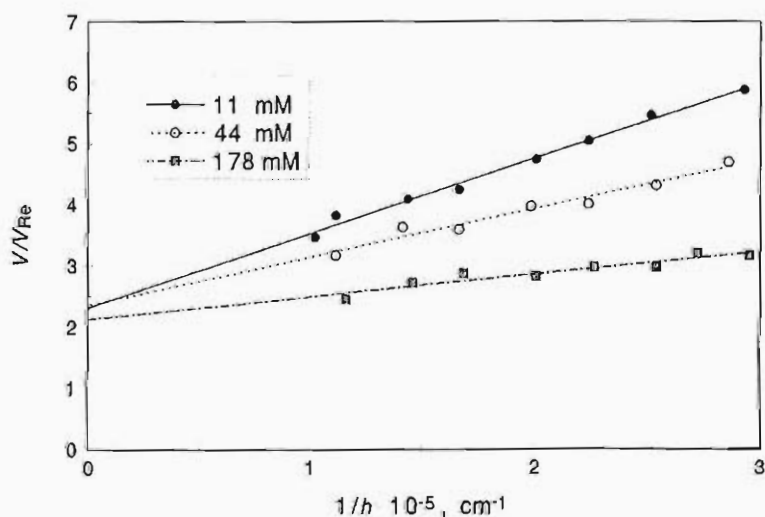
Една от най-добрите илюстрации за приложимостта на (7.19a) е обработката на експерименталните данни за времето на живот на капки към повърхност като функция от радиуса на капките (Фиг. 7.13). При малки капки не се образува филм, приближаването им до хомофазата се описва от режим (7.11d) и следователно времето им на живот намалява с увеличаването на радиуса. Обратно, при радиуси около 80 μm вече капките образуват филм, времето на живот е доста по-малко, но то се увеличава с увеличаването на радиуса на

капките. Следователно, по-дълго живеещи са фракциите от малки и големи капки, а междинните коалесцират по-бързо. Експериментите са проведени с разтвор на BSA+0.15 M NaCl и капки от пречистено соево масло. Изотермата на междуфазовото напрежение е измерена, така че при прекарване на теоретичната крива няма неизвестни параметри за напасване на експерименталните данни.

Една оригинална идея за използване на експерименталните резултати по изтъняване на плоскопаралелни филми за определяне на обемния и повърхностен дифузионен коефициент е предложена от Manev, E. D. *et al.*, 1976/1977. Като се използва резултатът (7.19с) и се нанесат експерименталните данни като функция от $1/h$, от отреза и наклона се определят експерименталните стойности на b и h_s . Използвани са нитробензенови филми, стабилизирани с додеканол. За да се намери адекватно описание на експерименталните данни, е необходимо да се обработи достатъчно надеждно изотермата.



Фиг. 7.14. Изотерма на додеканол.



Фиг. 7.15. Експериментални данни за скоростта на изтъняване на филм.

На Фиг. 7.14 е показана изотермата на додеканол. Нанесени са експерименталните точки и теоретичната крива, описваща най-добре данните. Избрана е изотерма на Langmuir, I., 1916-1918 като параметрите на изотермата са $\Gamma_{\infty} = 6.47 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ и $K = 2.05 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. След

като са известни тези параметри, са пресметнати Гибсовата еластичност и наклонът на изотермата за съответните експериментални концентрации (Таблица 7.1).

На Фиг. 7.15 са показани експериментални данни за скоростта на изтъняване на филмите при три различни концентрации на додеканол. Мащабът е избран така, че

данните да се линеализират според уравнението (7.19с).

Стойностите за отреза и наклона са дадени в Таблица 7.1.

Като се използва дефиницията за параметъра b (7.11b), се пресмята стойността на обемния дифузионен коефициент (Таблица 7.1). При концентрации 11 и 178 mM неговата стойност се получава практически еднаква в рамките на грешката $7.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, докато стойността му при концентрация 44 mM се различава съществено. Като се използва дефиницията за h_s се пресмята и стойността на повърхностния дифузионен коефициент (Таблица 7.1). Както се вижда той нараства с нарастване на концентрацията. На пръв поглед това е странно, защото промяната му е повече от три пъти. Но ако се погледне дефиницията за повърхностния дифузионен поток, следваща от принципите на неравновесната термодинамика [част 2.3, формула (2.21)] се вижда, че за изотерма на Langmuir, I., 1916-1918 е в сила $D_s = D_{s,0} / (1 - \Gamma / \Gamma_\infty)$, където постоянен трябва да е коефициентът на индивидуална дифузия $D_{s,0}$. Неговата пресметната стойност е дадена в Таблица 7.1. Вижда се, че стойностите на индивидуалния коефициент на повърхностна дифузия при концентрации 11 и 178 mM са еднакви в рамките на грешката, $2.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, а при междинната концентрация 44 mM се различава съществено. Следователно, базирайки се на същия извод за обемния дифузионен коефициент, може да се предположи, че при концентрация 44 mM е възможно някакво несъответствие в експеримента. Получената стойност за повърхностния дифузионен коефициент е около три пъти по-висока от тази за обемния, което изглежда доста разумен резултат, имайки предвид по-голямата свобода на движение на индивидуална молекула на повърхността.

Таблица 7.1. Експериментално определени и теоретично пресметнати резултати от зависимостите на скоростта на изтъняване на филм от дебелината му и от концентрацията на повърхностно активно вещество.

c (mM)	b	h_s (nm)	E_G (mN/m)	h_a (nm)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_s ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{s,0}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
11	1.40	120	0.355	8.82	7.30×10^{-10}	35.5×10^{-10}	29.0×10^{-10}
44	1.45	75	1.42	3.67	12.6×10^{-10}	88.7×10^{-10}	46.7×10^{-10}
178	1.25	28	5.74	0.615	7.35×10^{-10}	134×10^{-10}	28.9×10^{-10}

Интерес представлява и обобщението на разгледания модел за йоногенни повърхностно активни вещества, за да се определи дали остава в сила отчитането на ефектите им само чрез разклинящото налягане (част 7.4), също така и да се отчетат ефектите от повърхностния вискозитет.

7.4. ВЛИЯНИЕ НА ЙОНОГЕННИТЕ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ИЗТЪНЯВАНЕ НА ФИЛМИ

Както беше разгледано в част 7.3 повърхностно активните вещества влияят на скоростта на изтъняване на тънките течни филми посредством два основни механизма: подтискайки повърхностната подвижност на междуфазовите граници и променяйки силата на въздействие чрез разклинящото налягане при малки дебелини на филмите. Влиянието на междумолекулните сили обикновено е прието да се отчита единствено чрез разклинящото налягане (част 2.5). Този подход е доказан и обоснован от Maldarelli, Ch. & Jain, R. K., 1988 за сили с потенциална природа, когато те могат да се разглеждат като част от динамичното налягане. Не така стои въпросът с *електростатичните сили на взаимодействие*, понеже електростатичната част на тензора на напрежение (2.24) няма потенциален характер. Следователно, най-общо казано за йоногенни повърхностно активни вещества не е достатъчно само да се взема предвид електростатичната част на разклинящото налягане (2.39), а е необходимо по-детайлно отчитане на дифузионните и конвективни потоци на йоните и адекватен модел на повърхностната реология.

За да се илюстрира влиянието на йоногенните повърхностно активни вещества върху динамиката на приближаване на материални повърхности ще бъде разгледан само случаят на симетричен електролит, например SDS. Резултатите могат да се обобщят и за произволна друга система. Моделът на тънките течни филми, разгледан в част 7.3, се нуждае от съществени развития. Ще се ограничим със симетрични филми, с равнина на симетрия $z = 0$ (Фиг. 7.12). Нека отначало да се разгледа *обемната дифузия на йоните* във филма. В *електродифузионното уравнение* (4.9а) е необходимо да се отчетат и конвективните членове:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_k}{\partial t} + v_r \frac{\partial c_k}{\partial r} + v_z \frac{\partial c_k}{\partial z} - \frac{D_k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \left[\frac{\partial c_k}{\partial r} - (-1)^k c_k \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] \right\} = \\ = D_k \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c_k}{\partial z} - (-1)^k c_k \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] \quad k = 1, 2. \end{aligned} \quad (7.20a)$$

В (7.20а) концентрацията на повърхностно активния йон е означена с c_1 , на противойона – с c_2 , обемните им дифузионни коефициенти са D_1 и D_2 и безразмерният електричен потенциал е φ . Поради дискутираните в част 7.3 предположения за малки числа на Пекле и приближение на смазката в (7.20а) дясната част на уравнението е от по-висок порядък от лявата, което позволява да се подходи по аналогичен начин както в част 7.3, т.е. да се представят всички параметри като сума от основното решение, означено с индекс “b” и добавка, пропорционална на числата на Пекле или квадрата на отношението на дебелината на филма и радиуса му, означено с индекс “p”:

$$c_k = c_{k,b} + c_{k,p} \quad k = 1, 2, \quad \varphi = \varphi_b + \varphi_p, \quad (7.20b)$$

$$v_r = v_{r,b} + v_{r,p}, \quad v_z = v_{z,b} + v_{z,p}, \quad p = p_b + p_p. \quad (7.20c)$$

След като се замести (7.20b) в (7.20a) за доминиращата част в решението за концентрацията се получава разпределение, много сходно с Болцмановото:

$$c_{k,b} = c_{k,bm}(t,r) \exp[(-1)^k (\varphi_b - \varphi_{bm})] \equiv c_{k,bn}(t,r) \exp[(-1)^k \varphi_b] \quad k = 1,2, \quad (7.20d)$$

където концентрацията и потенциалът в равнината на симетрия са означени с $c_{k,bm}(t,r)$ и φ_{bm} . За да могат резултатите лесно да се сравняват със случая на нейногенно повърхностно активно вещество се използва еквивалентният запис на решението посредством $c_{k,bn}(t,r)$, което при формалната замяна $\varphi_b = 0$ би съответствало точно на c_s в (7.16b). Тук и впоследствие се използва следната схема на означения на индексите: “n” означава съответстващата величина за случай на нейногенно повърхностно активно вещество; “m” – стойност на конкретния параметър на равнината на симетрия; “s” показва, че величината е пресметната за повърхността.

Като се заместят (7.20b) и (7.20d) в (7.20a), за следващото приближение на електродифузионното уравнение следва:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{k,b}}{\partial t} + v_{r,b} \frac{\partial c_{k,b}}{\partial r} + v_{z,b} \frac{\partial c_{k,b}}{\partial z} - \frac{D_k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \exp[(-1)^k \varphi_b] \frac{\partial c_{k,bn}}{\partial r} \right\} = \\ = D_k \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c_k}{\partial z} - (-1)^k c_k \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right]_p \quad k = 1,2. \end{aligned} \quad (7.20d)$$

Това е необходимо, за да може да се определи електродифузионният обменен поток към материалната граница аналогично на (7.16c).

В уравнението за баланс на маса на всеки един йон на междуфазовата повърхност (4.10b) трябва допълнително да се отчетат конвективните членове (повърхностната конвекция) и повърхностният електродифузионен поток (Фиг. 7.12). Понеже се разглеждат дифузионно контролируеми процеси, то смисълът на това приближение е, че във всеки един момент от време има равенство между подповърхностния и повърхностния електрохимичен потенциал. Тогава формулата за повърхностния дифузионен поток (2.18) се опростява до:

$$j_{k,b} = - \left[\frac{D_{s0,k} \Gamma_k}{k_B T} \frac{\partial \mu_{s,k}}{\partial r} \right]_b = - \frac{D_{s0,k} \Gamma_{k,b}}{c_{k,bn}} \frac{\partial c_{k,bn}}{\partial r} \quad k = 1,2, \quad (7.21a)$$

където индивидуалните повърхностни дифузионни коефициенти на всеки един йон са $D_{s0,k}$. Като се следва процедурата за интегриране на (7.20d) по вертикалния размер и сумиране с уравнението за баланс на маса аналогично на част 7.3, се получава уравнението за *среден баланс на масата на всяка една компонента* по напречното сечение на филма:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\Gamma_{k,b} + \int_0^{H/2} c_{k,b} dz \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\Gamma_{k,b} u_b + \int_0^{H/2} c_{k,b} v_{r,b} dz \right) \right] =$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{D_{s0,k} \Gamma_k}{c_{k,bn}} + \frac{D_k}{c_{k,bn}} \int_0^{H/2} c_{k,b} dz \right) \frac{\partial c_{k,bn}}{\partial r} \right] \quad k = 1, 2. \quad (7.21b)$$

Неговият физически смисъл също е достатъчно ясен – изменението на масата се компенсира от всички обемни и повърхностни дифузионни и конвективни потоци.

Като се използва представянето на концентрациите (7.20d) и уравнението за електричния потенциал (4.9b), може да се получи *първият му интеграл*, който представлява квадрата на вертикалната компонента на електричното поле във филма:

$$\left(\frac{\partial \varphi_b}{\partial z} \right)^2 = \frac{8\pi q^2}{\varepsilon k_B T} \{ c_{1,bn} [\exp(-\varphi_b) - \exp(-\varphi_{bm})] + c_{2,bn} (\exp \varphi_b - \exp \varphi_{bm}) \}, \quad (7.22a)$$

с q е означен зарядът на йона. Респективно, граничното условие на Гаус за баланс на повърхностния заряд на междуфазовата повърхност се свежда до:

$$\frac{\partial \varphi_b}{\partial z} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon k_B T} (\Gamma_{1,b} - \Gamma_{2,b}) \quad \text{при } z = H/2. \quad (7.22b)$$

То е еквивалентно с условието за електронеутралност на филма като цяло (4.10c).

За да се опише динамиката на флуидната фаза във филма, се използват съотношенията за баланс на маса и импулс. Общата форма на *осредненото уравнение за запазване на обема* по напречното сечение на филма (7.15b) има вида:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \int_0^{H/2} v_{r,b} dz \right) = 0. \quad (7.23a)$$

Като се вземе предвид електричната сила в уравнението за движение и предположенията на теория на смазката се получава, че *пълното динамично налягане*, включващо и електричната част по вертикално направление е постоянно, т.е.:

$$p_b = p_{bm} + k_B T (c_{1,b} + c_{2,b} - c_{1,bn} - c_{2,bn}) \equiv p_{bn} + k_B T (c_{1,b} + c_{2,b} - c_{1,bn} - c_{2,bn}) \quad (7.23b)$$

и то зависи само от времето t и радиалната координата r . Тогава за проекцията на уравнението за движение с отчитане на електричната сила в радиална посока следва:

$$\eta \frac{\partial^2 v_{r,b}}{\partial z^2} = \frac{\partial p_{bn}}{\partial r} + k_B T [\exp(-\varphi_b) - 1] \frac{\partial c_{1,bn}}{\partial r} + k_B T (\exp \varphi_b - 1) \frac{\partial c_{2,bn}}{\partial r}. \quad (7.23c)$$

За удобство се въвеждат помощните безразмерни функции

$$m_{10,b} \equiv \exp(-\varphi_b) - 1, \quad m_{20,b} \equiv \exp(\varphi_b) - 1, \quad m_{ik,b} \equiv \frac{2}{h} \int_0^z m_{ik-1,b}(\tilde{z}) d\tilde{z} \quad i=1,2; k > 1, \quad (7.23d)$$

в които h е характерната дебелина на филма, която в случай на плоскопаралелен филм съвпада с реалната му дебелина. Тези функции са подбрани по такъв начин, че за нейногенни повърхностно активни вещества те са тъждествено равни на 0. Тогава, като се използва условието за симетрия при $z = 0$, първият интеграл на (7.23c) приема вида:

$$\eta \frac{\partial v_{r,b}}{\partial z} = z \frac{\partial p_{bn}}{\partial r} + \frac{k_B T h}{2} m_{11,b} \frac{\partial c_{1,bn}}{\partial r} + \frac{k_B T h}{2} m_{21,b} \frac{\partial c_{2,bn}}{\partial r}. \quad (7.23e)$$

Последващо интегриране на (7.23e) от z до междуфазовата повърхност дава решението за радиалната компонента на скоростта:

$$v_{r,b} = u_b + \frac{4z^2 - H^2}{8\eta} \frac{\partial p_{bn}}{\partial r} + \frac{k_B T h^2}{4\eta} (m_{12,b} - m_{12,bs}) \frac{\partial c_{1,bn}}{\partial r} + \frac{k_B T h^2}{4\eta} (m_{22,b} - m_{22,bs}) \frac{\partial c_{2,bn}}{\partial r}, \quad (7.23f)$$

където u_b е стойността на радиалната компонента на повърхностната скорост. За нейногенни повърхностно активни вещества от (7.23f) автоматично се получава формулата (7.15a).

Уравнението за тангенциален баланс на напреженията има същия вид както в част 7.3, само че в него допълнително е необходимо да се отчетат компонентите на електричната част на тензора на напрежение. Като се използва (7.23e) обобщението на (7.15c) и (7.15d) приема вида:

$$\frac{H}{2} \frac{\partial p_{bn}}{\partial r} + \frac{k_B T h}{2} (m_{11,bs} \frac{\partial c_{1,bn}}{\partial r} + m_{21,bs} \frac{\partial c_{2,bn}}{\partial r}) + \frac{2\pi q^2}{\epsilon} (\Gamma_{1,b} - \Gamma_{2,b})^2 \frac{\partial H}{\partial r} + k_B T (\Gamma_{1,b} - \Gamma_{2,b}) \frac{\partial \varphi_{bs}}{\partial r} = \frac{\partial \sigma_a}{\partial r} + \eta_s \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_b) \right]. \quad (7.24a)$$

Важно е да се отбележи следната особеност: понеже в тензора на напрежение е включена електричната част, то в междуфазовото напрежение, определящо ефекта на Marangoni, С. Г. М., 1871, трябва да се вземе само адсорбционната част на междуфазовото напрежение (виж част 4.1).

За да се затвори задачата в приближение на теория на смазката, е необходимо да се разгледа и балансът на силите. Електричните членове са включени в тензора на напреженията, следователно в разклинящото налягане трябва да се вземе само неелектричната му част Π_{nel} (например Ван дер Ваалс и др. компоненти). От (7.17) и (7.23b) следва:

$$F = 2\pi \int_0^{\infty} (p_{bm} + \Pi_{nel} - p_m) r dr = 2\pi \int_0^{\infty} [p_{bn} + k_B T (c_{1,bm} + c_{2,bm} - c_{1,bn} - c_{2,bn}) + \Pi_{nel} - p_m] r dr. \quad (7.24b)$$

При зададени изотерми за адсорбцията на повърхностно активния йон и противойона (част 4.1), конкретен израз за неелектричната част на разклинящото налягане и известен профил $H(t,r)$ от разгледания модел може да се определи скоростта на изтъняване на филма. Системата уравнения е силно нелинейна и от тип "твърди" диференциални уравнения, така че нейното решение дори и числено е много голям

проблем. Не ни е известен подходящ числен алгоритъм за нейното решаване. По тази причина по-долу ще се разгледа по-простия случай на *малки отклонения на параметрите*, съответстващ на граничния преход за нейногенни повърхностно активни вещества носещи индекс “n”, *от равновесните им стойности* и модел на плоскопаралелен филм. Тогава сравнението на резултатите с тези от част 7.3 и илюстрирането на основните ефекти е най-адекватно.

За да може моделът да се приложи по-късно в част 8.3 за изследване на устойчивостта на филма, ще се използва малко по-обща постановка, като се счита че повърхностите на филма могат слабо да се отклоняват от плоскопаралелната си форма. Използват се безразмерни координати x и y , сканирани спрямо радиуса на филма R и половината от неговата дебелина $h/2$. За безразмерните време, скорости и налягане се използва дифузионна скала, където D е един от дифузионните коефициенти на йоните в обемната фаза. Индекс “e” означава разпределение на параметрите в несмутеното състояние на покой. Концентрацията на повърхностно активно вещество в обема далеч от повърхностите е c_t и максимално възможната адсорбция е Γ_∞ . Функцията G зависи само от x , а амплитудите са функции на безразмерното време τ и на вертикалната координата y . Използват се дефинициите:

$$x \equiv \frac{r}{R}, \quad y \equiv \frac{2z}{h}, \quad \tau \equiv \frac{Dt}{R^2}, \quad (7.25a)$$

$$v_{r,b} \equiv \frac{D}{R} \frac{dG}{dx} U, \quad v_{z,b} \equiv \frac{Dh}{2R^2} GW, \quad p_b = p_e + \frac{4\eta D}{h^2} GP, \quad H = h + hG\zeta, \quad (7.25b)$$

$$\phi_b = \phi_e + G\Phi, \quad c_{k,b} = c_{k,e} + c_t G C_k, \quad \Gamma_{k,b} = \Gamma_{k,e} + \Gamma_\infty G T_k. \quad (7.25c)$$

Като се заместят дефинициите (7.25) в разпределението (7.20d) и то се линеализира се получават следните зависимости за амплитудите на концентрациите:

$$C_1 = \exp(-\phi_e)(C_{1,n} - \Phi), \quad C_2 = \exp(\phi_e)(C_{2,n} + \Phi). \quad (7.26a)$$

Аналогично от първия интеграл на уравнението на Поасон-Болцман (7.22a) следва:

$$\frac{d\phi_e}{dy} \frac{d\Phi}{dy} = \frac{N_{ft}^2}{2} (C_1 + C_2 - C_{1,m} - C_{2,m}), \quad (7.26b)$$

където безразмерният параметър $N_{ft} \equiv \kappa h/2$ характеризира припокриването на дифузионните електрични слоеве на двете повърхности. След заместване на (7.26a) в (7.26b) и интегриране на полученото линейно диференциално уравнение за амплитудата на потенциала с гранично условие на равнината на симетрия $\Phi(\tau, 0) = \Phi_m(\tau)$, се получава следната формула за амплитудата му:

$$\Phi = (1 + g_1 + g_2)\Phi_m - g_1 C_{1,n} + g_2 C_{2,n}, \quad (7.26c)$$

където функциите g_1 и g_2 зависят само от несмутеното разпределение на електричния потенциал:

$$g_1 \equiv \frac{1}{2} \frac{d\phi_e}{dy} \int_0^y \frac{1}{\exp(\phi_e + \phi_{em}) - 1} dy, \quad g_2 \equiv \frac{1}{2} \frac{d\phi_e}{dy} \int_0^y \frac{\exp(\phi_e + \phi_{em})}{\exp(\phi_e + \phi_{em}) - 1} dy. \quad (7.26d)$$

Използвайки дефинициите (7.25) и полученият първи интеграл (7.26b), линеализираното съотношение на Гаус (7.22b) приема вида:

$$T_2 - T_1 + 2 \frac{N_{ft}}{N_{at}} \sinh(\varphi_{es}) \zeta + \frac{2}{N_{at}^2 (\theta_{1,e} - \theta_{2,e})} (C_{1,s} - C_{1,m} + C_{2,s} - C_{2,m}) = 0, \quad (7.26e)$$

където безразмерният параметър $N_{at} \equiv \kappa \Gamma_{\infty} / c_t$ характеризира отношението на Дебаевата дебелина и характерната концентрационна дебелина.

Както вече беше подчертано разглежда се дифузионно контролируем процес на адсорбция. За разлика от част 7.3 където изотермата имаше по-прост вид, адсорбцията на повърхностно активните йони и противойоните е свързана с подповърхностната концентрация чрез доста по-сложна съвкупност от изотерми (виж част 4.1). Тук се използва линеализираната форма на изотермите използвани в част 4.1 като най-подходящи за описание на процесите:

$$T_1 - \frac{\theta_{1,e}}{\theta_{2,e}} T_2 + (\theta_{1,e} - \theta_{2,e}) (C_{2,n} + \Phi_s + \frac{d\varphi_e}{dy} \zeta) = 0, \quad (7.26f)$$

$$C_{1,n} - \Phi_s - \frac{d\varphi_e}{dy} \zeta - \left(\frac{1 - \theta_{2,e}}{1 - \theta_{1,e}} \frac{1}{\theta_{1,e} - \theta_{2,e}} - 2 N_{sin} \right) T_1 + \frac{1}{\theta_{1,e} - \theta_{2,e}} T_2 = 0, \quad (7.26g)$$

където безразмерният параметър на взаимодействие, участващ в изотермата, е $N_{sin} \equiv \beta \Gamma_{\infty} / (k_B T)$.

След като се заместят дефинициите (7.25) в условието за тангенциалния баланс на напреженията (7.24) и то се линеализира, се оказва, че влиянието на повърхностния вискозитет при тези характерни величини е пренебрежимо малко. Аналогично, от (7.25) и разликата на двете уравнения за масов баланс на повърхността (7.21b), точно следва, че производната по времето отпада. Двете съотношения не зависят от типа на функцията G и дават проста алгебрична връзка за амплитудите:

$$P_n + N_{ep} m_{11,es} C_{1,n} + N_{ep} m_{21,es} C_{2,n} + 2 \frac{N_{ep}}{N_{ft}^2} \frac{d\varphi_e}{dy} (\Phi_s + \frac{d\varphi_e}{dy} \zeta) + N_{Ge} T_1 = 0, \quad (7.27a)$$

$$\begin{aligned} & \{d_{2,eff} - N_{ep} \frac{N_{ft}}{N_{at}} [n_{12} - n_{22} + (m_{23,es} - m_{22,es})(m_{20,es} - m_{10,es})]\} C_{2,n} - \\ & - \{d_{1,eff} + N_{ep} \frac{N_{ft}}{N_{at}} [n_{11} - n_{21} + (m_{13,es} - m_{12,es})(m_{20,es} - m_{10,es})]\} C_{1,n} - \\ & - \frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{23,es} - m_{22,es} - m_{13,es} + m_{12,es}) P_n = 0. \end{aligned} \quad (7.27b)$$

В (7.27a) и (7.27b) N_{ep} характеризира големината на електричното налягане спрямо динамичното налягане и N_{Ge} е мярка за ефекта на Марангони:

$$N_{ep} \equiv \frac{k_B T c_t h^2}{4 \eta D}, \quad N_{Ge} \equiv -\frac{h \Gamma_{\infty}}{2 \eta D} \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial \Gamma_1} \right)_e. \quad (7.27c)$$

Коефициентите зависят единствено от разпределението на несмутения електричен потенциал и адсорбцията на повърхността:

$$n_{j,k} \equiv \frac{1}{c_t} \int_0^1 c_{j,e} (m_{k2,e} - m_{k2,es}) dy, \quad j, k = 1, 2, \quad (7.27d)$$

$$d_{k,eff} \equiv d_{k,s} \theta_{k,e} + d_{k,b} \frac{N_{ft}}{N_{at}} \int_0^1 \frac{c_{k,e}}{c_t} dy, \quad d_{k,b} \equiv \frac{D_k}{D}, \quad d_{k,s} \equiv \frac{D_{s0,k}}{D} \quad k = 1, 2. \quad (7.27e)$$

Интересно е да се отбележи, че както в части 6.1 и 7.3, влиянието на обемната и повърхностната дифузия може да се обедини в един ефективен дифузионен коефициент. За разлика от случая на нейногенно повърхностно активно вещество за йоногенните влиянието на обемната дифузия е свързано с разпределението на йоните в обема. Ако за повърхностно активния йон почти винаги може да се пренебрегне ефекта от обемната дифузия в (7.27e), то за противойона е точно обратното – поради силната експоненциална зависимост в (7.27e) ефектът от обемната дифузия не само не е пренебрежим, но за високи потенциали преобладава над повърхностната дифузия.

Сравнително по-сложно е получаването на уравненията за амплитудите от съотношението за запазване на обема (7.23a) и баланса на маса за повърхностно активния йон (7.21b). За целта първо се замества решението за скоростта (7.23f) в тях и се извършва интегрирането. Получените уравнения се обезразмеряват посредством дефинициите (7.25) и се линеализират по отношение на амплитудите. Крайният резултат е следният:

$$-\frac{VR^2}{hD} + \frac{d\zeta}{d\tau} G + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dG}{dx} \right) \left(U_s - \frac{P_n}{3} \right) + \frac{N_{ep}}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dG}{dx} \right) [(m_{13,es} - m_{12,es}) C_{1,n} + (m_{23,es} - m_{22,es}) C_{2,n}] = 0, \quad (7.28a)$$

$$-\frac{VR^2}{hD} \frac{d\theta_{1,te}}{d \ln h} + \frac{\partial T_{1,t}}{\partial \tau} G - \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dG}{dx} \right) \left\{ d_{1,eff} C_{1,n} + \frac{N_{ft}}{N_{at}} \left(m_{12,es} - \frac{m_{10,es}}{3} - m_{13,es} \right) P_n + \left[\frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{10,es} - m_{11,es}) - \theta_{1,e} \right] U_s + N_{ep} \frac{N_{ft}}{N_{at}} (n_{11} C_{1,n} + n_{12} C_{2,n}) \right\} = 0, \quad (7.28b)$$

където пълното количество повърхностно активно вещество по напречното сечение на филма е:

$$\theta_{1,tb} = \frac{\Gamma_{1,b}}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \int_0^{H/2} c_{1,b} dz. \quad (7.28c)$$

Така представен моделът може едновременно да се приложи към изследване устойчивостта на филма (виж част 8.3) и към задачата за определяне на скоростта на изтъняване. Тук ще се спрем на задачата за изтъняване, когато смущението на формата на повърхността е ефект от по-висок порядък и може да се пренебрегне, т.е. $\zeta = 0$. Лесно е да се докаже, че в този случай функцията G има първа производна $dG/dx = x$. Тогава като се заместят безразмерните величини от (7.25) в формулата за силата (7.24b) се получава, че хидродинамичната сила се определя чрез израза:

$$F_{hd} = F - \pi R^2 [\Pi_{nel} + 2k_B T (\cosh \varphi_{em} - 1)]. \quad (7.29a)$$

Ако се сравни (7.29a) и изразът за електростатичното разклинящо налягане (2.39) може да се направи следният извод – малки отклонения на адсорбцията и концентрацията от равновесните стойности не влияят на електростатичното разклинящо налягане.

Не така стои въпросът с подвижността на повърхността. Ако се сравни скоростта на изтъняване на филма със скоростта на приближаване на тангенциално неподвижни повърхности се получава параметърът на подвижност:

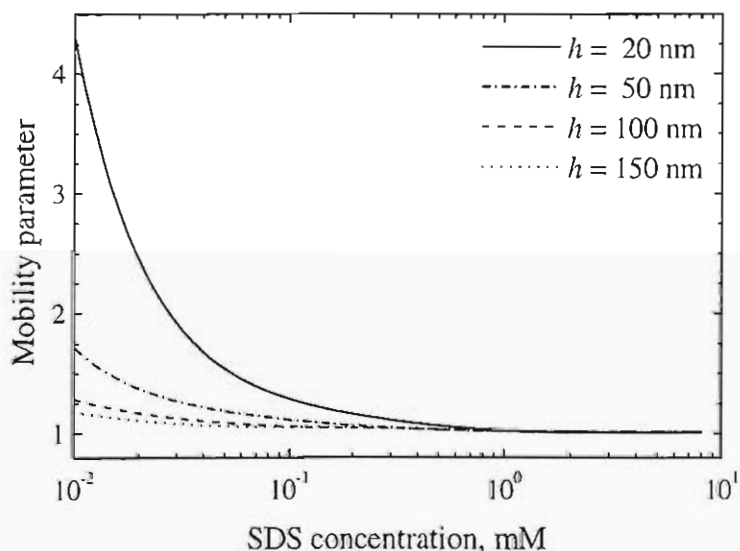
$$\varepsilon_{mob} \equiv \frac{V}{V_{Re}} = [\bar{P}_n + N_{ep} (\bar{C}_{1,m} + \bar{C}_{2,m} - \bar{C}_{1,n} - \bar{C}_{2,n})]^{-1}, \quad (7.29b)$$

където всички амплитуди се пренормират със стойността $-2hD/(3VR^2)$. Горните уравнения остават същите с изключение на (7.28a) и (7.28b), които приемат по-простата форма за нормираните амплитуди:

$$\frac{1}{3} + \bar{U}_s - \frac{\bar{P}_n}{3} + N_{ep} [(m_{13,es} - m_{12,es}) \bar{C}_{1,n} + (m_{23,es} - m_{22,es}) \bar{C}_{2,n}] = 0, \quad (7.29c)$$

$$-\frac{1}{3} \frac{d\theta_{1,te}}{d \ln h} + \{d_{1,eff} \bar{C}_{1,n} + \frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{12,es} - \frac{m_{10,es}}{3} - m_{13,es}) \bar{P}_n + \\ + [\frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{10,es} - m_{11,es}) - \theta_{1,e}] \bar{U}_s + N_{ep} \frac{N_{ft}}{N_{at}} (n_{11} \bar{C}_{1,n} + n_{12} \bar{C}_{2,n})\} = 0. \quad (7.29d)$$

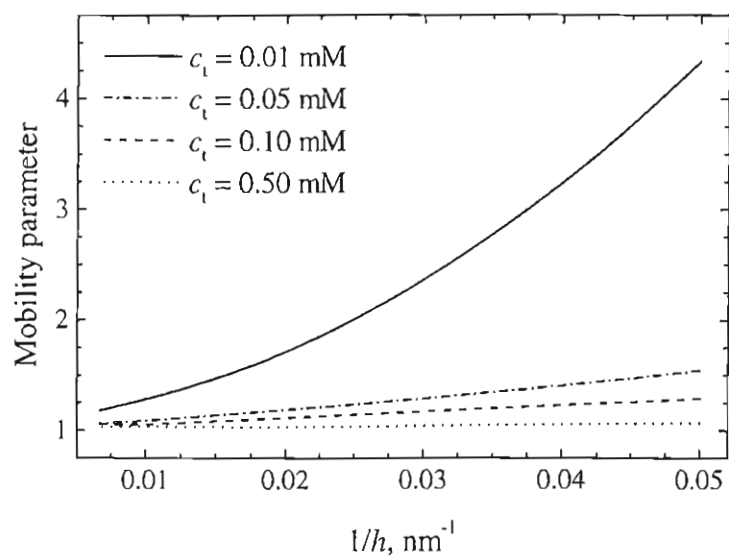
В частен случай за нейногенно повърхностно активно вещество се получава точно резултатът (7.19c). Понеже в общия случай коефициентите се определят от линейната система за нормираните амплитуди, не представлява принципен проблем те да се изразят и заместят в (7.29b) и да се получи крайната формула, но тя е толкова дълга, че е много по-ефикасно да се решава линейната система числено.



Фиг. 7.16. Зависимост на параметъра на подвижност от концентрацията на SDS.

На Фиг. 7.16 са показани числените резултати за параметъра на подвижност (7.29b), пресметнат за пенен филм стабилизирани с SDS, като функция от концентрацията при различни дебелини на филма. Параметрите на изотермата на SDS са определени в част 4.1. Потвърждава се основната тенденция, както за нейногенни повърхностно активни вещества – увеличаването на концентрацията, както и на

дебелината на филма правят неговите повърхности по-тангенциално неподвижни. Ще отбележим също така, че абсолютната стойност е значително по-висока, отколкото при същото отношение на концентрацията спрямо концентрацията на мицелообразуване за нейногенни повърхностно активни вещества. Този довод все още не е достатъчен, за да се твърди, че за йоногенните повърхностно активни вещества изтъняването на филма е по-различно отколкото за нейногенните.



Фиг. 7.17. Зависимост на параметъра на подвижност за пенни филми стабилизирани с SDS от $1/h$.

повърхността. При по-ниските концентрации резултатите се различават съществено от линейна функция. Следователно, детайлното отчитане на електростатиката показва, че йоногенните повърхностно активни вещества имат по-силно изразена подвижност на междуфазовите граници.

В заключение е необходимо да се отбележи, че разглежданията за скоростта на изтъняване имат смисъл само ако електростатичното разклинящо налягане не е толкова голямо, че да настъпи равновесие. Тогава трябва да се разглеждат условията за устойчивост на конкретната равновесна дебелина на филма (виж част 8.3).

На Фиг. 7.17 са илюстрирани числените резултати за параметъра на подвижност при различни фиксирани концентрации на SDS като функция от дебелината на филма. За нейногенно повърхностно активно вещество, следвайки формулата (7.19с), в мащаб $1/h$ параметърът на подвижност трябва да е права линия. Вижда се, че при по-високите концентрации на SDS в този мащаб резултатите са почти прави линии, близки до 1, т.е. много слаба подвижност на

8. ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА МЕЖДУФАЗОВИ ПОВЪРХНОСТИ ВЪРХУ УСТОЙЧИВОСТТА НА ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ СТАБИЛИЗИРАНИ С ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

Един от най-важните въпроси в изследването на дисперсните системи е определянето на тяхната стабилност. Понятието стабилност има два аспекта – агрегирането на частиците в кластери, което ще се нарича флокулация, и сливането на две или повече флуидни частици в една, наречено коалесценция. Някои елементи от моделирането на флокулацията на дисперсните системи са разгледани в част 10. Процесът на коалесценция е свързан с разкъсването на филма между частиците, следствие на неговата неустойчивост. Устойчивостта на тънките течни слоеве представлява и самостоятелен интерес при изследване на редица технологични и биологични процеси.

Хидродинамичната теория на устойчивост е силно развита и многостранна (виж например монографиите Chandrasekhar, S., 1961, Drazin, P. G. & Reid, W. H., 1981 и Craik, A. D., 1985). Затова тук ще се спрем по-конкретно на устойчивостта на тънките течни филми и влиянието на повърхностно активните вещества върху нея (виж обзорите Maldarelli, Ch. & Jain, R. K., 1988, [11,29,37]). Ще се ограничим с изотермични системи, а влиянието на градиентите на температурата и изпарението са обект на изследване в част 9.

Повърхностите на филма винаги са подложени на термични и механични флуктуации. Наличието на разклинящо налягане на привличане при малки дебелини действа ускоряващо върху развитието на тези флуктуации. От друга страна повърхностното напрежение (посредством капилярното налягане), ефектите на повърхностната реология (Marangoni, C. G. M., 1871 и Boussinesq, M. J., 1913a,b), както и динамичното налягане на филма подтискат еволюцията на смущенията. Първата количествена термодинамична теория за устойчивостта на филм е предложена от Frenkel, J., 1955. Авторът пресмята изменението на свободната енергия на филма с дебелината му и определя условието за неговата стабилност, $\partial\Pi/\partial h < 0$. De Vries, A., 1958 изказва хипотезата, че късането на филмите става посредством спонтанното образуване на по-тънки области (петна), които в зависимост от големината на дисипативните ефекти или нарастват много бързо, или затихват. По-късно Scheludko, A. D., 1962, 1967 доразвива тази идея. Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968 строго доказват, че като се изследват вариациите на свободната енергия се получават стойностите на вълновите числа водещи до максимално нарастване на амплитудите на смущенията. От хидродинамична гледна точка подходът на Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968 е еквивалентен на предположението за тангенциална неподвижност на повърхностите на филма. Считайки, че флуктуациите и

изтъняването на филма са два процеса, които не си взаимодействат, авторите за първи път правят разлика между дебелината на възникване на неустойчивост и дебелината, при която плоскопаралелният филм се скъсва, наречена критична дебелина. Те определят и зависимостта на критичните дебелини от радиуса на филма (виж част 8.2), намерила експериментално потвърждение от Scheludko, A. D. & Manev, E. D., 1968, Soentag, H. & Streng, K., 1972 и Manev, E. D. *et al.*, 1984. Ivanov, I. B. *et al.*, 1970 детайлно отчитат различните стадии на възникване, развитие и късане на изтъняващ филм с тангенциално неподвижни повърхности. Тези подходи не могат да обяснят експерименталната зависимост на критичните дебелини от концентрацията на повърхностно активни вещества – с нарастване на концентрацията критичните дебелини намаляват.

Lucassen, J. *et al.*, 1970 и Ivanov, I. B. & Dimitrov, D. S., 1974 отчитат влиянието на повърхностната реология върху стабилността на филмите, като показват, че тя има стабилизиращ ефект, но не влияе съществено на критичните дебелини. Тези публикации откриват път на цяла серия от научни изследвания по влияние на повърхностно активните вещества върху стабилността на филмите (Ruckenstein, E. & Jain, R. K., 1974, Jain, R. K. & Ruckenstein, E., 1976, Jain, R. K. & Ivanov, I. B., 1980, Maldarelli, Ch. *et al.*, 1980, Maldarelli, Ch. & Jain, R. K., 1982a,b, Dimitrov, D. S., 1982, Gallez, D. & Steinchen, A., 1983). До голяма степен тези резултати са обобщени и сумирани в обзорите Maldarelli, Ch. & Jain, R. K., 1988, [11,29,37]. Интерес представлява също така и подхода на Williams, M. B. & Davis, S. H., 1982 за нелинеен анализ на еволюционните уравнения за неустойчивите моди на филма.

Gumerman, R. J. & Homsy, G. M., 1975 и Malhotra, A. K. & Wasan, D. T., 1986 отбелязват един недостатък на предишните публикации по устойчивост на изтъняващи филми – в тях не се отчита хидродинамичното взаимодействие на основния поток и наложеното флукуационно движение. Gumerman, R. J. & Homsy, G. M., 1975 и Malhotra, A. K. & Wasan, D. T., 1986 се ограничават обаче само с разглеждането на тангенциално неподвижни повърхности и ограничен размер на филма. Разгледаните подходи са развити и скицирани в част 7.2 и [21,29,32,37].

Почти всички изследвания цитирани до момента пренебрегват влиянието на електростатичните взаимодействия или го включват само като компонента в смущението на разклинящото налягане. Felderhof, B. U., 1968 за първи път разглежда задачата за устойчивост на филм, стабилизирани с йоногенно повърхностно активно вещество в така нареченото квазиравновесно приближение. Той определя дисперсионното съотношение за невискозен филм. По-късно Sche, S., 1978 и Sche, S. & Fujnaut, H. M., 1978 отчитат отново в квазиравновесно приближение влиянието на повърхностната реология. Както са показали Maldarelli, Ch. & Jain, R. K., 1988 квазистационарното приближение всъщност означава да се налагат правилно смущения

на разклинящото налягане и следователно тези подходи не отчитат динамиката на йоните във филма. Този проблем е дискутиран в част 8.3 и [37].

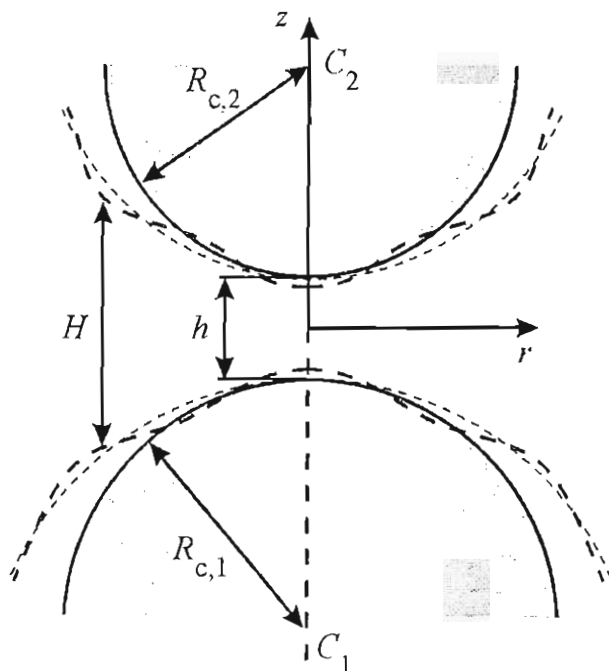
Колкото експерименталното и теоретично изследване на стабилността на плоскопаралелните филми е развито, толкова по-слабо е изучена областта на слабдеформираните капки. От теоретична гледна точка са известни числените резултати на Chen, J. D. & Slattery, J. C., 1982 и Yiantsios, S. G. & Davis, R. H., 1991 за еволюция на профила на капки с идеални междуфазови граници, където нестабилността се разглежда като естествено решение на уравнението за движение, а не като флукуационен механизъм. Една от причините за това състояние на проблема е много по-сложното експериментално изследване на критичните дебелини на малки капки, което през последните няколко години стана възможно с помощта на методите за измерване на взаимодействията на верига от малки феромагнитни капки (Leal-Calderon, F. *et al.*, 1994, Mondain-Monval, O. *et al.*, 1996). Влиянието на повърхностната реология на критичните дебелини на малки капки е разгледано в част 8.1 и [21,32,37].

Една друга насока на развитие на теорията на устойчивост на тънките течни филми е отчитането на масопреноса през повърхностите на филма. Класическата публикация на Sternling, C. V. & Scriven, L. E., 1959 дава стимул на много изследвания по спонтанна емулсификация (Sawistowski, H., 1971, Zierep, J. & Oertel, H., 1982). Те обаче са насочени основно за разглеждане на турбулентните концентрационни вихри на една повърхност. Пренебрегва се изключително важният факт, че наличието на втора повърхност води до взаимодействие между концентрационните профили и променя изцяло картината на нестабилността. Експерименталните изследвания на Ivanov, I. V. *et al.*, 1987 и Dimitrova, B. I. *et al.*, 1988 са потвърдили качествено различното поведение на филмите с масопренос през повърхностите им в сравнение с единични повърхности. Lin, S. D. & Brenner, H., 1982a, b са изследвали влиянието на топло- и масопреноса във филм, за да потвърдят хипотезата на Holly, F. J., 1978, че ефектът на Марангони може да предизвика късане на филмите в човешкото око. Тези изследвания са обобщени от Castillo, J. L. & Velarde, M. G., 1985, които показват, че повърхностната еластичност силно подтиска нестабилността на филма. В част 8.4 е развита подобна теория за филми с масопренос през границите [1].

Други интересни и оригинални експериментални ефекти на влияние на масопреноса и повърхностната реология върху глобалното поведение на филма са: пораждането на осцилиращ димпел при активен масопренос откъм фазата на капките (Velev, O. D. *et al.*, 1993) и осмотичната стабилизация при активен масопренос от фазата на филма към капките (Velev, O. D. *et al.*, 1995). Теоретичното описание на осцилиращия димпел е дадено в част 8.5, а по-подробно ефектите са дискутирани в [11,13,15,18,22].

8.1. УСТОЙЧИВОСТ НА ФИЛМ МЕЖДУ ДВЕ СЛАБОДЕФОРМИРАНИ ПРИБЛИЖАВАЩИ СЕ МЕХУРЧЕТА

При приближаването на две мехурчета или капки, когато повърхностно активното вещество е разтворено във фазата на филма, динамиката на процеса се описва от приближението на пенния филм (виж част 7.3). Поради характерния вид на ефектите свързани с подтискане на флукуациите (капилярно налягане и повърхностен вискозитет), вълните с дължини съизмерими с разстоянието между флуидните повърхности затихват много по-бързо от тези с доста по-големи радиални размери. Това дава физическо основание да се използва приближението на теория на смазката за изследване на флукуационната нестабилност на филма.



Фиг. 8.1. Схематично представяне на флукуациите на повърхностите. Флукуациите са несъразмерно уголемени.

След като се заместят тези представяния в уравненията описващи процеса и те се линеализират, се получава линейната задача за устойчивост.

Осредненото уравнение за запазване на обема (7.15b) за флукуациите приема вида:

$$\frac{\partial H_f}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(u_{up} - \frac{H_{up}^2}{4\eta} \frac{\partial p_{up}}{\partial r} \right) H_f \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r H_{up} \left(U_f - \frac{H_{up}^2}{12\eta} \frac{\partial P_f}{\partial r} \right) \right] = 0. \quad (8.1a)$$

При отчитане на флукуационната форма на тангенциалния баланс на повърхността се пренебрегва ефектът на повърхностния вискозитет, понеже той повишава реда на

На Фиг. 8.1 схематично е показана флукуация в дебелината на филма между двете мехурчета. За простота се предполага, че смущенията са аксиално симетрични. В несмутеното състояние движението се описва от (7.11). Налагат се достатъчно малки флукуации на всички физични величини, така че задачата да може да се линеализира по отношение на тях. Използва се стандартна процедура за линеен анализ на устойчивост (Chandrasekhar, S., 1961, Drazin, P. G. & Reid, W. H., 1981 и Craik, A. D., 1985). Формално се заменят налягането p , повърхностната скорост u и дебелината H с $p_{up} + P_f$, $u_{up} + U_f$ и $H_{up} + H_f$, където индекс "up" означава несмутено състояние и индекс "f" – малки флукуации. Несмутеното състояние се явява

системата и това изключително затруднява аналитичното решение на задачата. Отчетени са само ефектите от еластичността на повърхността и дифузията на повърхностно активните вещества. Тогава от (7.18d) се получава:

$$\frac{H_{\text{up}}}{12\eta} \frac{\partial P_f}{\partial r} = -\frac{U_f}{h_s + bH_{\text{up}}} + \left[\frac{bu_{\text{up}}}{(h_s + bH_{\text{up}})^2} - \frac{1}{12\eta} \frac{\partial p_{\text{up}}}{\partial r} \right] H_f, \quad (8.1b)$$

където b и h_s определят влиянието на обемната и повърхностна дифузия и еластичността на повърхността и са дефинирани по стандартния начин (7.11b).

Условието за баланс на нормалната компонента на напреженията се трансформира в простото съотношение за баланс на динамичното, разклинящото и капилярното налягане. От (7.12a) за флукуациите следва, че

$$P_f + \Pi'(H_{\text{up}})H_f + \frac{\sigma}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H_f}{\partial r} \right) = 0. \quad (8.1c)$$

В (8.1a) и по-долу се използват производните на разклинящото налягане по локалната несмутена дебелина H_{up} , която зависи от радиалната координата и времето. Възприето е означението: $\Pi^{(n)}(H_{\text{up}}) \equiv \partial^n \Pi / \partial H_{\text{up}}^n$ ($n = 1, 2, \dots$). Поради удовлетворяване на условието за силата (7.17) в несмутеното състояние, за флукуациите в локалната дебелина на филма се получава, че трябва да затихват на големи разстояния от челната област, т.е. $\partial H_f / \partial \ln r \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Поради пренебрегването на влиянието на повърхностния вискозитет, в граничното условие за тангенциален баланс на напреженията не участват производни на флукуациите в повърхностната скорост u_f и тя може да се изрази непосредствено от (8.1b). След като се замести полученият резултат за u_f в осредненото уравнение за запазване на обема (8.1a), се достига до следния резултат:

$$L + \frac{R_c}{rH_{\text{up}}} \frac{\partial}{\partial r} [rH_{\text{up}}(h_s + bH_{\text{up}})M] = 0, \quad (8.2a)$$

където линейните оператори L и M са дефинирани чрез съотношенията

$$L \equiv \frac{1}{H_{\text{up}}} \frac{\partial H_f}{\partial t} + \frac{1}{H_{\text{up}}r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{3Vr}{2H_{\text{up}}} - 2u_{\text{up}} \right) H_f \right] - \frac{1}{H_{\text{up}}r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{rH_{\text{up}}^3}{12\eta} \frac{\partial P_f}{\partial r} \right), \quad (8.2b)$$

$$M \equiv \left[\frac{Vr}{2R_c H_{\text{up}}^3} + \frac{bu_{\text{up}}}{R_c (h_s + bH_{\text{up}})^2} - \frac{u_{\text{up}}}{R_c H_{\text{up}}^2} \right] H_f - \frac{H_{\text{up}}}{12\eta R_c} \frac{\partial P_f}{\partial r}. \quad (8.2c)$$

Трудността в решаването на задачата се състои в това, че не е възможно да се определят собствените функции на тези оператори – техните коефициенти са сложни рационални функции от r поради зависимостта на локалната дебелина на филма, повърхностната скорост и налягането в несмутеното състояние от радиалната координата (7.11a) и (7.11c). Формално обаче решението може да се търси, като се приложи преобразование на Фурие-Бесел (Arfken, G., 1985). Тогава от (8.1c) автоматично следва представянето на решението във вида:

$$H_f = \int_0^{\infty} \tilde{H}_f J_0(kr) k dk, \quad P_f = \int_0^{\infty} \left(\frac{\sigma k^2}{2} - \Pi' \right) \tilde{H}_f J_0(kr) k dk, \quad (8.2d)$$

където J_0 е Беселевата функция от нулев ред и с “тилда” са означени образите на флукуациите в локалната дебелина и налягането. След като се замести (8.2d) в определенията за операторите L и M, се получава техният общ вид:

$$\begin{aligned} L = & \int_0^{\infty} \frac{1}{H_{up}} \frac{\partial \tilde{H}_f}{\partial t} J_0(kr) k dk + \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{H_{up} r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{3Vr}{2H_{up}} - 2u_{up} \right) \right] + \right. \\ & + \frac{H_{up}^2}{12\eta} k^2 \left(\frac{\sigma k^2}{2} - \Pi' \right) + \frac{H_{up}}{3\eta R_c} \left[\left(H_{up} + \frac{3r^2}{R_c} \right) \Pi'' + H_{up} \frac{r^2}{R_c} \Pi''' \right] \left. \right\} \tilde{H}_f J_0(kr) k dk + \\ & + \int_0^{\infty} \left\{ \frac{3Vr}{2H_{up}^2} - \frac{2u_{up}}{H_{up}} + \frac{rH_{up}}{6\eta R_c} \left[2H_{up} \Pi'' - 3 \left(\frac{\sigma k^2}{2} - \Pi' \right) \right] \right\} \tilde{H}_f \frac{\partial J_0(kr)}{\partial r} k dk, \quad (8.2e) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M = & \int_0^{\infty} \left[\frac{Vr}{2R_c H_{up}^3} + \frac{bu_{up}}{R_c (h_s + bH_{up})^2} - \frac{u_{up}}{R_c H_{up}^2} + \Pi'' \frac{rH_{up}}{6\eta R_c^2} \right] \tilde{H}_f J_0(kr) k dk + \\ & + \int_0^{\infty} \frac{H_{up}}{12\eta R_c} \left(\Pi' - \frac{\sigma k^2}{2} \right) \tilde{H}_f \frac{\partial J_0(kr)}{\partial r} k dk. \quad (8.2f) \end{aligned}$$

Единствената възможност за оценка на устойчивостта е да се направи предположението, че всички най-опасни взаимодействия настъпват в челната зона на мехурчетата, където дебелината е най-малка и междумолекулните сили са най-големи. Тогава може да се проведе асимптотичен анализ на (8.2a), (8.2e) и (8.2f) при малки стойности на радиалната координата r . Процедурата е много дълга и затова ще се ограничим само с крайния резултат, който по същество представлява *дисперсионно уравнение* за образа на флукуацията в локалната дебелина [32]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{H}_f} \frac{d\bar{H}_f}{dt} = & \frac{h^2 k^2}{12\eta} \left[\Pi'(h) - \frac{\sigma k^2}{2} \right] [h_s + (b+1)h] - \\ & - \frac{V}{h} \frac{h_s + 2(b+1)h}{h_s + (b+1)h} - \frac{h^2 \Pi''(h)}{3R_c \eta} [h_s + (b+1)h]. \quad (8.3a) \end{aligned}$$

В (8.3a) амплитудата на флукуацията в локалната дебелина е пренормирана с минималното разстояние между мехурчетата h : $\tilde{H}_f \equiv h\bar{H}_f$. По такъв начин се отчита фактът, че устойчивите смущения не бива да затихват по-бавно от намаляването на дебелината с изтъняване на филма. Условието за устойчивост приема класическия си вид: ако $d\bar{H}_f/dt < 0$, то филмът е устойчив; при дебелини, за които $d\bar{H}_f/dt > 0$, смущенията нарастват с течение на времето и тези флукуации са неустойчиви; границата на двата режима, $d\bar{H}_f/dt = 0$, определя момента на настъпване на неустойчивост на системата.

Поведението на филма според дисперсионното съотношение (8.3a) зависи и от характерните вълнови числа k . Интересно е да се отбележи, че за всяко разстояние h максималното изменение с времето се достига при вълново число:

$$k_{\text{ext}}^2 = \frac{1}{\sigma} \Pi'(h), \quad (8.3b)$$

което не зависи от динамичните, а само от термодинамичните характеристики на процеса. Този важен резултат за плоскопаралелни филми е получен в работата на Vrij, A., 1966. Ако се заместят (7.11d), (7.11e) и (8.3b) в (8.3a) и се наложи условието за определяне на границата на устойчивост за *преходната дебелина* h_{st} , при която започва спонтанното нарастване на флукуациите, се получава трансцендентното уравнение:

$$\frac{V}{V_{\text{Ta}}} F_{\text{hd}} = \frac{\pi R_c^2 h_{\text{st}}^3}{8\sigma} \{ [\Pi'(h_{\text{st}})]^2 - \frac{8\sigma}{R_c} \Pi''(h_{\text{st}}) \}. \quad (8.3c)$$

При това обикновено най-дългодействащи са междумолекулните взаимодействия на Ван дер Ваалс, затова в разклинящото налягане това е преобладаващата компонента за определяне на переходните дебелини. При това разстоянията между повърхностите са толкова големи, че е необходимо да се отчита пълната формула за Хамакерова константа (2.38a) и (2.38b).

Уравнението (8.3c) се решава числено, но е полезно за илюстрация на някои ефекти да се разгледа и частният случай за *тангенциално неподвижни* повърхности и най-простата форма на Ван дер Ваалсово взаимодействие. Тогава (8.3c) се опростява:

$$F = \frac{R_c^2 A_H^2}{128\pi\sigma h_{\text{st}}^5} + \frac{5R_c A_H}{12h_{\text{st}}^2}. \quad (8.4a)$$

Ако външната сила, действаша на частиците, не зависи от разстоянието между тях, то са възможни две асимптотични решения:

$$h_{\text{st}}^5 = R_c^2 A_H^2 / (128\pi\sigma F) \quad \text{за големи сили } F \gg F_*, \quad (8.4b)$$

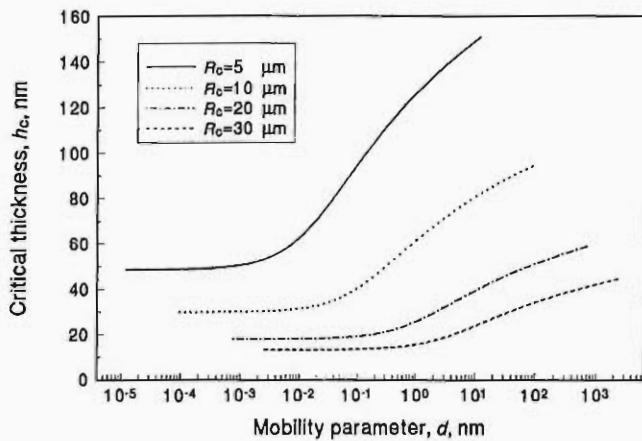
$$h_{\text{st}}^2 = 5R_c A_H / (12F) \quad \text{за малки сили } F \ll F_*, \quad (8.4c)$$

където переходната сила между двата режима се дефинира като $F_* \equiv 12.66(\sigma^2 R_c A_H)^{1/3}$.

Ако се сравни (8.4c) със съответната асимптотична формула за дебелината на възникване на големи деформации (7.14b) може да се направи следният важен извод, че $h_{\text{st}} > h_{\text{pl}}$, т.е. нестабилността на филма настъпва преди възникването на естествената деформация на повърхностите и носи флукуационна природа. Друг интересен факт е различната функционална зависимост от радиуса на мехурчетата. Ако силата F е подемна сила, т.е. $F \propto R_c^3$, то от (8.4b) следва, че за големи сили $h_{\text{st}} \propto R_c^{-1/5}$, т.е. много слаба зависимост, докато зависимостта за малки сили е много по изразена, $h_{\text{st}} \propto R_c^{-1}$.

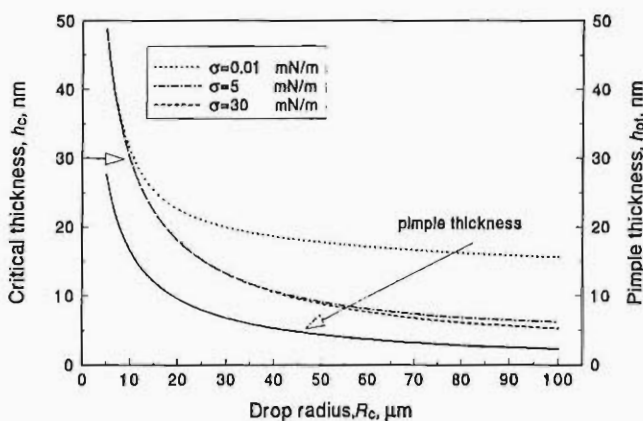
Както ще бъде илюстрирано в част 8.2, има разлика между момента на настъпване на нестабилността и критичните дебелини, понеже докато се развиват флукуациите

филмът има време да изтънее още. За плоскопаралелни филми тази разлика е много съществена поради малките скорости на изтъняване, но при слабодеформирани сферични частици скоростта на приближаване на повърхностите е на порядък по-голяма, така че не може да се очаква съществена разлика между критичната дебелина h_{cr} и дебелината на възникване на неустойчивост h_{st} . Затова в тази част по-долу не се прави разлика между тях, т.е. счита се, че $h_{st} \approx h_{cr}$.



Фиг. 8.2. Критичните дебелини като функция от подвижността на повърхността за различни радиуси на капките.

високи и затова при пресмятането им от (8.3с) е отчетено и електромагнитното закъснение във Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане.



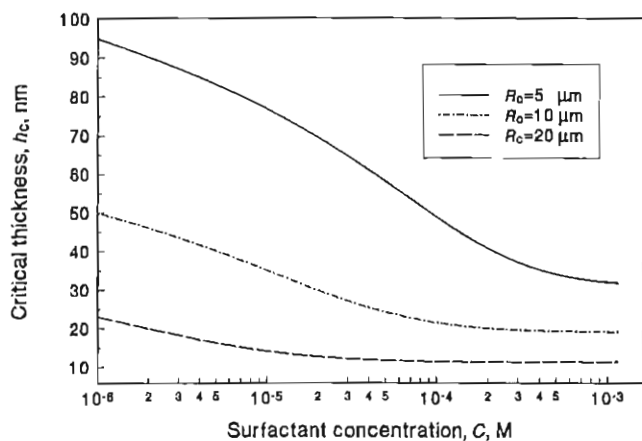
Фиг. 8.3. Зависимост на h_{cr} и h_{pt} от радиуса на капките при различни междуфазови напрежения.

(7.14b), h_{pt} не зависи от междуфазовото напрежение, докато критичните дебелини

Влиянието на повърхностната реология и радиуса на капките върху абсолютната стойност на критичните дебелини се илюстрира на Фиг. 8.2. Системата е същата като на Фиг. 7.7. Ясно се отчертава основната тенденция – нарастването на подвижността на повърхността води до дестабилизация на системата. При това тези ефекти са много по-подчертани за малки капки, отколкото за капки с по-големи радиуси. Абсолютните стойности на критичните дебелини са доста

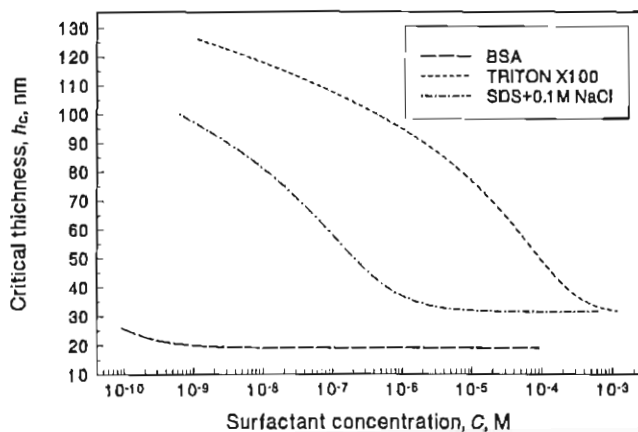
На Фиг. 8.3 са сравнени критичните дебелини и дебелината за възникване на големи деформации за тангенциално неподвижни повърхности при различни стойности на междуфазовото напрежение. Взета е подемна сила, съответстваща на разлика в плътностите $72 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ както и на Фиг. 8.2, а Хамаке-ровата константа е определена от показателя на пречупване на маслото. Както е показано в част 7.2 асимптотична формула

нарастват с намаляването му (подтиска се капилярното налягане). Различната функционална зависимост на h_{cr} от радиуса на капките е много добре изразена. При по-големите радиуси критичните дебелини остават почти постоянни. Също така се доказва и фактът, че флукуационният механизъм е по-вероятен за коалесценцията на капките, отколкото естественото развитие на деформациите, винаги $h_{cr} > h_{pt}$.



Фиг. 8.4. Критичните дебелини като функция от концентрацията на SDS и радиуса на капката.

капките са по-малки, толкова филмите са по-нестабилни.



Фиг. 8.5. Критичните дебелини като функция от концентрацията за три различни повърхностно активни вещества.

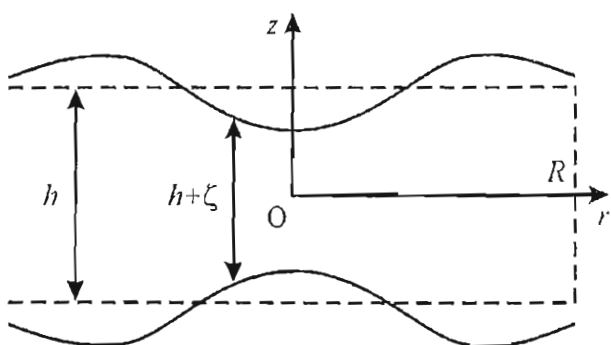
пазон на концентрации, критичната дебелина е постоянна и доста по-малка от тази за останалите повърхностно активни вещества. Неионогенното Triton X100 показва по-слаба повърхностна подвижност и по-малки критични дебелини от тези за йоногенното SDS+0.1 M NaCl. Следователно, то се явява и по-добър стабилизатор на филмите по отношение на тяхната устойчивост.

На Фиг. 8.4 са дадени числените резултати за критичните дебелини на капки стабилизирани в SDS+0.1 M NaCl като функция от концентрацията и радиуса на капките. Параметрите на изотермата са дадени в Таблица 7.1. Пресмятанятия са извършени до критичните концентрации на мицелообразуване. Нарастването на концентрацията води до по-малки критични дебелини и колкото радиусите на

Аналогични резултати, но за трите различни повърхностно активни вещества Triton X100, SDS+0.1 M NaCl и BSA са дадени на Фиг. 8.5. Радиусът на капката е избран да бъде 5 μm , където ефектите са най-подчертани. Параметрите на изотермата са дадени в Таблица 7.1. Интересно е да се отбележи съществено различната зависимост на критичните дебелини при трите вида вещества. За протеина BSA, практически в целия разумен диа-

8.2. УСТОЙЧИВОСТ НА ПОЧТИ ПЛОСКОПАРАЛЕЛЕН ИЗГЪНЯВАЩ ФИЛМ

Както беше подчертано в увода към тази част един от най-изследваните въпроси е стабилността на плоскопаралелните филми. Доста проблематично обаче си остава изясняването на влиянието на повърхностната реология на критичните дебелини на изгъняващи филми. В тази част основната идея е в обединяване на флукуациите и динамиката на филма по време на неговото изтичане, понеже двата механизма протичат едновременно и съвместно. За тази цел се използва аналогичен подход на този в част 8.1, но за разлика от нея поради много по-простата геометрия на филма задачата позволява точно решение.



Фиг. 8.6. Схема на изгъняващ плоскопаралелен филм с флукуации на дебелината му. Схемата не е в мащаб.

Разглежда се изгъняването на плоскопаралелен филм с дебелина h и постоянен радиус R (Фиг. 8.6). В процеса на изгъняване несмутените му параметри $H_{up} = h$, повърхностна скорост u_{up} и налягане p_{up} са подложени на слаби флукуации, означени с индекс "f", като за дебелината на филма имаме $H_f = \zeta$. Устойчивостта се разглежда за аксиално симетрични смущения и симетрични спрямо равнината $z = 0$ на цилиндричната координатна система флукуации (Фиг. 8.6).

Следвайки (7.11a) несмутеното състояние се описва от съотношенията:

$$\frac{\partial p_{up}}{\partial r} = -\frac{6\eta V r}{h^2} [(1+b)h + h_s]^{-1}, \quad u_{up} = \frac{(bh + h_s) V r}{2h} [(1+b)h + h_s]^{-1}, \quad (8.5a)$$

а скоростта на изгъняване $V = -dh/dt$ се определя от [виж (7.19b) и (7.19c)]:

$$V = V_{Re} \left(1 + b + \frac{h_s}{h} \right), \quad V_{Re} \equiv \frac{2h^3}{3\eta R^2} [p_c - \Pi(h)], \quad (8.5b)$$

където p_c е капилярното налягане.

Като се следва същият подход както в част 8.1 за конкретното несмутено състояние (8.5a) и (8.5b) системата (8.1) се опростява до:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{V}{2h} \frac{(3+b)h + h_s}{(1+b)h + h_s} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \zeta) + \frac{h}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(U_f - \frac{h^2}{12\eta} \frac{\partial P_f}{\partial r} \right) \right] = 0, \quad (8.6a)$$

$$\frac{h(bh + h_s)}{12\eta} \frac{\partial P_f}{\partial r} + U_f - \frac{V}{2h^2} \frac{2bh + h_s}{(1+b)h + h_s} r \zeta = 0, \quad (8.6b)$$

$$P_f + \Pi'(h) \zeta + \frac{\sigma}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right) = 0. \quad (8.6c)$$

След като от (8.6b) се изрази смущението в скоростта U_f и се замести в (8.6a) се получава уравнението:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{V}{2h} \frac{3(1+b)h + 2h_s}{(1+b)h + h_s} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \zeta) - \frac{h^2}{12\eta} [(1+b)h + h_s] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P_f}{\partial r} \right) = 0. \quad (8.6d)$$

По такъв начин има две уравнения (8.6c) и (8.6d) за определяне на дисперсионното съотношение. В случай на тангенциално неподвижни повърхности и когато се пренебрегнат инерционните ефекти в (8.6d), тези уравнения съвпадат със съответните уравнения за невзаимодействащи си флукутации и основен поток от Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968.

Основната трудност в решаването на проблема се състои в това, че инерционните ефекти в (8.6d) зависят от r по такъв начин, че собствените функции не могат априори да бъдат аналитично определени. Един от подходящите математически подходи за преодоляване на тези трудности се състои в следното: решението на (8.6c) и (8.6d) се търси като се използва модифицирана зависимост от радиалната координата в преобразованието на Фурие-Бесел, т.е.

$$\zeta = \int_0^{\infty} \tilde{\zeta}(t, k) J_0(\xi k r) k dk, \quad P_f = \int_0^{\infty} \tilde{P}(t, k) J_0(\xi k r) k dk, \quad (8.7a)$$

където функцията $\xi(h)$ модифицира радиалната координата. Тази функция ще бъде избрана по-долу така, че задачата да се сведе до дисперсионно уравнение от познат тип. Като се замести (8.7a) в (8.6c) се получава стандартната зависимост:

$$\tilde{P} = \left[\frac{\sigma k^2 \xi^2}{2} - \Pi'(h) \right] \tilde{\zeta}. \quad (8.7b)$$

Аналогично от (8.7a) и (8.6d) следва:

$$\int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial \tilde{\zeta}}{\partial t} + \frac{V}{h} \frac{3(1+b)h + 2h_s}{(1+b)h + h_s} \tilde{\zeta} + \frac{h^2 k^2 \xi^2}{12\eta} [(1+b)h + h_s] \tilde{P} \right\} J_0(\xi k r) k dk + \int_0^{\infty} \left[-\frac{d\xi}{dh} + \frac{1}{2h} \frac{3(1+b)h + 2h_s}{(1+b)h + h_s} \xi \right] V r \tilde{\zeta} J_0' k^2 dk = 0. \quad (8.7c)$$

Практически вторият интеграл прави задачата за определяне на собствените функции по радиалната координата r доста сложна. Той обаче може да се анулира, като се подбере функцията $\xi(h)$ да бъде решение на уравнението:

$$\frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh} = \frac{1}{2h} \frac{3h + 2d}{h + d}, \quad (8.7d)$$

където параметърът на подвижност d е дефиниран както и в предишните части като $d \equiv h_s / (1+b)$. Решението на (8.7d) има вида:

$$\xi = \frac{h}{h_*} \sqrt{\frac{h+d}{h_*+d}}, \quad (8.7e)$$

където h_* е някакъв характерен размер, въведен за да може да се работи с безразмерни променливи. Например, ако в момент $t = 0$ дебелината на филма е h_0 , то може да се избере $h_* = h_0$. Като се използват (8.7b), (8.7c) и (8.7d) дисперсионното уравнение приема прост аналитичен вид:

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{V}{h} \frac{3(1+b)h + 2h_s}{(1+b)h + h_s} - \frac{h^2 k^2 \xi^2}{12\eta} [(1+b)h + h_s] \left[\frac{\sigma k^2 \xi^2}{2} - \Pi'(h) \right]. \quad (8.8)$$

Първото важно следствие от (8.8) е, че ако за неизтъняващ филм при $\Pi' > 0$ за всяка дебелина съществува неустойчива вълна, то за изтъняващ филм при всички дебелини, за които $h \geq h_{st}$, филмът е устойчив дори и при $\Pi' > 0$. Тази дебелина се определя от условието максимумът на дясната част на (8.8) да е нула. Интересно е, че максимум на дясната част на (8.8) се получава при абсолютно същото на вид съотношение както и (8.3b), т.е.

$$(k\xi)_{st}^2 = \frac{\Pi'(h_{st})}{\sigma}, \quad (8.9a)$$

но това вече е изпълнено само в една точка и определя единствено момента, когато ще възникне поне една неустойчива мода. Тогава h_{st} се явява решение на аналогично на (8.3c) трансцедентно уравнение:

$$\frac{V_{st}}{h_{st}} \frac{3(1+b)h_{st} + 2h_s}{(1+b)h_{st} + h_s} = \frac{h_{st}^2}{24\eta\sigma} [(1+b)h + h_s] [\Pi'(h_{st})]^2. \quad (8.9b)$$

След като се замести (8.5b) в (8.9b) окончателно се получава

$$\frac{3h_{st} + 2d}{h_{st} + d} = \frac{h_{st} R^2 [\Pi'(h_{st})]^2}{16\sigma [p_c - \Pi(h_{st})]}. \quad (8.9c)$$

Може да се направи следният извод – доколкото лявата част на (8.9c) се мени от 2 за напълно подвижна повърхност до 3 за тангенциално неподвижна повърхност, то повърхностно активните вещества могат да влияят съществено на момента на възникване на нестабилност само чрез разклинящото налягане, но не и модифицирайки повърхностната подвижност. Също така в частен случай на Ван дер Ваалс, при големи капилярни налягания $p_c \gg \Pi$ и тангенциално неподвижни повърхности от (8.9c) следва, че:

$$h_{st}^7 = \frac{A_H^2 R^2}{192\pi^2 \sigma p_c}. \quad (8.10)$$

Ако се сравни (8.10) със съответстващия резултат на Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968 за h_m се получава точно: $h_{st} = 1.3895h_m$. Това показва, че независимо от редицата математически нестроги допускания резултатът на Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968 е доста добре отгадан.

Както беше показано в част 8.1 нестабилността на изтъняващия филм ще настъпи при $h < h_{st}$. Но според физическите представи, за да се развият флукуациите им е необходимо крайно време, през което филмът продължава да изтънява. Следва се

идеята за критични дебелини, дадена от Ivanov, I. B. *et al.*, 1970, комбинирана с подхода, използван от Williams, M. B. & Davis, S. H., 1982 за нелинеен анализ на устойчивостта на плоскопаралелен филм в състояние на покой.

Всяка една амплитуда в модифицираното Фурие-Бесел преобразование (8.7a) се явява решение на уравнението (8.8), в което само модифицираното вълново число k не зависи от времето. За по-лесно пресмятане, уравнението (8.8) се трансформира в еквивалентната му форма, като производната по времето се взема спрямо дебелината h , т.е.

$$\frac{\partial \ln \tilde{\zeta}}{\partial h} = \frac{1}{h} \frac{3h+2d}{h+d} + \frac{R^2 k^2 \xi^2}{8(p_c - \Pi)} \left(\frac{\sigma k^2 \xi^2}{2} - \Pi' \right), \quad (8.11)$$

като се има предвид, че разклинящото налягане и ξ са известни функции от h .

Първото основно предположение се състои в следното. В момента на късане най-опасната амплитуда има големина равна на h_{cr} . Нека тогава (8.11) се интегрира започвайки от дебелина h_{tr} , смисълът на която ще се даде по-долу, до критичната дебелина h_{cr} . Получава се:

$$\ln h_{cr} - \ln \tilde{\zeta}(h_{tr}) = \max_k \left[\int_{h_{tr}}^{h_{cr}} \frac{1}{h} \frac{3h+2d}{h+d} dh + \int_{h_{tr}}^{h_{cr}} \frac{R^2 k^2 \xi^2}{8(p_c - \Pi)} \left(\frac{\sigma k^2 \xi^2}{2} - \Pi' \right) dh \right]. \quad (8.12a)$$

В това съотношение модифицираното вълново число k не зависи от времето. Следователно екстремална стойност на (8.12a) се получава при зададено k_{cr} , което следвайки Ivanov, I. B. *et al.*, 1970 ще се нарича критично вълново число. То се определя от условието за екстремум на (8.12a):

$$k_{cr}^2 \sigma \int_{h_{cr}}^{h_{tr}} \frac{\xi^4}{p_c - \Pi} dh = \int_{h_{cr}}^{h_{tr}} \frac{\xi^2 \Pi'}{p_c - \Pi} dh. \quad (8.12b)$$

Ако се сравни (8.12b) с аналогичната дефиниция, дадена от Ivanov, I. B. *et al.*, 1970, се вижда, че те съвпадат при постоянно ξ . Интересно е да се отбележи, че критичното вълново число е различно от това, при което възниква нестабилност, т.е. (8.9a). От (8.12b) следва, че явният вид на (8.12a) е трансцедентното уравнение:

$$\ln h_{cr} - \ln \tilde{\zeta}(h_{tr}) = - \int_{h_{cr}}^{h_{tr}} \frac{1}{h} \frac{3h+2d}{h+d} dh + \frac{R^2}{16\sigma} \left[\int_{h_{cr}}^{h_{tr}} \frac{\xi^2 \Pi'}{p_c - \Pi} dh \right]^2 \left(\int_{h_{cr}}^{h_{tr}} \frac{\xi^4}{p_c - \Pi} dh \right)^{-1}. \quad (8.12c)$$

Важно е да се отбележи, че резултатът (8.12c) не зависи от нормировката на ξ , т.е. от h_* .

В частен случай на тангенциално неподвижни повърхности, Ван дер Ваалсово разклинящо налягане и големи капилярни налягания $p_c \gg \Pi$, уравненията (8.12b) и (8.12c) приемат вида:

$$\xi^2 = \frac{h^3}{h_*^3}, \quad k_{cr}^2 = \frac{7A_H h_*^3}{2\pi\sigma(h_{tr}^7 - h_{cr}^7)} \ln\left(\frac{h_{tr}}{h_{cr}}\right), \quad (8.13a)$$

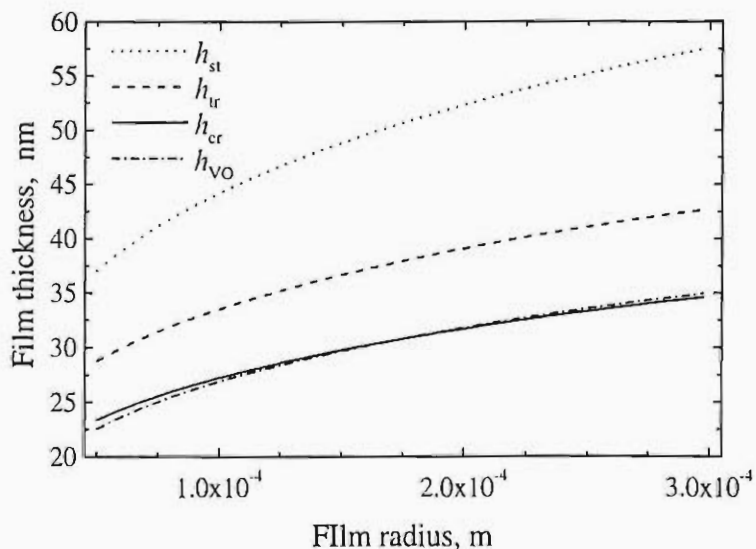
$$\ln\left[\frac{h_{cr}}{\xi(h_{tr})}\right] = -3\ln\left(\frac{h_{tr}}{h_{cr}}\right) + \frac{7A_H^2 R^2}{64\pi^2\sigma p_c} \left[\ln\left(\frac{h_{tr}}{h_{cr}}\right)\right]^2 \frac{1}{h_{tr}^7 - h_{cr}^7}. \quad (8.13b)$$

Дори и при тази опростена постановка системата уравнения (8.13) не може да се реши аналитично.

Второто основно предположение дава смисъл на междинната дебелина на устойчивост, h_{tr} . Най-опасната мода на вълните се получава при критично модифицирано вълново число k_{cr} . При това критично вълново число най-опасната мода възниква при някаква дебелина h_{tr} , решение на дисперсионното уравнение (8.11) при $k = k_{cr}$

$$\frac{1}{h_{tr}} \frac{3h_{tr} + 2d}{h_{tr} + d} + \frac{R^2 k_{cr}^2 \xi_{tr}^2}{8[p_c - \Pi(h_{tr})]} \left[\frac{\sigma k_{cr}^2 \xi_{tr}^2}{2} - \Pi'(h_{tr}) \right] = 0. \quad (8.14)$$

Това предположение е естествено, защото всички моди на вълните при $h \geq h_{tr}$ за критичното вълново число k_{cr} са устойчиви. За всеки един нестабилен филм е изпълнено съотношението $h_{cr} < h_{tr} < h_{st}$ и разликите зависят от степента на подвижност на повърхностите, т.е. от концентрацията на повърхостно активните вещества и повърхостната реология.



Фиг. 8.7. Критични дебелини за пенен филм като функция от радиуса на филма, $A_H = 4 \times 10^{-20}$ J.

филм, като $R_c = 1.79$ mm, $A_H = 4 \times 10^{-20}$ J, $\sigma = 40$ mN.m⁻¹. За да могат резултатите да се

В частен случай на тангенциално неподвижни повърхности, Ван дер Ваалс разклинящо налягане и големи капилярни налягания, $p_c \gg \Pi$, уравнението (8.14)

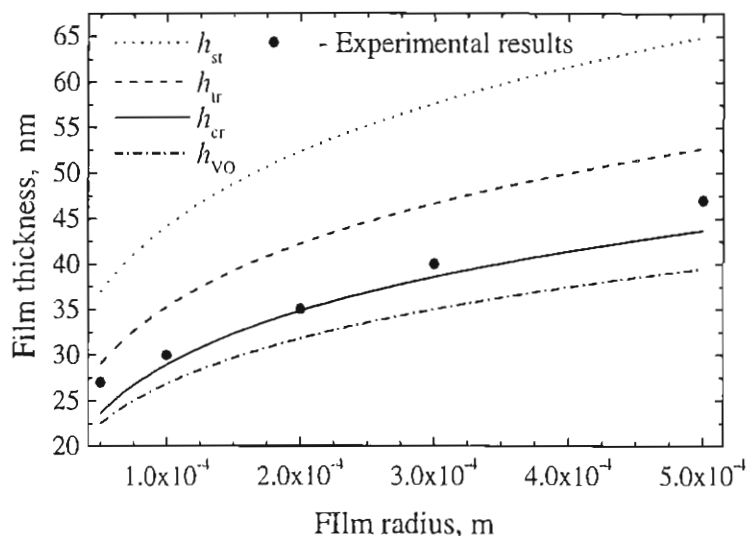
приема вида:

$$1 + \frac{R^2}{24p_c} \frac{k_{cr}^2}{h_*^3} \left(\frac{\sigma h_{tr}^7}{2} \frac{k_{cr}^2}{h_*^3} - \frac{A_H}{2\pi} \right) = 0 \quad (8.15)$$

Това уравнение също няма аналитично решение и се решава числено.

На Фиг. 8.7 са илюстрирани числено определените критични дебелини на пенен

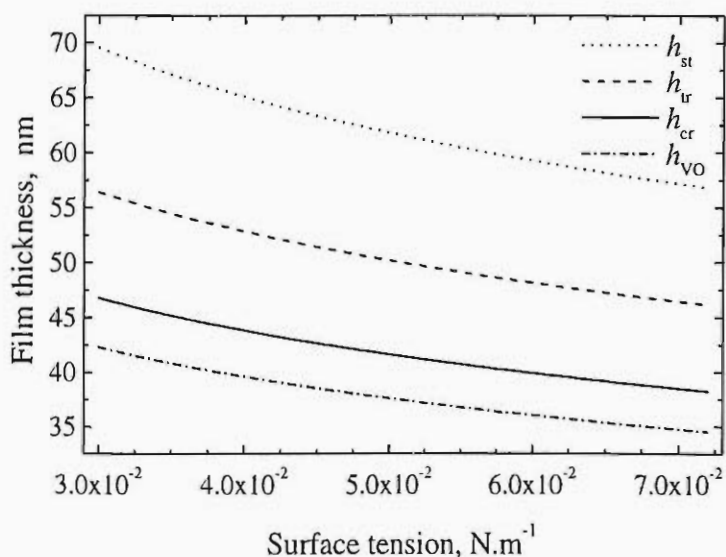
сравнят с определените критични дебелини h_{VO} по Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968 е предположена тангенциална неподвижност на повърхността. Много ясно се виждат големите разлики между дебелината на възникване на неустойчивост, междинната дебелина и крайната критична дебелина на филма. Интересно е да се отбележи, че числените резултати почти съвпадат с предсказаните по Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968. Абсолютните стойности за критичните дебелини обаче се различават доста от експериментално определените (Фиг. 8.8). Това навежда на мисълта, че в такъв широк диапазон от дебелини е необходимо да се използва по-точната формула за определяне на Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане.



Фиг. 8.8. Зависимост на критичните дебелини за пенен филм от радиуса му. Във Ван дер Ваалсовите взаимодействия на привличане е отчетено електромагнитното закъснение.

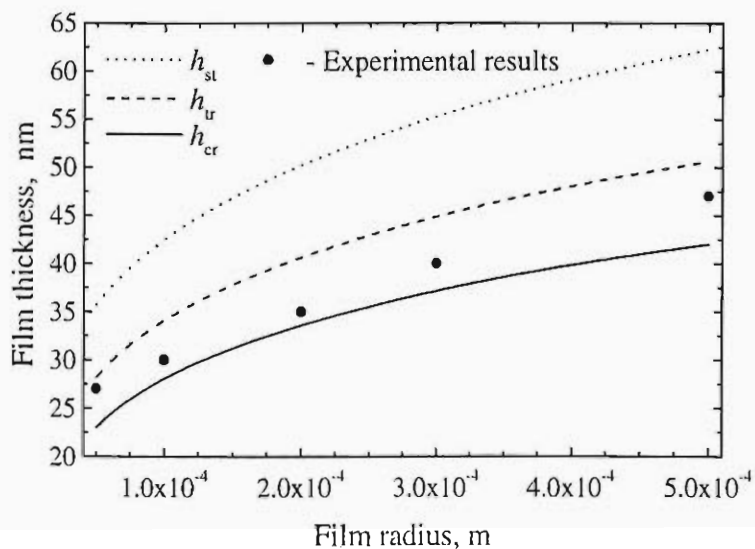
капилярата и повърхностно напрежение. При пресмятането на критичните дебелини няма нито един свободен параметър. Съвпадението с експерименталните резултати е отлично. Ясно се вижда основната експериментална и теоретична тенденция – повишаването на радиуса на филма довежда до по-големи критични дебелини, т.е. действия дестабилизиращо на пенните филми. Както се вижда, отчитането на електромагнитното закъснение във формулата за Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане е от съществена важност. Затова по-долу всички числени пресмятания взимат предвид този факт.

На Фиг. 8.8 са показани числените резултати за същата система, но вече с отчитане на електромагнитното закъснение във Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане. Отново се илюстрира разликата между етапите на развитие на неустойчивостта. При това вече няма така добро съвпадение с резултатите на Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek, J. Th. G., 1968. На същата фигура са показани и експерименталните данни на Manev, E. D. *et al.*, 1984 от където са взети и параметрите на експеримента – радиус на



Фиг. 8.9. Критични дебелини на пенен филм като функция от повърхностното напрежение.

J. Th. G., 1968 дава системно по-ниски стойности за критичните дебелини.



Фиг. 8.10. Критични дебелини на емулсионен филм като функция от радиуса му.

един свободен параметър. Дори и при тази съвършено различна система се потвърждава експерименталният факт, че критичните дебелини не се променят съществено в сравнение с тези за пенен филм, стабилизирани със същото повърхностно активно вещество.

Интересно е да се определи и зависимостта на критичните дебелини от повърхностното напрежение. На Фиг. 8.9 са илюстрирани числените резултати за пенен филм с радиус $R = 0.5 \text{ mm}$ и $R_c = 1.79 \text{ mm}$. Отново се открояват разликите в h_{st} , h_{tr} и h_{cr} . Увеличаването на повърхностното напрежение действа стабилизиращо на пенния филм поради увеличаване на капилярното налягане. Формулата на Vrij, A., 1966 и Vrij, A. & Overbeek,

Твърдението на Manev, E. D. *et al.*, 1984, че експериментално измерените критични дебелини за емулсионен филм са почти същите както и за пенен, на пръв поглед изглежда доста странно. На Фиг. 8.10 са нанесени числените и експерименталните резултати за емулсионен филм толуен/вода. Повърхностното напрежение е измерено от авторите 7.9 mN.m^{-1} . В (2.38) се използва показателят на пречупване на толуена. Отново няма нито

8.3. УСТОЙЧИВОСТ НА РАВНОВЕСНИ ФИЛМИ СТАБИЛИЗИРАНИ С ЙОНОГЕННИ ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

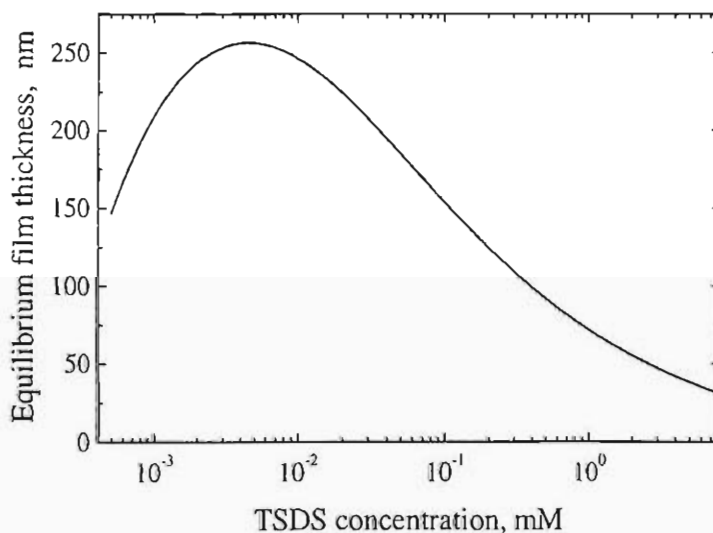
При изтъняването на плоскопаралелен филм, стабилизирани с йоногенни повърхностно активни вещества, в определен момент електростатичното налягане може да стане толкова голямо, че да компенсира Ван дер Ваалсовото привличане и външнодействащата сила. Тогава хидродинамичната сила в (7.29а) става нула, движението спира и филмът се установява в определена *равновесна дебелина*, h_e , решение на уравнението:

$$\Pi_{\text{net}} + 2k_B T (\cosh \varphi_{\text{em}} - 1) = \frac{F}{\pi R^2}. \quad (8.16a)$$

В частен случай на капки или мехурчета и Ван дер Ваалсово разклинящо налягане, (8.16а) се свежда до известния резултат (Derjaguin, B. V., 1989):

$$-\frac{A_H}{6\pi h_e^3} + 2k_B T (\cosh \varphi_{\text{em}} - 1) = \frac{2\sigma}{R_c}. \quad (8.16b)$$

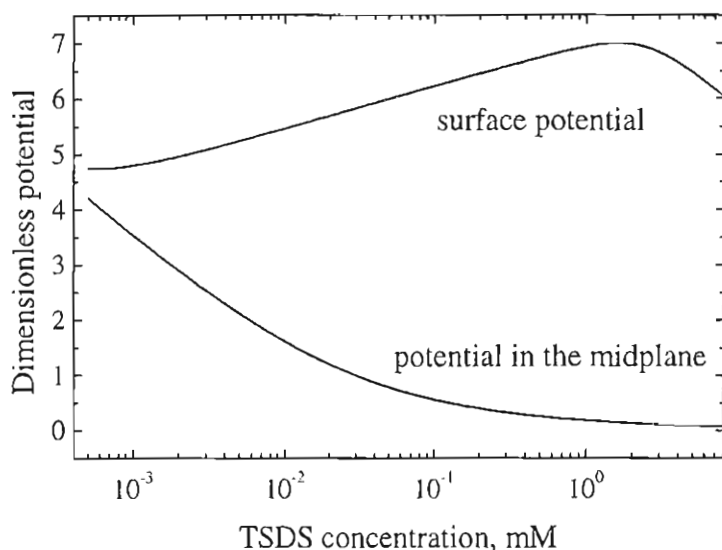
Както е известно, уравнението (8.16b) при ниски капилярни налягания има *две решения*: едното отговаря на нестабилен филм и обикновено е от порядъка на 4-10 nm и по-малко (вероятно то изобщо няма физически смисъл); второто решение зависи съществено от концентрацията на йоногенното повърхностно активно вещество, има съвсем измеряеми стойности 20-200 nm и според класическите представи отговаря на устойчиво равновесие. Експерименталните резултати са в определено противоречие с това твърдение – в повечето от случаите филмите рядко живеят дълго време в това си състояние.



Фиг. 8.11. Равновесни дебелини за пенен филм стабилизирани с TSDS.

За да се получи реална представа за големината на равновесните дебелини на Фиг. 8.11 те са пресметнати за системата TSDS, разгледана в част 4.1. Счита се, че няма добавен допълнителен електролит. Параметрите на изотермата и теоретичната и експериментална интерпретация са дадени в част 4.1. Радиусът на капиларата е взет типичен за експерименталните установки, $R_c = 1.79 \text{ mm}$ и Хамакеровата константа е

избрана да е $A_H = 4.0 \times 10^{-20}$ J. Вижда се, че при много ниски концентрации равновесните дебелини отначало нарастват, достигат сравнително висок максимум около 250 nm и после плавно спадат до около 30 nm близо до критичната концентрация на мицелообразуване. Особено ниските концентрации на йоногенно повърхностно активно вещество едва ли имат физически смисъл, така че графиката при концентрации под 10^{-2} mM е по-скоро илюстративна.



Фиг. 8.12. Зависимост на повърхностния и медианен електричен потенциал за равновесния филм от Фиг. 8.11 от концентрацията на TSDS.

концентрацията независимо от това, че дебелината на равновесния филм намалява (Фиг. 8.11). Следователно, дебелината на електричния слой намалява по-бързо, отколкото равновесната дебелина на филма.

За провеждане на *линейния анализ на устойчивост* се използва приближението за тънък течен филм, разгледано в част 7.4. Флуктуациите се налагат на равновесното състояние на покой, така че в уравненията (7.28a) и (7.28b) се полага скоростта на изтъняване на филма V да е нула и несмутената дебелина на филма h да не зависи от времето, като тя се замества с равновесната дебелина h_e . Втората важна особеност е, че собствената функция G се явява Беселевата функция от нулев ред с безразмерно вълново число α , т.е. $G(x) = J_0(\alpha x)$. Амплитудните функции зависят от времето и се считат пропорционални на $\exp(\omega t)$, където безразмерният инкремент/декремент на смущенията е ω . При $\omega > 0$ равновесното състояние е *неустойчиво*, при $\omega < 0$ – то е *устойчиво* и границата на двата режима се задава с $\omega = 0$. Тогава от (7.28) автоматично следва, че:

Съответните зависимости за повърхностния и медианен потенциал са илюстрирани на Фиг. 8.12. Ако се сравнят стойностите за повърхностния потенциал от част 4.1 и пресметнатите тук, може да се направи изводът, че независимо от припокриването на електричните слоеве на двете повърхности на филма, повърхностният потенциал почти не се променя в сравнение с този за единична повърхност. Медианният потенциал обаче силно зависи от концентрацията на TSDS – той намалява с увеличаване на

$$\omega\zeta - \alpha^2 \left(U_s - \frac{P_n}{3} \right) - N_{ep} \alpha^2 [(m_{13,es} - m_{12,es}) C_{1,n} + (m_{23,es} - m_{22,es}) C_{2,n}] = 0, \quad (8.17a)$$

$$\begin{aligned} \omega T_{1,t} + \alpha^2 \left\{ d_{1,eff} C_{1,n} + \frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{12,es} - \frac{m_{10,es}}{3} - m_{13,es}) P_n + \right. \\ \left. + \left[\frac{N_{ft}}{N_{at}} (m_{10,es} - m_{11,es}) - \theta_{1,e} \right] U_s + N_{ep} \frac{N_{ft}}{N_{at}} (n_{11} C_{1,n} + n_{12} C_{2,n}) \right\} = 0, \quad (8.17b) \end{aligned}$$

където флукуацията в пълното количество повърхностно активен йон по напречното сечение на филма се задава с

$$T_{1,t} \equiv T_1 + \frac{N_{ft}}{N_{at}} \exp(-\varphi_{es}) \zeta + \frac{N_{ft}}{N_{at}} g_{11} C_{1,n} - \frac{N_{ft}}{N_{at}} g_{12} C_{2,n} - \frac{N_{ft}}{N_{at}} (g_{11} + g_{12}) \Phi_m, \quad (8.17c)$$

а коефициентите g_{11} и g_{12} зависят единствено от равновесното разпределение на потенциала във филма:

$$g_{11} \equiv \int_0^1 \exp(-\varphi_e) (1 + g_1) dy, \quad g_{12} \equiv \int_0^1 \exp(-\varphi_e) g_2 dy. \quad (8.17d)$$

Всички останали съотношения носят алгебричен характер и се запазват.

За разлика от задачата за изтъняване на плоскопаралелен филм в част 7.4, където профилът се задава и не е необходимо използването на условието за нормален баланс на напреженията на повърхността на филма, сега повърхността на филма се променя слабо в резултат на флукуацията и това условие трябва допълнително да се отчете. В приближение на теория на смазката условието за баланс на нормалните напрежения се свежда до (7.12a), където налягането включва и електричната част. След като се замести пълното електрично налягане от (7.23b) в (7.12a), използва се само Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане, и полученото съотношение се обезразмери с помощта на дефинициите (7.25), се получава простата линейна връзка:

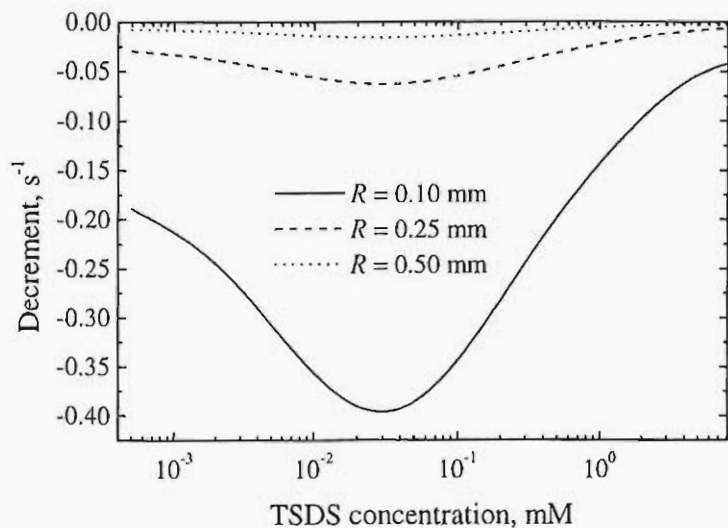
$$P_m = (N_{st} \alpha^2 - N_{VdW}) \zeta. \quad (8.17e)$$

В (8.17e) мярка за капилярното налягане е безразмерното число N_{st} и големината на Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане се оценява с числото N_{VdW} :

$$N_{st} \equiv \frac{\sigma_a h_e^3}{8\eta DR^2}, \quad N_{VdW} \equiv \frac{A_H}{8\pi\eta Dh_e}. \quad (8.17f)$$

По такъв начин се получава затворена еднородна линейна система, която има решение тогава и само тогава, когато детерминантата на системата е нула. Това се явява и *дисперсионното условие* за изследване на устойчивостта. Може строго да се докаже, че при тази постановка на задачата има едно единствено решение за ω , понеже то участва само в две уравнения (8.17a) и (8.17b), от които може да се изключи амплитудата на скоростта. Получената система е доста голяма и с цел опростяване бяха оценени отделните членове участващи в нея. Оказва се обаче, че поради *припокриването на електричните слоеве* на двете повърхности решението попада в

най-трудния диапазон за изследване $kh_e \approx 1$, където практически не могат да се правят никакви допълнителни опростявания. По тази причина изследването е проведено числено, но от математическа гледна точка то е точно.



Фиг. 8.13. Зависимост на декремента на флукуациите от концентрацията на TSDS при различни радиуси на равновесния филм.

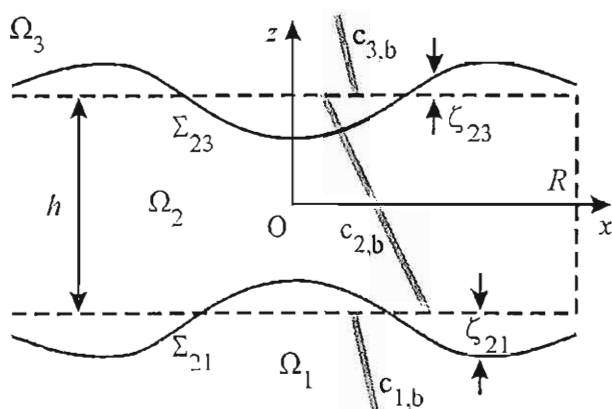
диапазон и доста по-малки стойности за декремента при доближаване до критичната концентрация на мицелообразуване. Интересни са абсолютните стойности на декремента. При радиуси на филма 0.50 mm те са доста ниски, което показва, че вероятно има реалната възможност филмът да се скъса при по-силно изразени смущения от механичен характер. Слабите флукуации затихват за около 100 s, което е доста голям период от време. Ако се сравнят същите стойности за равновесен филм с радиус 0.10 mm те са от порядъка на 3-4 s, т.е. затихват много по-бързо.

8.4. ВЛИЯНИЕ НА МАСОПРЕНОСА ПРЕЗ ТЪНЪК ТЕЧЕН ФИЛМ ВЪРХУ УСТОЙЧИВОСТТА МУ

На стабилността на филмите определено влияние оказва не само разклинящото налягане, но и масопреността на повърхностно активно вещество или някаква друга компонента в различни посоки от и през филма. Тези ефекти са обект на изследване както в тази част, така и в част 8.5. Също така, известен е фактът, че температурните градиенти също се явяват генератор на неустойчивост. Когато масопреността е свързан с изпарение, тогава двата ефекта на топло и масопренос се комбинират и картината е много по-сложна. На влиянието на повърхностната реология на устойчивостта на изпаряващи се едно и многослойни филми е посветена част 9. Тук ще се разгледа

На Фиг. 8.13 са показани пресметнатите стойности за декремента на смущенията като функция от концентрацията на TSDS. Изследвани са три различни радиуса на филмите: 0.10, 0.25 и 0.50 mm. За всички от тях се получава, че от математическа гледна точка те са устойчиви в целия диапазон на концентрации, $\omega < 0$. Филмите с по-малък радиус са по-устойчиви от тези с по-голям радиус. При това с увеличаване на концентрацията се забелязва по-добра устойчивост в междинния

задачата за устойчивост на плоскопаралелен филм под влияние на масопреноса през него [1].



Фиг. 8.14. Схема на задачата за устойчивост на филм с масопренос през фазата на филма.

или цилиндрични вълни, като единствено се променя вълновото число откратно на π накратно на корен на Беселевата функция J_0 . Затова за простота ще се използва Декартова координатна система $Oxyz$, разположена в медианната равнина на филма (Фиг. 8.14).

Несмутеното състояние на покой на филма се определя от постоянната му дебелина h и *постоянен масопренос* през него, т.е. концентрацията на компонентата $c_{k,b}$ във всяка една от фазите е *линейна функция*:

$$c_{1,b} = a_1 + b_1(z + \frac{h}{2}), \quad c_{2,b} = a_2 + b_2 z, \quad c_{3,b} = a_3 + b_3(z - \frac{h}{2}), \quad (8.18a)$$

където a_k и b_k са константи. За основното състояние са изпълнени условията за равенство на дифузионните потоци на повърхностите и термодинамично равновесие на подповърхностните концентрации от двете страни на всяка една повърхност на филма (*закон на Нернст*). Тогава константите се определят еднозначно като:

$$b_2 = \frac{\Delta c_f}{h}, \quad b_1 = \frac{D_2 \Delta c_f}{D_1 h}, \quad b_3 = \frac{D_2 \Delta c_f}{D_3 h}, \quad a_1 \equiv m_{21} c_f^-, \quad a_3 \equiv m_{23} c_f^+, \quad a_2 = \frac{c_f^- + c_f^+}{2}. \quad (8.18b)$$

В (8.18) D_k са обемните дифузионни коефициенти, c_f^- и c_f^+ са подповърхностните концентрации на преносимата компонента във филма на долната и горната повърхност, $\Delta c_f \equiv c_f^+ - c_f^-$ и m_{21} и m_{23} са коефициентите на Нернст за всяка една от повърхностите.

За изследване на стабилността на филма се използва *линеен анализ на устойчивост*. Във всяка една от обемните фази смущенията в скоростите се означават с v_k , в наляганията с p_k и в концентрациите с c_k . Тогава линеализираните уравнения за

На Фиг. 8.14 е показана схема на неизтъняващ плоскопаралелен филм между две различни дисперсни фази Ω_1 и Ω_3 , означени формално с индекси 1 и 3. Непрекъснатата фаза на филма Ω_2 е означена с индекс 2. Съответно повърхностите му са Σ_{21} и Σ_{23} и несмутената дебелина на филма е h . При разглеждане на задачите за линейна устойчивост практически няма разлика между Фурие и Фурие-Бесел модите, т.е. резултатите са еднакви независимо дали ще се работи в приближение на плоски

непрекъснатост, баланс на импулс и на маса на преносимата компонента се свеждат до:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_k = 0, \quad \rho_k \frac{\partial \mathbf{v}_k}{\partial t} = -\nabla p_k + \eta_k \nabla^2 \mathbf{v}_k, \quad \frac{\partial c_k}{\partial t} + b_k v_k = D_k \nabla^2 c_k \quad k = 1, 2, 3, \quad (8.19a)$$

където ρ_k са плътностите, η_k - обемните вискозитети, D_k - обемните дифузионни коефициенти и хоризонталната и вертикална компоненти на скоростта са означени с u_k и v_k .

За да се получи затворена система е необходимо да се поставят граничните условия на междуфазовите граници. *Кинематичното гранично условие и условието за непрекъснатост на повърхностната скорост* от двете прилежащи страни на смутените материални граници с флукутации във формата ζ_{21} и ζ_{23} (Фиг. 8.14) се свеждат до:

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_2, \quad v_2 = \frac{\partial \zeta_{2k}}{\partial t} \quad \text{при } z = \mp h/2 \text{ и } k=1, 3. \quad (8.19b)$$

Линеализираната форма на уравненията за баланс на импулс на материалните граници с отчитане на повърхностната реология (ефектите от повърхностната еластичност и повърхностния вискозитет) от (2.8), (2.9) и (2.22) се представят във вида:

$$\pm \eta_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial v_2}{\partial x} \right) \mp \eta_k \left(\frac{\partial u_k}{\partial z} + \frac{\partial v_k}{\partial x} \right) = \alpha_{2k} \frac{\partial c_2}{\partial x} - \eta_{2k} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} \quad \text{при } z = \mp h/2 \text{ и } k=1, 3, \quad (8.19c)$$

$$\pm (p_2 - 2\eta_2) \frac{\partial v_2}{\partial z} \mp (p_k - 2\eta_k) \frac{\partial v_k}{\partial z} = \sigma_{2k} \frac{\partial^2 \zeta_{2k}}{\partial x^2} \pm \pm (\rho_2 - \rho_k) g \zeta_{2k} \mp \Pi' (\zeta_{23} - \zeta_{21}) \quad \text{при } z = \mp h/2 \text{ и } k=1, 3. \quad (8.19d)$$

Аналогично на всички разглеждания за тънки течни филми (части 7 и 8), в уравнението за тангенциалния баланс (8.19c) участва сумата на двата повърхностни вискозитета на разширение и прехлъзване, означена с η_{2k} , и градиентът на междуфазовото напрежение σ_{2k} е пропорционален на градиента на повърхностната концентрация с коефициент $\alpha_{2k} \equiv -\partial \sigma_{2k} / \partial c_{2,b}$. Предположено е също така, че процесите на адсорбция са дифузионно контролируеми, затова междуфазовото напрежение зависи само от подповърхностната концентрация на преносимото вещество. В граничното условие за баланс на напреженията в нормално направление допълнително е отчетено *хидростатичното налягане*, където g е земното ускорение, и *разклинящото налягане*, като $\Pi' = \partial \Pi / \partial h$.

Балансът на маса на всяка една от междуфазовите повърхности отчита в най-обща форма конвективните потоци и дифузионни потоци на повърхностите и преноса на маса от обемните фази (2.19). Линеализираната му форма при $z = \mp h/2$ и $k=1, 3$ има вида:

$$\pm D_2 \frac{\partial c_2}{\partial z} \mp D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} = h_{2k,a} \frac{\partial c_2}{\partial t} + \Gamma_{2k} \frac{\partial u_2}{\partial x} - h_{2k,a} D_{2k} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}. \quad (8.19e)$$

В (8.19е) се следват приетите означения аналогични на предишните части: Γ_{2k} - адсорбция на повърхността в несмутеното състояние; $h_{2k,a} \equiv \partial \Gamma_{2k} / \partial c_{2,b}$ - наклон на изотермата за конкретната концентрация; D_{2k} - коефициенти на повърхностна дифузия. Законът на Нернст за флукуациите на междуфазовите повърхности се линеализира до:

$$c_k + b_k \zeta_{2k} = m_{2k}(c_2 + b_2 \zeta_{2k}) \quad \text{при } z = \mp h/2 \text{ и } k=1, 3. \quad (8.19f)$$

Като се следва стандартният подход за линеен анализ при извеждане на уравненията на Ог, W. M. F., 1907 и Sommerfeld, A., 1908 се използват токовете функции φ_k и ейконалът на вълновата функция с честота ω и хоризонтално вълново число n , дефиниращи амплитудите на флукуациите както следва:

$$u_k \equiv -\frac{\partial \varphi_k}{\partial z}, \quad v_k \equiv \frac{\partial \varphi_k}{\partial x}, \quad (p_k, \varphi_k, c_k) \equiv (P_k, i\Phi_k, C_k) \exp(\omega t + inx) \quad k=1, 2, 3. \quad (8.20a)$$

При този подбор амплитудите P_k , Φ_k и C_k се явяват функции само от вертикалната координата z . Поради многофакторните зависимости при такъв тип задачи не се провежда пълен анализ на честотите, а се разглежда само *границата на устойчивост* $\omega = 0$. Тогава уравненията за амплитудите в обемните фази от (8.20a) и (8.19a) се опростяват до:

$$(\Phi_k'' - n^2 \Phi_k)'' - n^2 (\Phi_k'' - n^2 \Phi_k) = 0, \quad nP_k = -\eta_k (\Phi_k'' - n^2 \Phi_k)', \quad (8.20b)$$

$$C_k'' - n^2 C_k = -\frac{nb_k}{D_k} \Phi_k \quad k=1, 2, 3. \quad (8.20c)$$

В [1] е доказано строго, че *дисперсионното съотношение* за вълновото число се разпада на две независими части. Едната от тях отговаря за смущенията в дебелината на филма. При големи дебелини тя съответства на

$$n^2 = \frac{(\rho_2 - \rho_1)g}{\sigma_{21}}, \quad n^2 = \frac{(\rho_3 - \rho_2)g}{\sigma_{23}}. \quad (8.21a)$$

Съотношението (8.21) практически съвпада с класическото решение за устойчивост на капиларно гравитационни вълни (Ландау, Л. и Лифшиц, Е., 1978). При малки дебелини разклинящото налягане преобладава над хидростатичното налягане и дисперсионното съотношение се свежда до обобщението на термодинамичното условие (8.3b) за филм с несиметрични междуфазови повърхности:

$$n^2 = \frac{\Pi'(\sigma_{21} + \sigma_{23})}{\sigma_{21}\sigma_{23}}. \quad (8.21b)$$

Ако вълновото число е различно поне от една от тези стойности, остават само ефектите от концентрационната турбуленция, нетривиално обобщение на Sternling, C. V. & Scriven, L. E., 1959.

Общото решение на уравнението за амплитудите (8.20b) на флукуациите в токовете линии зависи от две константи B_1 и B_2 и може да се представи във вида:

$$\Phi_1 = -[B_1 nh + B_2 \sinh(nh)](z + \frac{h}{2}) \exp[n(z + \frac{h}{2})], \quad (8.22a)$$

$$\Phi_2 = B_1(z - \frac{h}{2}) \sinh[n(z + \frac{h}{2})] + B_2(z + \frac{h}{2}) \sinh[n(z - \frac{h}{2})], \quad (8.22b)$$

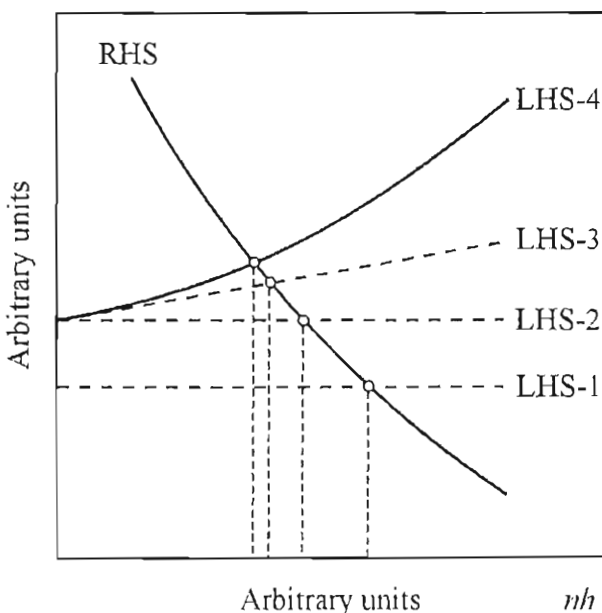
$$\Phi_3 = -[B_1 \sinh(nh) + B_2 nh](z - \frac{h}{2}) \exp[-n(z - \frac{h}{2})]. \quad (8.22c)$$

При получаването му са използвани кинематичните гранични условия на повърхностите (8.19b) и условието за затихване на смущенията на голямо разстояние от междуфазовите граници. Непосредственото заместване на (8.22) в (8.20b) дава зависимостта за амплитудата на флукуациите в налягането. След като се замести (8.22) в (8.20c) и се решат уравненията за C_k , се получават нови 4 константи, които лесно се определят от граничните условия за концентрацията (8.19e) и (8.19f). По такъв начин остават две гранични условия за баланс на напреженията в тангенциална и нормална посока (8.18c) и (8.18d), които довеждат до линейна система от две уравнения с две неизвестни. Коефициентите и са доста дълги и могат да се намерят в [1]. Дисперсионното условие за вълновото число n се свежда до това детерминантата на тази система да е нула.

Оказва се, че *типичните системи* имат такива стойности за физическите параметри, че ако съществуват решения, то те могат да бъдат три различни, попадащи в диапазоните на *къси* ($nh \gg 1$), *средни* ($nh \approx 1$) и *много дълги* ($nh \ll 1$) дължини на вихрите. В междинния диапазон решението се определя числено и не е възможно да се намери аналитична оценка за него.

Късите дължини на вихрите практически съответстват на дисперсионното условие на Sternling, C. V. & Scriven, L. E., 1959, записано за всяка една от повърхностите, т.е. при $k = 1, 3$ трябва да е изпълнено

$$\frac{\alpha_{2k} \Gamma_{2k}}{\eta_2 D_2} + [1 + \frac{D_k}{D_2} (m_{2k} + nh_{2k,a} \frac{D_{2k}}{D_k})] [2 + \frac{\eta_k}{\eta_2} (2 + \frac{n\eta_{2k}}{\eta_k})] = \pm \frac{(b_2 - b_k) \alpha_{2k}}{4\eta_2 D_2 n^2}. \quad (8.23a)$$



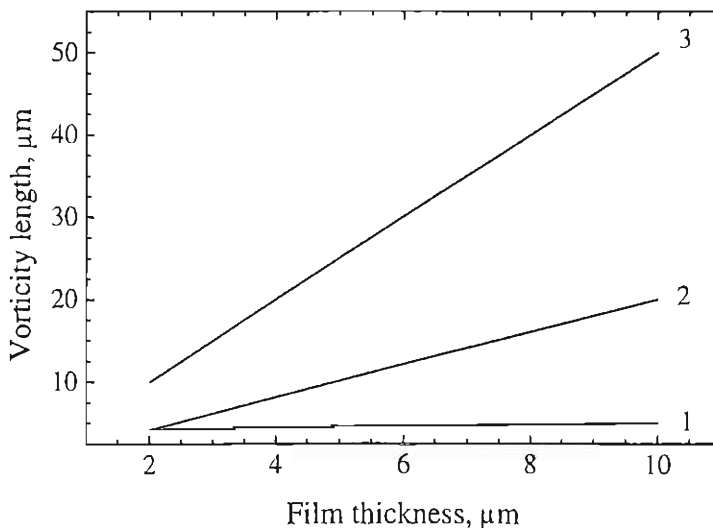
Фиг. 8.15. Схема на решенията.

Могат да се сумират следните случаи. При положителни градиенти на концентрацията ($\Delta c_f > 0$): ако $D_1 > D_2 > D_3$ съществуват две системи вихри локализирани около двете материални повърхности; при нарушаване единствено на едно от неравенствата вихър на повърхността, на която то е нарушено, не съществува; ако $D_1 < D_2 < D_3$, то не съществува дребномащабна концентрационна турбуленция около междуфазовите повърхности. При отрицателни градиенти на концентрацията изводите са

алтернативни. На Фиг. 8.15 е демонстрирано как влияят параметрите на междуфазовата повърхност върху характерната дължина на вихъра. С RHS е означена дясната част на уравнение (8.23а), а с LHS-1 случаят на малки стойности на повърхностните параметри. Отчитането само на наклона на изотермата α_{21} намалява nh (LHS-2), допълнителното добавяне на ефекта на повърхностния вискозитет способства за увеличаване размера на вихъра (LHS-3) и накрая, допълването на пълната картина с влиянието на повърхностния дифузионен коефициент, показва допълнително намаляване на nh (LHS-4). Следователно всички повърхостни свойства спомагат за увеличаване размера на концентрационния вихър на индивидуална повърхност.

Дългите вълни ($nh \ll 1$) имат размери много по-големи от дебелината на филма и тогава двете повърхности си взаимодействат. Дисперсионното съотношение приема асимптотичната си форма:

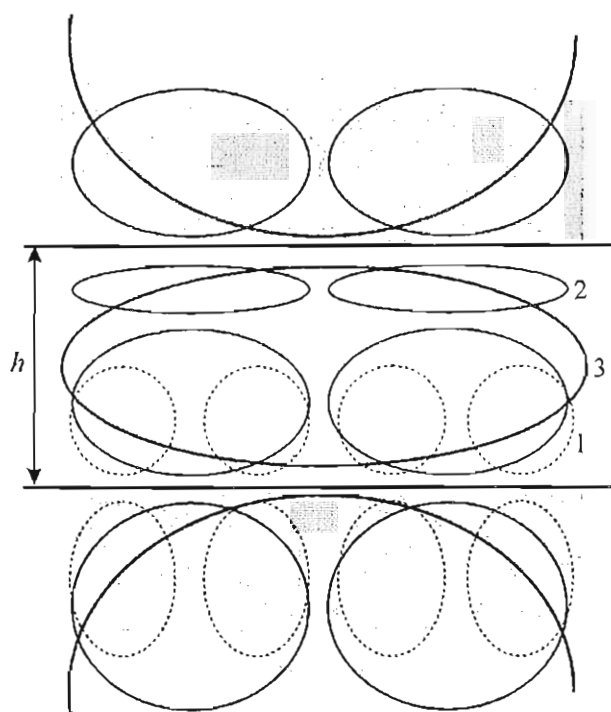
$$\begin{aligned} [\Gamma_{21}(2\alpha_{21} - \alpha_{23}) + \Gamma_{23}(2\alpha_{23} - \alpha_{21})] \frac{nh}{6\eta_2} + D_1 m_{21} + D_3 m_{23} + n(D_{21} h_{21,a} + D_{23} h_{23,a}) = \\ = \frac{h}{24n\eta_2} [b_3(2\alpha_{23} - \alpha_{21}) - b_1(2\alpha_{21} - \alpha_{23})]. \end{aligned} \quad (8.23b)$$



Фиг. 8.16. Зависимост на дължината на концентрационните вихри от дебелината на филма.

В общия случай дисперсионното уравнение няма аналитично решение и се решава числено за конкретна система. На Фиг. 8.16 са дадени числените резултати за дължината на концентрационните вихри като функция от дебелината на филма за системата ксилен/вода/ксилен. Използвани са модели на сравнително дебели филми. Като преносима компонента е избран ацетон. За да могат да се осъществят пресмятанията е използвана изотермата за ацетон дадена в Roth, W. A. & Scheel, K., 1931 и [1]. Останалите параметри са както следва (1 е индекс за ксилен и 2 се използва за вода): $m_{21} = 0.5$; $\rho_1 = 0.861 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_2 = 0.98 \text{ g.cm}^{-3}$; $\eta_1 = 0.00648 \text{ g.cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\eta_2 = 0.01 \text{ g.cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $D_1 = 1.985 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_2 = 1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\eta_{21} = 5 \times 10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$; $D_{21} = 1.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Концентрациите на всяка една от повърхностите са $c_f^- = 1.5 \times 10^{21} \text{ p.cm}^{-3}$ и $c_f^+ = 3.0 \times 10^{21} \text{ p.cm}^{-3}$. Ясно се очертават трите решения за малки, средни и големи дължини. При това поради

несиметричността на повърхностите спрямо концентрационния градиент малките вихри са локализирани само на едната от тях. При намаляване на дебелината на филма решенията започват силно да си интерферират и разликите вече не са така отчертани.



Фиг. 8.17. Схема на конвективните концентрационни клетки съответстващи на решенията от Фиг. 8.16.

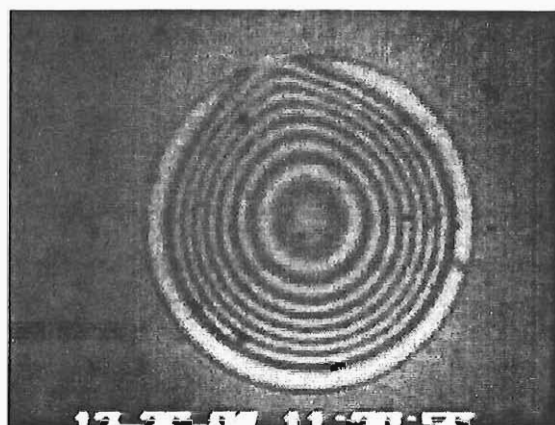
На Фиг. 8.17 схематично са представени конвективните концентрационни клетки, съответстващи на решенията от Фиг. 8.16. Малките вихри 1 са локализирани на долната повърхност на филма в съответствие с асимптотичното решение (8.23а). Най-голяма дължина има клетката 3, отговаряща на глобално преразпределение и обмен на преносимото вещество. Междинните по размери 2 са несиметрични спрямо двете повърхности поради разликата на тяхната природа спрямо градиента на концентрацията. Реалната картина е далеч по-сложна защото тя е суперпозиция от елементарните конвективни клетки. Проведени са и аналогичните изчисления за оцетна киселина като преносима компонента и резултатите са много сходни на описаните тук.

Експерименталните резултати също потвърждават схемата на неустойчивост.

Необходимо е да се отбележи особено важното значение на посоката на масопреноса през филма. При големи концентрационни разлики между двете фази поведението на системите е съвършено различно. Ако повърхностно активното вещество е разтворимо преимуществено във фазата на филма се наблюдава повишена стабилизация в резултат на осмотичното налягане (Velev, O. D. *et al.*, 1995). При обратния масопренос от капките към филма явлението е доста интересно и е наречено осцилиращ димпел (Velev, O. D. *et al.*, 1993). Неговата теоретична интерпретация и оценяването на влиянието на различните фактори върху поведението му са обект на изследване в следващата част 8.5. Ще отбележим, че природата на това явление е съществено различна от класическия димпел, които се образува при изтъняването на филми. Осцилиращият димпел не изтънява и той е една допълнителна форма на стабилизация на филмите.

8.5. СТАБИЛНОСТ НА ФИЛМИ ПОД ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА МАСОПРЕНОС ОТ ДИСПЕРСНАТА ФАЗА

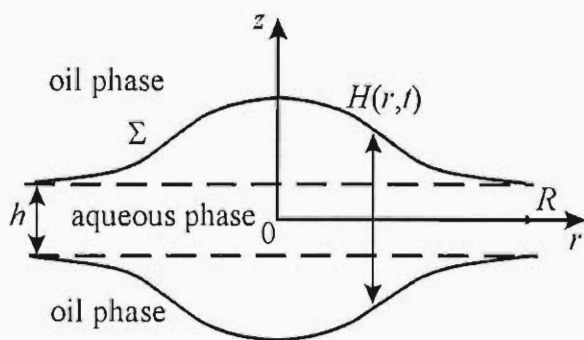
Velev, O. D. *et al.*, 1993 изследват влиянието на масопреноса от маслената капка върху стабилността на филмите. Например, при филми стабилизирани с нейногенното



Фиг. 8.18. Снимка на осцилиращ димпел в момент близък до изтласкване на течността от него.

повърхностно активно вещество нонилфенол полиоксиетилен (40) разтворено основно в дисперсната фаза от стирен се наблюдава постепенно издуване на филма в средата и при достигане на определени размери на димпела той става неустойчив, течността захваната в него се изтласква и филмът се връща в първоначалното си плоскопаралелно състояние. Този процес се повтаря със същия период и това

поведение на филма се наблюдава с часове. На Фиг. 8.18 е показана снимка на такъв осцилиращ димпел в момент много близък до изтласкване на течността от него [15,22].



Фиг. 8.19. Схема на задачата за осцилиращия димпел.

За моделиране на това явление могат да се използват основните уравнения от теория на тънките течни филми, изведени в части 7.2 и 7.3. Задачата се разглежда в цилиндрична симетрия, където цилиндричната координатна система е $Or\phi z$. Радиалната координата е r , вертикалната е z , и t е времето (Фиг. 8.19). Филмът е между симетрични фази и е аксиално симетричен като локалната му дебелина е означена с $H(r,t)$, а постоянната му дебелина на ринга е h . Радиусът на филма се счита постоянен и равен на R . Характерните размери на димпела са такива, че може да се приложи теория на смазката, т.е. налягането $p(r,t)$, компонентите на скоростта v_r и v_z и адсорбцията и концентрацията се определят от (7.15a), (7.15b) и (7.16d).

За да се оцени триенето на повърхността откъм дисперсната фаза може да се използва характерната дебелина на изменение на скоростта $\delta_v \approx \sqrt{\nu_0 t_{\text{exp}}}$, където ν_0 е кинематичният вискозитет на дисперсната фаза и t_{exp} е характерното време на протичане на един осцилационен цикъл на димпела. Тази дебелина е дефинирана от Stokes, G. G., 1851 и Lord Rayleigh, 1911. За параметрите на конкретния експеримент $\delta_v \sim 1 \text{ cm} \gg h$, което означава, че триенето откъм дисперсната фаза е много по-малко отколкото във филма и действително може да се приложи модела на пенен филм.

Условието за баланс на напреженията на повърхността на филма (7.12a) се диференцира за да се изключи константното налягане:

$$-\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\sigma}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H}{\partial r} \right) + \Pi(H) \right]. \quad (8.24a)$$

В (8.24a) σ е междупазовото напрежение и разклинящото налягане зависи от локалната дебелина на филма $\Pi(H)$. По принцип обаче ако дебелината на филма е по-голяма от 100 nm, то може да се пренебрегне влиянието на разклинящото налягане. В условието за баланс на тангенциалните напрежения (8.15c) може да се оцени ролята на повърхностния вискозитет, като се сравни неговата големина с тази на обемното триене:

$$\eta_s \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) \right] / \left(\eta \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \approx \frac{\eta_s h}{\eta R^2} \approx 3.9 \times 10^{-3} \ll 1. \quad (8.24b)$$

За провеждане на оценката (8.24b) са взети типичните стойности за експеримента: сумата от повърхностните вискозитети на прехлъзване и разширение $\eta_s \approx 10^{-3} \text{ g.s}^{-1}$; динамичен вискозитет на фазата във филма $\eta \approx 10^{-2} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$; характерна дебелина на филма на периферията му $h \approx 350 \text{ nm}$; и типичен радиус на филма $R \approx 0.3 \text{ mm}$. Както се вижда в уравнението за тангенциален баланс, може да се пренебрегне влиянието на повърхностния вискозитет и то да се опрости съществено:

$$\frac{H}{2} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}. \quad (8.24c)$$

В уравнението за баланс на маса на повърхностно активното вещество (7.16d), записано при слаби изменения на адсорбцията Γ и подповърхностната концентрация c_s , е необходимо да се отчете дифузионния поток на вещество от дисперсната фаза j_0 , т.е. то се свежда до:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru\Gamma) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(D_s h_a + D \frac{H}{2} \right) \frac{\partial c_s}{\partial r} \right] + j_0 = 0, \quad (8.25a)$$

където коефициентите на повърхностна и обемна дифузия са D_s и D . За конкретното повърхностно активно вещество наклонът на изотермата е много по-голям от дебелината на филма и затова обемната дифузия във филма е пренебрежима. Особено важно предположение, което се прави е, че *дифузионният поток от дисперсната фаза е постоянен в рамките на един цикъл на димпела*. Това предположение е разумно като

се има предвид високата концентрация на повърхностно активното вещество в дисперсната фаза. Тогава (8.25a) може да се интегрира по r и да се получи явен израз за повърхностната скорост:

$$u\Gamma - D_s h_a \frac{\partial c_s}{\partial r} + \frac{j_0 r}{2} = 0. \quad (8.25b)$$

Тогава от (8.24c) и (8.25b) се получава формулата:

$$u = -\frac{D_s H}{2E_G} \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{j_0 r}{2\Gamma}, \quad (8.25c)$$

където E_G е Гибсовата еластичност. Оценката на влиянието на ефекта на Марангони показва, че за типичните стойности на експеримента, Гибсова еластичност $E_G \approx 10 \text{ dyn.cm}^{-1}$ и коефициент на повърхностна дифузия $D_s \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, повърхностната скорост се командва практически изцяло от дифузионния поток на повърхностно активното вещество от дисперсната фаза:

$$3\eta D_s / (E_G h) \approx 9 \times 10^{-3} \ll 1. \quad (8.25d)$$

Следователно, използвайки осредненото уравнение за запазване на обема (7.15b) и (8.24a) и (8.25c) се получава крайният модел на това явление [15,22]:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{1}{24\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ rH^3 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\sigma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H}{\partial r} \right) + \Pi(H) \right] \right\} = \frac{j_0}{2\Gamma r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 H). \quad (8.26a)$$

Уравнението (8.26a) се решава със следните гранични условия на оста на симетрия $r = 0$ и на периферията на филма, $r = R$:

$$\frac{\partial H}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0, \quad H = h \quad \text{и} \quad \frac{\partial H}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = R. \quad (8.26b)$$

Второто гранично условие отразява граничното условие за плавно преминаване на профила от филма към менискуса. Началните условия могат да се вземат от някакъв момент време от експеримента, но според [15,22] е по-добре да се интегрира от плоскопаралелен филм $H = h$ в началния момент време $t = 0$. Интересно е да се отбележи голямото сходство на двете уравнения (8.26a) и аналогичното уравнение за еволюцията на вълни в изтъняващ филм (8.6d). Те се различават по знака на конвективния член. Също така е важно да се отбележи, че разгледаният тук случай на димпел няма нищо общо с класическия димпел за изтъняващ филм (Frankel, S. P. & Mysels, K. J., 1962).

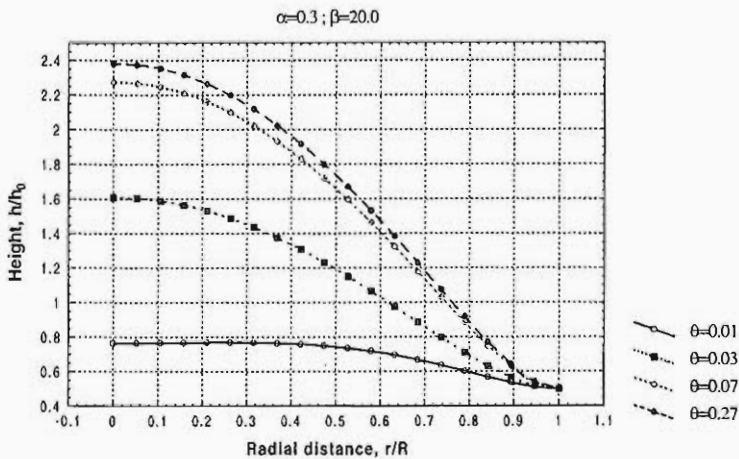
Понеже експерименталните данни са за дебелини на филма на периферията h от порядъка на 300 nm и повече, то разклинящото налягане в (8.26a) е пренебрегнато и се използва безразмерната форма на задачата:

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tau} + \alpha \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left\{ \tilde{r} \tilde{H}^3 \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{r}} \right) \right] \right\} = \beta \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} (\tilde{r}^2 \tilde{H}), \quad (8.27a)$$

където безразмерните време и радиална координата, както и двете безразмерни числа α и β са дефинирани със съотношенията:

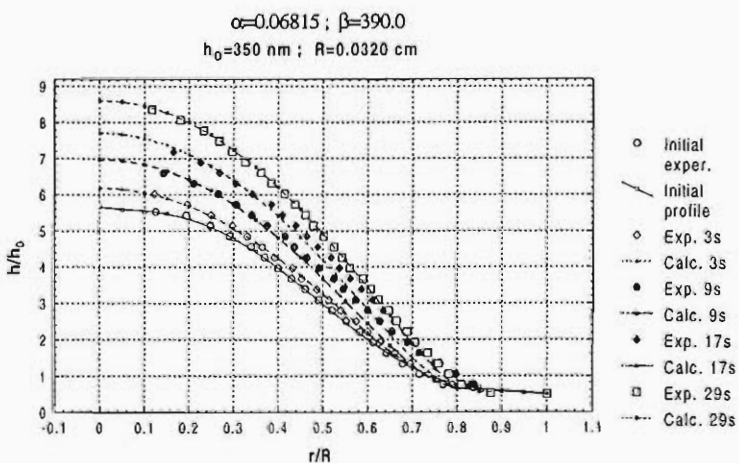
$$\tilde{r} \equiv r/R, \quad \tau \equiv t/t_{\text{exp}}, \quad \tilde{H} \equiv H/h, \quad \alpha \equiv \frac{1}{24} \frac{t_{\text{exp}} \sigma h^3}{\eta R^4}, \quad \beta \equiv \frac{J_0 t_{\text{exp}}}{2\Gamma}. \quad (8.27b)$$

Граничните условия лесно се получават от (8.26b). Системата е силно нелинейна и се решава числено с помощта на метода на Кранк-Никълсън по времето и Нютон-Рафсън по пространствената координата (Fletcher, C. A. J., 1991, Press, W. H. *et al.*, 1992). Използвани са диференчни схеми с точност до втори ред включително.



Фиг. 8.20. Еволюция на профила с течение на времето за моделна система.

време димпелът ще се установи в стационарно състояние. Вероятно това стационарно състояние е неустойчиво и по тази причина в експериментите след достигане на определена дебелина, димпелът изтласква течността и процесът се възобновява.

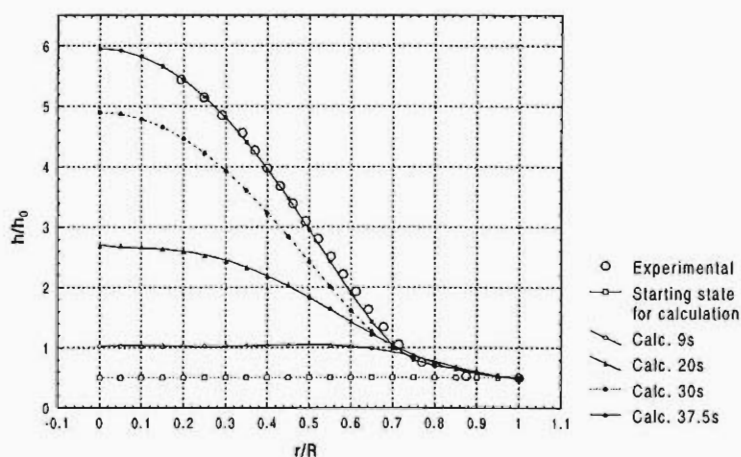


Фиг. 8.21. Експериментални резултати и теоретичен модел на еволюцията на профила на осцилиращия димпел с времето.

Първоначално е добре да се илюстрира поведението на моделна система $\alpha = 0.3$ и $\beta = 20.0$ в по-широк диапазон на времена. На Фиг. 8.20 са дадени числените резултати за еволюцията на профила с безразмерното време. Първоначално профилът се изменя доста бързо, но с течение на времето забавя скоростта си и достига до стационарно състояние, т.е. моделът предсказва, че след определено

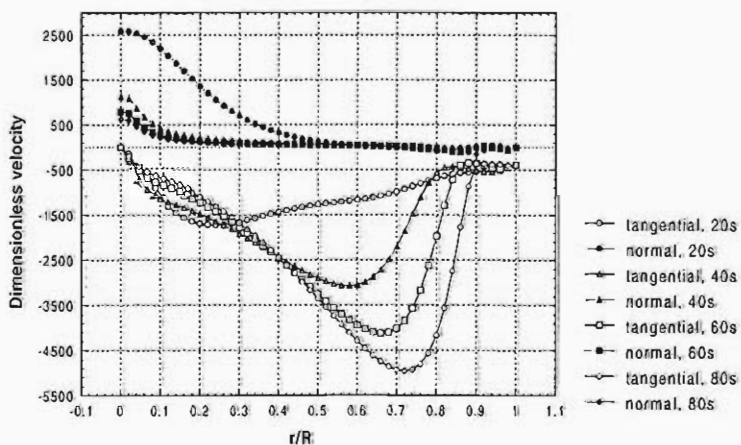
На Фиг. 8.21 са показани експерименталните данни за еволюция на профила на димпела в различни моменти време, когато е заснет. В модела има само един свободен параметър – дифузионният поток на повърхностно активното вещество от дисперсната фаза. Всички останали параметри са известни: първоначалната концентрация на нонилфенол полиоксидетилен (40) в дисперсната фаза стирен е 0.0163

М; добавеният електролит е 0.1 М NaCl; дебелината на филма на периферията е измерена 350 nm; радиусът на филма е $R = 320 \mu\text{m}$; измереното междуфазово напрежение е $\sigma = 5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Тогава параметърът α се изчислява и се фиксира постоянен 0.06815. Варира се единствено параметърът β . Съвпадението на теоретичните и експериментални криви е отлично. Всички криви се описват с една и съща стойност на $\beta = 390.0$. Адсорбцията на междуфазовата повърхност е $\Gamma = 1.17 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и от дефиницията за β (8.27b) се получава стойността на дифузионния поток $j_0 = 9.13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$. Използването на тази стойност за оценка на кинетиката на насищане на емулсионни капки дава доста добро съответствие [15,22].



Фиг. 8.22. Числено възстановена предистория на димпела от Фиг. 8.21.

форма. Въпросът за нейната устойчивост все още не е решен.

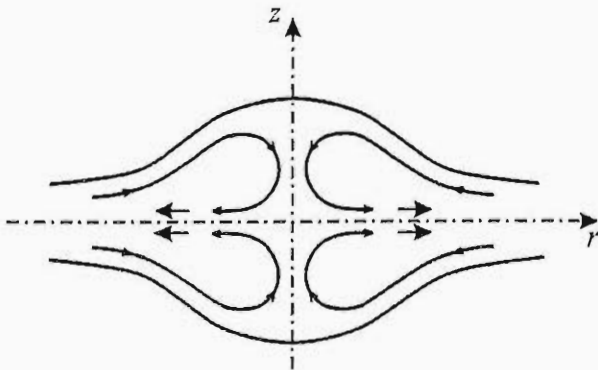


Фиг. 8.23. Зависимост на нормалната и тангенциална компоненти на скоростта от радиуса при различни моменти от еволюцията на димпела от Фиг. 8.21.

В действителност димпелът се развива и преди засеченото първо негово състояние на Фиг. 8.21. Първият възстановен профил съответства на момент време 37.5 s. На Фиг. 8.22 е показана пресметнатата предистория на процеса, започвайки от плоскопаралелен филм. Потвърждава се бързото развитие на димпела в началния момент време и плавното му приближаване към стационарната

За да може да се получи по-правилна физична картина на явлението на Фиг. 8.23 са дадени числените резултати за нормалната и тангенциална компоненти на скоростта в различни моменти време. Параметрите на системата са същите както и на Фиг. 8.21 и Фиг. 8.22. Интересно е да се отбележи, че скоростта променя знака си в близост до централната област (малки r), също и доста добре изразеният

максимум на абсолютната стойност на тангенциалната компонента на скоростта, който с течение на времето се измества към периферията на филма.



Фиг. 8.24. Схема на флуидния поток в димпела.

На Фиг. 8.24 е показана схема на движението на течността в димпела. Образува се добре изразена тороидална вихрова система. В близост до междуфазовите повърхности се увеличава течност навътре към центъра на димпела, която с по-малка скорост се стреми в медианната равнина да изтече към менискуса на филма. В резултат на това движение се “напомпва” димпела с течност до достигане на стационарното състояние. Стационарното състояние не е на покой: в него спира да се променя

формата, но флуидът се движи, за да се компенсират всички масови потоци. Има индикации, че това явление може да има значение за стабилизирането на неуравновесени емулсии.

9. ВЛИЯНИЕ НА ИЗПАРЕНИЕТО ОТ МЕЖДУФАЗОВИ ГРАНИЦИ ВЪРХУ УСТОЙЧИВОСТТА НА ТЪНКИТЕ ТЕЧНИ ФИЛМИ

Изследването на устойчивостта на тънките течни филми при изотермични условия и на влиянието на масопеноса върху този процес не е достатъчно, за да се добие реална представа за поведението на редица важни технологични процеси. В повечето *отворени системи* повърхностите на филма се намират в контакт със среда, която може в някои случаи да има много по-различна температура от тази на флуида във филма. Такива условия се наблюдават при пените, при процесите на извличане на нефт (Ramamohan, R. R. & Slattery, J. C., 1984), при охлаждане на реакторите в атомните електроцентрали (Lienhard, J. H. *et al.*, 1978), при охлаждащите машини, адсорбери, фризери и др. (Kashiwagi, T. *et al.*, 1985), при нанасяне на многослойни тънки покрития в микроелектрониката и оптичните влакна (Koullago, A. *et al.*, 1995), в биологичните слоеве подложени на пряко въздействие с околната среда и др.

Литературен обзор на състоянието на проблема за изотермични системи е направен в части 7 и 8. Затова тук вниманието е концентрирано само върху основните публикации в областта на устойчивост на изпаряващи се филми. Необходимо е да се направи разлика между изследването на термичните флуктуации и изпарението. Флуктуациите в температурата водят до появата на *клетки на Бенард*, които са резултат от зависимостта на междуфазовото напрежение от температурата, с други думи на температурния ефект на Марангони. *Основният ефект при изпарението* идва от масопеноса през повърхността и промяна на нивото на течността или дебелината на филма. Тази област на физикохимията е сравнително нова. Първоначалните работи на Pearson, J. R. A., 1958, Scriven, L. E. & Sternling, C. V., 1964, Brian, P. L. T., 1971, Brian, P. L. T. & Ross, J. R., 1972, Palmer, H. J., 1976 са посветени на изследването на *устойчивостта на единична повърхност*. Те са показали, че по принцип изпарението играе дестабилизираща роля, а кондензацията обикновено спомага за устойчивостта на материалната повърхност. Тези публикации имат повече методическо, отколкото практическо значение, защото са далече от реалните системи, но те помагат за правилното поставяне на моделите, описващи явленията и проправят пътя към изследванията на филмите.

Линейният анализ на устойчивостта на изпаряващи се филми от чисти течности е намерил отражение в публикациите на McTaggart, C. L., 1983, Dijkstra, H. A., 1990, Goussis, D. A. & Kelly, R. E., 1990, 1991, Pérez-Garsía, C. & Carniero, G., 1991. Поради бързото развитие на процесите линейният анализ на устойчивост дава само качествена представа за явлениято и в много случаи не описва неговото адекватно развитие след появата на първата неустойчива мода. Това е наложило разработката на по-сложните *нелинейни модели за еволюция* на смущенията в изпаряващи се филми от чисти

течности (Davis, S. H., 1987, Ho, K. & Chang, H., 1988, Burelbach, J. P. *et al.*, 1988, Joo, S. W. *et al.*, 1991).

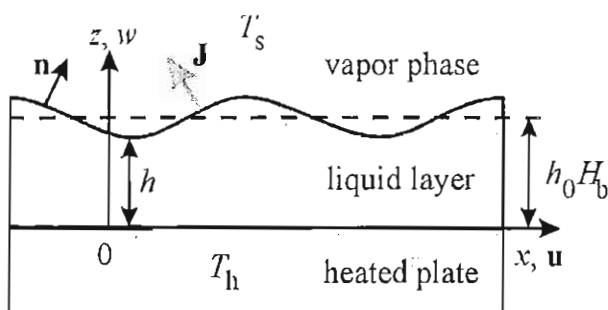
Независимо от сравнително ранното разбиране, че *повърхностно активните вещества и преносът на летливи компоненти* съществено влияят на устойчивостта на такива системи (Berg, J. & Acrivos, A., 1965, Palmer, H. & Berg, J., 1972) едва двадесет години по-късно се появяват първите изследвания по тези въпроси, базиращи се на линеен анализ на устойчивостта. Hatzivramidis, D., 1992 изследва влиянието на неразтворим монослой на единична повърхност върху устойчивостта на изпаряващ се и кондензиращ филм върху твърда подложка и показва, че повърхностната реология е от особено значение за протичането на тези процеси. Ji, W. *et al.*, 1993 доказват, че преноса на летлива компонента от филма в резултат на изпарението действа силно дестабилизиращо на стичащ се филм. На влиянието на повърхностно активните вещества и междумолекулните сили на взаимодействие върху устойчивостта на филм върху подложка са посветени части 9.1 и 9.2, обхващащи резултатите от [24,25].

В много от технологичните процеси свързани с нанасяне на покрития в автомобилната и фотографска индустрия, както и при производството на висококачествена и специализирана хартия (за банкноти например), се използва едновременното позициониране на флуиден филм състоящ се понякога от 20 слоя и изсушаването му. По тази причина от особена важност е моделирането на такива процеси. Известни са ни само две публикации в тази насока. Као, T. W., 1968 изследва влиянието на вискозната стратификация на двуслойни филми и доста по-късно Kliakhandler, I. L. & Sivashinsky, G., 1995 изследват устойчивостта на стичащи се двуслойни филми. Една възможна причина за толкова оскъдните публикации в тази област е многофакторният анализ на явленията, който прави сложна оценката на отделните параметри. Влиянието на повърхностно активните вещества на изпаряващи се двуслойни филми е разгледано в част 9.3 на базата на [26,27], а някои резултати от пълното нелинейно моделиране на еволюцията на системата е дадено в част 9.4 и те са публикувани в [28].

9.1. ЛИНЕЕН АНАЛИЗ НА УСТОЙЧИВОСТТА НА ИЗТЪНЯВАЩ ПОД ДЕЙСТВИЕ НА ИЗПАРЕНИЕТО ФИЛМ

В тази част се разглежда устойчивостта на тънък течен изпаряващ се филм върху подложка на базата на линейния анализ. Извежда се моделът на тънките течни филми с отчитане на изпарението от повърхностите и влиянието на повърхностно активните вещества. Моделът дава възможност за аналитични оценки при тангенциално неподвижни повърхности и за чисти течности. В общия случай той се използва в част 9.2 за детайлно изследване на влиянието на повърхностно активните вещества и

междумолекулните сили на взаимодействие върху устойчивостта и в части 9.3 и 9.4 моделът се прилага за двуслойни филми.



Фиг. 9.1. Схема на изпаряващ се филм върху нагряваща се подложка.

Разглежда се безкраен тънък флуиден слой от разтвор на повърхностно активно вещество, който е разлят на нагряваща се пластина и горната му междуфазова граница е с газ, съдържащ парите на разтворителя (Фиг. 9.1). Повърхностно активното вещество не се изпарява, но разтворителят се изпарява и затова има поток на маса, импулс и енергия от филма към фазата на парите му. В процеса на изпарение намалява количеството на разтворителя и нараства концентрацията на повърхностно активното вещество, следователно се променят и свойствата на междуфазовата граница, нейната еластичност и вискозитет.

При практическите приложения се използват сравнително ниски концентрации на повърхностно активни вещества, т.е. около $10^{-2} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, критичните дебелини в най-лошия случай са не по-малки от 5-10 nm и дебелините на филма са не по-големи от 20 μm . Следователно, филмът е достатъчно дебел, за да може да се разглежда като непрекъсната среда и достатъчно тънък, за да е необходимо отчитането на междумолекулните взаимодействия и да могат да се пренебрегнат гравитационните ефекти. Едно обобщение на резултатите от тази част се явяват резултатите от част 9.2, където се разглеждат доста по-високи концентрации на повърхностно активно вещество и са отчетени широк кръг възможни междумолекулни взаимодействия. При тази постановка към *класическите уравнения за непрекъснатост и движение*:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (9.1a)$$

е необходимо да се добавят и *уравненията за баланс на маса на повърхностно активното вещество и на топлопроводността*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c, \quad \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = a \nabla^2 T. \quad (9.1b)$$

Означенията в (9.1) са стандартно приетите до момента: t е време; ρ , p и T са съответно плътността, налягането и температурата на флуида във филма; \mathbf{v} е скоростта му; η е динамичният вискозитет; c – концентрацията на повърхностно активно вещество; a е коефициентът на температуропроводност; D – обемният дифузионен коефициент. Понеже относителното изменение на температурата не е голямо, то η , a и D се считат постоянни и определени спрямо температурата на долната граница T_h . За да се решат тези уравнения, е необходимо да се разгледат и граничните условия.

се линеализират [24-27]. Параметрите на смутеното състояние се означават с индекс f . Всички те се представят като амплитуди, зависещи само от времето, умножени по ейконала на плоските вълни с вълнов вектор \mathbf{k} и вълнови функции $F_0 = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})$ и $F_1 = \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})$, т.е.:

$$H = H_b(1 + H_f F_0), \quad P = P_b + P_f F_0, \quad \mathbf{U}_s = \mathbf{U}_f F_1, \quad G = G_b + G_f F_0, \quad C = C_b + C_f F_0. \quad (9.9)$$

След като се заместят представянията (9.9) в условията за нормален и тангенциален баланс на напреженията (9.4b) и (9.6a) и те се линеализират се получава проста линейна алгебрична връзка за амплитудите на скоростта и налягането като функции от амплитудите на флукуациите в дебелината на филма и в пълното количество повърхностно активно вещество $S_f \equiv G_f + N_{cl} H_b C_f$ [24,25]:

$$P_f = p_h H_f, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{U}_f = u_h H_f + u_s S_f, \quad (9.10a)$$

$$p_h \equiv -\frac{N_{ml} N_{de}^2 H_b}{2(N_{de} + H_b)^3} - \frac{N_{vdw}}{2H_b^3} + \frac{k^2 H_b}{4} \left[1 - N_{sl} \frac{\ln(1 - N_a G_b)}{\ln(1 - N_a)} \right], \quad (9.10b)$$

$$u_h \equiv \frac{k^2}{1 + f_v} \left[3p_h H_b^2 - \frac{2N_{de} N_{Mt} H_b^2}{(N_{de} + H_b)^2} \right], \quad u_s \equiv \frac{2k^2 N_{Ma} H_b}{(1 + f_v)(1 + f_s)(1 - N_a G_b)}, \quad (9.10c)$$

където $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$ е квадрата на модула на вълновия вектор. В (9.10) ефектите от повърхностния вискозитет се отчитат от фактора f_v и влиянието на капацитета на флуидния слой върху подвижността на материалната повърхност се задава с f_s . Тези фактори са дефинирани като:

$$f_v \equiv k^2 N_{sv} G_b H_b, \quad f_s \equiv N_{cl} H_b \frac{1 - N_a}{(1 - N_a G_b)^2}. \quad (9.10d)$$

По аналогичен начин заместването на (9.9) в осреднените уравнения за масов баланс на разтворител и повърхностно активно вещество (9.4c) и (9.7a) и линеализирането на резултатите довежда до линейна система от две диференциални уравнения по времето за амплитудите на локалната дебелина на филма и пълното количество повърхностно активно вещество:

$$\frac{dH_f}{d\tau} = a_{11} H_f + a_{12} S_f, \quad \frac{dS_f}{d\tau} = a_{21} H_f + a_{22} S_f. \quad (9.11a)$$

Коефициентите на тази система се явяват сложни функции от безразмерното време τ посредством несмутеното състояние на спадане на нивото и от вълновото число k , дефинирани като:

$$a_{11} \equiv \frac{(1 + 2N_{de})(N_{de} + 2H_b)}{2H_b(N_{de} + H_b)^2} - u_h - k^2 H_b^2 p_h, \quad a_{22} \equiv -2G_b u_s - k^2 N_{Pe} \frac{N_{sd} + f_s}{1 + f_s}, \quad (9.11b)$$

$$a_{21} \equiv \frac{dG_b}{d\tau} - N_{cl} C_b \frac{(1 + 2N_{de})(N_{de} + 2H_b)}{2(N_{de} + H_b)^2} - 2G_b u_h, \quad a_{12} \equiv -u_s. \quad (9.11c)$$

Поради времевата зависимост на коефициентите на системата (9.11a) от времето единствено подходящ начин за изследване на нейната устойчивост и критичните дебелини на слоя е този, предложен в част 8.2. Ако в началния момент време

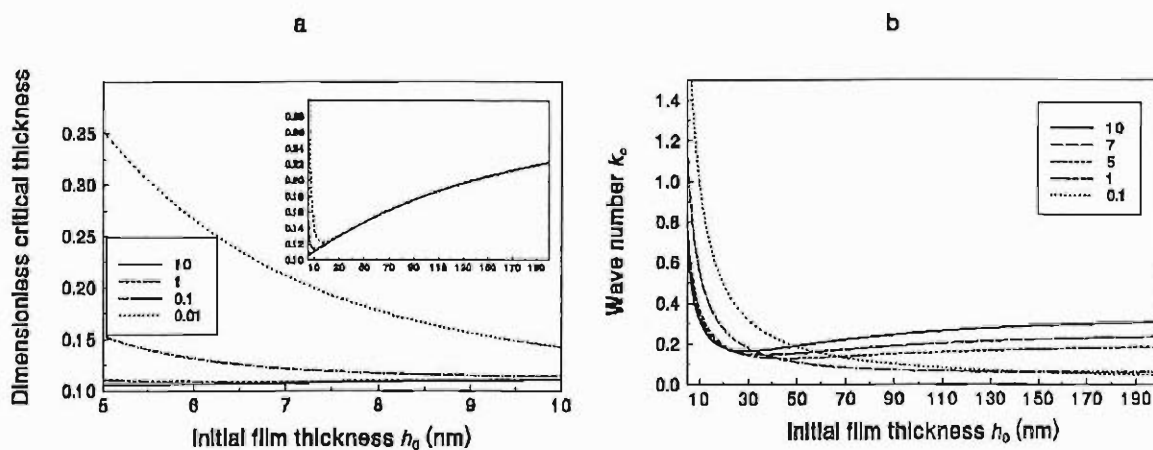
амплитудата съответстваща на дадено вълново число k е $H_f(0)$, то системата може да се интегрира по времето до момент, в който големината на амплитудата стане равна на 1, т.е. филмът се скъсва. Това време се нарича време на скъсване на дадената мода и се бележи с τ_r , а дебелината, до която филмът е стигнал през този период от време, се бележи с H_r . Критична дебелина H_{cr} , в смисъла на линейния анализ на устойчивост, е максималната от всички възможни дебелини H_r по вълновите числа, на която съответстват критично време на скъсване τ_{cr} и критично вълново число k_{cr} . Тук се разглеждат двата гранични случая на тангенциално неподвижни повърхности и на чисти течности, а влиянието на повърхностно активните вещества и разклинящото налягане са изследвани в част 9.2.

Ако еластичността и повърхностният вискозитет са достатъчно големи, за да подтиснат изцяло подвижността на междофазовата повърхност, се получава асимптотичният случай на *тангенциално неподвижни повърхности*, $U_f = 0$. Тогава системата (9.11a) има точно аналитично решение, дадено в [24]. От условието за екстремум на τ_r , $d\tau_r/dk = 0$, се определя критичното вълново число k_{cr} и критичната дебелина на филма H_{cr} . Те се явяват решение на трансцедентната система уравнения:

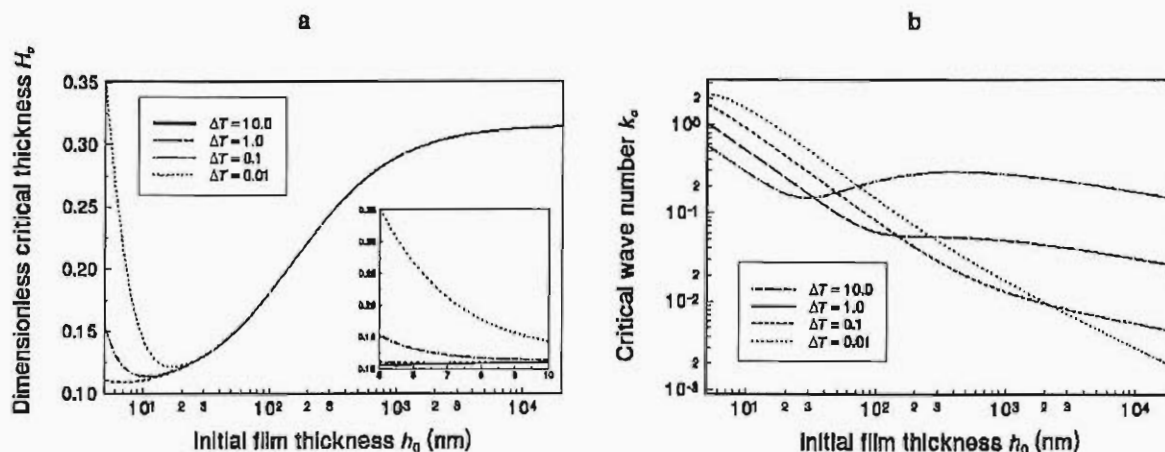
$$\ln\left[\frac{H_f(0)}{H_{cr}}\right] + \ln\left(\frac{N_{de} + 1}{N_{de} + H_{cr}}\right) + \frac{1 - N_{sl}}{2(2N_{de} + 1)} \left[\frac{N_{de}}{4} (1 - H_{cr}^4) + \frac{1}{5} (1 - H_{cr}^5) \right] k_{cr}^4 = 0, \quad (9.12a)$$

$$3N_{ml}N_{de}^4 \ln\left(\frac{N_{de} + 1}{N_{de} + H_{cr}}\right) + N_{ml}N_{de}^2 \left[\frac{1 - H_{cr}^2}{2} - 2N_{de}(1 - H_{cr}) - \frac{N_{de}^3(1 - H_{cr})}{(N_{de} + 1)(N_{de} + H_{cr})} \right] + N_{vdw}N_{de} \ln\left(\frac{1}{H_{cr}}\right) + N_{vdw}(1 - H_{cr}) - (1 - N_{sl}) \left[\frac{N_{de}}{4} (1 - H_{cr}^4) + \frac{1}{5} (1 - H_{cr}^5) \right] k_{cr}^2 = 0. \quad (9.12b)$$

Както се вижда критичните дебелини зависят единствено от безразмерните параметри N_{de} , N_{ml} , N_{vdw} и N_{sl} .



Фиг. 9.2. Зависимост на критичните дебелини и критичните вълнови числа от началната дебелина на филма за тангенциално неподвижни повърхности и малки h_0 .



Фиг. 9.3. Зависимост на критичните дебелини и критичните вълнови числа от началната дебелина на филма за тангенциално неподвижни повърхности и големи h_0 .

На Фиг. 9.2 и Фиг. 9.3 са показани числените решения на (9.12a) и (9.12b) за критичните дебелини и критичните вълнови числа на филм с тангенциално неподвижни повърхности при големи и малки начални дебелини. Физическите стойности на параметрите са дадени в Таблица 9.1 на част 9.2. Използвани са на няколко различни стойности на разликата в температурите 0.01°C , 0.1°C , 1.0°C и 10.0°C . При увеличаване на началните дебелини от малки към по-големи стойности филмът става относително по-стабилен и критичните вълнови числа намаляват, т.е. дължините на критичните вълни се увеличават. В този диапазон разклинящото налягане се оказва основен дестабилизиращ фактор и колкото температурната разлика е по-малка, толкова неговото влияние е по-изразено. Повишаването на температурната разлика до 10.0°C практически изцяло подтиска ефекта от междумолекулните сили на взаимодействие. Но след достигане на относителния максимум на стабилност ролята на различните фактори става точно противоположна. За начални дебелини над 30 nm Ван дер Ваалсовото привличане практически престава да влияе на стабилността. Тя се управлява основно от температурните процеси. Интересно е да се отбележи, че изменение на температурните разлики от три порядъка при дебелите филми не оказва съществено влияние на критичните дебелини. Променят се критичните дължини на вълните и то точно в противоположна посока от тази за малките дебелини, увеличаването на температурната разлика води до намаляване на дължината на критичните вълни.

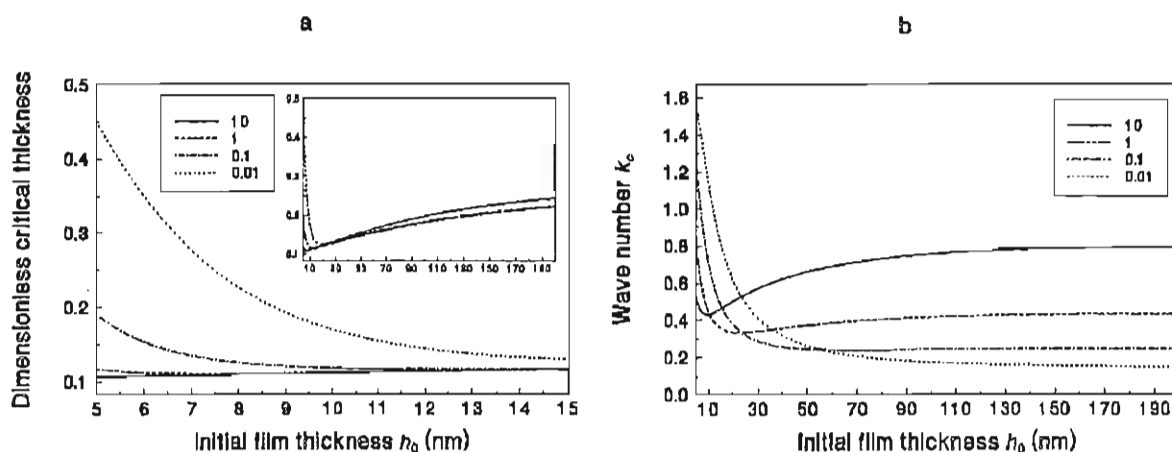
Другият асимптотичен случай, при който системата (9.12a) и (9.12b) има точно решение, е при *пренебрегване* изцяло на влиянието на повърхностно активните вещества, т.е. чисти течности. Тогава амплитудата на флукуациите в скоростта се изразява единствено чрез амплитудата на флукуациите в локалната дебелина от (9.10a), където следвайки (9.10c) и (9.11c) е в сила $a_{12} = u_s = 0$. Трансцедентната

система за определяне на критичните вълнови числа и критичните дебелини приема вида:

$$\ln\left[\frac{H_f(0)}{H_{cr}}\right] + \ln\left(\frac{N_{de} + 1}{N_{de} + H_{cr}}\right) + \frac{2}{2N_{de} + 1} \left[\frac{N_{de}}{4} (1 - H_{cr}^4) + \frac{1}{5} (1 - H_{cr}^5) \right] k_{cr}^4 = 0, \quad (9.13a)$$

$$(3N_{ml}N_{de}^4 + N_{Mt}N_{de}^3) \ln\left(\frac{N_{de} + 1}{N_{de} + H_{cr}}\right) + N_{ml}N_{de}^2 \left[\frac{1 - H_{cr}^2}{2} - 2N_{de}(1 - H_{cr}) \right] - \frac{N_{ml}N_{de}^5(1 - H_{cr})}{(N_{de} + 1)(N_{de} + H_{cr})} + N_{VdW}N_{de} \ln\left(\frac{1}{H_{cr}}\right) + \frac{N_{Mt}N_{de}}{2} (1 - H_{cr}^2) - N_{Mt}N_{de}^2(1 - H_{cr}) + N_{VdW}(1 - H_{cr}) - \left[\frac{N_{de}}{4} (1 - H_{cr}^4) + \frac{1}{5} (1 - H_{cr}^5) \right] k_{cr}^2 = 0. \quad (9.13b)$$

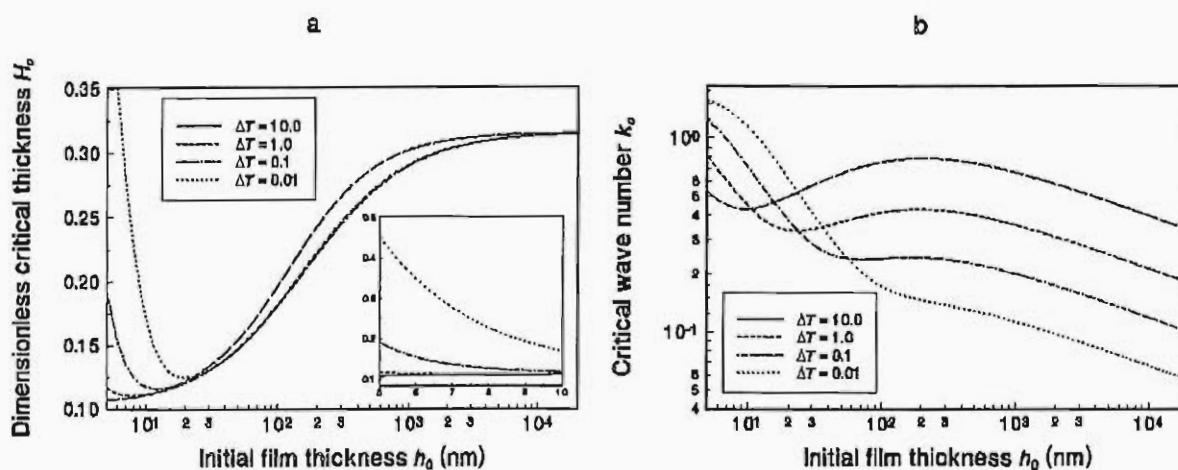
Ако се сравнят (9.12) и (9.13) се вижда, че при подвижните повърхности участва температурният ефект на Марангони на повърхността, който внася допълнителна дестабилизация в системата, но пък отсъства безразмерното число N_{sl} , отговарящо за пониженото междуфазово напрежение, т.е. междуфазовото напрежение е по-голямо отколкото за тангенциално неподвижни повърхности и следователно, подтискащата роля на капилярното налягане е по-силно изразена.



Фиг. 9.4. Зависимост на критичните дебелини и критичните вълнови числа от началната дебелина на филма за напълно подвижни повърхности и малки h_0 .

Численото решение на системата (9.13) за физическите параметри, дадени в Таблица 9.1 от част 9.2, е илюстрирано на Фиг. 9.4 и Фиг. 9.5. Аналогично на случая за тангенциално неподвижни повърхности, са изследвани както малките, така и големите дебелини на филма и широк диапазон от температурни разлики 0.01°C , 0.1°C , 1.0°C и 10.0°C . Интересно е да се отбележи, че като цяло общата картина на ефектите изглежда много сходна, но се забелязват и някои характерни особености и различия между двата случая. При промяна на концентрацията на повърхностно активното вещество, но

запазвайки същите междумолекулни взаимодействия, се преминава плавно от случая на чисти течности към случая на тангенциално неподвижни повърхности.



Фиг. 9.5. Зависимост на критичните дебелини и критичните вълнови числа от началната дебелина на филма за напълно подвижни повърхности и големи h_0 .

За малки дебелини h_0 отново Ван дер Ваалсовото взаимодействие на привличане играе основна роля за стабилността на филма. По-голямата повърхностна подвижност довежда до по-големи критични дебелини, т.е. в сравнение със случая на тангенциално неподвижни повърхности филмите са по-нестабилни. Два пъти по-голямото повърхностно напрежение не може да противодейства на дестабилизиращите ефекти на градиентите на междуфазовото напрежение, междумолекулните сили на привличане и повърхностната подвижност, които заедно довеждат до по-малките времена на живот на филма (сравни Фиг. 4.2 с Фиг. 4.4). Безразмерната критична дебелина нараства например от 0.35 до 0.45 при малки температурни разлики. Втората особеност на случая с чисти течности е, че при големи дебелини се забелязва известна слаба зависимост на критичните дебелини от разликата в температурите. При по-високите стойности на ΔT филмите имат по-малки времена на живот. Много по-съществена е промяната в критичните вълнови числа, особено при по-малките температурни разлики. Ако се сравнят Фиг. 9.3 и Фиг. 9.5 се вижда, че критичните дължини на вълните могат да достигнат до два порядъка по-малки стойности, отколкото за тангенциално неподвижни повърхности. Този факт е от определена важност и трябва да се има предвид при изследването на устойчивостта на филми с ограничени размери. Тогава големите критични вълни за тангенциално неподвижните повърхности могат да се ограничат от размера и това да окаже допълнително стабилизиращо въздействие на системата.

9.2. ВЛИЯНИЕ НА МЕЖДУМОЛЕКУЛНИТЕ СИЛИ ВЪРХУ СТАБИЛНОСТТА НА ИЗПАРЯВАЩ СЕ ФИЛМ

В практическите системи се използват сложни композиции от повърхностно активни вещества, често над критичните концентрации на мицелообразуване. Тогава флуидните системи проявяват редица специфични свойства. В разклинящото налягане трябва да се отчита не само Ван дер Ваалсовата компонента, но и много други взаимодействия, описани в част 2.5. Те съществено променят картината на устойчивост на филмите и на практика се използват за подбиране и контролиране на неговото поведение.

В настоящата част се прилага моделът от част 9.2. Необходими са обаче малки уточнения поради факта, че *разклинящото налягане* Π може да зависи не само от локалната дебелина, но и от концентрацията. Използва се безразмерното разклинящо налягане и развитието му в ред, както по флукуациите в локалната дебелина, така и по флукуациите в пълната концентрация на повърхностно активно вещество c_{tot} :

$$\Pi \equiv 12 \frac{\eta l^2}{t_d} \tilde{\Pi}, \quad \tilde{\Pi}(H, C_{tot}) = \tilde{\Pi}_b(H_b, C_{tot,b}) + \left[\left(\frac{\partial \tilde{\Pi}}{\partial H} \right)_b H_b H_f + \left(\frac{\partial \tilde{\Pi}}{\partial C_{tot}} \right)_b C_{tot,b} C_f \right] F_0. \quad (9.14)$$

Тогава от нормалния баланс се появяват допълнителни членове в (9.10) и обобщените линейни съотношения приемат вида:

$$P_f = p_h H_f + p_s S_f, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{U}_f = u_h H_f + u_s S_f, \quad (9.15a)$$

$$p_h \equiv - \frac{N_{ml} N_{de}^2 H_b}{2(N_{de} + H_b)^3} - \left(\frac{\partial \tilde{\Pi}}{\partial H} \right)_b H_b + \frac{k^2 H_b}{4} (1 - N_{sl}), \quad (9.15b)$$

$$p_s \equiv - \frac{1}{(1 + f_s)(1 - N_a)} C_{tot,b} \left(\frac{\partial \tilde{\Pi}}{\partial C_{tot}} \right)_b, \quad (9.15c)$$

$$u_h \equiv \frac{H_b^2 k^2}{1 + f_v} \left[3p_h - \frac{2N_{Mt} N_{de}}{(N_{de} + H_b)^2} \right], \quad u_s \equiv \frac{H_b k^2}{1 + f_v} \left[\frac{2N_{Ma}}{(1 - N_a)(1 + f_s)} + 3H_b p_s \right]. \quad (9.15d)$$

Останалата част на задачата (9.11) се запазва същата. Системата се решава числено, като се търси минималното по всички вълнови числа k време за развитие на флукуациите от дадена начална дебелина. Физическият смисъл на тази процедура е описан в част 9.1.

За описание на междумолекулните сили на взаимодействие са използват Ван дер Ваалсова, електростатична, стерична и осцилационна компоненти на разклинящото налягане. При определяне на Хамакеровата константа трябва да се има предвид, че тя зависи от природата на материалите. За разглеждания тип филми Хамакеровата константа се определя от кръстосаните константи и може да се пресметне от съотношението:

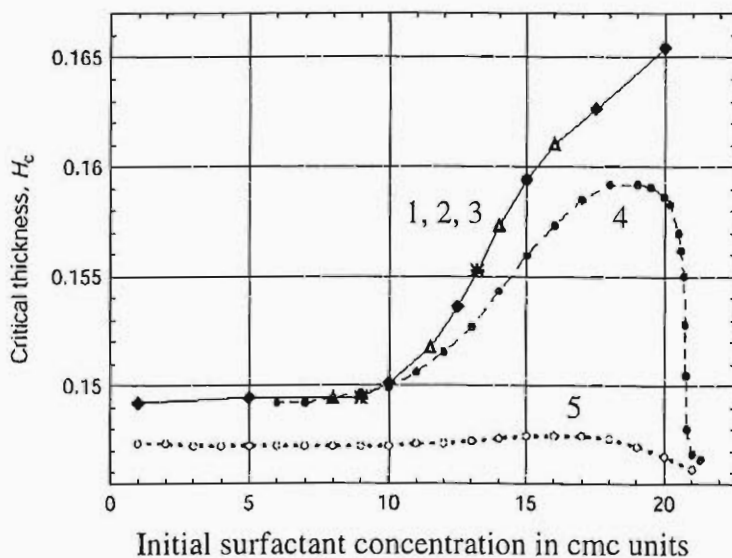
$$A_{solid-liquid-gas} = \frac{1}{2} (A_{liquid-gas-liquid} - A_{solid-gas-solid} + A_{solid-liquid-solid}). \quad (9.16)$$

Важно е да се отбележи, че взаимодействието може да бъде както на привличане, така и на отблъскване. Например за подложки от поливинилхлорид $A_{\text{PVCl}/\text{water}/\text{gas}} = -1.15 \times 10^{-20}$ J, т.е. на лице е отблъскване, а за PTFE подложки е точно обратното, $A_{\text{PTFE}/\text{water}/\text{gas}} = +0.265 \times 10^{-20}$ J и Ван дер Ваалсовото взаимодействие е на привличане. За пресмятане на електростатичното разклинящо налягане се използва (2.39) от част 2.5. Стеричното взаимодействие и осцилаторните сили се определят съответно от (2.40) и (2.41) от същата част 2.5.

Таблица 9.1. Типични стойности на физичните величини за изпаряващ се филм, използвани при числените пресмятания на критичните дебелини [25].

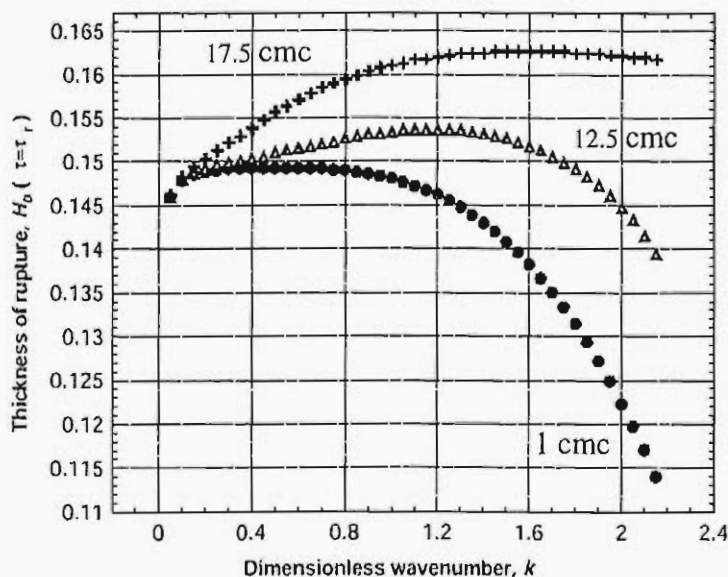
Физична величина	Символ	Размерност	Стойност
Равновесна температура	T_e	K	373.15
Плътност на парите	ρ_v	kg.m^{-3}	0.60
Плътност на разтворителя	ρ	kg.m^{-3}	960.0
Вискозитет на разтворителя	η	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$	2.88×10^{-4}
Топлопроводност	λ	$\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.680
Топлина на изпарение	L	J.kg^{-1}	2.3×10^6
Коефициент на Plesset, M. S., 1952.	J_T	$\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	2.960
Константа на Хамакер	A_H	J	$\pm 1.15 \times 10^{-20}$
Повърхностно напрежение	σ_0	N.m^{-1}	0.030
Температурен наклон на изотермата	$\partial\sigma/\partial T$	$\text{N.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-1.80×10^{-4}
Обемен дифузионен коефициент	D	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	5.0×10^{-9}
Коефициент на повърхностна дифузия	D_s	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	5.0×10^{-9}
Концентрация на мицелообразуване	c_{cmc}	mol.m^{-3}	8.0 - 0.050
Адсорбция при мицелообразуване	Γ_{cmc}	mol.m^{-2}	3.0×10^{-6}
Повърхностен вискозитет	η_s^m	kg.s^{-1}	1.0×10^{-8}
Степен на насищане	N_a	---	0.90
Концентрация на дисоциация	K_d	mol.m^{-3}	1.16×10^2
Диаметър на мицелите	d	m	4.8×10^{-9}
Агрегационно число на мицелите	N	---	67

Първоначално е добре да се разгледа влиянието на електростатичните взаимодействия и концентрацията на мицелите върху критичните дебелини на изпаряващите се филми. След като се определят тези ефекти могат да се добавят и стеричните и осцилаторни взаимодействия, за да се конкретизира големината на тяхното въздействие.



Фиг. 9.6. Влияние на концентрацията на критичните дебелини за различни видове ПАВ.

Фиг. 9.6. Влияние на концентрацията на критичните дебелини за различни видове ПАВ. Кривата 1 е за йоногенно ПАВ при добавен електролит 1 ККМ. Кривата 2 е без добавен електролит и кривата 3 е за нейоногенно ПАВ. Кривата 4 е за нейоногенно ПАВ, но когато се отчете влиянието на мицелите върху вискозитета на флуида във филма. Кривите 1-4 са за разлика в температурите 0.1°C , докато кривата 5 е за нейоногенно ПАВ и $\Delta T = 10^\circ\text{C}$.



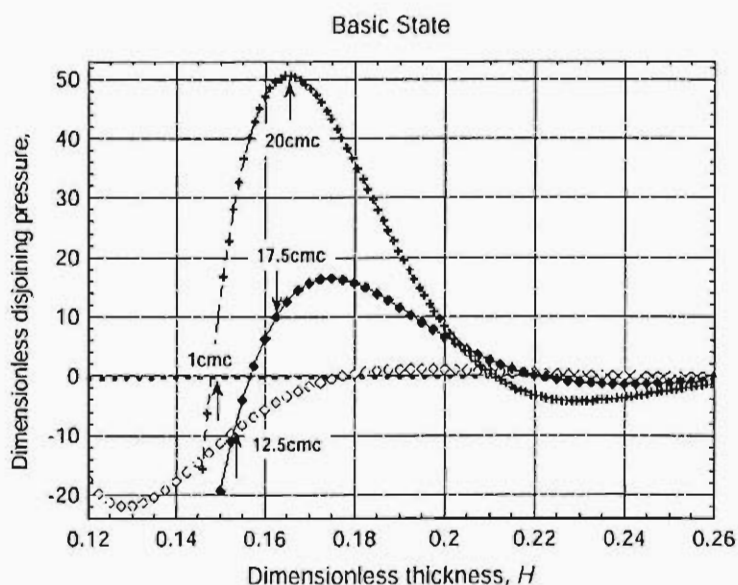
Фиг. 9.7. Дебелина на скъсване на филма като функция от вълновото число за различни концентрации на ПАВ.

Първото важно заключение, което може да се направи от Фиг. 9.6 и Фиг. 9.7 е, че електростатичните взаимодействия практически са пренебрежими за този случай. Това

На Фиг. 9.6 е показана изчислената критична дебелина като функция от концентрацията спрямо критичната концентрация на мицелообразуване, за краткост по долу ККМ. Началната дебелина на филма е еднаква за всички криви, 50 nm. За краткост по долу ще се използва и съкращението ПАВ за повърхностно активно вещество. Кривата 1 е за йоногенно ПАВ при добавен електролит 1 ККМ. Кривата 2 е без добавен електролит и кривата 3 е за

За да могат резултатите от предишните пресмятания да се дискутират по-пълно на Фиг. 9.7 е показана дебелината за скъсване на определена мода, съответстваща на дадено вълново число, при различни концентрации на ПАВ. Използван е случай 3 от Фиг. 9.6. Вижда се, че с промяната на вълновото число съществува максимум на дебелината на скъсване на филма. С увеличаване на концентрацията този максимум изменя положението си към по-късите дължини на вълните.

е очаквано, защото концентрациите както на ПАВ, така и на електролит са много високи и по тази причина дебелината на електричния слой е изключително малка (виж части 4, 7.4 и 8.3). Интересно е, че с увеличаване на концентрацията филмът става по нестабилен. Този ефект се дискутира по-късно. Потвърждава се заключението от част 9.1, че по-високите температурни разлики практически подтискат ефектите от ПАВ и филмите са много по-нестабилни. Интересно е да се отбележи, че отчитането на промяната на вискозитета на средата в резултат на наличието на ПАВ е много важно (виж крива 4). На пръв поглед понеже концентрацията е доста малка не би трябвало да се очаква такава драстична допълнителна стабилизация, но с изтъняване на филма се променя и концентрацията, което увеличава обемната част на мицелите и респективно вискозитета. По тази причина филмът е по-стабилен.

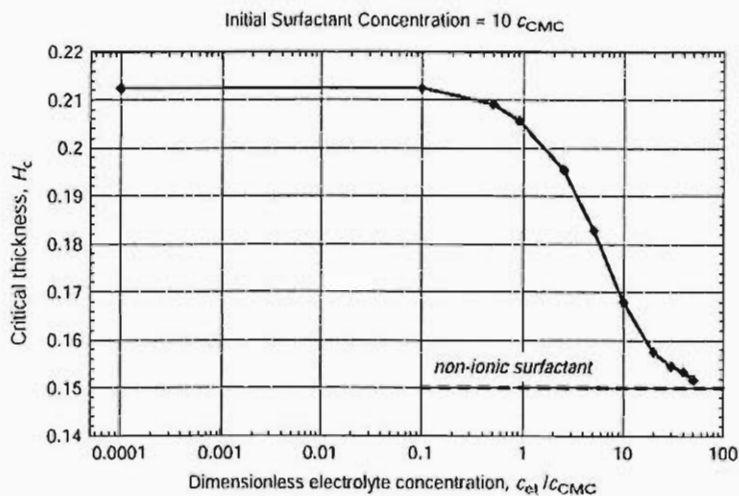


Фиг. 9.8. Зависимост на разклинящото налягане от нивото на изтъняващия филм. Стрелките съответстват на моментите на достигане на h_{cr} .

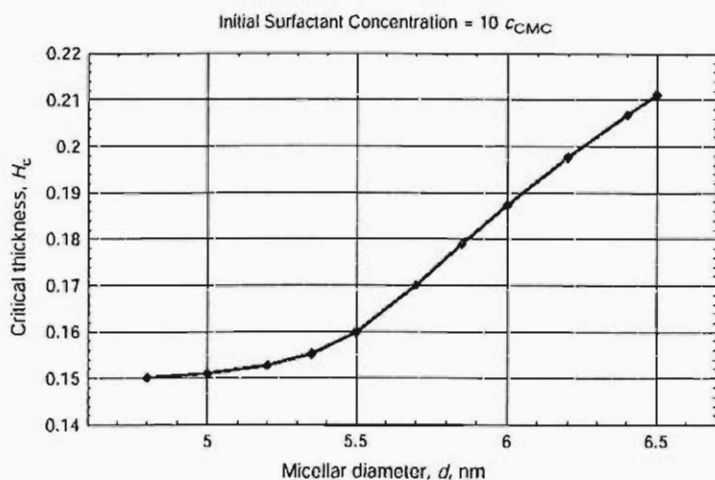
ниските концентрации на ПАВ те са пренебрежими, но при по-високите концентрации довеждат до изразена област на положителен наклон на разклинящото налягане от дебелината. Както е известно при $\partial\Pi/\partial h > 0$ настъпва спонтанна дестабилизация на филмите и по тази причина филмите при по-високите концентрации са по-неустойчиви.

Разгледаното обяснение на Фиг. 9.8 може да се разшири и за йоногенни ПАВ. При повишаване на концентрацията на електролит се свива ефективният размер на мицелите и той все повече се доближава до размера на мицелите на нейногенното повърхностно активно вещество. Това променя големината на осцилаторните сили и филмът става по-стабилен с добавянето на електролит, т.е. критичните дебелини се доближават до тези за нейногенно ПАВ.

За по-пълна представа на физическата картина на нестабилността на Фиг. 9.8 е показано изменението на разклинящото налягане с изменение на средното ниво на филма при различни концентрации на нейногенно ПАВ. Диаметърът на мицелите е фиксиран на 4.8 nm. Стрелките съответстват на момента на достигане на критичните дебелини. Тази форма на разклинящото налягане е резултат от отчитането на осцилаторните структурни сили. При по-



Фиг. 9.9. Зависимост на критичните дебелини от концентрацията на добавен електролит.



Фиг. 9.10. Зависимост на критичните дебелини от размера на мицелите.

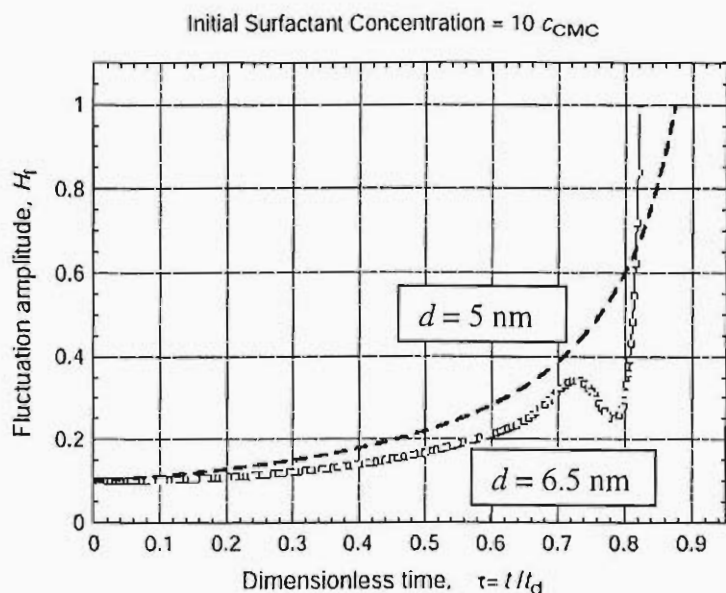
нерегулярно изтъняване на филма.

На Фиг. 9.11 е показана еволюцията на нивото на филма при два различни размера на мицелите $d = 5$ nm и $d = 6.5$ nm. При по-малкия размер на мицелите филмът изтънява сравнително регулярно с времето и флукуациите се развиват почти експоненциално. При по-големия размер след достигане на момент време около $0.7t_d$ се появява осцилация във флукуацията, която след кратък период от време се развива много интензивно. Тя практически довежда до окончателното по-ранно скъсване на филма. И действително, ако се разгледа промяната на разклинящото налягане за двата случая (Фиг. 9.12) се вижда съществена разлика в неговото поведение с времето, т.е. респективно с несмутената дебелина на филма. При по-големите мицели точно в

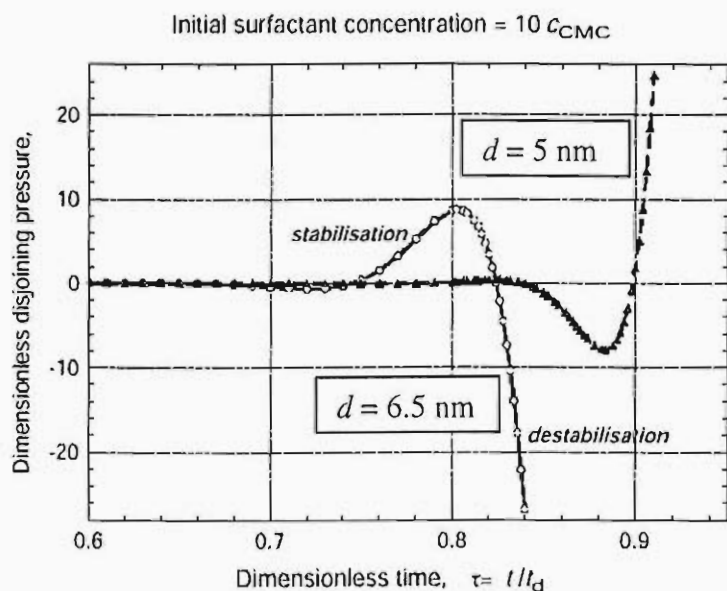
На Фиг. 9.9 е илюстриран този ефект – показани са числените резултати за критичните дебелини като функция от концентрацията на добавен електролит. Вижда се, че когато концентрацията стане съизмерима с началната концентрация, т.е. 10 ККМ, критичните дебелини стават по-малки и се доближават до тези за нейногенно ПАВ с аналогични повърхностни свойства.

На Фиг. 9.10 е илюстрирано влиянието на размера на мицелите върху критичните дебелини. Отново се оказва, че осцилаторните сили са отговорни за дестабилизирането на филма с увеличаване на размера на мицелите. Практически малкото им изменение от 5.5 до 6.5 nm довежда до съществена промяна на критичните дебелини от 0.15 до 0.21 . Забелязан е и интересен феномен на

момента на възникване на осцилацията разклинящото налягане се променя съществено от отблъскване към привличане и това води до крайното скъсване на филма.



Фиг. 9.11. Еволюция на флукутацията с времето за различни размери на мицелите.

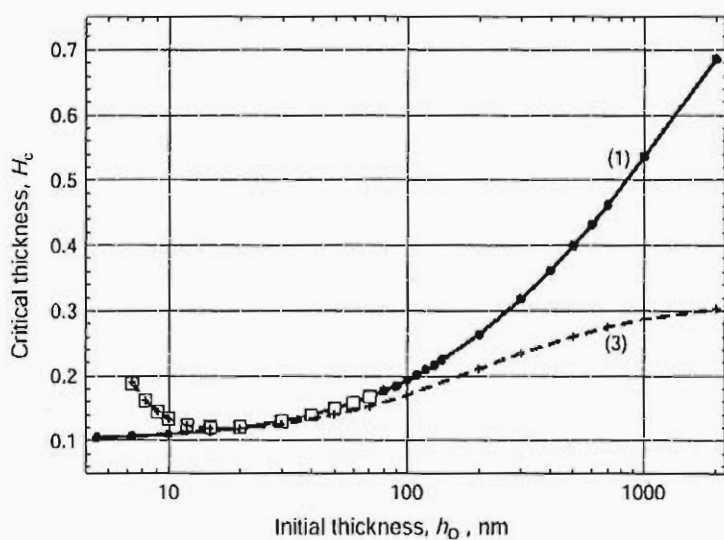


Фиг. 9.12. Изменение на разклинящото налягане с несмутената дебелина на филма за различни размери на мицелите.

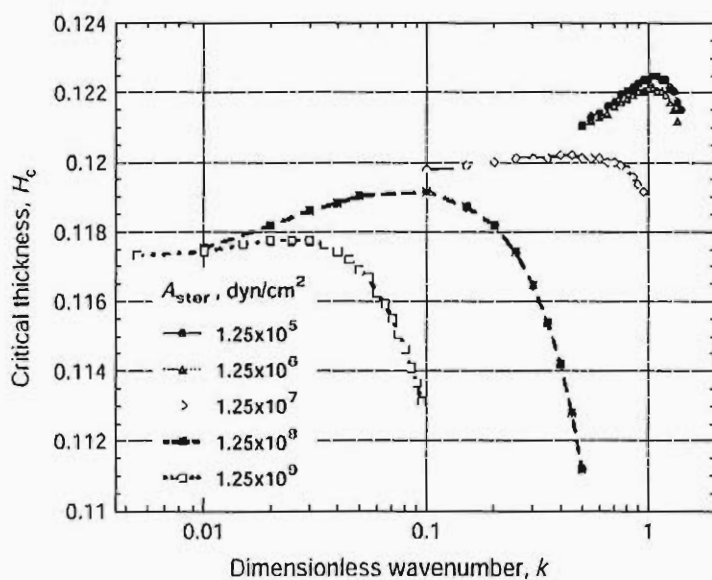
малките начални дебелини, където се забелязва разлика между кривите 1 и 2. Интересно е да се отбележи, че тази разлика е много по-силно изразена за по-малката стойност на ККМ, където дебелините филми стават по-стабилни.

На Фиг. 9.13 е илюстрирано влиянието на Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане. Както беше подчертано по-горе (9.16) Хамакерова константа може да бъде както положителна, така и отрицателна. Кривата 1 отговаря на отрицателна Хамакерова константа -1.15×10^{-20} J, докато кривите 2 и 3 са за положителна стойност на Хамакерова константа $+1.15 \times 10^{-20}$ J. Размерът на мицелите е избран да бъде 4.8 nm.

За да може да се илюстрира зависимостта на критичните дебелини от концентрацията на ПАВ на Фиг. 9.13 относителната концентрация на ПАВ е еднаква 10 ККМ, но за кривите 1 и 2 ККМ е сравнително висока 8 mM, съответстваща на йоногенно ПАВ, а кривата 3 е пресметната с ККМ, съответстваща на нейоногенно ПАВ, 0.05 mM. Потвърждава се заключението от част 9.1, че при промяна на началната дебелина Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане оказва роля само при



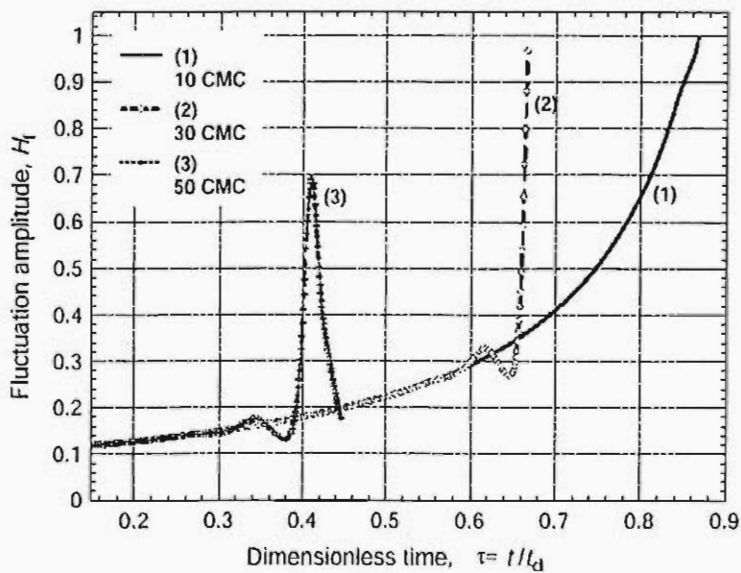
Фиг. 9.13. Зависимост на критичните дебелини от Хамакерова константа и концентрацията.



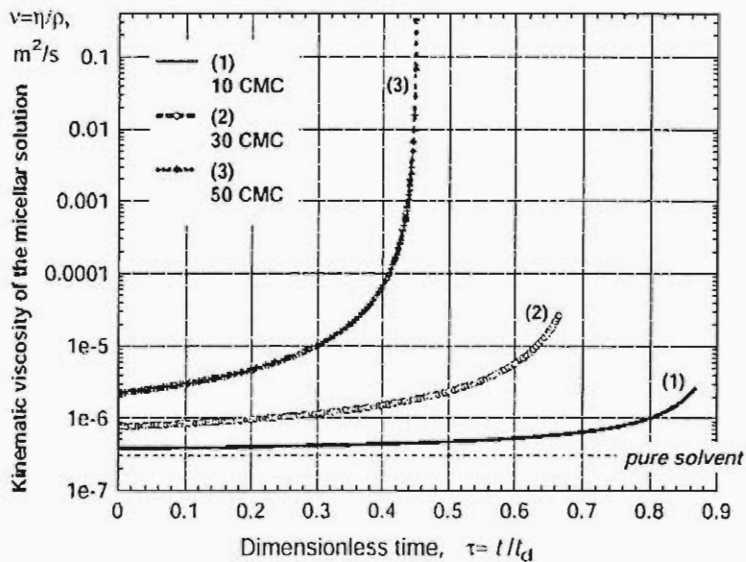
Фиг. 9.14. Дебелини на скъсване на филма като функция от вълновото число за различна големина на стеричната компонента на разклинящото налягане.

При филми с ограничени размери такива дължини на вълните вероятно са нереализируеми и това е една от причините за изключително стабилните филми съдържащи полимерни ПАВ в непрекъснатата фаза.

Ролята на стеричната компонента от разклинящото налягане е показана на Фиг. 9.14. Параметрите на филма са: начална дебелина 20 nm; начална концентрация на нейногенно ПАВ 10 пъти над ККМ; Ван дер Ваалсова компонента на разклинящото налягане на привличане, т. е. положителна Хамакерова константа $+1.15 \times 10^{-20}$ J. Кривите са пресметнати за различни на порядъци параметри на стеричното взаимодействие, определено от (2.40). Много ясно е отчертана зависимостта – по-силното стерично отблъскване довежда и до много по-стабилни филми. Интересно е да се отбележи и съществената промяна на критичните вълнови числа. При увеличаване на стеричните взаимодействия критичната дължина на вълната се увеличава съществено – повече от 100 пъти. Само изключително дългите вълни проявяват нестабилност, където дестабилизиращите ефекти на изпарението успяват да преодолеят ролята на разклинящото



Фиг. 9.15. Еволюция на флуктуацията в дебелината за различни концентрации на ПАВ.



Фиг. 9.16. Промяна на вискозитета на средата с изтъняването на филма при различни концентрации на ПАВ.

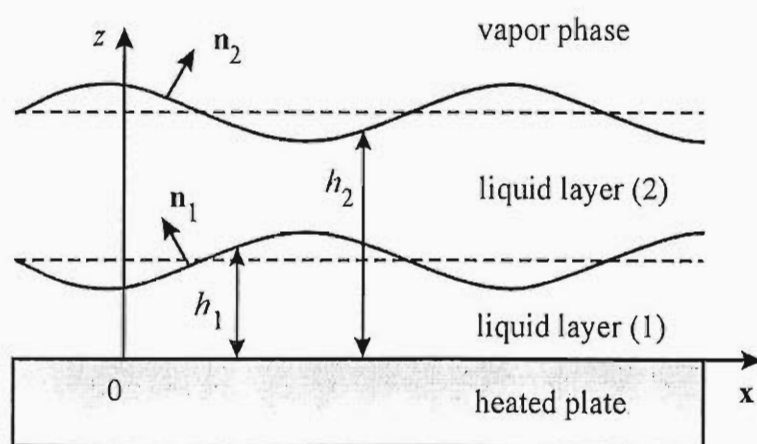
определена стойност, след което тя се подтиска окончателно от голямата дисипация на енергия в резултат на повишения вискозитет. Такъв филм евентуално изсъхва плавно без образуването на дефекти. Следователно, за да може да се прогнозира поведението на реалните системи, е необходимо да се отчитат различните фактори, определящи стабилността им, и да се познава много добре композицията на непрекъснатата среда.

В много от технологичните системи се използват сравнително високи концентрации на ПАВ. С изтъняването на филмите тези концентрации нарастват значително. Това води до съществена промяна на вискозитета на средата и респективно до стабилизиране на филма. На Фиг. 9.15 е показана еволюцията на амплитудата на флуктуацията с времето при концентрации 10, 30 и 50 пъти над ККМ. Първоначално филмът е относително дебел 120 nm.

Вълновото число е фиксирано 1.5. На Фиг. 9.16 е илюстрирана съответната промяна на вискозитета, като за пресмятането му е използван моделът на твърди сфери. При ниските концентрации 10 ККМ изтъняването е регулярно. При междинната концентрация 30 ККМ се забелязва проявата на подтискане на флуктуацията, но тя не може да предотврати окончателното скъсване на филма. Докато при концентрации 50 ККМ, поради бързото нарастване на вискозитета на средата, флуктуацията нараства до

9.3. ЛИНЕЕН АНАЛИЗ НА УСТОЙЧИВОСТ НА МНОГОСЛОЙНИ ИЗПАРЯВАЩИ СЕ ФИЛМИ

В настоящата част се разглежда устойчивостта на двуслоен изпаряващ се филм на базата на линейния анализ на обобщените уравнения на модела на тънките течни филми. Основните резултати следват публикациите [26,27].



Фиг. 9.17. Схема на двуслоен изпаряващ се филм върху нагрятата подложка.

На Фиг. 9.17 е показана схема на задачата. Двуслойният филм е позициониран на нагриваща се пластина с постоянна температура. Следват се означенията, възприети в част 9.1. За определеност параметрите на горната изпаряваща се фаза се означават с индекс 2, а на междинната фаза с индекс 1. Параметрите на парите носят индекс v . Използва се Декартова координатна система с равнина $z =$

0, съвпадаща с границата пластинка-филм. За описание на динамиката на флуида, изменението на концентрацията на повърхностно активно вещество и температурата в обемните фази се използват уравненията за баланс на маса, импулс и енергия (9.1). На границата на нагрятата подложка температурата е фиксирана и няма специфична адсорбция на повърхностно активно вещество, т.е. изпълнени са граничните условия (9.2a).

На междуфазовата граница филм-пари, зададена с уравнението $z = h_2(t, \mathbf{x})$, се изпълняват граничните условия за баланс на маса на разтворителя, на повърхностно активното вещество, на импулс, с отчитане на преноса на импулс в резултат на потока изпаряващо се вещество и повърхностната реология, и на енергия. Тези гранични условия са описани в част 9.1 (9.2b) и (9.2c). За разлика от изпаряващата се граница, на междуфазовата граница течност-течност, зададена с уравнението $z = h_1(t, \mathbf{x})$, се счита, че няма пренос на разтворител, т.е. двете течности са несмесващи се, а има само пренос на повърхностно активно вещество. По тази причина кинематичните и динамични гранични условия при $z = h_1(t, \mathbf{x})$ приемат вида:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \nabla_s h_1 = \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 = \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}_2, \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2, \quad (9.17a)$$

$$[\eta_1[\nabla \mathbf{v}_1 + (\nabla \mathbf{v}_1)^{tr}] - \eta_2[\nabla \mathbf{v}_2 + (\nabla \mathbf{v}_2)^{tr}]] \cdot \mathbf{n}_1 = \nabla_s \cdot \mathbf{P}_{1s} + (p_1 + \Pi_1 - p_2 - \Pi_2) \mathbf{n}_1. \quad (9.17b)$$

В (9.17b) Π_1 и Π_2 са двете разклинящи налягания във филмите 1 и 2. При тяхното дефиниране е необходимо да се вземе предвид и интерференцията на взаимодействията през слоевете (виж по-долу). Балансът на маса на повърхностно активното вещество и условието за равенство на температурите и топлинните потоци на повърхността $z = h_1(t, \mathbf{x})$ приемат вида:

$$\frac{\partial \Gamma_1}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma_1 \mathbf{v}_{1s}) - D_{1s} \nabla_s^2 \Gamma_1 = (D_2 \nabla c_2 - D_1 \nabla c_1) \cdot \mathbf{n}_1, \quad (9.17c)$$

$$(\lambda_2 \nabla T_2 - \lambda_1 \nabla T_1) \cdot \mathbf{n}_1 = 0, \quad T_1 = T_2 = T_{1s}. \quad (9.17d)$$

В (9.17d) с T_{1s} е означена температурата на повърхността.

Като *определящи съотношения* се използват: линеен реологичен модел на всяка една флуидна междуфазова граница; изотерма на междуфазовото напрежение и адсорбцията от тип на Langmuir, I., 1916-1918; закон на Plesset, M. S., 1952, т.е. (9.2d) и условието за термодинамично квазиравновесие на подповърхностните концентрации (закон на Нернст), записано във вида:

$$m_1 c_{1s} = m_2 c_{2s} \quad \text{при } z = h_1(t, \mathbf{x}), \quad m_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1}, \quad m_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2}. \quad (9.17e)$$

В части 9.3 и 9.4 се изследва само влиянието на Ван дер Ваалсовата компонента в разклинящото налягане. Поради наличието на слоиста структура съществува и *интерференция на взаимодействията* (Israelachvili, J. N., 1992) и тя трябва да се отчита, т.е.:

$$\Pi_1 = -\frac{A_1}{6\pi h_1^3} - \frac{A_i}{6\pi h_2^3}, \quad \Pi_2 = -\frac{A_2}{6\pi (h_2 - h_1)^3} - \frac{A_i}{6\pi h_2^3}. \quad (9.18a)$$

Константите на Хамакер в (9.18a) са сумарни, те отчитат взаимодействията през слоевете и се дефинират като

$$A_1 \equiv A_{s2} - A_{s1} - A_{12} + A_{11}, \quad A_2 \equiv A_{v1} - A_{v2} - A_{12} + A_{22}, \quad A_i \equiv A_{vs} - A_{v1} - A_{s2} + A_{12}, \quad (9.18b)$$

където съответните константи на Хамакер за твърдо/вакуум/течно са означени с A_{sk} , за пари/вакуум/течност с A_{vk} , за течност/вакуум/течност с A_{ki} и за пари/вакуум/твърдо с A_{vs} ($i, k = 1, 2$).

Аналогично на част 9.1 се използва *приближението на тънките течни филми*, малки числа на Рейнолдс и Пекле. Тогава разпределението на температурата във всеки един от слоевете и на потока разтворител през междуфазовата граница течност/парни приема вида:

$$T_1 = T_h - (T_h - T_{1s}) \frac{z}{h_1}, \quad T_2 = T_{1s} - (T_{1s} - T_{2s}) \frac{z - h_1}{h_2 - h_1}, \quad (9.19a)$$

$$T_{1s} = T_s + \Delta T \frac{\lambda_1 + LJ_T (h_2 - h_1) \lambda_{12}}{\lambda_1 + LJ_T (h_2 - h_1) \lambda_{12} + LJ_T h_1}, \quad (9.19b)$$

$$T_{2s} = T_s + \Delta T \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + LJ_T (h_2 - h_1) \lambda_{12} + LJ_T h_1}, \quad (9.19c)$$

$$J = \frac{\lambda_1 J_T \Delta T}{\lambda_1 + LJ_T(h_2 - h_1)\lambda_{12} + LJ_T h_1}, \quad (9.19d)$$

където отношението на коефициентите на топлопроводност на флуида в двата слоя е означено с $\lambda_{12} = \lambda_1 / \lambda_2$ и температурната разлика е $\Delta T = T_h - T_e$.

Налягането в слоевете не зависи от вертикалната координата $p_k = p_k(t, \mathbf{x})$ и хоризонталната компонента на скоростта \mathbf{u}_k представлява суперпозиция на движение причинено от градиента на налягането и от разликата в повърхностните скорости \mathbf{u}_{ks} ($k = 1, 2$):

$$\mathbf{u}_1 = \frac{z(z - h_1)}{2\eta_1} \nabla_{\parallel} p_1 + \frac{z}{h_1} \mathbf{u}_{1s}, \quad (9.20a)$$

$$\mathbf{u}_2 = \frac{(z - h_1)(z - h_2)}{2\eta_2} \nabla_{\parallel} p_2 + \frac{h_2 - z}{h_2 - h_1} \mathbf{u}_{1s} + \frac{z - h_1}{h_2 - h_1} \mathbf{u}_{2s}. \quad (9.20b)$$

След интегриране на уравнението за непрекъснатост във вертикална посока от твърдата подложка до повърхността на първия филм с използване на профила на скоростта (9.20) и кинематичното гранично условие, се получава уравнението за интегрален баланс на маса (7.15b), записано тук в означенията на тази част във вида:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} + \nabla_{\parallel} \cdot \left(\frac{h_1}{2} \mathbf{u}_{1s} \right) = \nabla_{\parallel} \cdot \left(\frac{h_1^3}{12\eta_1} \nabla_{\parallel} p_1 \right). \quad (9.21a)$$

Аналогичната процедура за горния слой с използване на кинематичното гранично условие (9.2b) и решението (9.20) довежда до:

$$\frac{\partial (h_2 - h_1)}{\partial t} + \nabla_{\parallel} \cdot \left[\frac{h_2 - h_1}{2} (\mathbf{u}_{1s} + \mathbf{u}_{2s}) \right] = \nabla_{\parallel} \cdot \left[\frac{(h_2 - h_1)^3}{12\eta_2} \nabla_{\parallel} p_2 \right] - \frac{J}{\rho_2}. \quad (9.21b)$$

Проекциите на граничните условия за баланс на напреженията (9.2c) и (9.17b) в нормална и тангенциална посока на всяка една от междофазовите граници, с използване на решението (9.20) в приближение на теория на смазката, се опростяват до

$$p_1 + \Pi_1 = p_2 + \Pi_2 - \sigma_1 \nabla_{\parallel}^2 h_1, \quad p_2 = p_v + \frac{J^2}{\rho_v} - \Pi_2 - \sigma_2 \nabla_{\parallel}^2 h_2, \quad (9.22a)$$

$$\frac{h_1}{2} \nabla_{\parallel} p_1 + \frac{\eta_1}{h_1} \mathbf{u}_{1s} + \frac{h_2 - h_1}{2} \nabla_{\parallel} p_2 - \frac{\eta_2}{h_2 - h_1} (\mathbf{u}_{2s} - \mathbf{u}_{1s}) = \nabla_{\parallel} \sigma_1 + \nabla_{\parallel} \cdot (\eta_{1s} \nabla_{\parallel} \mathbf{u}_{1s}), \quad (9.22b)$$

$$\frac{h_2 - h_1}{2} \nabla_{\parallel} p_2 + \frac{\eta_2}{h_2 - h_1} (\mathbf{u}_{2s} - \mathbf{u}_{1s}) = \nabla_{\parallel} \sigma_2 + \nabla_{\parallel} \cdot (\eta_{2s} \nabla_{\parallel} \mathbf{u}_{2s}). \quad (9.22c)$$

Както и в част 9.1 и тук се счита, че сумата от повърхностните вискозитети на разширение и прехлъзване η_{ks} на всяка една от междофазовите граници зависи и от адсорбцията на нея.

За случая на многослойни филми също може да се приложи оредняване на дифузионните уравнения за повърхностно активните вещества в обема за получаване на дифузионните потоци на повърхностите (виж част 7.3). След като се определят тези потоци, те се заместват в уравненията за баланс на маса на повърхностно активното вещество на повърхността и се сумират. Така се получава съотношение за баланс на

осреднената маса на повърхностно активното вещество по напречното сечение на целия филм (аналогична процедура е използвана и в част 9.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\Gamma_1 + \Gamma_2) + \nabla_{\parallel} \cdot (\Gamma_1 \mathbf{u}_{1s} + \Gamma_2 \mathbf{u}_{2s} - D_1 \nabla_{\parallel} \Gamma_1 - D_2 \nabla_{\parallel} \Gamma_2) = \\ = -\frac{\partial}{\partial t}[(h_2 - h_1 + m_{21} h_1) c_{2s}] + \nabla_{\parallel} \cdot \{ [D_2 (h_2 - h_1) + m_{21} D_1 h_1] \nabla_{\parallel} c_{2s} \} - \\ - \nabla_{\parallel} \cdot \left\{ \left[\frac{h_2 - h_1}{2} (\mathbf{u}_{1s} + \mathbf{u}_{2s}) - \frac{(h_2 - h_1)^3}{12\eta_2} \nabla_{\parallel} p_2 + m_{21} \left(\frac{h_1}{2} \mathbf{u}_{1s} - \frac{h_1^3}{12\eta_1} \nabla_{\parallel} p_1 \right) \right] c_{2s} \right\}, \end{aligned} \quad (9.23)$$

където отношението на двата коефициента на Нернст е означено с $m_{21} = m_2 / m_1$. Тази процедура е възможна, защото в приближение на тънките течни филми концентрацията в обема не зависи от вертикалната координата и следователно, ако е известна подповърхностната концентрация c_{2s} , посредством адсорбционните изотерми на двете повърхности и закона на Нернст, са известни адсорбциите и концентрацията в долния слой.

За да може да се проведе както линеен, така и нелинеен, числен анализ на задачата, е необходимо тя да се сведе в подходяща *безразмерна форма*. За тази цел се следва аналогичен подбор на безразмерните физични параметри и числа както в част 9.1. Избират се началната дебелина на целия филм h_0 и отношението на дебелините на долния и горен слой h_{12} в началния момент време за характерни размери на локалната дебелина на слоевете. За характерно време се използва времето на пълно изпарение на слоя t_d , степента на отклонение от термодинамично равновесие се измерва с N_{de} и отношението на хоризонталния към вертикален характерен размер на вълните се определя от големия параметър l . Тези величини се дефинират аналогично на част 9.1 като:

$$t_d \equiv \frac{\rho_2 h_0}{J_T \Delta T} \left(1 + \frac{1}{2N_{de}} + \frac{h_{12}}{N_{de} \lambda_{12}} \right), \quad N_{de} \equiv \frac{\lambda_2}{L J_T h_0}, \quad l \equiv 4 \sqrt{\frac{\sigma_{2,0} t_d}{3\eta_2 h_0}}. \quad (9.24a)$$

Тогава безразмерното време и координати се дефинират с (9.3a) и за локалните дебелини, наляганията и скоростта се избира аналогична процедура на обезразмеряване:

$$h_1 = h_0 H_1, \quad h_2 - h_1 = h_0 H_2, \quad p_k = \frac{12\eta_k l^2}{t_d} P_k, \quad \mathbf{u}_{ks} = \frac{2lh_0}{t_d} \mathbf{U}_k \quad (k = 1, 2). \quad (9.24b)$$

От (9.24a) и (9.24b) следва, че безразмерната форма на *уравненията за съвместимост* (9.21a) и (9.21b) приема вида:

$$\frac{\partial H_1}{\partial \tau} + \nabla_{\parallel} \cdot (H_1 \mathbf{U}_1) = \nabla_{\parallel} \cdot (H_1^3 \nabla_{\parallel} P_1), \quad (9.25a)$$

$$\frac{\partial H_2}{\partial \tau} + \nabla_{\parallel} \cdot [H_2 (\mathbf{U}_1 + \mathbf{U}_2)] = \nabla_{\parallel} \cdot (H_2^3 \nabla_{\parallel} P_2) - \frac{2N_{de} + 1 + 2h_{12} \lambda_{21}}{2(N_{de} + H_2 + H_1 \lambda_{21})}, \quad (9.25b)$$

където е прието означението $\lambda_{21} \equiv 1/\lambda_{12} = \lambda_2/\lambda_1$.

За определяне на безразмерната форма на изотермите от тип на Langmuir, I, 1916-1918, чрез дефинициите:

$$N_{ka} \equiv \frac{\Gamma_{k,\text{cmc}}}{\Gamma_{k,\infty}}, \quad N_{1cl} \equiv \frac{h_{12}h_0c_{1,\text{cmc}}}{\Gamma_{1,\text{cmc}}}, \quad N_{2cl} \equiv \frac{h_0c_{2,\text{cmc}}}{\Gamma_{2,\text{cmc}}}, \quad (9.26a)$$

$$N_{ksl} \equiv -\frac{k_B\Gamma_{k,\infty}(T_h + T_e)}{2\sigma_{k,0}} \ln(1 - N_{ka}), \quad G_k = \frac{\Gamma_k}{\Gamma_{k,\text{cmc}}}, \quad C = \frac{c_{2s}}{c_{2,\text{cmc}}}, \quad (9.26b)$$

се въвеждат относителната адсорбция на насищане в критичната концентрация на мицелообразуване N_{ka} , мярката за капацитета на слоя N_{kcl} , относителният наклон на изотермата N_{ksl} и безразмерната адсорбция G_k ($k = 1, 2$) и концентрация C . Тогава съответните уравнения на състоянието и адсорбционните изотерми приемат вида (виж част 3):

$$\frac{\sigma_k}{\sigma_{k,0}} = \frac{\sigma_{k,p}}{\sigma_{k,0}} - N_{ksl} \frac{2T_{ks}}{T_h + T_e} \frac{\ln(1 - N_{ka}G_k)}{\ln(1 - N_{ka})}, \quad (9.27a)$$

$$G_1 = \frac{C}{(1 - N_{1a})C_{12}m_{12} + N_{1a}C}, \quad G_2 = \frac{C}{1 - N_{2a} + N_{2a}C}, \quad (9.27b)$$

където за краткост е прието, че $C_{12} \equiv c_{1,\text{cmc}} / c_{2,\text{cmc}}$.

След като се заместят представянията (9.24) в граничните условия за баланс на напреженията в нормална на повърхността посока (9.22a) възникват безразмерните числа:

$$N_{kVdW} \equiv \frac{A_k l^2}{4\pi\sigma_{2,0}h_0^2}, \quad N_{iVdW} \equiv \frac{A_i l^2}{4\pi\sigma_{2,0}h_0^2}, \quad N_{ml} = \frac{h_0(IJ_T\Delta T)^2}{\sigma_{2,0}\rho_v}, \quad (9.28a)$$

отразяващи големината на всяка една компонента във Ван дер Ваалсовото разклинящо налягане N_{kVdW} и N_{iVdW} и преноса на импулс в резултат на изпарението N_{ml} .

Крайната безразмерна форма на баланса на наляганията има вида [26.27]

$$P_2 = \frac{N_{ml}}{4} \frac{N_{de}^2}{(N_{de} + H_2 + H_1\lambda_{21})^2} + \frac{N_{2VdW}}{6H_2^3} + \frac{N_{iVdW}}{6(H_1 + H_2)^3} - \frac{1}{4} \left[1 - N_{2sl} \frac{\ln(1 - N_{2a}G_2)}{\ln(1 - N_{2a})} \right] \nabla_{\parallel}^2 (H_2 + H_1), \quad (9.28b)$$

$$\eta_{12}P_1 = P_2 + \frac{N_{1VDW}}{6H_1^3} - \frac{N_{2VDW}}{6H_2^3} - \frac{\sigma_{12}}{4} \left[1 - N_{1sl} \frac{\ln(1 - N_{1a}G_1)}{\ln(1 - N_{1a})} \right] \nabla_{\parallel}^2 H_1, \quad (9.28c)$$

където за краткост е прието $\eta_{12} \equiv \eta_1 / \eta_2$ и $\sigma_{12} \equiv \sigma_{1,0} / \sigma_{2,0}$.

Аналогично, след като се заместят представянията (9.24) в граничните условия за баланс на напреженията в тангенциална на повърхността посока (9.22b) и (9.22c), се получават следните безразмерни уравнения за баланс на тангенциалната компонента на повърхностната сила:

$$\eta_{12}H_1\nabla_{\parallel}P_1 + \frac{\eta_{12}}{3H_1}U_1 + H_2\nabla_{\parallel}P_2 - \frac{1}{3H_2}(U_2 - U_1) = \quad (9.29a)$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{2N_{1Mt}}{3} \nabla_{\parallel} \left(\frac{N_{de} + H_2}{N_{de} + H_2 + H_1 \lambda_{21}} \right) - \frac{2N_{1Ma}}{3(1 - N_{1a}G_1)} \nabla_{\parallel} G_1 + \frac{N_{1sv}}{3} \nabla_{\parallel} \cdot (G_1 \nabla_{\parallel} \mathbf{U}_1), \\
H_2 \nabla_{\parallel} P_2 + \frac{1}{3H_2} (\mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1) &= -\frac{2N_{2Mt}}{3} \nabla_{\parallel} \left(\frac{N_{de}}{N_{de} + H_2 + H_1 \lambda_{21}} \right) - \\
&\quad - \frac{2N_{2Ma}}{3(1 - N_{2a}G_2)} \nabla_{\parallel} G_2 + \frac{N_{2sv}}{3} \nabla_{\parallel} \cdot (G_2 \nabla_{\parallel} \mathbf{U}_2). \quad (9.29b)
\end{aligned}$$

В (9.29) температурните и концентрационни ефекти от градиента на междуфазовото напрежение се оценяват с N_{kMt} и N_{kMa} , а големината на повърхностния вискозитет с N_{ksv} . Тези числа за $k = 1, 2$ се дефинират както следва:

$$N_{kMt} \equiv -\frac{3l^2 \Delta T}{4\sigma_{2,0}} \left(\frac{\partial \sigma_k}{\partial T} \right)_0, \quad N_{kMa} \equiv \frac{3l^2 k_B}{4\sigma_{2,0}} \frac{T_h + T_e}{2} \Gamma_{k,cmc}, \quad N_{ksv} \equiv \frac{\eta_{ks,max}}{\eta_2 h_0 l^2}. \quad (9.29c)$$

Системата уравнения се затваря с безразмерната форма на уравнението за баланс на осредненото по напречното сечение на целия филм пълно количество повърхностно активно вещество. За целта (9.24) се замества в (9.23) и се получава:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial \tau} (\Gamma_{12} G_1 + G_2) + \nabla_{\parallel} \cdot [2\Gamma_{12} G_1 \mathbf{U}_1 + 2G_2 \mathbf{U}_2 - N_{Pe} (N_{1sd} \Gamma_{12} \nabla_{\parallel} G_1 + N_{2sd} \nabla_{\parallel} G_2)] = \\
&= -N_{2cl} \frac{\partial}{\partial \tau} [(H_2 + m_{21} H_1) C] + N_{Pe} N_{2cl} \nabla_{\parallel} \cdot [(H_2 + m_{21} D_{12} H_1) \nabla_{\parallel} C] - \\
&\quad - N_{2cl} \nabla_{\parallel} \cdot \{ [H_2 (\mathbf{U}_1 + \mathbf{U}_2) - H_2^3 \nabla_{\parallel} P_2 + m_{21} (H_1 \mathbf{U}_1 - H_1^3 \nabla_{\parallel} P_1)] C \}. \quad (9.30a)
\end{aligned}$$

В (9.30a) нормализираното дифузионно число на Пекле N_{Pe} е мярка за интензивността на обемната дифузия и отношението на повърхностните дифузионни коефициенти към обемния дифузионен коефициент е означено с N_{ksd}

$$\Gamma_{12} = \frac{\Gamma_{1,cmc}}{\Gamma_{2,cmc}}, \quad D_{12} = \frac{D_1}{D_2}, \quad N_{Pe} = \frac{D_2 t_d}{h_0^2 l^2}, \quad N_{ksd} = \frac{D_{ks}}{D_2} \quad (k = 1, 2). \quad (9.30b)$$

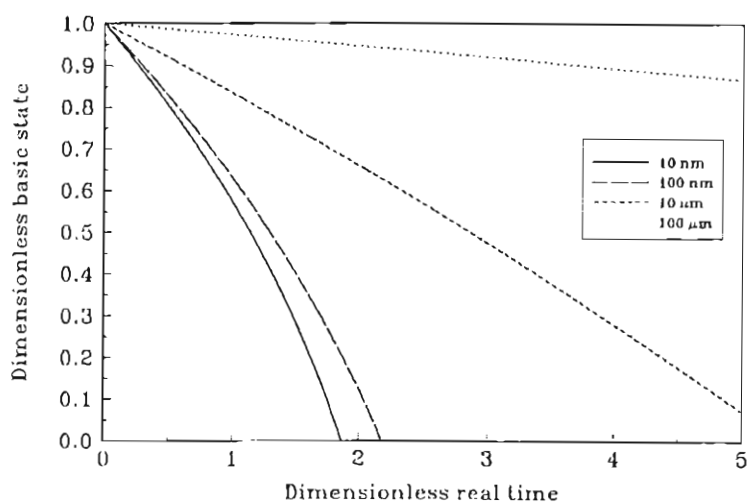
Таблица 9.2. Физични параметри на системата вода/хексан в температурата на равновесие на парите на хексана с флуидната му фаза $T_e = 342^\circ \text{K}$.

	Вода	Хексан
M	18	86.18
$\rho, \text{kg.m}^{-3}$	989.1	612.6
$\eta, \text{Pa.s}$	4.08×10^{-4}	1.88×10^{-4}
$\nu, \text{m}^2.\text{s}^{-1}$	4.125×10^{-7}	3.069×10^{-7}
$\lambda, \text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.658	0.138

Таблица 9.3. Физични параметри на системата вода/хептан в температурата на равновесие на парите на хептана с флуидната му фаза $T_e = 371^\circ\text{K}$.

	Вода	Хептан
M	18	100.2
$\rho, \text{kg.m}^{-3}$	960.0	605.6
$\eta, \text{Pa.s}$	2.88×10^{-4}	1.62×10^{-4}
$\nu, \text{m}^2.\text{s}^{-1}$	3.00×10^{-7}	2.675×10^{-7}
$\lambda, \text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.679	0.140

В Таблицы 9.2 и 9.3 са дадени характерните физични параметри за две системи вода/хексан и вода/хептан, който представляват типични представители на леки органични разтворители (Daubert, T. E. & Danner, E. P., 1989). На тяхна база са илюстрирани и числените пресмятания по-долу. За подложка е избран поливинилхлорид. Като се използва (9.18b) са определени и Хамакеровите константи: $A_1 = 5.9 \times 10^{-21} \text{ J}$, $A_2 = 5.2 \times 10^{-21} \text{ J}$, $A_i = -9.3 \times 10^{-21} \text{ J}$.



Фиг. 9.18. Изменение на нивото на изпаряващия се слой с времето при различна дебелина на междинния слой.

за пълното изпарение на слоя от хексан на порядъци.

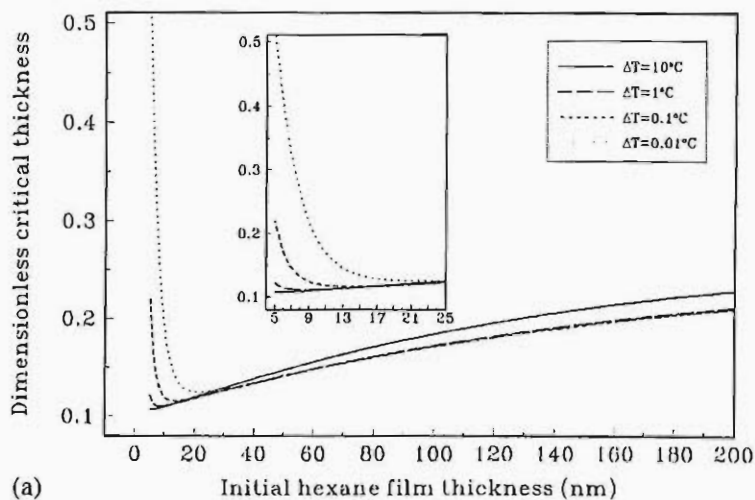
Разгледаният модел се състои от уравнения, в които не участват производните по времето (9.27a), (9.27b), (9.28b), (9.28c), (9.29a) и (9.29b), и три уравнения от първа степен по времето (9.25a), (9.25b) и (9.30a). Тази система е достатъчно сложна и нейното изследване се извършва числено. В случая на линеен анализ на устойчивост на основното състояние се налагат малки смущения, аналогично на част 9.1. Те се

На Фиг. 9.18 е показано изменението на нивото на филм от хексан с начална дебелина 10 nm. Дебелината на междинния филм (water) се варира от 10 nm до 100 μm. За да се получи реална представа за зависимостта от времето на оста x е нанесено безразмерното реално време $tLJ_T / (\rho_2 h_0)$. Много добре е подчертана ролята на междинния филм за забавяне на изпарението. По-дебелият филм има много по-голям топлинен капацитет и по тази причина изменя времето

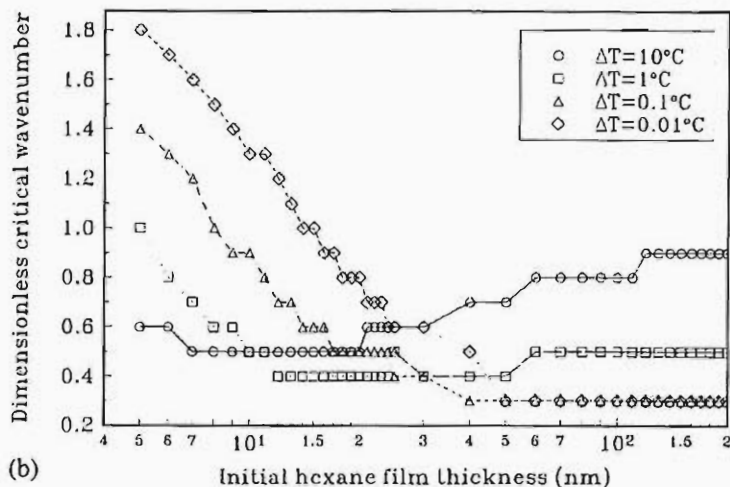
представят като амплитуди, зависещи от времето, умножени по ейконала на системата по хоризонталната координата. Така системата уравнения се свежда до алгебрични уравнения и три обикновени диференциални уравнения за амплитудите [27]. Критерият за достигане на критичното време и критичната дебелина на филма е описан в част 9.1.

На Фиг. 9.19 са илюстрирани

числените резултати за критичните дебелини и критичните вълнови числа на системата PVC/water/hexane. Междуфазовите граници се считат тангенциално неподвижни. Температурната разлика е варирана за 0.01°C , 0.1°C , 1.0°C и 10.0°C . Дебелината на междинния филм е фиксирана 100 nm. Кривите за критичните вълнови числа не са гладки, понеже при зададена начална дебелина критичните дебелини се определят с голяма точност, но точността в определянето на критичните вълнови числа е значително по-ниска, защото те отразяват положението на максимума на дебелините на скъсване на филма. Вижда се, че поведението е много сходно на това за устойчивост на единичен изпаряващ се филм,



(a)

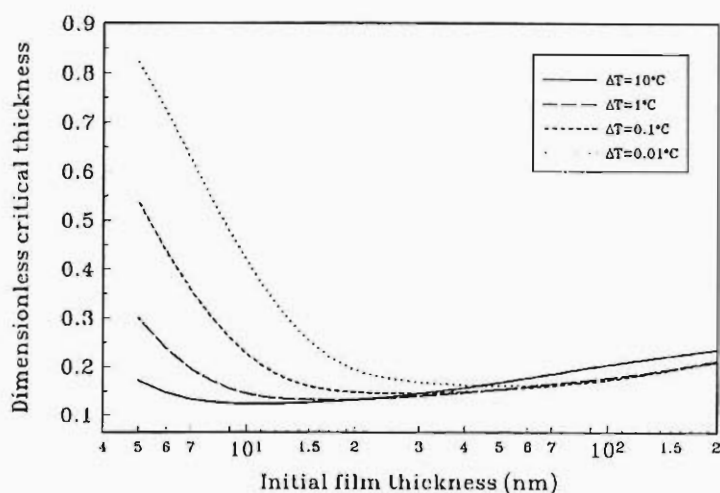


(b)

Фиг. 9.19. Критични дебелини и критични вълнови числа за системата PVC/water/hexane при тангенциално неподвижни междуфазови граници.

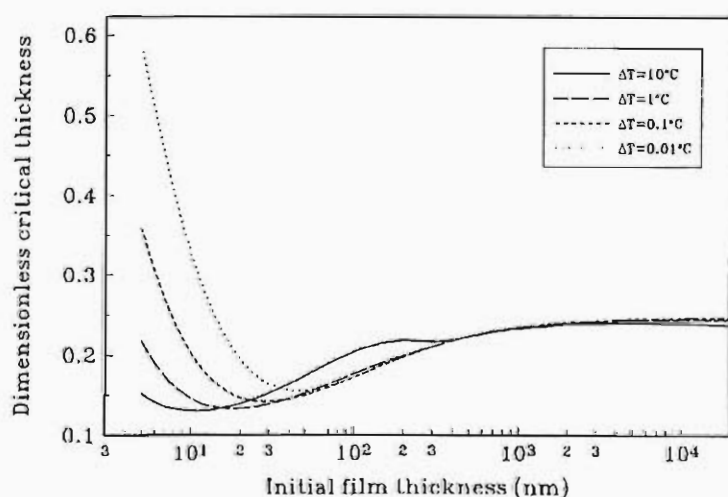
описано в част 9.1. При малките дебелини и ниските температурни разлики в резултат на Ван дер Ваалсовото привличане филмите са по-неустойчиви от тези при големите температурни разлики. При големите дебелини на филмите поведението им се определя преди всичко от температурната разлика и независимо че за да се скъсат те достигат много малки дебелини, ефектите от температурната дестабилизация са много по-силно изразени и практически те контролират цялостното поведение на филма. Критичните вълнови числа също променят поведението си. За големите температурни разлики с увеличаване на началната дебелина на изпаряващия се слой по-опасни се оказват по-

късите вълни. При малките температурни разлики е точно обратното, т.е. с увеличаване на дебелината на горния слой критичната дължина на вълната се увеличава. Тази сходна картина с част 9.1 обаче се различава по стойности. При наличие на флуидна подложка филмите при едни и същи други условия са съществено по-неустойчиви (сравни Фиг. 9.2а, където максималната стойност на критичната дебелина е 0.35 и Фиг. 9.19а, където максималната стойност е 0.53).



Фиг. 9.20. Зависимост на критичните дебелини от началната дебелина за филм от чисти течности.

Вaalсовото привличане при малките начални дебелини на изпаряващия се филм. Тангенциално подвижните междуфазови повърхности и флуидността на междинния слой действат съществено дестабилизиращо на системата.



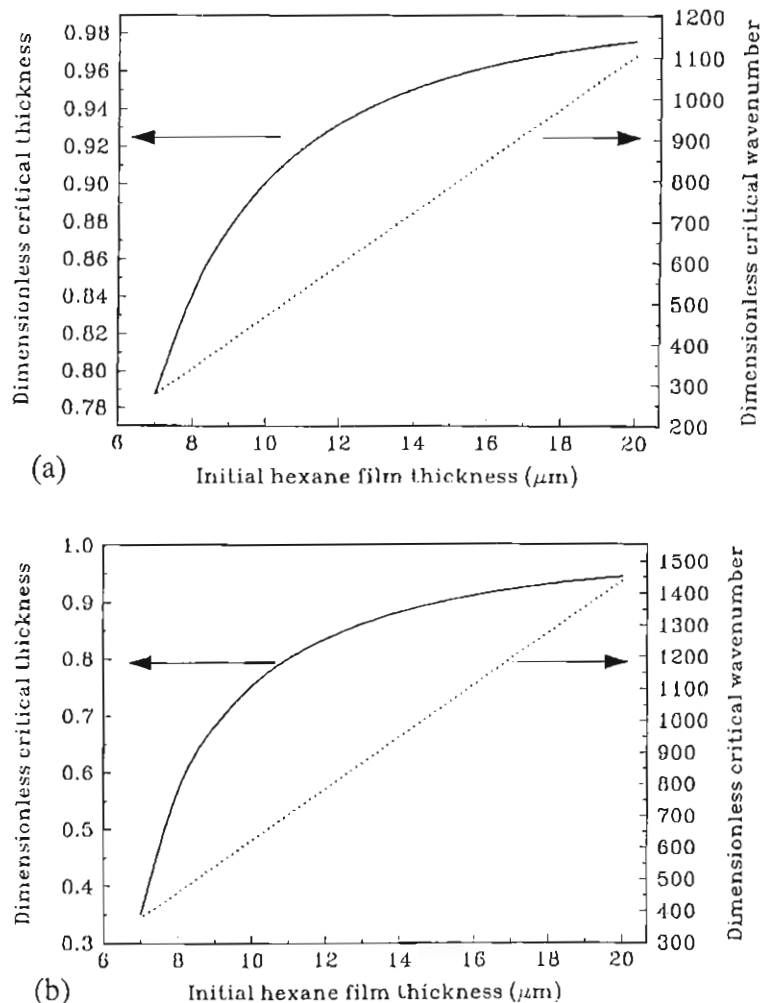
Фиг. 9.21. Критични дебелини като функция от началната дебелина за системата PVC/water/hexane. Двата слоя имат еднаква начална дебелина.

Много по-различна е картината в случай на чисти повърхности. На Фиг. 9.20 е показана изчислената критична дебелина при същите параметри както на Фиг. 9.19, но за напълно подвижни междуфазови граници. Вижда се голямото нарастване на критичните дебелини, максималната им стойност е 0.82.

Дори и при най-високата температурна разлика се чувства влиянието на Ван дер

Интересно е да се проследи влиянието на дебелината на междинния слой. На Фиг. 9.21 е показана критичната дебелина на изпаряващия се филм като функция от началната му дебелина. Системата отново е съставена от чисти течности и филмите са PVC/water/hexane, като началните дебелини на междинния и изпаряващия се филм са избрани да са равни. Варирани са и температурните разлики: 0.01°C, 0.1°C, 1.0°C и 10.0°C.

Вижда се, че филмите са по-устойчиви. При големите дебелини причината е повишения топлинен капацитет на междинния слой, а при по-малките – Ван дер Ваалсовите взаимодействия не могат да се проявят така силно при малките температурни разлики.



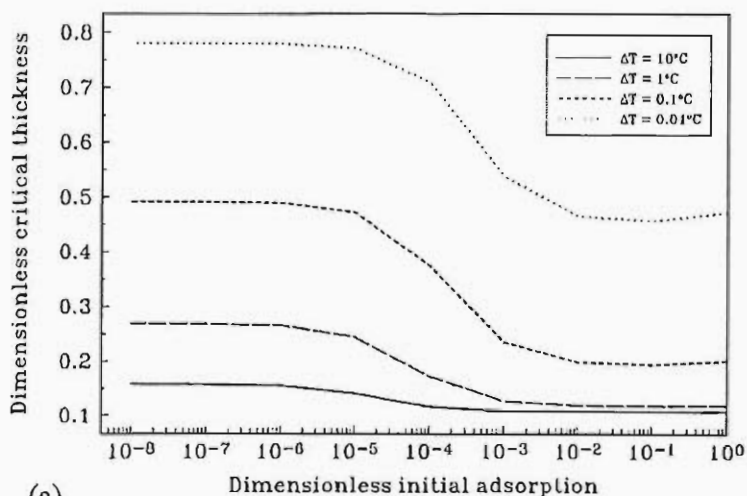
Фиг. 9.22. Критични дебелини и критични вълнови числа за PVC/water/hexane при чисти течности (a) и за тангенциално неподвижни междуфазови повърхности (b). Дебелината на междинния филм е 5 nm.

Критичните дебелини се различават повече от два пъти. Съществува определена дебелина на филма (над около 8 μm), когато конфигурацията е практически нестабилна в най-ранния си стадий. Причината за това е късането не на изпаряващия се филм, а на тънкия междинен филм. Рязката промяна на критичните дебелини под тези начални стойности е поради смяната на типа на неустойчивост. Изпаряващите се филми започват да са по-нестабилни. Тогава се проявява и голямата разлика между чисти течности и филми с тангенциално неподвижни междуфазови граници. Големите температурни градиенти подтискат ефекта от Ван дер Ваалсовите взаимодействия.

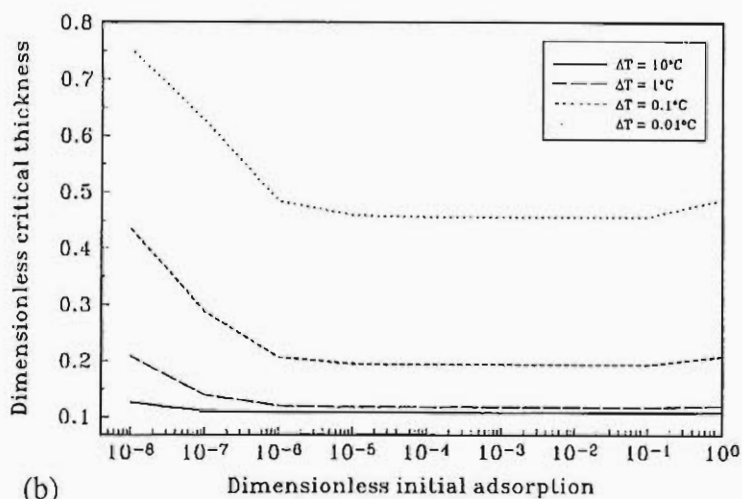
Интересно е да се разгледа система близка до технологичните, когато междинният слой е много тънък. На Фиг. 9.22 началната дебелина на междинния слой е избрана 5 nm и температурната разлика е висока 10 $^{\circ}\text{C}$. При технологични условия се използват много по-дебели изпаряващи се филми, затова началната им

дебелина на Фиг. 9.22 е варирана в микронния диапазон. Показани са критичните дебелини и критичните вълнови числа за случай на чисти течности (a) и за тангенциално неподвижни междуфазови граници (b). Ако критичните вълнови числа не се променят съществено в

зависимост от подвижността на повърхността, при тангенциално неподвижните граници дължините на критичните вълни са по-малки отколкото за чисти течности, то



(a)



(b)

Фиг. 9.23. Зависимост на критичните дебелини от началната адсорбция на повърхностно активното вещество за различни температурни разлики: (a) типично йоногенно ПАВ; (b) типично високомолекулно ПАВ.

и филмите са значително по-стабилни. Забелязва се скокообразно изменение на критичните дебелини при определена начална адсорбция, дължащо се на бързото преминаване от тангенциално подвижни към тангенциално неподвижни повърхности. Този скок е при много по-ниски концентрации за високомолекулните повърхностно активни вещества, затова те са определено по-добри стабилизатори.

Линейният анализ на устойчивост дава качествено правилна картина на явленията, но не може да илюстрира детайлно типа на неустойчивост. За тази цел в следващата част 9.4 е проведен пълен нелинеен анализ на устойчивост на двуслойния изпаряващ се филм.

На Фиг. 9.23 е показано влиянието на началната адсорбция върху критичните дебелини за разглежданата система в тази част при типични стойности за йоногенно повърхностно активно вещество (a) и високомолекулно повърхностно активно вещество (b). Началната дебелина на междинния филм е 100 nm, а на изпаряващия се филм е 5 nm. Температурната разлика варира в широк диапазон от 0.01°C до 10.0°C. С изтъняване на филма адсорбцията се повишава и ефектите на повърхностната реология стават все по-изразени. Вижда се сравнително сходното поведение в двата случая. Повишаването на концентрацията на повърхностно активното вещество действа стабилизиращо на филмите. При по-високите температурни разлики Ван дер Ваалсовите взаимодействия са подтиснати

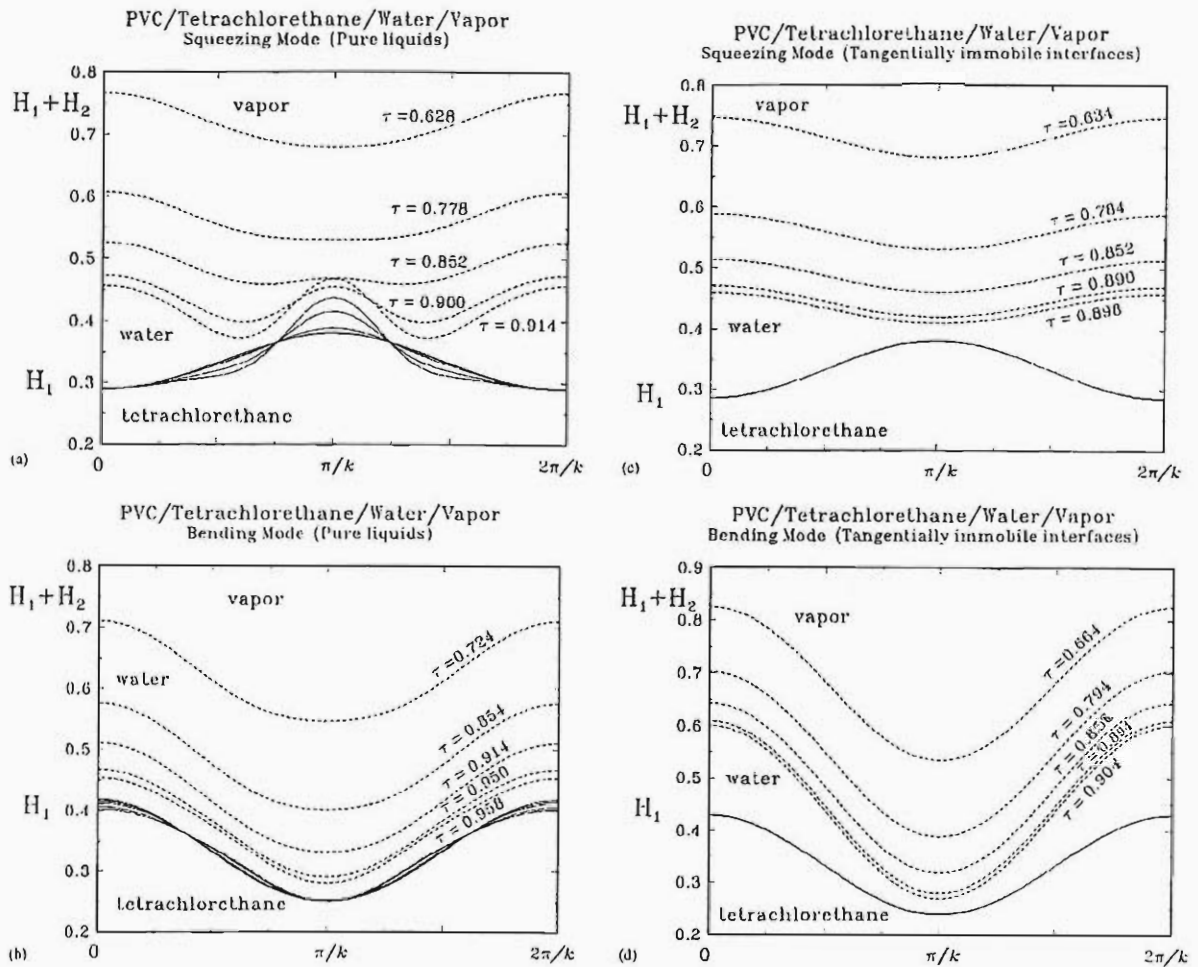
9.4. НЕЛИНЕЙНО МОДЕЛИРАНЕ НА ЕВОЛЮЦИЯТА НА МНОГОСЛОЙНИ ИЗПАРЯВАЩИ СЕ ФИЛМИ

Линейният анализ на устойчивостта не може да опише точно поведението на филмите близко до момента на тяхното скъсване. Тогава смущенията са съизмерими по амплитуда с основното състояние и е необходимо да се решава пълната нелинейна задача, описана с модела от част 9.3. От математическа гледна точка задачата е коректно поставена, но при нейното числено моделиране има сериозни трудности, свързани с твърдостта на системата уравнения. Коефициентите могат да се променят на порядъци и това прави неизползваеми стандартните числени процедури. В [27,28] е разработена подходяща числена процедура за решаване на този клас задачи, която се базира на точното решение на резултатната система уравнения по времето след прилагане на диференчна схема от втори ред по пространствените координати.

За численото моделиране на еволюцията на двуслойния филм е избрана система противоположна на тази, изследвана в част 9.3. Подложката е от поливинилхлорид, междинният филм е от тежък органичен разтворител тетрахлоретан и изпаряващият се филм е с водна фаза. За краткост по-долу тази система ще се означава P/T/W. Физичните стойности на параметрите са дадени в таблица 9.4 (Daubert, T. E. & Danner, E. P., 1989). Повърхностно активното вещество е избрано да е нискомолекулно преимуществено водоразтворимо с коефициент на разпределение във двете фази $m_{21}=8$. Хамакеровите константи на слоевете са изчислени и имат съответно стойностите: $A_1 = -3.8 \times 10^{-20}$ J; $A_t = 2.9 \times 10^{-20}$ J; $A_2 = -0.70 \times 10^{-20}$ J. Следователно, в зависимост от локалната дебелина на слоя резултативното разклинящо налягане може да бъде както на привличане, така и на отблъскване.

Таблица 9.4. Физични параметри на тетрахлоретан и вода при равновесната термодинамична температурата на парите $T_e = 373$ K.

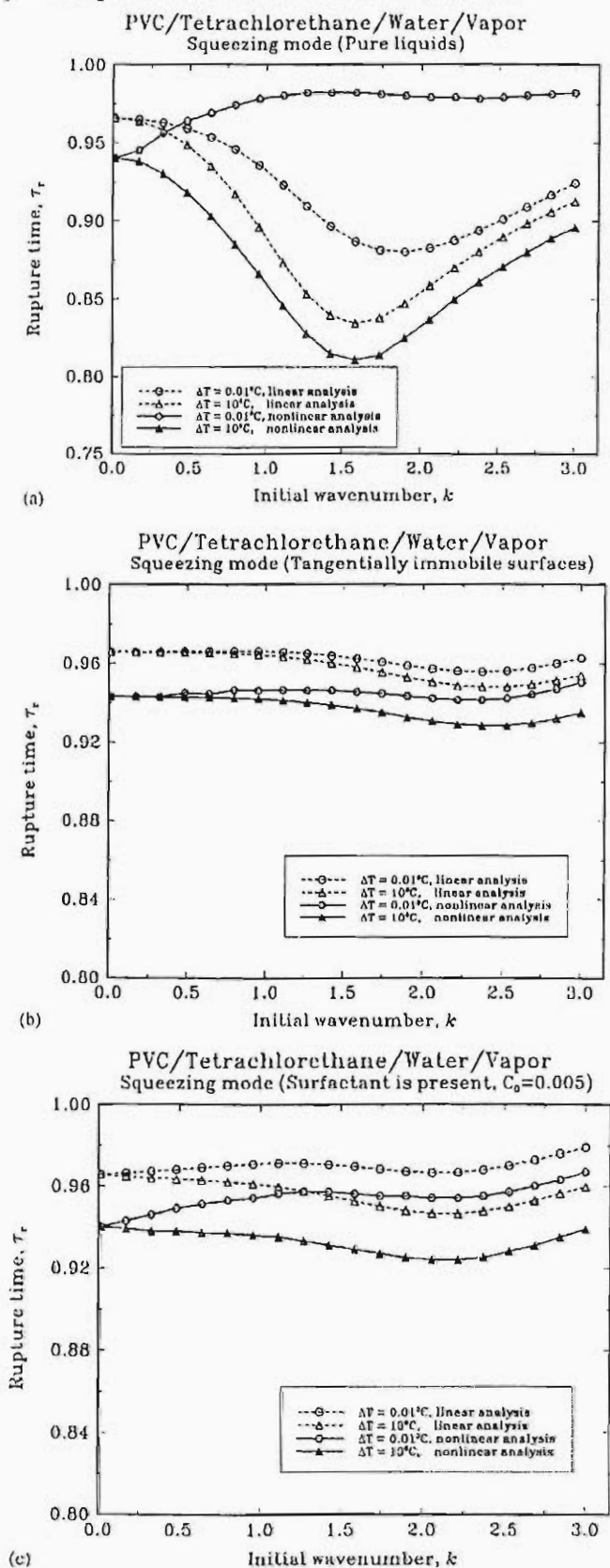
Физична величина	Тетрахлоретан (1)	вода (2)
Молекулно тегло, M	167.85	18.0
Плътност, kg.m^{-3}	1468.0	973.5
Динамичен вискозитет, Pa.s	6.41×10^{-4}	2.81×10^{-4}
Температура на кипене, K	418.3	373.0
Топлина на изпарение, J.kg^{-1}	-	2.27×10^6
Топлопроводност, $\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.099	0.686
Междуфазово напрежение, N.m^{-1}	0.032	0.0582
Температурен наклон на σ , $\text{N.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-7.5×10^{-5}	-1.94×10^{-4}



Фиг. 9.24. Еволюция на двуслойния филм P/T/W с времето при температурна разлика 0.1°C . Случай на малки начални дебелини на долния слой 5 nm и на горния слой 15 nm , чисти повърхности и начални условия на (a) насрещни моди и (b) паралелни моди. Случай на дебел горен слой $7\text{ }\mu\text{m}$ и тънък междинен слой 5 nm , тангенциално неподвижни повърхности и начални условия на (c) насрещни моди и (d) паралелни моди.

На Фиг. 9.24 е илюстрирана еволюцията на двуслойния филм при различни начални условия на насрещни и паралелни моди. Общоприето в литературата е твърдението, че насрещните моди са по-нестабилни поради приближаването на повърхностите една до друга и увеличаване на взаимодействието между тях. Действително, при съизмерими дебелини на двата слоя (Фиг. 9.24a и Фиг. 9.24b) се оказва, че еволюцията на филма при начални условия на насрещни моди е сравнително по-бърза от тази за паралелни моди и затова насрещните моди са отговорни за стабилността му. Не такава е физичната картина за случая, когато дебелината на горния слой е много по-голяма от дебелината на междинния слой (Фиг. 9.24c и Фиг. 9.24d). Насрещните моди се оказват по-устойчиви от паралелните моди и се късат междинните

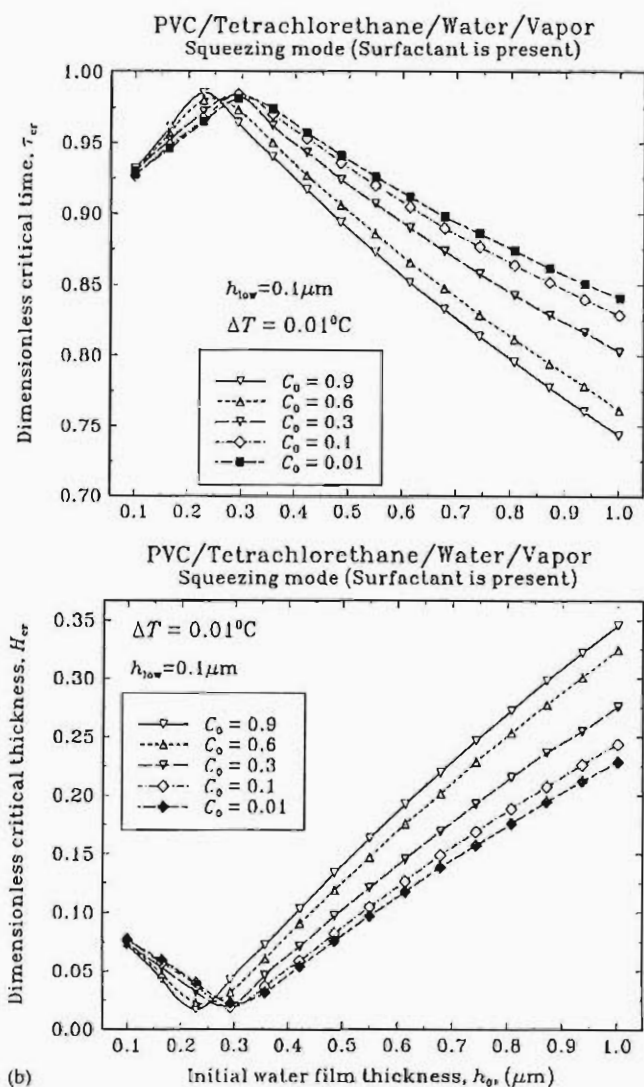
филми, а не изпаряващият се филм. По тази причина съществуват начални дебелини на рязка промяна на типа на нестабилност.



Фиг. 9.25. Сравнителен анализ на резултатите от линейното и нелинейно моделиране.

На Фиг. 9.25 са илюстрирани сравнителните резултати от линейния и нелинеен анализ на устойчивост на системата Р/Т/В. Избрани са три съществено различни случая: (а) чисти фази; (б) тангенциално неподвижни повърхности; (с) концентрация на повърхностно активно вещество 5 mM. На всяка графика са дадени резултатите за малки и големи температурни разлики, съответно 0.01°C и 10.0°C . Началната дебелина на междинния филм е 10 nm и на изпаряващия се филм е 100 nm. Дадени са зависимостите на времето на скъсване на филма като функция от началната дължина на вълната. Много добре се илюстрира изводът, че за тангенциално неподвижни повърхности линейният и нелинеен анализ дават доста близки резултати, както за критичното време за скъсване на филма, така и за критичните дължини на вълните. С намаляване на концентрацията на повърхностно активното вещество и проявяването на повърхностната подвижност и реология съпадението на резултатите се влошава. Ако за големите температурни разлики се запазва качествено съгласие между линейния и нелинеен анализ, то при малките температурни разлики минимума на времето на скъсване на филма се измества. Съвсем различна е картината за

чисти течности – линейният и нелинеен анализ при малките температурни разлики дават качествено различни резултати както за критичните дължини на вълните, така и за критичните дебелини на филма. Следователно, линейният анализ е приложим при по-високи концентрации на повърхностно активни вещества или при по-големи температурни разлики. Когато процесите на изпарение на са толкова интензивни и повърхностите са идеални, линейният анализ на устойчивост дава неадекватни резултати за еволюцията на системата.



Фиг. 9.26. Зависимост на критичното време на скъсване на филма (а) и критичната му дебелина (б) от концентрацията на ПАВ и началната дебелина на изпаряващия се филм.

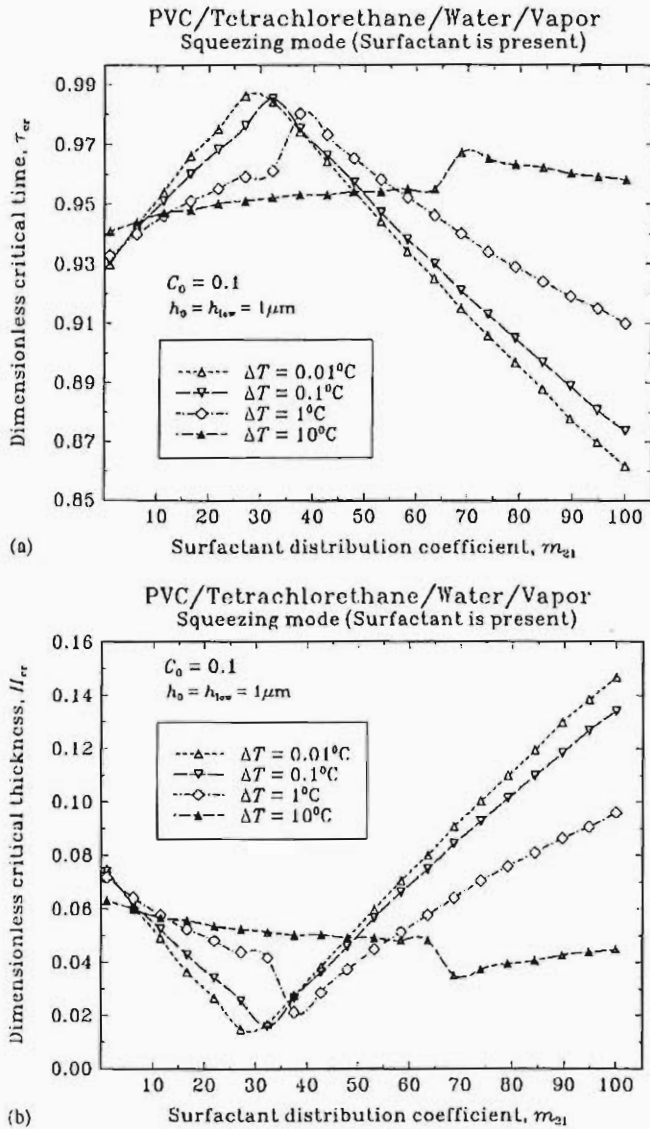
беше показано в част 7.3, подвижността на междуфазовите граници при една и съща концентрация на повърхностно активно вещество се повишава с намаляването на дебелината на филма. Затова при малки дебелини основна роля играе подвижността на

На Фиг. 9.26 е показано влиянието на началната концентрация на повърхностно активно вещество върху критичното време за изтъняване на филма и върху критичните дебелини. Дебелината на междинния филм е 100 nm и температурната разлика е малка 0.01°C. Началната дебелина на изпаряващия се филм варира от 0.1 до 1.0 μm . Интересно е да се отбележи различното поведение на системата при малки и големи разлики в дебелините на двата филма. При сравнително малки дебелини на изпаряващия се филм поведението както на критичното време, така и на критичните дебелини е сравнително очаквано, т.е. повишаването на концентрацията води до стабилизиране на филмите. При дебелини над 250 nm настъпва обръщане на зависимостта,

т.е. нарастването на концентрацията на повърхностно активните вещества намалява стабилността на филма. На пръв поглед това изглежда странно, но обяснението е, че както

повърхностите. При по-големи дебелини, повърхностната подвижност в резултат на повърхностната реология е много ниска и тогава доминира ефектът от намаляването на междуфазовото напрежение с повишаване на концентрацията.

На Фиг. 9.27 е илюстрирано влиянието на разтворимостта на повърхностно активното вещество в маслената фаза върху устойчивостта на филма. Началите дебелини на двата слоя са еднакви 1.0 μm , началната концентрация на повърхностно активно вещество е 0.1 ККМ. Разгледани са малки и големи температурни разлики от 0.01 $^{\circ}\text{C}$, 0.1 $^{\circ}\text{C}$, 1.0 $^{\circ}\text{C}$ и 10.0 $^{\circ}\text{C}$. На Фиг. 9.27а са дадени критичните времена на скъсване на филма и на Фиг. 9.27b съответните им критични дебелини. Вижда се, че при големите температурни разлики няма съществена зависимост от разтворимостта. Колкото температурните разлики намаляват, толкова по-изразена е зависимостта от разтворимостта. Важно е да се отбележи, че малките стойности на m_{21} практически отговарят на по-голямо пълно количество на ПАВ, защото то се съдържа и в маслената фаза. По тази причина филмът има сходно поведение с това, когато се изменя концентрацията на ПАВ, т.е. до известно намаляване на пълната



Фиг.9.27. Зависимост на критичното време на скъсване (а) и критичните дебелини (b) от коефициента на разпределение на ПАВ.

концентрация (увеличаване на m_{21}) филмът се стабилизира поради увеличаването на междуфазовото напрежение, но последващото намаляване на пълното количество повърхностно активно вещество увеличава повърхностната подвижност и оттам действа дестабилизиращо на системата като цяло.

10. НЯКОИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

Разгледаните въпроси за влиянието на повърхностно активните вещества и реологията на междуфазовите граници върху динамиката и стабилността на колоидните системи представляват описание на процесите, които групирани в едно определят цялостната картина на сложните явления в дисперсите системи. Те намират широко приложение в практиката. Някои от тях са описани в увода. Тук се разглежда само един частен случай на приложение на резултатите при изследване *стабилността на емулсии*. Цялостната картина е изключително сложна и моделирането дори на една конкретна система изисква сериозна експертна оценка.

Най-общо казано *сценарият*, по-който ще се развие поведението на емулсионната система, съществено зависи от индивидуалните взаимодействия между капките в нея. Ако силите на отблъскване между частиците са достатъчно големи, те ще се стремят да ги държат на разстояние една от друга и дисперсията е стабилна. Ако на определени разстояния се балансират силите на привличане, хидродинамичните сили и капиларното налягане, колоидните частици ще се деформират съществено, ще се образуват филми, агрегати и конгломерати от частици. При достатъчно големи сили на привличане в тях или при прилагане на механични напрежения, част от филмите могат да се скъсат и капките да коалесцират в една. До голяма степен тези процеси зависят от междумолекулните сили на взаимодействие и големината на приложените напрежения. Според тях *флокулацията* се класифицира условно на *обратима и необратима*. От определящо значение са също така и силите, действащи на обектите: гравитационна, на центрофугиране, турбулентна, на седиментация, Браунова, сили в резултат на приложените градиенти в температурата, концентрацията и електричното поле и др. Всички те определят скоростта и посоката на флокулация в дисперсната система и разделят *процесите* в нея условно на *бързи и бавни* [13].

Първите *теоретични модели на флокулация* на дисперсните системи са разработени още в началото на века от Von Smoluchowski, M., 1916, 1917. В тях не се отчитат *взаимодействията между частиците*, които довеждат до модифициране на скоростта на флокулация с така наречения фактор на Fuchs, N. A., 1934. Така обобщената теория на Смолуховски е намерила много широко развитие за различни типове флокулация и с отчитане на голямо разнообразие от взаимодействия. Например за случая на необратима флокулация на емулсионни капки Zhang, X. & Davis, R. H., 1991 и Wang, H. & Davis, R. H., 1993 определят *фактора на ефикасност* на взаимодействията, който се явява обобщение на фактора на Fuchs, N. A., 1934 с отчитане на сложните хидродинамични взаимодействия между двете капки. Реципрочната му стойност често се нарича и *фактор на стабилност* (Derjaguin, B. V., 1989). Частен случай на тези резултати са определените скорости за *ортокинетишна*

флокуляция от Rogers, J. R. & Davis, R. H., 1990 и на *термокинетична флокуляция* от Young, N. O. *et al.*, 1959. Интересни са и приложенията на този клас модели, доразвити със специален тип от така наречените взаимодействия “ключ-ключалка” от Vak, T. A. & Heilmann, O., 1991, за изследването на флокуляцията на латексни частици предизвикана от човешки γ -глобулин публикувано от Leckband, D. E. *et al.*, 1994. В случай на обратима флокуляция общата форма на фактора на стабилност е дадена от Martinov, G. A. & Muller, V. M., 1975.

От *математическа гледна точка* сложността в решаването на системата уравнения, предложена от Смолуховски, се състои в това, че тя представлява безкрайна система от диференциални уравнения за броя на частиците в агрегатите. Затова се търсят различни приближени формулировки или начини за решение. Например Elminyawi, I. M. *et al.*, 1991 взимат под внимание възможната фрагментация на агрегатите като обратимото им редиспергиране и по такъв начин, редуцират броя на уравненията в модела. Vak, T. A. & Heilmann, O., 1991 предполагат съществуването на определен размер, над който агрегатите повече не могат да нарастват и подбират константите на процеса, така че да могат да получат аналитично решение. Wang, H. & Davis, R. H., 1993 решават задачата за динамика на популацията от агрегати.

Hartland, S. & Gakis, N., 1979 и Hartland, S. & Vohra, D. K., 1980 за първи път предлагат модел свързващ времето на живот на филмите със стабилността на емулсии. По-късно Lobo, L. *et al.*, 1993 обобщават този модел с детайлно изследване на процеса на взаимодействие във филмите. Van den Tempel, M., 1953 и Borwankar, R. *et al.*, 1992 разработват осреднен модел на едновременно протичащ процес на *флокуляция и коалесценция*. В тези осреднени модели особено място се отделя на хипотезите за затваряне на системата уравнения, например предполага се, че някое от разпределенията на частиците е известно. За да се избегнат тези хипотези в [6,13] се разглежда общата схема на съвместно протичащ процес на флокуляция и коалесценция (част 10.1).

Отбелязаните по-горе публикации както и различните други обобщения на теорията на Смолуховски (Debye, P. M., 1942, Collins, F. C. & Kimball, G. E., 1949, Waite, T. R., 1957, 1958, Deutch, J. M. & Felderhof, B. U., 1973, Wilemski, G. & Fixman, M., 1973, Titulser, V. M., 1980, Calef, D. F. & Deutch, J. M., 1983, Weiss, G. H., 1986, Keizer, J., 1987, Ovchinnikov, A. A. *et al.*, 1989) разглеждат частиците като недеформируеми сферични обекти. Както беше показано в част 7 при капките и мехурчетата е необходимо да се отчита тяхната деформируемост, защото тогава хидродинамичното съпротивление нараства многократно. Този проблем стои не само за големите по размери капки, но и при малките капки, когато те са съставна част на *миниемулсия* и *микроемулсия*. Особено при микроемулсиите подемната сила е толкова малка, че тя не може да причини деформация и образуване на филм, но затова пък

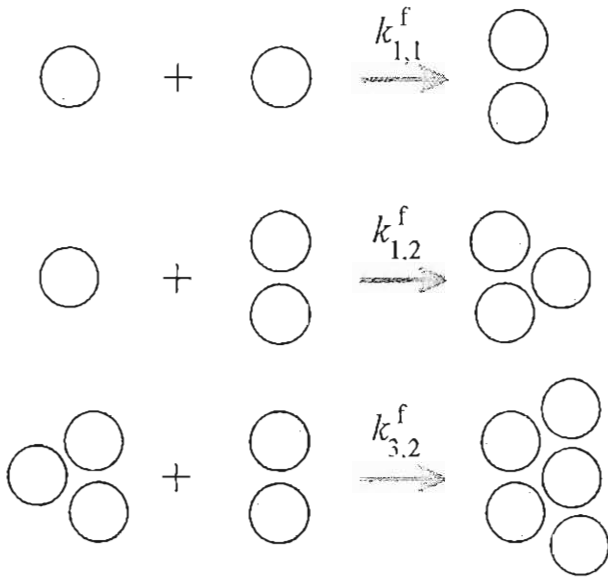
Брауновата сила е много по-голяма и тя се явява отговорна за образуването на филми [2,11,13,29,32,37]. Това теоретично изследване, разгледано в част 10.2, е намерило потвърждение в експериментите по стабилност на миниемулсионни системи на Hofman, J. A. M. H. & Stein, H. N., 1991, където е показано, че малките капки също могат да образуват филми.

За определяне на фактора на стабилност за емулсионни системи с деформируеми капки от особена важност е да се изчисли енергията на взаимодействие между деформираните частици, понеже тя определя типа на флокулацията. В част 10.3 е разгледана енергията на взаимодействие за такива системи, включваща както точно определената Ван дер Ваалсова енергия на взаимодействие, така и изчислените приближени формули за електростатичната, стерична, капилярна и др. компоненти на енергията с прилагане на метода на Derjaguin, B. V., 1934, 1989 и Derjaguin, B. V. *et al.*, 1987. Материалът се базира на [3,11,13,32].

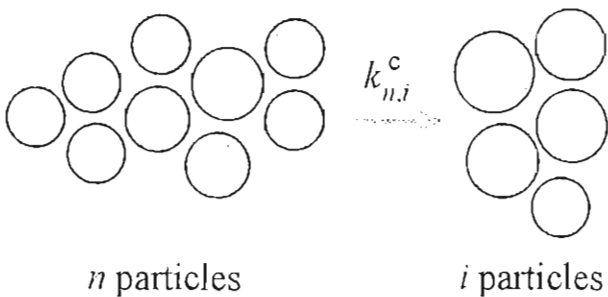
Един от възловите въпроси в практиката е формулирането на сравнително прости и надежни правила за предсказване стабилността или нестабилността на конкретни емулсионни системи. Исторически първото такова правило е на Bancroft, W. D., 1913, което гласи, че за да бъде стабилна емулсионната система, повърхностно активното вещество трябва да е разтворено в непрекъснатата фаза. Това правило не носи количествена характеристика, а е само описателна рецепта. Опит за свързване на стабилността на емулсията с количествен параметър е направен от Griffin, J., 1954, който въвежда концепцията за HLB. Ако HLB на повърхностно активното вещество е между 3 и 6, то ще се образува емулсия от типа вода в масло. Ако HLB на повърхностно активното вещество е между 8 и 18, се очаква образуването на обратната емулсия. Shinoda, K. & Friberg, S., 1986 са показали, че HLB не е свойство само на молекулата на повърхностно активното вещество, а зависи и от температурата, концентрацията на електролит, типа на маслената фаза и много други. По тази причина авторите предпочитат да използват като характеристика за стабилността на една емулсионна система температурата на фазовото и обръщане, т.е. PIT. Един друг подход, базиращ се на идеята на Bancroft, W. D., 1913, но обобщена, разширена с динамичните характеристики на изтъняване на филмите и намерила количествена интерпретация, е предложен от Ivanov, I. B., 1980. Като се използва този подход и резултатите от части 7 и 8, в части 10.4 и 10.5 са дадени обобщените форми на правилото на Bancroft, W. D., 1913 в случай на деформируеми капки и в случай на недеформируеми капки [4,11,13,18,32,37].

10.1. ФЛОКУЛАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ В ЕМУЛСИОННИ СИСТЕМИ

При големи сили на взаимодействие капките в една емулсионна система не само флокулират, но и филмите между тях могат да се скъсват и капките да се сливат една с друга. Този процес се нарича *коалесценция* и протича съвместно с флокулацията.



Фиг. 10.1. Илюстрация на кинетичната схема на флокулация по Смолуховски.



Фиг. 10.2. Кинетична схема на процеса на коалесценция, протичащ съвместно с флокулацията.

На Фиг. 10.1 е показана типичната кинетична схема на флокулация по Смолуховски. Най-общо казано агрегат с i на брой частици взаимодейства с агрегат с k на брой частици и се получава нов агрегат с $i+k$ на брой частици. Скоростните константи на тези процеси са означени с $k_{i,k}^f$. Във всеки един от тези агрегати може да настъпи определен брой скъсвания на филми между флуидните частици, което да доведе до тяхното сливане и окрупняване. Тези агрегати равнопоставено участват в схемата на флокулация по Смолуховски. Във всеки агрегат от n флуидни частици могат да настъпят $n-i$ скъсвания на филми, така че да се образува агрегат с i на брой частици. Скоростната константа на този *необратим процес* се означава с $k_{n,i}^c$.

Илюстрация на кинетичната му схема е дадена на Фиг. 10.2. *Двата процеса* (Фиг. 10.1 и Фиг. 10.2) *протичат едновременно* и двете кинетични схеми съвместно описват картината на промяна на разпределението на агрегатите в емулсията с течение на времето. Ако една емулсия флокулира само по схемата на

Смолуховски, след нейното разреждане и разрушаване на агрегатите броят на капките остава непроменен, такъв какъвто е бил в началото. Ако обаче протичат и процесите на скъсване на филмите, след разреждане на системата броят на капките е по-малък от началния и разпределението им по размери се е променило.

Системата кинетични уравнения, описваща безкрайната верига от реакции на флокулация и коалесценция на Фиг. 10.1 и Фиг. 10.2, има следния вид [6,13]

$$\frac{dv_1}{dt} = -2 \sum_{i=1}^{\infty} k_{1,i}^f v_1 v_i + \sum_{i=2}^{\infty} k_{i,1}^c v_i - q_1, \quad (10.1a)$$

$$\frac{dv_2}{dt} = k_{1,1}^f v_1^2 - 2 \sum_{i=1}^{\infty} k_{2,i}^f v_2 v_i + \sum_{i=3}^{\infty} k_{i,2}^c v_i - k_{2,1}^c v_2 - q_2, \quad (10.1b)$$

$$\frac{dv_n}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} k_{i,n-i}^f v_i v_{n-i} - 2 \sum_{i=1}^{\infty} k_{n,i}^f v_n v_i + \sum_{i=n+1}^{\infty} k_{i,n}^c v_n - \sum_{i=1}^{n-1} k_{n,i}^c v_n - q_n, \quad (10.1c)$$

където $n = 3, 4, \dots$, броят на агрегатите съдържащи i частици е означен с v_i и броят на индивидуалните частици v_1 заедно с всички други агрегати е означен с $v \equiv v_1 + v_2 + v_3 + \dots$. В резултат на гравитационни или центробежни сили, наличието на температурни или концентрационни градиенти и други, от системата могат да се губят част от агрегатите или индивидуалните частици със скорост q_i . Тогава пълната скорост на напускане на всички агрегатите от изследваната система е $q \equiv q_1 + q_2 + q_3 + \dots$. Задачата (10.1) обикновено се решава с начални условия за разпределението на агрегатите, т.е.:

$$v_1(0) = v_0, \quad v_i(0) = 0 \quad i = 2, 3, \dots, \quad (10.1d)$$

където v_0 е началния брой на всички частици.

Ако се просумират всички уравнения в системата (10.1) се получава следното диференциално уравнение за пълния брой на индивидуални частици и агрегати:

$$\frac{dv}{dt} = - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} k_{i,j}^f v_j v_i - q. \quad (10.2a)$$

В случай на затворена система и равенство на всички скоростни константи $k_f \equiv k_{1,1}^f = k_{1,2}^f = k_{2,2}^f = \dots$, от (10.2a) се получава зависимостта от времето t на Von Smoluchowski, M., 1916, 1917 за пълния брой на агрегатите:

$$v = \frac{v_0}{1 + k_f v_0 t}. \quad (10.2b)$$

Интересно е да се отбележи, че тя не зависи от това дали в агрегата са настъпили процеси на коалесценция или не. Процесите на коалесценция влияят в този случай на разпределението на агрегатите, но не и на пълния им брой. Ако се пренебрегнат допълнително и процесите на коалесценция следват разпределенията, получени от Von Smoluchowski, M., 1916, 1917:

$$v_i = \frac{v_0 (k_f v_0 t)^{i-1}}{(1 + k_f v_0 t)^{i+1}} \quad i = 1, 2, \dots \quad (10.2c)$$

Както беше подчертано коалесценцията не влияе на пълния брой на агрегатите v , а само на разпределението им и естествено на пълния брой на частиците в системата $v_{\text{tot}} \equiv v_1 + 2v_2 + 3v_3 + \dots$. В [6] е показано, че след като се умножи уравнение k на системата (10.1) с k и се просумират всички така получени съотношения, за v_{tot} се получава обикновеното диференциално уравнение:

$$\frac{dv_{\text{tot}}}{dt} = -\sum_{i=2}^{\infty} k_{i,\text{tot}}^c v_i - q_{\text{tot}}, \quad k_{i,\text{tot}}^c \equiv \sum_{k=1}^{i-1} (i-k)k_{i,k}^c \quad i=2, 3, \dots, \quad q_{\text{tot}} \equiv \sum_{i=1}^{\infty} i q_i, \quad (10.3)$$

в което скоростта на загуба на частици в системата в резултат на външни въздействия е q_{tot} и сумарната скорост на коалесценция за агрегат, съдържащ i частици, е означена с $k_{i,\text{tot}}^c$. При известни скоростни константи задачата (10.3) може да бъде решена. Например, ако се направи предположението, че *агрегатите имат фрактална линейна структура*, както е наблюдавано експериментално в някои случаи от Jullien, R., 1992, то в даден агрегат от i частици съществуват $i-1$ филма и следователно, спонтанното скъсване на $i-k$ филма ще се осъществява със скорост:

$$k_{i,k}^c = A \binom{i-1}{i-k} P^{i-k} (1-P)^{k-1}, \quad (10.4a)$$

където A е константа и P е вероятността за скъсване на индивидуален филм. Тогава от (10.3) и (10.4a) следва, че скоростните константи на коалесценция се изразяват еднозначно само от скоростната константа на индивидуалния филм $k_{2,1}^c$ и за затворени системи ($q_{\text{tot}} = 0$) е в сила:

$$k_{i,\text{tot}}^c = k_{2,1}^c (i-1) \Rightarrow \frac{dv_{\text{tot}}}{dt} = -k_{2,1}^c (v_{\text{tot}} - v). \quad (10.4b)$$

В частен случай на равенство на всички скоростни константи на флокулация $k_f \equiv k_{1,1}^f = k_{1,2}^f = k_{2,2}^f = \dots$, уравнението (10.4b), с използване на началните условия (10.1b) и формулата за броя на агрегатите (10.2b), може да се реши точно и крайният резултат има вид [6]

$$v_{\text{tot}} = v_0 \exp(-k_{2,1}^c t) \left\{ 1 + \frac{k_{2,1}^c}{k_f v_0} \int_1^{1+k_f v_0 t} \frac{1}{y} \exp\left[-\frac{k_{2,1}^c (y-1)}{k_f v_0}\right] dy \right\}. \quad (10.4c)$$

На практика в моделите си Van den Tempel, M., 1953 и Borwankar, R. P. *et al.*, 1992 са направили аналогични предположения за линейна фрактална структура на агрегатите.

Възможна е и друга физична хипотеза – всяко сливане на капки в агрегатите има една и съща вероятност P . Тогава $k_{i,k}^c = AP^{i-k}$ и като се използва дефиницията за сумарната скорост на коалесценция (10.3) се получава

$$k_{i,\text{tot}}^c = \frac{k_{2,1}^c}{(1-P)^2} [1 - iP^{i-1} + (i-1)P^i]. \quad (10.5)$$

При малки вероятности на скъсване на филм, $P \ll 1$, от (10.5) следва, че всички сумарни скорости на коалесценция могат да се приемат еднакви и равни на $k_{2,1}^c$. Обратното, ако процесите на сливане на капките са много вероятни, т.е. $P \approx 1$, то сумарните константи не зависят от вероятността и $k_{i,\text{tot}}^c \approx k_{2,1}^c i(i-1)/2$.

В общия случай системата уравнения (10.1) се решава числено и не може да се направят допълнителни опростявания. Аналитични решения съществуват в двата

гранични случая: бърза коалесценция, $k_{i,n}^c \gg k_f v_0$; бърза флокулация, $k_{i,n}^c \ll k_f v_0$.
 Интересно е да се отбележи, че за броя на индивидуалните частици както предположението за линейна фрактална структура (10.4a) така и хипотезата за равновероятностни процеси на сливане (10.5) довеждат до едно и също диференциално уравнение за затворени системи и еднакви скорости на флокулация:

$$\frac{dv_1}{dt} = -2k_f v_1 v + k_{2,1}^c \sum_{i=2}^{\infty} v_i P^{i-2}. \quad (10.6)$$

В случая на бърза коалесценция ($k_{i,n}^c \gg k_f v_0$) в [6] чрез съшиване на асимптотичните разложения при малки и големи времена е доказано, че (10.6) може да се сведе до:

$$\frac{dv_1}{dt} = -2k_f v_1 v + k_{2,1}^c (v - v_1), \quad (10.7a)$$

което заедно с началното условие (10.1d) и формулата на Смолуховски за затворени системи (10.2b) дава:

$$v_1 = v \left[1 - \frac{k_f v_0}{k_{2,1}^c} \frac{1 - \exp(-k_{2,1}^c t)}{1 + k_f v_0 t} \right]. \quad (10.7b)$$

В случая на бърза флокулация ($k_{i,n}^c \ll k_f v_0$) асимптотичният анализ на (10.6) се провежда съвместо с решаването на пълната система уравнения при отсъствие на външни въздействия и постоянни скорости на флокулация. Крайният резултат е следният [6]:

$$v_1 = \frac{v_0}{(1 + k_f v_0 t)^2} \left\{ 1 + \frac{k_{2,1}^c t}{1 - P} - \frac{k_{2,1}^c}{(1 - P)^2 k_f v_0} \ln[1 + (1 - P)k_f v_0 t] \right\}. \quad (10.8a)$$

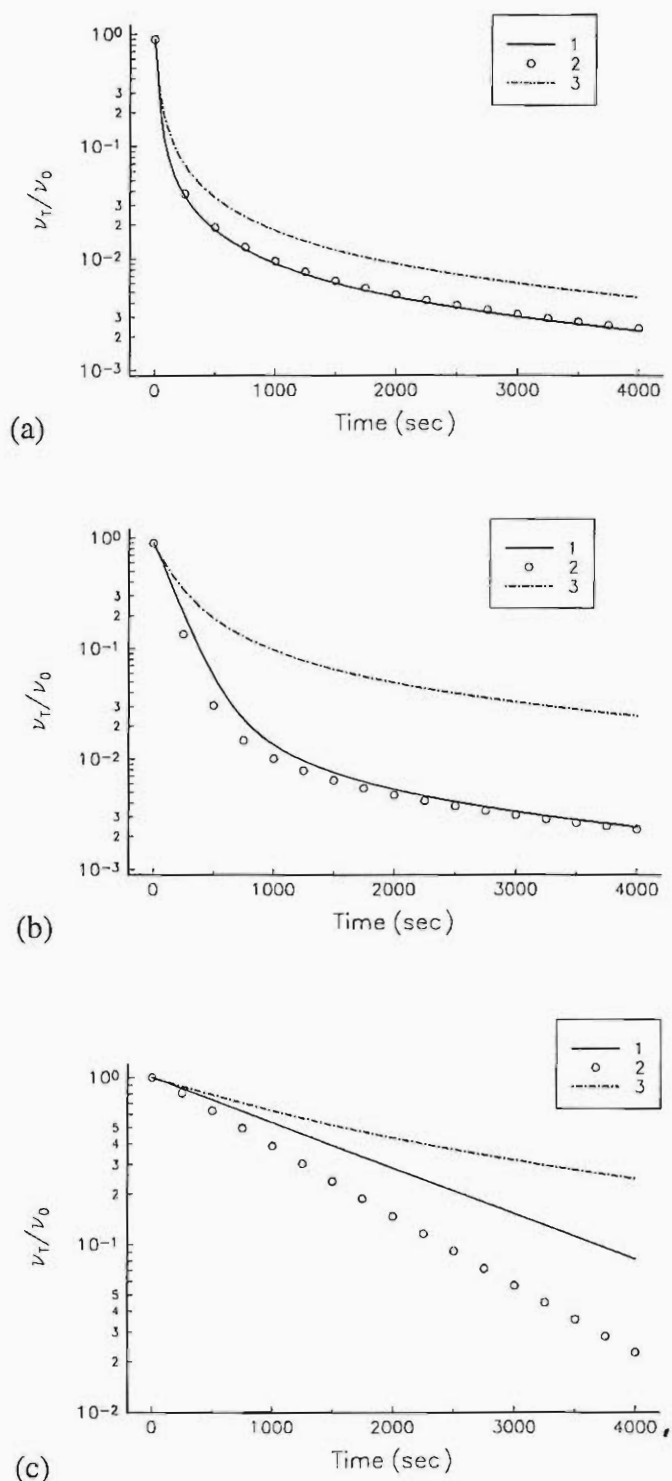
Важно е да се отбележи, че и двата асимптотични анализа изискват да се прилага процедурата за съшиване на асимптотичните разложения, поради съществено различните функционални зависимости на двата процеса на флокулация и коалесценция от времето. Ако се сравнят двата резултата (10.7b) и (10.8a) се вижда, че в единия случай има експоненциално-рационална зависимост от t , докато в другия зависимостта е логаритмично-рационална. По тази причина, колкото и да е бърза флокулацията при много големи времена $k_{2,1}^c t \gg 1$ от (10.8a) следва, че:

$$\frac{v_1}{v_0} \approx \frac{1}{k_f v_0 t} \frac{k_{2,1}^c}{(1 - P)k_f v_0} \quad (10.8b)$$

и коалесценцията влияе на броя на индивидуалните частици.

За да може да се направи анализ на предложените резултати по-долу, всички числени пресмятания са сравнени със съществуващите в литературата два полуемпирични модела на Van den Tempel, M., 1953 и Borwankar, R. P. et al., 1992.

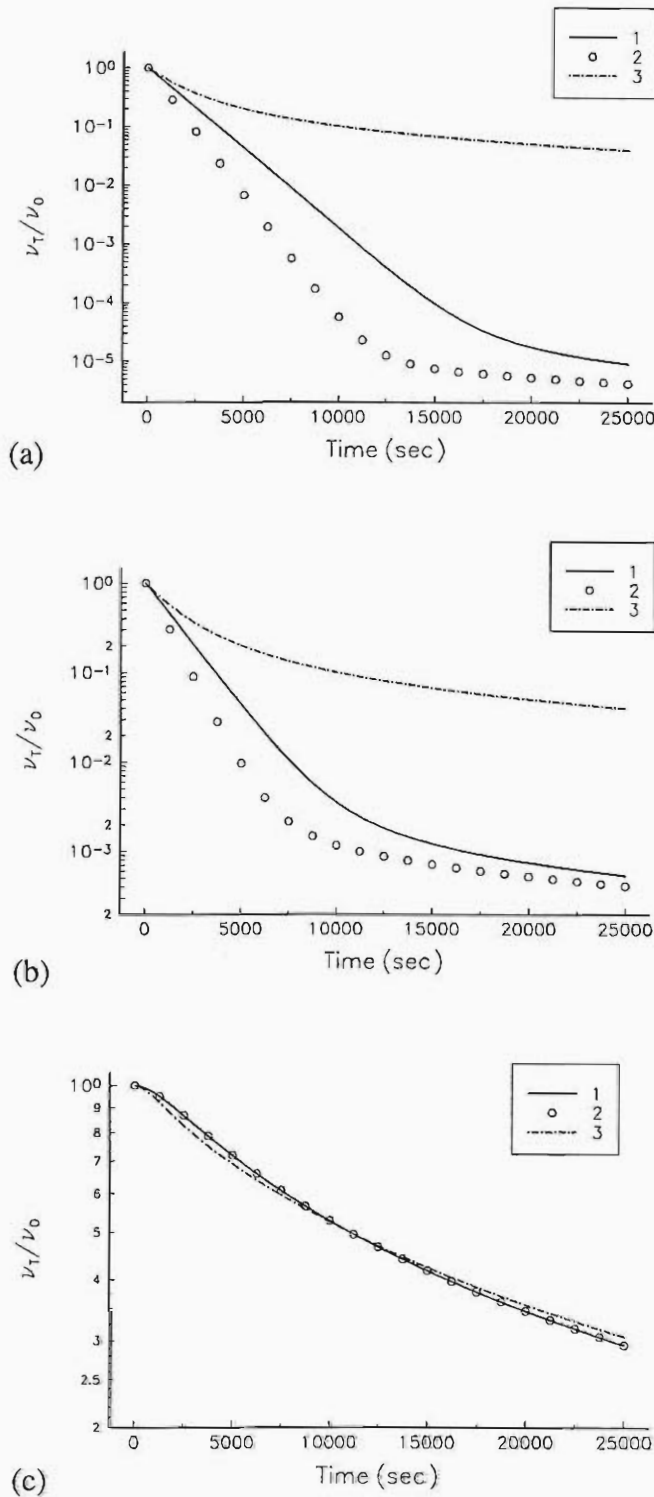
Навсякъде константите на моделите са избрани взаимосъгласувано, за да може да се правят съпоставки.



Фиг. 10.3. Зависимост на пълния брой на частиците от времето, определена от численото решение на (10.1) и по моделите на Borwankar, R. P. et al., 1992 и Van den Tempel, M., 1953.

На Фиг. 10.3 с непрекъснатата линия са дадени числените резултати от решението на пълната задача (10.1) като броят на уравненията е ограничен с 100. С кръгчета е показан моделът на Borwankar, R. P. et al., 1992 и с пунктирната линия – моделът на Van den Tempel, M., 1953. Началният брой на частиците е избран $\nu_0 = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, скоростната константа на флокулация е $k_f = 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ и вероятността за скъсване на филм $P = 0.5$. Скоростните константи на коалесценция са варирани както следва: (a) $k_{2,1}^c = 0.1 \text{ s}^{-1}$; (b) $k_{2,1}^c = 0.01 \text{ s}^{-1}$; (c) $k_{2,1}^c = 0.001 \text{ s}^{-1}$. Вижда се, че численото решение практически съвпада с резултата на Borwankar, R. P. et al., 1992 за сравнително по-бърза коалесценция (Фиг. 10.3а), докато резултатите на Van den Tempel, M., 1953 се различават съществено. С намаляване на скоростната константа на коалесценция се появяват и по-съществените различия между моделите (виж Фиг. 10.3b и Фиг. 10.3c). Ако за междинната скорост на коалесценция разминаването е при по-малките времена, а при по-големите времена има съпадение с модела на Borwankar, R. P. et al., 1992, то за най-малката скоростна константа (Фиг. 10.3c) разликите са

значими в целия изследван времеви интервал.



Фиг. 10.4. Зависимост на пълния брой частици от времето при различни скоростни константи на флокулация.

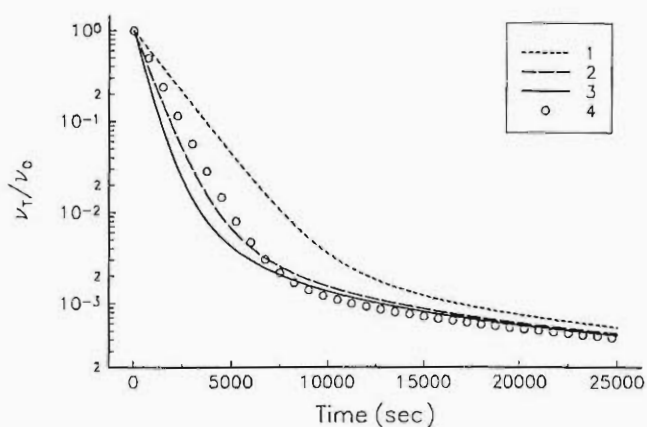
На Фиг. 10.4 с непрекъснатата линия са дадени числените резултати от решението на пълната задача (10.1) като броят на уравненията отново е 100. С кръгчета е показан моделът на Borwankar, R. P. *et al.*, 1992 и с пунктирната линия – моделът на Van den Tempel, M., 1953. Началният брой на частиците е избран $\nu_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, скоростната константата на коалесценция е $k_{2,1}^c = 0.01 \text{ s}^{-1}$ и вероятността за скъсване на филм $P = 0.5$. Скоростните константи на флокулация са варирани както следва:

$$(a) k_f = 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1};$$

$$(b) k_f = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1};$$

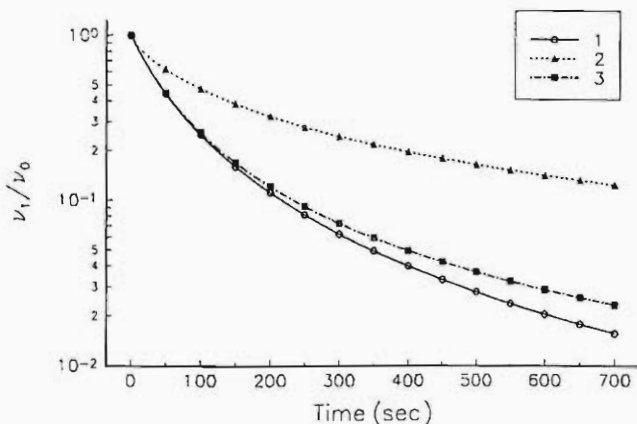
$$(c) k_f = 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Това изменение на k_f съответства на отчитане на електростатичната бариера, която може да намали скоростта на флокулация с няколко порядъка. Вижда се отново, че численото решение практически съвпада не само с резултата на Borwankar, R. P. *et al.*, 1992, но и с модела на Van den Tempel, M., 1953 при малки скорости на флокулация (Фиг. 10.4c), т.е. при много бърза коалесценция в системата, процесът може да се описва еднакво добре с цитираните модели. Колкото скоростта на флокулация нараства, толкова разгледаните модели се отклоняват от точното решение за пълния брой на капките в емулсията.



Фиг. 10.5. Зависимост на пълния брой на капките с времето при различни вероятности на скъсване на филмите.

времена процесът се описва добре от модела на Borwankar, R. P. *et al.*, 1992. Определено различие съществува при малките времена за избраните вероятности.



Фиг. 10.6. Изменение на броя на индивидуалните капки при бързи и бавни процеси на коалесценция.

времена.

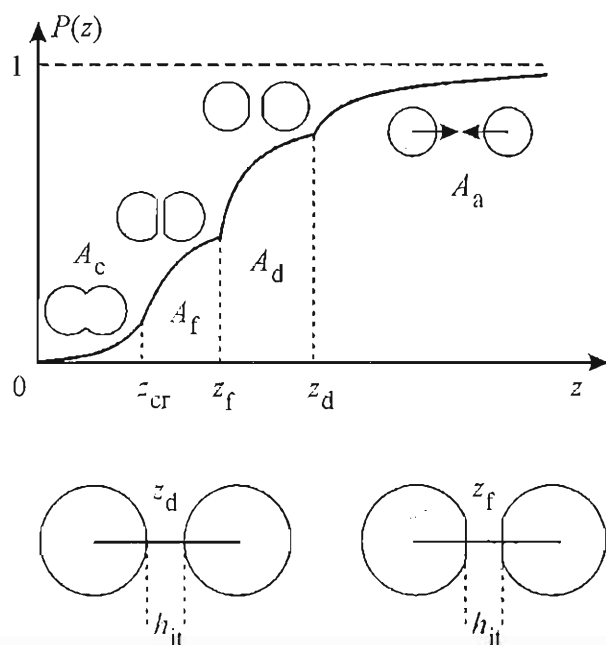
Разгледаните резултати показват каква голяма роля за реалното поведение на една емулсия играят двата типа скоростни константи, на флокулация и на коалесценция. Ако скоростта на флокулация основно се определя от хидродинамичните процеси (част 7), то за скоростта на коалесценция от съществено значение е устойчивостта на филмите (част 8 и част 9).

Интересно е да се проследи влиянието на вероятността за скъсване на филмите P върху изменението на пълния брой частици. На Фиг. 10.5 параметрите $v_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $k_{2,1}^c = 0.001 \text{ s}^{-1}$ и $k_f = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ са фиксирани. Променя се вероятността: (1) $P = 0.5$; (2) $P = 0.8$; (3) $P = 0.95$; (4) за сравнение е даден пресметнатият резултат по модела на Borwankar, R. P. *et al.*, 1992. Добре е илюстрирано, че при по-големите вероятности за скъсване на филма и при големи

Асимптотичните резултати за изменение на броя на индивидуалните частици с времето са илюстрирани на Фиг. 10.6. Параметрите на системата са $P \ll 1$ и $k_f v_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ като (1) е решението на Смолуховски, (2) решението за бърза коалесценция (10.7b) при $k_{2,1}^c = 0.1 \text{ s}^{-1}$ и (3) е решението за бърза флокулация (10.8a) при $k_{2,1}^c = 0.001 \text{ s}^{-1}$. Потвърждава се очакването, че теорията на Смолуховски отразява процесите на флокулация в емулсията при бавна коалесценция и малки

10.2. ОПРЕДЕЛЯНЕ СКОРОСТТА НА ФЛОКУЛАЦИЯ НА ЕМУЛСИОННИ КАПКИ

Един от основните параметри в моделите на флокулация и коалесценция на емулсионни системи е скоростта на флокулация k_f (част 10.1). В случай на известна сила тя се пресмята от хидродиманичната задача за изтъняване на филм (част 7). При много малък размер на частиците силата, която им действа, не е известна, защото тя носи Браунов характер и нейното определяне е необходимо да се извърши заедно с решаването на цялостната задача за дифузия на капчиците. Основният метод, използван в [2,11,13,29,32,37] за описание на процеса, се базира на постановката на Von Smoluchowski, M., 1916, 1917. Следвайки теорията на Смолуховки процесът на дифузия може да се разгледа много по-общо, т.е. като *дифузия на микроемулсионна капка* към една, наречена централна, при отчитане на *пряката потенциална енергия на взаимодействие* $W(z)$. С $P(z)$ се означава вероятността да се намери друга частица около централната на разстояние z от нея. Разстоянието се измерва между центровете на тежестта на двете частици.



Фиг. 10.7. Схематично представяне на процеса на дифузия на деформируема капка към една централна.

Както е дискутирано в увода към част 7, последващото изтъняване на формирания вече филм се осъществява при почти плоскопаралелна негова форма, с постоянен радиус R и с изменение на разстоянието между центровете на масите z единствено поради изменението на дебелината на филма h (област A_f). При достигане на критичните дебелини h_{cr} на разстояние z_{cr} настъпва спонтанното сливане на двете

На Фиг. 10.7 е показана схема на етапите, през които минават две капки, от големи разстояния между тях до сливането си. Този процес е сложен и многообразен, но тук той се моделира с по-проста картина, доста близка до реалната. На големи разстояния $P(z \rightarrow \infty) = 1$, обектите са недеформирани (област A_a) и се приближават до достигане на дадено разстояние между тях z_d на начало на деформациите. В този момент възниква бързото формиране на филм, област A_d . То се осъществява при почти постоянна дебелина h_{ii} , но с промяна на радиуса на филма $R_f(z)$ от 0 до почти постоянен радиус R . Разстоянието между центровете на масите се променя от z_d до z_f независимо, че h_{ii} остава

капки (област A_c) или те остават да съществуват като дублет с вече оформен термодинамично равновесен филм между тях.

Ще се разглежда *квазистационарен процес на дифузия*, когато дифузионният поток J към централната частица има само централна компонента J , дефинирана като [2]

$$J = 4\pi z^2 n_\infty D \left[\frac{dP}{dz} + P \frac{d}{dz} \left(\frac{W}{k_B T} \right) \right] = \text{const}, \quad (10.9a)$$

където $D(z)$ е дифузионният коефициент, явяващ се функция от разстоянието и n_∞ е частичковата плътност на голямо разстояние от централната частица. По-долу ще се използва следната еквивалентна форма на (10.9a):

$$\frac{d}{dz} \left[P \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \right] = \frac{J}{4\pi z^2 n_\infty D} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (10.9b)$$

Уравнението (10.9b) е общо и описва цялостния процес, илюстриран на Фиг. 10.7. То се решава с естествените гранични условия на голямо разстояние от частицата и на дефинираното като нулево разстояние на пълното сливане на двата флуидни обекта:

$$P(z) \rightarrow 1, \quad W(z) \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow \infty, \quad P(z) \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow 0. \quad (10.9c)$$

След интегриране на (10.9b) в целия интервал се получава следният израз за потока $J = J_{Sm} / F_F(0)$, където потокът $J_{Sm} \equiv 16\pi D_0 a n_\infty$ се задава от *класическата дефиниция* на Von Smoluchowski, M., 1916 за потока при отсъствие на взаимодействия между обектите и $F_F(0)$ има смисъл на *фактора на взаимодействията* на Fuchs, N. A., 1934, дефиниран тук като стойността на фактора на взаимодействия $F_F(z)$ при $z = 0$:

$$F_F(z) \equiv 4D_0 a \int_z^\infty \frac{1}{\tilde{z}^2 D(\tilde{z})} \exp\left[\frac{W(\tilde{z})}{k_B T}\right] d\tilde{z}. \quad (10.10a)$$

При тези дефиниции са използвани следните стандартни означения: a е радиус на недеформираната капка; D_0 е дифузионния коефициент на индивидуална частица определен по формулата на Айнщайн $D_0 = k_B T / (6\pi\eta a)$.

Прякото интегриране на (10.9b) и (10.9c) с използване на дефиницията (10.10a) дава зависимостта на вероятността P от разстоянието [2]

$$P(z) = \exp\left[-\frac{W(z)}{k_B T}\right] \left[1 - \frac{F_F(z)}{F_F(0)}\right]. \quad (10.10b)$$

За да може да се реши цялостната задача, е необходимо да се определи положението на капките при евентуалното образуване на филм, т.е. *дебелината на образуване на филм* h_{fl} . За тази цел скоростта на частицата $V(z)$ се определя от дифузионния поток и концентрацията. Тя е свързана посредством хидродинамичното съпротивление $\gamma(z)$ с хидродинамичната пълна сила $F_{hd}(z)$ и посредством формулата на Айнщайн с дифузионния коефициент $D(z)$:

$$V(z) = \frac{J}{4\pi z^2 n_\infty P(z)}, \quad F_{hd}(z) = \gamma(z)V(z), \quad \gamma(z) = \frac{k_B T}{D(z)}. \quad (10.11a)$$

След като се заместят (10.11a) в (10.9a), се получава формулата за определяне на силата, действаща на частицата:

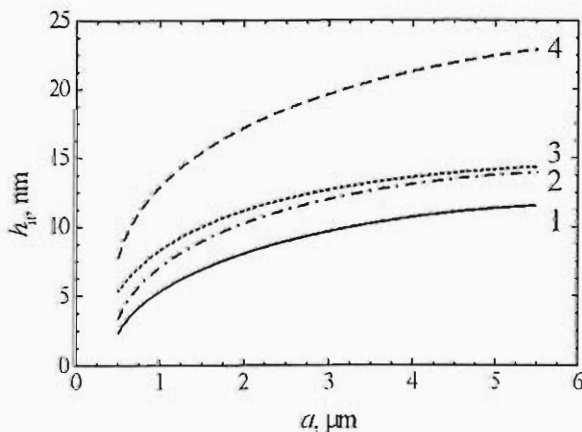
$$F_{hd}(z) = k_B T \frac{d \ln P(z)}{dz} + \frac{dW(z)}{dz}, \quad (10.11b)$$

която за краткост ще се нарича Браунова сила. Ако тя е известна, то посредством (7.14a) Брауновата сила се свързва с определянето на дебелината на образуване на филм h_{it} . След като се замести решението (10.10b) в (10.11b) и (7.14a), се получава крайната форма на трансцендентното уравнение за определяне на h_{it} :

$$h_{it} = \frac{k_B T}{2\pi \sigma z_d f}, \quad z_d \equiv 2a + h_{it}, \quad f \equiv \int_{z_c}^{z_d} \frac{z_d^2}{z^2} \frac{\gamma(z)}{\gamma(z_d)} \exp\left[-\frac{W(z) - W(z_d)}{k_B T}\right] \frac{dz}{z_d}. \quad (10.12)$$

Важно е да се отбележи, че в (7.14a) не бива да се отчитат Ван дер Ваалсовите взаимодействия, защото тук те са включени в енергията на взаимодействие W . Също така в (10.12) интегралът се взема от разстоянието на скъсване на филма, през областта на неговото изтъняване A_f и на образуването на филма A_d . Казано с други думи, системата чувства какво ще е нейното поведение, ако се образува филм.

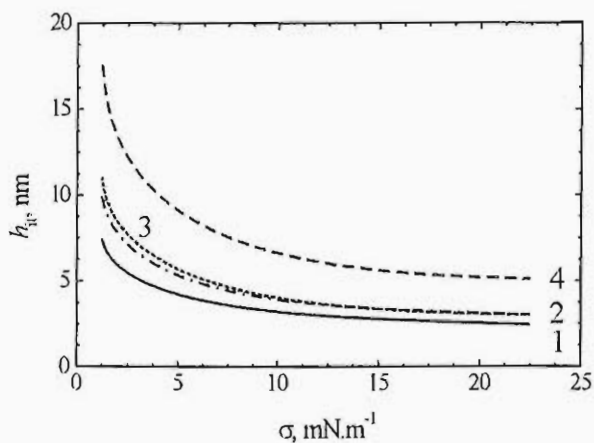
Уравнението (10.12) може да се реши само числено. При неговото решаване се използват: резултатите от част 7.3, където е определено хидродинамичното съпротивление на изтъняващ филм; резултатите от част 8.2, където са пресметнати критичните дебелини на изтъняващ филм и резултатите от част 10.3 за определяне на енергията на взаимодействие. В числените пресмятания по-долу са използвани енергията на деформация на капките, Ван дер Ваалсовата и електростатична компоненти на енергията на взаимодействие между материалните повърхности на капките (част 10.3). В по-късни публикации на Denkov, N. D. *et al.*, 1993, 1995, Petsev, D. N. *et al.*, 1995 са отчетени и приносите на различните други компоненти на енергията на взаимодействие (виж също част 2.5).



Фиг. 10.8. Зависимост на дебелината на образуване на филм от размера на капките и Хамакеровата константа.

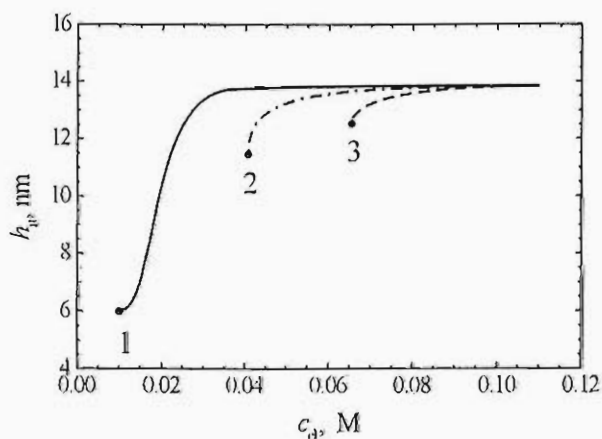
На Фиг. 10.8 е показана зависимостта на дебелината на образуване на филм от радиуса на капките a . Отчетена е само Ван дер Ваалсовата компонента на разклинящото налягане, като са използвани три различни стойности за Хамакеровата константа: (1) $A_H = 5 \times 10^{-21}$ J; (2) и (3) $A_H = 10^{-20}$ J; (4) $A_H = 5 \times 10^{-20}$ J. Избрани са типични стойности за нейногенно повърхностно активно вещество, като за (1), (2) и (4) то е разтворено във фазата на филма, а за (3) то е разтворено във фазата на капките.

Междуфазовото напрежение е избрано типично за микроемулсии $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Ясно са отчертани основните тенденции: при по-голям размер на капките, поради намаленото капилярно налягане, те по-лесно образуват филм и се деформират; по-големите междумолекулни сили на привличане способстват за по-ранното образуване на филма; почти няма значение в коя фаза е разтворено повърхностно активното вещество при едно и също междуфазово напрежение за дебелината на образуване на филм [сравни криви (2) и (3)].



Фиг. 10.9. Зависимост на дебелината на образуване на филм от междуфазовото напрежение.

ролята на това в коя фаза е разтворено повърхностно активното вещество за формирането на филма е много малка.



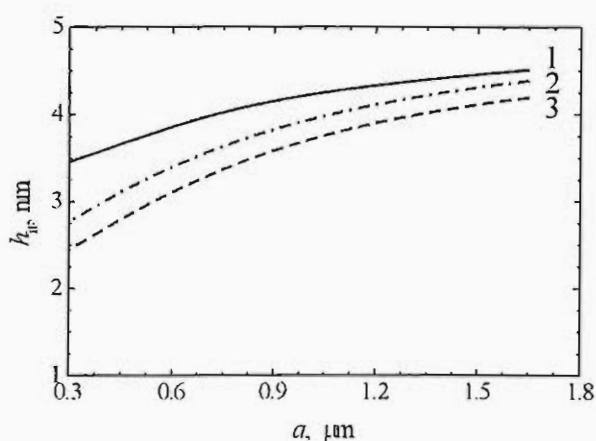
Фиг. 10.10. Зависимост на h_{ff} от концентрацията на електролит.

ние е $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, повърхностно активното вещество се счита разтворено в

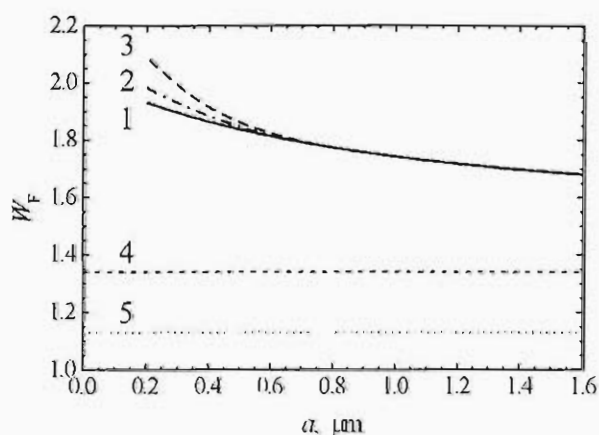
Влиянието на междуфазовото напрежение върху дебелината на образуване на филм е илюстрирано на Фиг. 10.9 при радиус на капката $1 \mu\text{m}$. Кривите (1)-(4) са пресметнати при същите условия за Хамакеровите константи и разтворимостта на повърхностно активното вещество както и на Фиг. 10.8. Вижда се голямата роля на стойността на междуфазовото напрежение за образуването на филма. При по-големите стойности пресметнатите дебелини са изключително малки. Повишеното привличане спомага за образуването на филм и преодоляването на голямото капилярно налягане. Отново

В част 7.2 беше показано, че при определени условия разклинящото налягане може да предотврати образуването на филм. Аналогичен ефект има и при микронните капки, когато се отчетат и електростатичните взаимодействия. На Фиг. 10.10 е показана зависимостта на дебелината на образуване на филм от концентрацията на електролит за типично йоногенно повърхностно активно вещество. Размерът на капката е фиксира $5 \mu\text{m}$, Хамакеровата константа е типична $A_{\text{H}} = 10^{-20} \text{ J}$, междуфазовото напреже-

непрекъснатата фаза. Варирана е стойността на повърхностния потенциал както следва: (1) 50 mV; (2) 25 mV; (3) 10 mV. Вижда се, че до определени концентрации на електролит, когато електричният слой е силно подтиснат (виж части 4 и 7.4), електростатичните взаимодействия не оказват влияние. При намаляване концентрацията на електролит и припокриване на слоевете тяхното действие става изключително силно и h_{it} спада много бързо. С точки на графиката са означени моментите, от които вече не съществува решение на трансцендентното уравнение (10.12), т.е. електростатичните взаимодействия са толкова силни, че филм не може да се образува.



Фиг. 10.11. Зависимост на h_{it} от размера на капката и еластичността. следва: (1) пренебрежимо малка; (2) $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$; (3) $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Хамакерова константа е избрана $A_H = 10^{-20} \text{ J}$ и повърхностно активното вещество е разтворено във фазата на филма. С нарастването на размера нараства и h_{it} . По-високите Гибсови еластичности за тези системи са от определено значение за по-голямата повърхностна енергия и подтискането на деформацията.

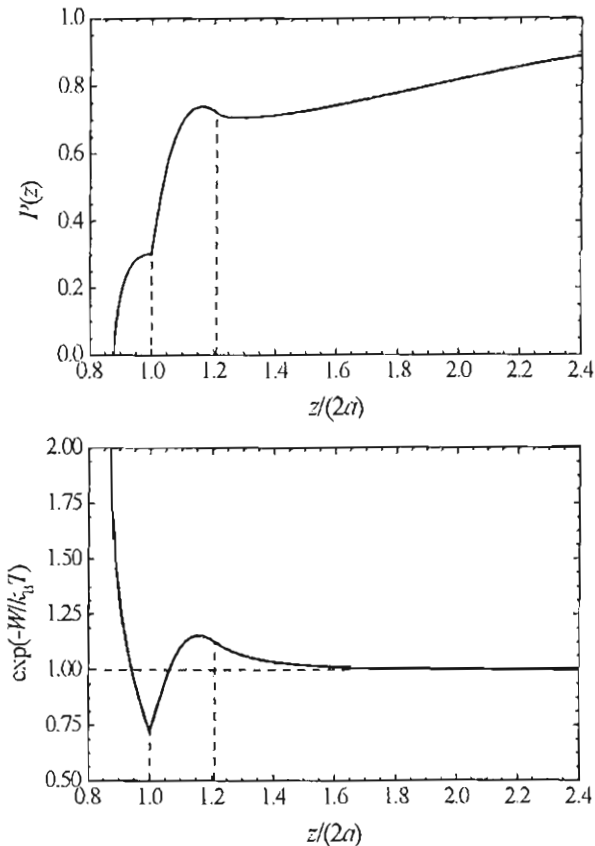


Фиг. 10.12. Фактор на взаимодействие.

Разгледаният модел може да се прилага и за изследване деформацията на микроемулсионни капки. На Фиг. 10.11 е илюстрирана зависимостта на дебелината на образуване на филм от размера на микроемулсионните капки. При тези системи междуфазовото напрежение обикновено е много ниско и като типична стойност е избрана $0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Тогава определено значение в енергията на деформация играе и Гибсовата еластичност на материалната граница (част 10.3), за Фиг. 10.11 тя варира както следва: (1) пренебрежимо малка; (2) $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$; (3) $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Хамакерова константа е избрана $A_H = 10^{-20} \text{ J}$ и повърхностно активното вещество е разтворено във фазата на филма. С нарастването на размера нараства и h_{it} . По-високите Гибсови еластичности за тези системи са от определено значение за по-голямата повърхностна енергия и подтискането на деформацията.

Интересно е да се проследи зависимостта на фактора на взаимодействие $F_F(0)$, дефиниран с (10.10a) за микроемулсионната система илюстрирана на Фиг. 10.11. Означенията за кривите и параметрите на Фиг. 10.12 са същите както и на Фиг. 10.11. За сравнение са дадени и кривите (4) за тангенциално неподвижни граници и (5) за идеални междуфазови граници при пренебрегване на деформацията и същото

Ван дер Ваалсово взаимодействие. Случаят на идеални междуфазови граници е пресметнат с използване на резултатите от част 7.1. Вижда се голямото значение на деформируемостта на микроемулсионните капки за промяната на скоростта им на флокулация.

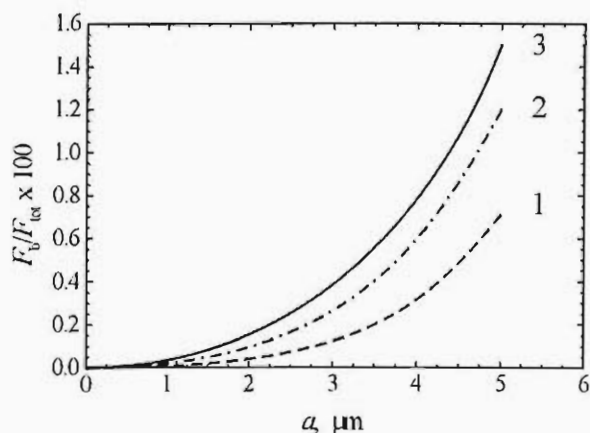


Фиг. 10.13. Зависимост на вероятността $P(z)$ и енергията на взаимодействие от разстоянието между две микроемулсионни капки.

добре подчертан, както и локалният минимум малко след възникване на деформацията. Зависимостта на вероятността $P(z)$ е типична, както и за другите случаи.

Разгледаните на Фиг. 10.8-10.11 стойности за дебелините на образуване на филм са доста ниски. Това би навело на мисълта те да се сравнят със съответните стойности за случая на действие на подемна сила, типичен за седиментационните процеси и процесите на кремиране. Ако се пресметнат тези дебелини за подемна сила, използвайки резултатите от част 7.2, се получават нефизично малки дебелини (от порядъка на 0.1 nm). Това показва, че силите разгледани в тази част, валидна за мини и микроемулсионни капки, са много по-големи от подемната сила на индивидуална капка и вероятно те са отговорни за цялостното поведение на такива емулсионни системи. Тези оценки са подкрепени с пресмятането на големината на Брауновата сила.

За да се получи по-пълна представа за начина на протичане на процеса на дифузия, на Фиг. 10.13 са дадени вероятността $P(z)$ и енергията на взаимодействие като функция от разстоянието между центровете на масите на две микроемулсионни капки. Размерът на капките е 10 nm, междуфазовото напрежение е 0.1 mN.m^{-1} , стабилизирани са с типично нейногенно повърхностно активно вещество, разтворено в непрекъснатата фаза с пренебрежим принос на Гибсовата еластичност в енергията на деформация и типична за тези системи стойност на Хамакеровата константа $A_H = 10^{-20} \text{ J}$. Пунктирните линии съответстват на момента на първоначално образуване на филм и на момента на формиране на неговия краен радиус R . Максимумът на енергията на взаимодействие (съответства на минимум на експоненциалния фактор) в момента на крайното формиране на филма е много



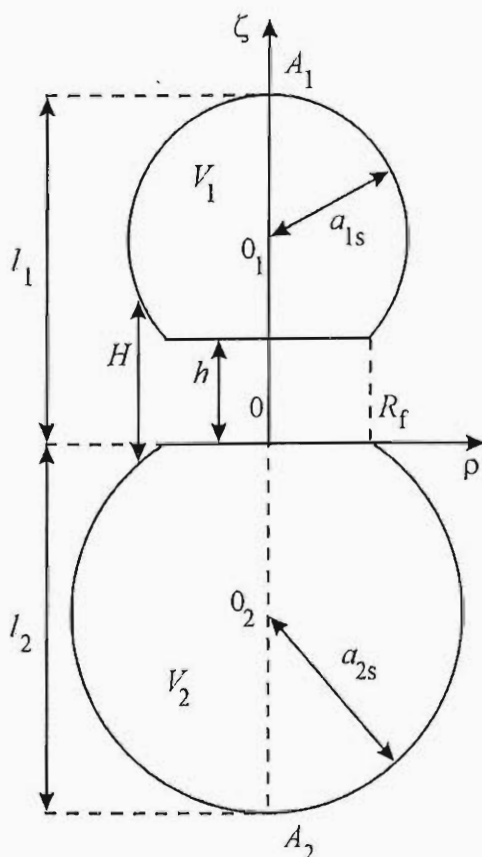
Фиг. 10.14. Отношение на подезната към Брауновата сила за миниемулсионни капки.

Брауновата сила е повече от 100 пъти по-голяма, отколкото подезната сила на индивидуална капка. Отношението нараства много бързо с размера и при достигане на размери от порядъка 10 μm вече подезната сила става по-голяма от Брауновата, но за такива големи размери не може да се прилага и разгледаният обобщен подход на Смолуховски. Следователно съществува много ясно разделение между микро и миниемулсионните системи и стандартните емулсионни системи, за които в части 10.4 и 10.5 са дадени обобщения на правилото на Банкрофт.

10.3. ЕНЕРГИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЕМУЛСИОННИ КАПКИ

За определяне на разклинящото налягане при хидродинамичните задачи за изтъняване и устойчивост на филми между две деформирани или недеформирани капки (части 7, 8 и 9) в случай на микронни капки, от голямо значение е да се отчете както енергията на взаимодействие в плоскопаралелната част на филма, така и енергията на взаимодействие на повърхностите в областта на менискуса. За филми, образувани между големи капки и с големи радиуси на филмите R , е достатъчно да се вземат под внимание само силите на взаимодействие в плоскопаралелната част на филма. Отчитането на влиянието на сферичната част от капките е също така от определящо значение при пресмятането на фактора на взаимодействие за миниемулсионни системи (част 10.2). Ако за близкодействащите междумолекулни взаимодействия, като електростатични, стерични и др., може да се приложи подхода на Derjaguin, B. V., 1934, 1989 и Derjaguin, B. V. *et al.*, 1987, то в случай на далекодействащи междумолекулни сили като Ван дер Ваалсовите е необходимо енергията на взаимодействие да се пресметне точно и после да се правят асимптотични разложения [3, 11, 13, 32].

На Фиг. 10.14 е показано отношението на подезната сила на индивидуална капка към Брауновата сила като функция от размера на капката. Избрани са: нейногенно повърхностно активно вещество, разтворено в непрекъснатата фаза, междуфазово напрежение 1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$; разлика на плътностите на двете фази 0.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Илюстрирани са числените резултати при три различни стойности на Хамакеровите константи: (1) $A_H = 5 \times 10^{-21}$ J; (2) $A_H = 10^{-20}$ J; (3) $A_H = 5 \times 10^{-20}$ J. Тази графика потвърждава направения по-горе косвен извод, че



Фиг. 10.15. Геометрия на разглежданата система.

На Фиг. 10.15 е показана геометрията на изследваната система: V_k - обем на капката; O_k - център на сферичната част с радиус a_{ks} ; a_k - радиус на недеформираната сферична капка; A_k - най-отдалечената точка на профила на капката, намираща се на разстояние l_k от центъра на цилиндричната координатна система O ; ρ , ϕ и ζ - съответно радиална, меридианна и вертикална координати на цилиндричната координатна система, разположена в медианната равнина на филма; H - локална дебелина на филма с минимално разстояние между повърхностите h . В резултат на деформацията се е образувал плоскопаралелен филм с радиус R_f , който може да е различен от крайния радиус на формирания вече филм R . В действителност тази геометрия е приближена, но много близка до реалната, определена посредством точното решение на уравнението на Лаплас за профила в Denkov, N. D. *et al.*, 1995. На базата на тази геометрия може да се оцени влиянието както на филма, така и на капките

като цяло.

Енергията на Ван дер Ваалсовото взаимодействие при малки разстояния между частиците може да се дефинира по формулата на Hamaker, H. C., 1937:

$$W_{VdW} = -\frac{1}{\pi^2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{A_H dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6}, \quad (10.13a)$$

където радиус векторите \mathbf{r}_k на всяка една точка в обема V_k имат координати $(\rho_k, \phi_k, \zeta_k)$ за $k = 1, 2$. По принцип Хамакерова константа A_H може също да зависи от разстоянието (виж част 2.5), но за да може да се получи аналитичен израз, позволяващ асимптотични оценки за малки разстояния, тук тя се счита за постоянна величина. За разглежданата геометрия на Фиг. 10.15 формулата (10.13a) се свежда до:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{4\pi^2} \int_0^{l_1} \int_0^{l_2} \int_0^{b_1} \int_0^{b_2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F_6 d\phi_2 d\phi_1 dx_2 dx_1 d\zeta_2 d\zeta_1, \quad (10.13b)$$

където безразмерната плътност на енергията е зададена с:

$$F_6 = [x_1 + x_2 - 2\sqrt{x_1 x_2} \cos(\phi_1 - \phi_2) + (\zeta_1 + \zeta_2)^2]^{-3}. \quad (10.13c)$$

В (10.13b) координатите на най-отдалечените точки A_k са:

$$l_1 = h + a_{1s} + \sqrt{a_{1s}^2 - R_f^2} \quad \text{и} \quad l_2 = a_{2s} + \sqrt{a_{2s}^2 - R_f^2}, \quad (10.13d)$$

а границите на интегриране b_k са дефинирани като:

$$b_k \equiv a_{ks}^2 - (l_k - a_{ks} - \zeta_k)^2 \quad k = 1, 2. \quad (10.13e)$$

След взимането на четирите вътрешни интеграла в (10.13b) се получава формулата [3]:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{4\pi^2} \int_h^{l_1} \int_0^{l_2} F_2 d\zeta_2 d\zeta_1, \quad (10.14a)$$

където плътността F_2 е дефинирана като:

$$F_2 \equiv \frac{b_1 + b_2 - \sqrt{Q}}{4(\zeta_1 + \zeta_2)^4} + \frac{b_1 + b_2 + (\zeta_1 + \zeta_2)^2}{4(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \sqrt{Q}}, \quad Q \equiv [b_1 + b_2 + (\zeta_1 + \zeta_2)^2]^2 - 4b_1 b_2. \quad (10.14b)$$

Този резултат сам по себе си е важен, защото дава енергията на взаимодействие на два успоредни диска с различни радиуси $W_{VdW, disks} = -A_H F_2 / (4\pi^2)$. Тя може да се използва за пресмятане на Ван дер Ваалсовите взаимодействия на тела с произволна ротационна симетрия. В [3] аналитично е пресметнат интегралът (10.14a) за разгледаната симетрия. Поради доста дългата формула тук ще се разгледат само някои по-важни частни случаи.

В случай на *еднакви по размер капки* ($a_s \equiv a_{1s} = a_{2s}$, $l \equiv l_2$, $l_1 = l + h$) се получава:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{12} \left\{ \frac{2a_s l}{(l+h)^2} + \frac{2a_s l}{h(2l+h)} + 2 \ln \left[\frac{h(2l+h)}{(l+h)^2} \right] + \frac{R_f^2}{h^2} - \frac{2R_f^2}{h(l+h)} - \frac{2R_f^2}{(l+h)[2(l-a_s)+h]} + \frac{d^2(d-h)}{2h[2(l-a_s)+h]^2} - \frac{2R_f^2(2l^2+lh+2a_s h)}{h(l+h)^2[2(l-a_s)+h]^2} \right\}, \quad (10.15a)$$

където $d = \sqrt{h^2 + 4R_f^2}$.

За взаимодействие на *деформирана капка с твърда подложка* ($l_1 \rightarrow \infty$, $a_{1s} \rightarrow \infty$, $a_s \equiv a_{2s}$, $l \equiv l_2 = a_s + \sqrt{a_s^2 - R_f^2}$) следва:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{2a_s}{l+h} + \frac{2a_s}{h} + 2 \ln \left(\frac{h}{l+h} \right) + \frac{R_f^2}{h^2} - \frac{2R_f^2}{hl} \right]. \quad (10.15b)$$

За *две еднакви по размер слабо деформирани капки*, т.е. $R_f^2 / a_s^2 \ll 1$, с точност до R_f^4 / a_s^4 от (10.15a) следва асимптотичната формула:

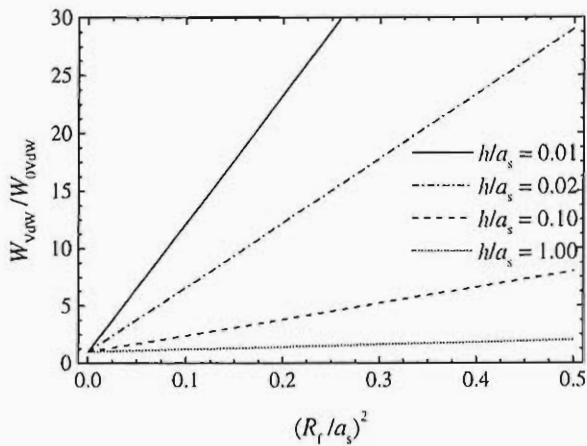
$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{6} \left\{ \frac{2a_s^2}{(2a_s+h)^2} + \frac{2a_s^2}{h(4a_s+h)} + \ln \left[\frac{h(4a_s+h)}{(2a_s+h)^2} \right] + \frac{64a_s^5 R_f^2}{h^2(2a_s+h)^3(4a_s+h)^2} \right\}. \quad (10.15c)$$

При малки разстояния между капките $h/(2a_s) \ll 1$ от (10.15c) се получава простата зависимост

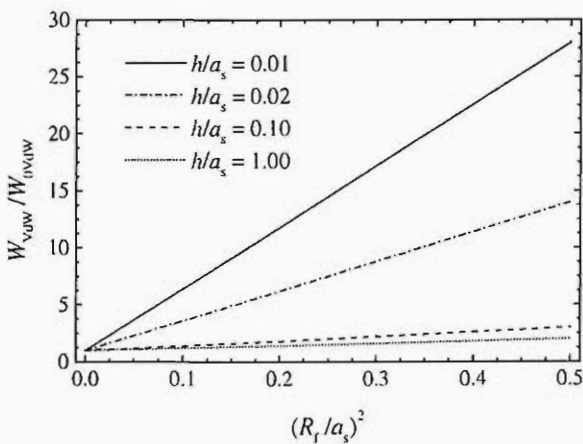
$$W_{VdW} = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{3}{4} + \frac{a_s}{h} + 2 \ln \left(\frac{h}{a_s} \right) + \frac{R_f^2}{h^2} - \frac{2R_f^2}{ha_s} \right]. \quad (10.15d)$$

Оказва се, че тази формула има много по-широка степен на валидност. Тя дава много добри резултати при $h/a_s < 0.3$ и $R_f/a_s < 0.7$ и може да се използва за изследванията,

проведени в част 10.2. Важно е да се отбележи, че тези резултати не могат да бъдат получени чрез използване на подхода на Derjaguin, B. V., 1934, 1989 и Derjaguin, B. V. *et al.*, 1987.



Фиг. 10.16. Влияние на деформацията на W_{VdW} за деформирани еднакви капки.



Фиг. 10.17. Влияние на деформацията на W_{VdW} за капка и твърда стена.

На Фиг. 10.16 е илюстрирано влиянието на деформацията на Ван дер Ваалсовата енергия на взаимодействие между две капки с еднакви размери. За сравнение е нанесено отношението на W_{VdW} към енергията за недеформирани сфери W_{0VdW} . Разгледани са както малки, така и големи разстояния между частиците. Вижда се, че с увеличаване на радиуса приносят на деформацията нараства. Той е много по-силно изразен за малките дебелини на филмите, където разликите могат да достигнат до повече от 30 пъти.

На Фиг. 10.17 е показано аналогичното влияние на деформацията, но когато едната капка е заменена с твърда подложка. Ефектите са аналогични на дадените във Фиг. 10.16. При едни и същи дебелини и радиуси на филмите различията в този случай са по-малки, защото едната обемна фаза (твърдата фаза) остава непроменена. Интересно е да се отбележи квадратичната зависимост от радиуса на филма на двете фигури. Това потвърждава валидността на направените

по-горе асимптотични разложения по радиуса на филма.

Една друга много важна компонента на енергията е *енергията на деформация* на индивидуалната капка W_{sd} . Тя се дефинира като ([3] и Denkov, N. D. *et al.*, 1991):

$$W_{sd} = 2 \int_{\text{sphere}}^{\text{deformed drop}} \gamma(S) dS, \quad (10.16a)$$

където междуфазовото напрежение на капката $\gamma(S)$ посредством еластичността може да зависи от площта на повърхността. При малки изменения на площта от началната и стойност $S_0 = 4\pi a^2$ за сфера с радиус a , след развиване на междуфазовото напрежение в ред и интегриране на (10.16a), се получава:

$$W_{sd} = 2\gamma_0(S - S_0) + E_A S_0 \left(\frac{S}{S_0} - 1\right)^2, \quad E_A \equiv \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln S}\right)_0, \quad (10.16b)$$

където γ_0 е несмутеното междуфазово напрежение и E_A е еластичността на сферичната междуфазова граница, която за неразтворими повърхностно активни вещества съвпада с Гибсовата еластичност. При малки изменения на площта за еднакви по размер капки, след като се развие в ред изменението на площта и се замести в (10.16b), се получава крайният вид на енергията на деформация:

$$W_{sd} = \pi a^2 \left(\frac{\gamma_0}{2} \frac{R_f^4}{a^4} + \frac{E_A}{64} \frac{R_f^8}{a^8} \right), \quad \frac{R_f^2}{a^2} \ll 1. \quad (10.16c)$$

Важно е да се отбележи, че за обикновени системи влиянието на еластичността може да се пренебрегне. За микроемулсионни системи обаче, където междуфазовото напрежение е много ниско и еластичността е голяма, както е показано на Фиг. 10.11 в част 10.2, еластичността играе определена роля и не може да се пренебрегва. Също така не случайно радиусът на сферичната част на капката е означен с a_s . Поради постоянството на обема на капката, в резултат на деформацията за да се запази обема е необходимо радиусът на сферичната и част да се увеличи. При малки деформации този ефект е от висок ред, защото $a_s/a \approx 1 + R_f^4/(16a^4)$.

Останалите компоненти на енергията на взаимодействие могат да се определят по метода на Derjaguin, В. V., 1934, 1989 и Derjaguin, В. V. *et al.*, 1987. Стеричните, осцилаторните и др. взаимодействия са разгледани в [11,13,32]. Тук ще се дадат само някои резултати за *електростатичната енергия на взаимодействие* [3]. След като се замести плътността на енергията в подхода на Дерягин и се проведе интегрирането, се получават различните възможни аналитични решения.

(i) Когато *повърхностните потенциали са малки*: (а) за случая на *постоянен повърхностен потенциал* ψ_{ks} на повърхностите на двете капки:

$$W_{el} = \frac{\varepsilon a_{1s} a_{2s}}{4(a_{1s} + a_{2s})} \{ (\psi_{1s} + \psi_{2s})^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] + (\psi_{1s} - \psi_{2s})^2 \ln[1 - \exp(-\kappa h)] \} + \\ + \frac{\varepsilon \kappa R_f^2}{8} \left\{ \frac{2\psi_{1s}\psi_{2s}}{\sinh(\kappa h)} - (\psi_{1s}^2 + \psi_{2s}^2) [\coth(\kappa h) - 1] \right\}; \quad (10.17a)$$

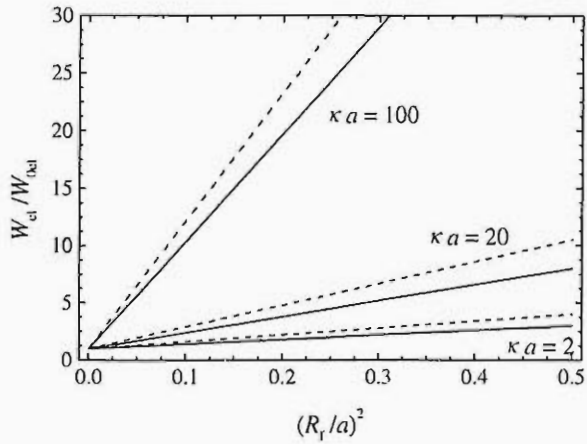
(b) за случая на *постоянен повърхностен заряд* ρ_{ke} на междуфазовите повърхности:

$$W_{el} = -\frac{4\pi^2 a_{1s} a_{2s}}{\varepsilon \kappa^2 (a_{1s} + a_{2s})} \{ (\rho_{1e} + \rho_{2e})^2 \ln[1 - \exp(-\kappa h)] + (\rho_{1e} - \rho_{2e})^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \} + \\ + \frac{2\pi^2 R_f^2}{\varepsilon \kappa} \left\{ \frac{2\rho_{1e}\rho_{2e}}{\sinh(\kappa h)} + (\rho_{1e}^2 + \rho_{2e}^2) [\coth(\kappa h) - 1] \right\}. \quad (10.17b)$$

(ii) За *големи повърхностни потенциали*, ако припокриването на електричните слоеве е малко, следва:

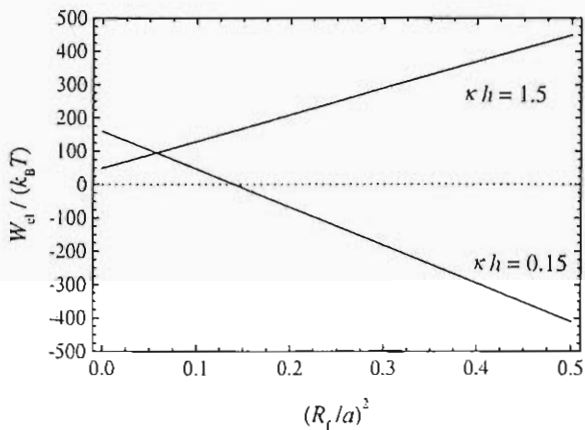
$$W_{el} = \frac{64\pi}{\kappa} k_B T c_{el} \tanh\left(\frac{\Phi_{1s}}{4}\right) \tanh\left(\frac{\Phi_{2s}}{4}\right) \exp(-\kappa h) \left[R_f^2 + \frac{2a_{1s}a_{2s}}{\kappa(a_{1s} + a_{2s})} \right]. \quad (10.17c)$$

В (10.17) са използвани стандартните означения: ϵ диелектрична проникваемост; $1/\kappa$ - Дебаева дължина; c_{el} - концентрация на електролит; Φ_{ks} - безразмерни повърхностни потенциали. Интересно е да се отбележи, че зависимостта от радиуса на филма е квадратична, което прави взаимодействието във филма по сравнение с това в мениска доминиращо при малки дебелини.



Фиг. 10.18. Зависимост на енергията на електростатично взаимодействие от радиуса на филма.

Филма приносът му нараства съществено. Тази зависимост е много по-силна при по-големите стойности на обратната Дебаева дължина.



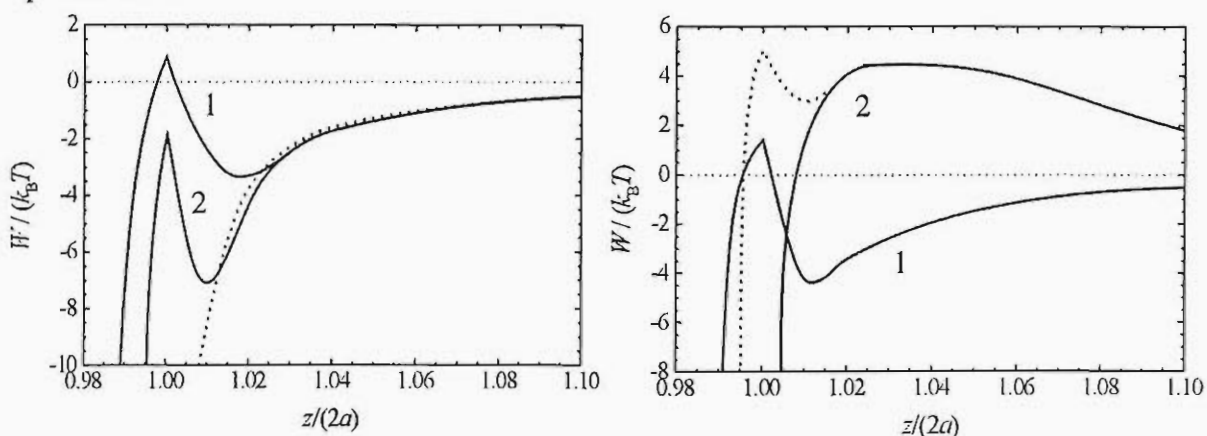
Фиг. 10.19. Енергия на електростатично взаимодействие за деформирани капки с различни повърхностни потенциали при две дебелини на филма.

електростатичната енергия са много високи и с увеличаване на радиуса на филма те се

На Фиг. 10.18 е илюстрирано влиянието на радиуса на филма върху енергията на електростатично взаимодействие на две еднакви капки. За по-голяма нагледност тя е нормирана със енергията на същата система W_{0el} , но за сферични капки. Показани са случаите на различна Дебаева дължина: $\kappa a = 2$; $\kappa a = 20$; $\kappa a = 100$. За всички криви $\kappa h = 2$. Плътните линии отразяват приближението за постоянен повърхостен потенциал (10.17a), а пунктирните линии отговарят на постоянен повърхостен заряд (10.17b). Вижда се, че с увеличаване на радиуса на

Известно е [13], че при различни повърхостни потенциали енергията на взаимодействие може да бъде както на привличане, така и на отблъскване. Този ефект е демонстриран на Фиг. 10.19. Дадена е енергията на електростатично взаимодействие в $k_B T$ единици като функция от радиуса на филма за капки $1 \mu m$, концентрация на електролит отговаряща на $\kappa a = 20$ и различни повърхостни потенциали $\psi_{1s} = 10 mV$ и $\psi_{2s} = 20 mV$. Двете линии съответстват на различни дебелини на филма: малка дебелина $\kappa h = 0.15$ и 10 пъти по-голяма дебелина $\kappa h = 1.5$. Стойностите на

променят съществено. Важно е да се отбележи промяната на знака при по-малките дебелини на филма. Докато за по-големите дебелини наклонът е положителен, т.е. увеличаването на радиуса увеличава енергията на взаимодействие, то за по-малките дебелини е точно обратното. Увеличаването на радиуса на филма намалява енергията на електростатично взаимодействие и при определени размери на филма тя даже променя знака си, т.е. електростатичното отблъскване се сменя с електростатично привличане.

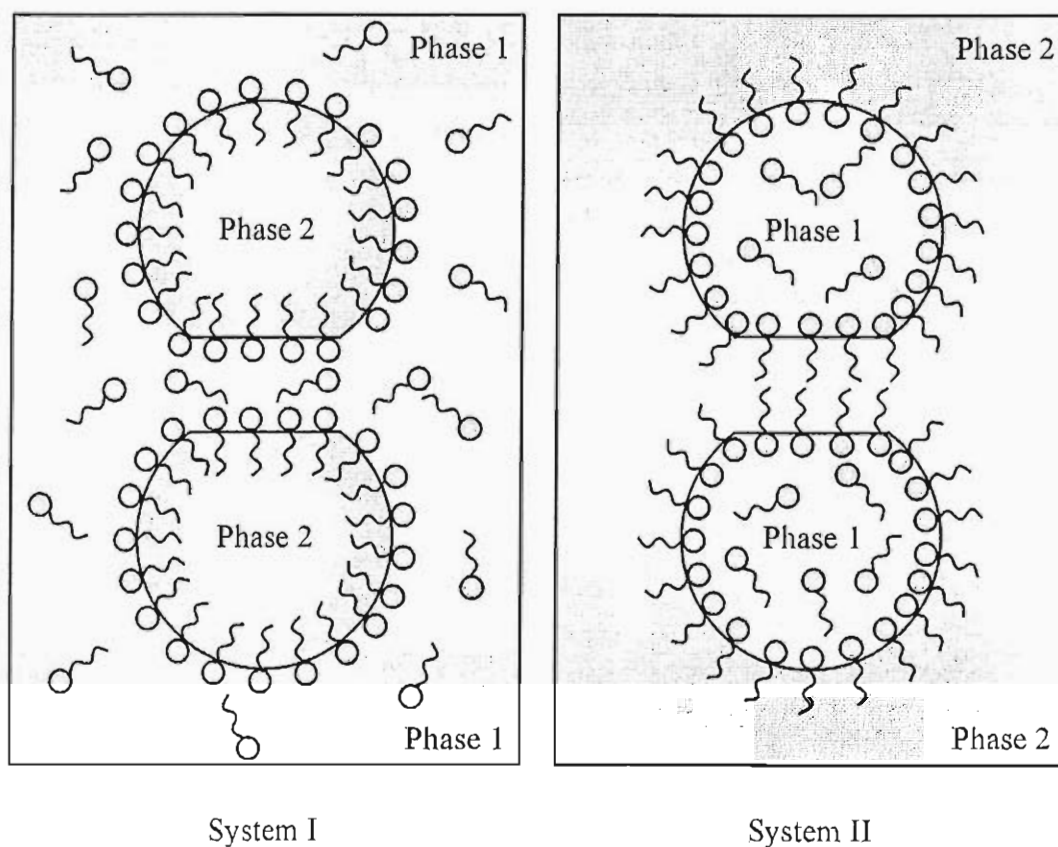


Фиг. 10.20. Зависимост на енергията на взаимодействие за две деформирани капки в процеса на тяхното приближаване от разстоянието между тях. Лявата графика е без електростатично взаимодействие, а дясната с отчитането му.

На Фиг. 10.20 е показана енергията на взаимодействие при приближаване на две деформируеми капки, образуване на филм, изтъняването му и сливане на капките (част 10.2). Размера на капките е 100 nm за крива 1 и 200 nm за крива 2 на лявата графика, междуфазовото напрежение е 1 mN.m^{-1} . С пунктирна линия е показана евентуалната енергия, ако нямаше деформация. Отчетени са само Ван дер Ваалсовите взаимодействия. Вижда се образуването на филм, изтъняването му и голямото му влияние за по-бавната флокулация на частицата. За сравнение на дясната графика при същото междуфазово напрежение и размер на капката 100 nm е дадена енергията на електростатично взаимодействие при големи и малки концентрации на електролит 0.1 M (крива 1) и 0.001 M (крива 2). Вижда се, че при по-малката концентрация на електролит филм не се образува и капките флокулират много по-бързо, докато при по-голямата концентрация влиянието на образувания филм е съществено. За илюстрация с пунктирна линия е показано как би се развила системата ако евентуално се образуваше филм и при по-малката концентрация. Тези графики демонстрират колко е важно да се познава и отчита правилно енергията на взаимодействие между капките, за да може да се прогнозира поведението на мини- и микроемулсионните системи. Тези енергии на взаимодействие участват и във формирането на разклинящото налягане за големи капки и филми при емулсиите със стандартни размери на капките.

10.4. ОБОБЩЕНИЕ НА ПРАВИЛОТО НА БАНКРОФТ ЗА ЕМУЛСИИ С ОТЧИТАНЕ НА ТЪНКИТЕ ТЕЧНИ ФИЛМИ МЕЖДУ КАПКИТЕ

Както беше подчертано в увода към тази част, съществуват различни правила, свързващи стабилността на емулсиите с физическите характеристики на фазите и повърхностно активните вещества. Един подход за развитие и обобщение на правилото на Bancroft, W. D., 1913 е предложен от Ivanov, I. B., 1980. Той се основава на идеята на Davies, J. & Rideal, E., 1963, че по време на хомогенизирането и непосредствено след него в сложната смес съществуват и двата типа капки флуид 1 във флуид 2 и обратното флуид 2 във флуид 1 и също така най-разнообразни вложени една в друга структури от тези типове. Но с течение на времето ще просъществува само тази конфигурация, чиято скорост на коалесценция е най-малка. Тя ще определи и типа на крайната емулсия. На тази основа в [4,11,13,18,37] са дадени различни интерпретации и обобщения на правилото на Банкрофт.



Фиг. 10.21. Два възможни типа емулсии, съществуващи непосредствено след хомогенизирането на системата. Тип I – повърхностно активното вещество е разтворено в непрекъснатата фаза (фаза 1). Тип II – повърхностно активното вещество е разтворено в капките (фаза 1).

За определеност се предполага, че повърхностно активното вещество е разтворимо само в едната фаза (фаза I на Фиг. 10.21). Непосредствено след хомогенизирането на емулсията равновероятно се образуват и двете системи: система I, където повърхностно активното вещество е разтворено в непрекъснатата фаза I; система II, в която то се намира преимуществено в капките. При еднакви начални условия скоростта на коалесценция на двете системи $(Rate)_I$ и $(Rate)_{II}$ е пропорционална на скоростните константи на коалесценция $(k_{2,1}^c)_I$ и $(k_{2,1}^c)_{II}$, дефинирани в част 10.1, и обратно пропорционална на времето на живот на филма в двете системи τ_I и τ_{II} , т.е.:

$$\frac{(Rate)_I}{(Rate)_{II}} = \frac{(k_{2,1}^c)_I}{(k_{2,1}^c)_{II}} = \frac{\tau_{II}}{\tau_I}. \quad (10.19a)$$

Както беше показано в част 8.2 критичните дебелини на изтъняващите филми не зависят съществено от концентрацията на повърхностно активно вещество и са значително по-малки от дебелината на образуване на филм. По тази причина може да се предположи, че времето на живот на филма е обратно пропорционално на скоростта на изтъняване на филма непосредствено преди достигане на критичната му дебелина. За случая на система I се използва резултатът за скоростта на изтъняване на филм от част 7.3, а за случая на система II – резултатът за скоростта на сближаване на повърхностите от Ivanov, I. B. & Traykov, T. T., 1976 и Traykov, T. T. & Ivanov, I. B., 1977. Следователно една оценка на (10.19a) с доста висока степен на достоверност е

$$\frac{(Rate)_I}{(Rate)_{II}} \approx (486\rho_d D_s^3)^{1/3} \left(\frac{h_{Icr}^3}{h_{IIcr}^2}\right)^{1/3} \left(\frac{\eta_d}{R^2}\right)^{1/3} \frac{p_c - \Pi_I}{E_G (p_c - \Pi_{II})^{2/3}}. \quad (10.19b)$$

В (10.19b) се използват възприетите означения: ρ_d и η_d са плътността и динамичният вискозитет на течността в капката; h_{Icr} и h_{IIcr} са критичните дебелини на филма при система I и II; Π_I и Π_{II} са разклинящите налягания във филма при система I и II; R е радиусът на филма, който е приет за еднакъв за двете системи поради еднаквото капилярно налягане p_c ; D_s и E_G са повърхностният дифузионен коефициент и Гибсовата еластичност, отразяващи динамичните свойства на междуфазовата граница (повърхностният вискозитет за простота на изводите е пренебрегнат).

От тази проста формула могат да се направят редица заключения за еволюцията на емулсията непосредствено след нейното хомогенизиране.

1. Ако разклинящите налягания Π_I и Π_{II} са пренебрежимо малки по сравнение с капилярното налягане p_c , то практически за всички типове повърхностно активни вещества отношението (10.19b) е много малко. Този резултат може да се разглежда и като едно доказателство на правилото на Банкрофт, че крайният тип на емулсията е този, при който повърхностно активното вещество е разтворено преимуществено в

непрекъснатата фаза. Тогава стабилността се определя основно от хидродинамични фактори и затова често се използва термина *кинетична стабилност на емулсията*.

2. Разклинящото налягане играе особено важна роля при по-малки капилярни налягания или при силно изразени взаимодействия (части 10.2 и 10.3). При определени условия то може да промени поведението на емулсията, дори да смени нейния тип. Например, ако $p_c - \Pi_{II} \rightarrow 0$ при крайни стойности на $p_c - \Pi_I$, то отношението (10.19b) може да стане много голямо, което означава, че система II може да стане *термодинамично стабилна емулсия*. Това е случаят на емулсии масло във вода, стабилизирани с маслено разтворими повърхностно активни вещества. Също така ако например $p_c - \Pi_I \rightarrow 0$, то също се получават термодинамично стабилни емулсии, които могат да достигнат изключително високи обемни части до 95% и да образуват силно деформирани подредени структури (Kunieda, H. *et al.*, 1990).

3. Гибсовата еластичност E_G подтиска повърхностната подвижност и с това намалява отношението (10.19b). Следователно, тя спомага образуването на емулсия I. Обратното, повърхностният дифузионен коефициент D_s е в числителя на (10.19b) и следователно, повърхностната дифузия действа в обратна посока, т.е. нейното нарастване подтиска градиентите на междуфазовото напрежение, с което прави ефектите на повърхностната еластичност по-слабо изразени.

4. С нарастването на размера на капките нараства и радиусът на филма R и намалява капилярното налягане. Това спомага образуването на емулсия I, но тази зависимост е доста слаба.

5. Отношението на критичните дебелини на двете системи влияе слабо на типа на емулсията, но самата стойност на критичната дебелина е от определящо значение за големината на разклинящото налягане и с това играе много важна косвена роля.

6. Вискозитетът на непрекъснатата фаза практически не влияе на типа на емулсията. Много слаба е и зависимостта от вискозитета на фазата в капките. Този факт е в пълно съгласие с експерименталните резултати, публикувани в Davies, J. & Riedal, E., 1963, стр. 381. Важно е да се отбележи, че този извод е за обикновения тип емулсии. Съществува също така и един друг клас емулсии, за които вискозитета на капките е 7 порядъка по-висок от този на непрекъснатата фаза и тогава (10.19b) приема големи стойности, т.е. ще се образува емулсия II. Това са широко използваните в практиката bitumen emulsions.

7. Междуфазовото напрежение само по себе си не участва в (10.19b), но то определя големината на капилярното налягане. Наличието на допълнително добавен електролит в разтвора действа на стабилността посредством промяната на електростатичната компонента на разклинящото налягане. Добавянето на сол променя съществено и повърхностните свойства на междуфазовите граници (виж част 4), с което косвено въздейства на еволюцията на емулсионната система.

8. Ефектът на температурата е много силно изразен. Както е известно (Schick, M. J., 1986) промяната на температурата съществено влияе на разтворимостта и повърхностната активност на нейногенните повърхностно активни вещества. При високите температури те стават повече маслоразтворими, с което способстват за образуването на обратните емулсии вода в масло. Разтворимостта може да промени типа на емулсията формирана при РИГ. Повърхностната активност се променя по доста сложен начин, но за стабилността на конкретен тип I или II е важна промяната на Гибсовата еластичност и междуфазовото напрежение.

9. Повърхностно активните добавки променят адсорбцията на основното повърхностно активно вещество, Гибсовата еластичност и междуфазовото напрежение. Дори и в много малки количества, ако те са например разтворени в капките и имат по-голяма повърхностна активност от основния емулсификатор, те могат изцяло да превърнат повърхността в идеална от реологична гледна точка и да разрушат емулсията. Това е и основният принцип на действие на деемулсификаторите. Добавките могат също така да променят и повърхностния заряд в случай на йоногенни повърхностно активни вещества, например добавки от алифатни алкохоли променят съществено повърхностните свойства на йоногенните повърхностно активни вещества. Това действа съществено на промяната на електростатичната компонента на разклинящото налягане. Използваните протеини или полимери се адсорбират по специфичен начин на междуфазовите граници и способстват за допълнителното стерично взаимодействие между повърхностите на филма. Те могат да подпомагат образуването на емулсия I или II в зависимост от конформацията им на повърхността и повърхностната им активност.

10. Моментът на огъване на междуфазовата повърхност B_0 също може да оказва влияние върху формирането на крайния тип на емулсията. Това заключение не може пряко да се илюстрира от (10.19b). Известно е, че $B_0 = -k_c H_0$, където H_0 е спонтанната кривина на повърхността и k_c е модулът на еластичност при огъване на междуфазовата повърхност (Kralchevsky, P. A. *et al.*, 1994). Типична стойност за момента на огъване е $B_0 \approx 5 \times 10^{-11}$ N. Като правило за емулсии от тип масло във вода B_0 противодейства на образуването на филм в зоната на контакт на капките, но за системите вода в масло е точно обратното (Denkov, N. D. *et al.*, 1995). Количествена представа за този ефект се получава чрез отчитане на енергията на огъване W_c в пълната енергия на взаимодействие между капките (виж част 10.3 и [3]):

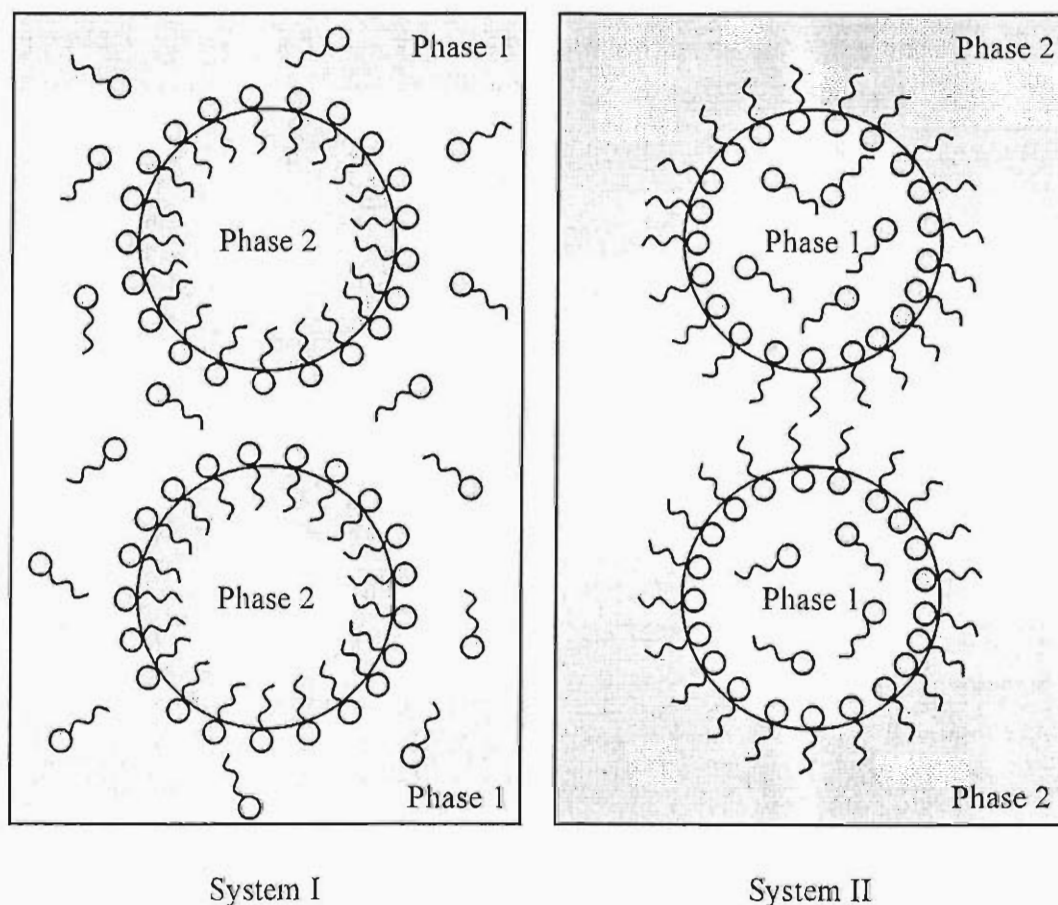
$$W_c = -2\pi B_0 \frac{R^2}{a}, \quad \frac{R^2}{a^2} \ll 1, \quad (10.20)$$

където a е радиусът на недеформираната капка. Следователно $W_c > 0$ за взаимодействията на капките в емулсия масло във вода и $W_c < 0$ за обратната система. Това означава, че моментът на огъване на повърхността действа стабилизиращо на

системата масло във вода и дестабилизира обратните емулсии. Този извод е в пълно съгласие с експерименталните резултати на Корег, G. J. M. *et al.*, 1995. Отбелязаният ефект е от значение за микро и миниемулсии, защото енергията на единица площ на филма намалява с увеличаване размера на капките.

Важно е да се има предвид, че направените в тази част изводи са на базата на (10.19b) където априори е предположено, че филм се е образувал. Както е показано в части 7.2, 10.2 и 10.3 за малки капки в много случаи не може да се образува филм и това изисква промяната на критерия (10.19b), направена в следващата част.

10.5. ОБОБЩЕНИЕ НА ПРАВИЛОТО НА БАНКРОФТ ЗА ЕМУЛСИИ С МИКРОНИ РАЗМЕРИ НА КАПКИТЕ



Фиг. 10.22. Два възможни типа емулсии с недеформирани микро- или миникапки в тях. Тип I – повърхностно активното вещество е разтворено в непрекъснатата фаза (фаза I). Тип II – повърхностно активното вещество е разтворено в капките (фаза I).

В случай на микро и миниемулсионни системи капилярното налягане на капките в тях е толкова голямо, че те почти не се деформират в процеса на сближаването си.

Тогава обобщението на правилото на Банкрофт е по-различно от част 10.4 и то се базира на части 7.1, 8.1 и 10.3.

За интерпретация на критерия на стабилност (10.19a) в случая на недеформирани капки се използват резултатите от част 7.1 и 7.2. Когато повърхностно активното вещество е разтворено само в капките ще се предполага, че неговата дифузия е толкова бърза, че изтъняването на филма се описва от следната асимптотична формула за малки разстояния:

$$\frac{V_{II}}{V_{II\Gamma a}} \approx 0.811 \frac{\eta_2}{\eta_1} \sqrt{\frac{a}{h_{crII}}}, \quad (10.21a)$$

където вискозитетите на двете фази са означени с η_1 и η_2 и $V_{II\Gamma a}$ е скоростта на сближаване на две сферични частици с тангенциално неподвижни граници. За случая на система I се използва формулата за скоростта (7.11d). Тогава, аналогичният на (10.19b) критерий приема вида:

$$\frac{(\text{Rate})_{II}}{(\text{Rate})_I} \approx 0.811 \sqrt{\frac{a}{h_{crII}}} \frac{2h_{crI}}{h_s} \left[\left(1 + \frac{h_{crI}}{d}\right) \ln\left(1 + \frac{d}{h_{crI}}\right) - 1 \right] \frac{(F - 2\pi af)_{II}}{(F - 2\pi af)_I}, \quad (10.21b)$$

където дебелините d и h_s са дефинирани в част 7.2 и отчитат единствено свойствата на междуфазовата граница, а f е енергията на взаимодействие на единица площ между капките. В типичния случай отново отношението е много по-голямо от 1 и системата, за която повърхностно активното вещество е разтворено в непрекъснатата фаза е по стабилна. Съществуват и определени различия, които се дискутират по-долу.

1. Ефектът на размера на капките е много ясно подчертан в (10.21b). За по-големите капки a нараства и следвайки разглежданията в част 8.1 критичните дебелини намаляват. Следователно отношението (10.21b) нараства. Този извод не може да се направи, ако се прилагат резултатите от предишната част 10.4. Това заключение има смисъл при еднотипни взаимодействия на междуфазовите граници в двата случая.

2. Междумолекулните взаимодействия включени в енергията f могат да бъдат качествено различни за двете системи поради смяната на типа на фазата и геометрията (виж например Фиг. 10.19). Но и за двете системи при изравняване на външнодействащите сили с разклинящото налягане се достига до термодинамично равновесие. Например при далекодействащи електростатични сили на отблъскване емулсия II достига по-бързо състоянието на равновесие от емулсия I. Следователно тя ще просъществува, което е точно в противоречие с класическата формулировка на Bancroft, W. D., 1913. Експерименталното потвърждение на това отклонение от правилото на Банкрофт е дадено от Binks, B. P., 1993.

3. Вискозитетът на обемната фаза не участва в (10.21b). Възможна е слаба зависимост в съответствие с дефинициите на d и h_s . Това потвърждава факта, че и за микронни капки не може да се очаква голямо влияние на вискозитета на фазите (виж заключение 6 от част 10.4).

4. Увеличаването на обемната и повърхностна дифузия подтиска градиентите на междофазовото напрежение и дестабилизира емулсията. Това се отразява в увеличаване на стойностите на d и h_s и увеличаване на отношението (10.21b).

5. За широк клас повърхностно активни вещества Гибсовата еластичност е толкова голяма, че повърхностите на капките при повърхностно активно вещество разтворено в непрекъснатата фаза са практически тангенциално неподвижни. Тогава критерият (10.19b) се опростява до:

$$\frac{(\text{Rate})_{\text{II}}}{(\text{Rate})_{\text{I}}} \approx 0.811 \sqrt{\frac{a}{h_{\text{crII}}} \frac{(F - 2\pi af)_{\text{II}}}{(F - 2\pi af)_{\text{I}}}} \quad (10.21c)$$

Това показва, че основна роля остава да играят междумолекулните сили на взаимодействие и критичните дебелини.

6. Ефектът на повърхностния вискозитет е пренебрегнат в (10.21b). Той се оценява с отношението $\eta_s / (\eta a)$ (виж част 7.1). Ако за случая на филм ролята на повърхностния вискозитет е почти пренебрежима, то за малки капки посоченото отношение може да приема големи стойности независимо от фазата, в която е разтворено повърхностно активното вещество. Тогава единствено отговорни за типа на емулсията остават междумолекулните взаимодействия в системите.

В заключение на част 10.4 и 10.5 е необходимо да се отбележи, че те представляват обобщения на правилото на Банкрофт, но не претендират да представляват рецептура за предсказване поведението на всяка една система. Дисперсните системи са толкова сложни и многообразни, че едва ли е възможно да се конструира единно правило за цялостно описание на тяхното поведение. Това разглеждане носи теоретичен характер и се базира на редица хипотези. Следователно, то не може да се прилага извън рамките на основните предположения:

(i) плоскопаралелен филм или сферични капки (не се отчита ролята на димпела и менискуса);

(ii) няма сили, които да препятстват скъсването на филма след образуването на дупка в него (каквито са разгледани в Kabalnov, A. & Weers, J., 1996 и Kabalnov, A. & Wennerström, H., 1996);

(iii) времеопределящият етап на адсорбция се счита за дифузионно-контролируем, т.е. не се взема предвид възможната бариера на дифузия;

(iv) концентрацията на повърхностно активно вещество е под критичната концентрация на мицелообразуване, няма отчетени ефекти на демицелизация, стратификация, структурни сили и др.);

(v) не са отчетени детайлно ефектите от повърхностния вискозитет;

(vi) изменението на адсорбцията и концентрацията при приближаване на обектите е предположено малко спрямо равновесните стойности, а в реалните системи след хомогенизиране разпределението на адсорбцията на повърхността е неравновесно.

ЗАКЛЮЧИТЕЛНИ БЕЛЕЖКИ

С голямото многообразие на ефекти дисперсните системи представляват една много атрактивна област в науката. Експерименталното им изследване поставя все нови и нови нерешени въпроси в теоретичен план. От особен интерес са емулсиите и пените, където специфичните ефекти на междуфазовите граници и ролята на повърхностно активните вещества е от особена важност за тяхното стабилизиране и обемна реология. Независимо че още в началото на века са поставени основите на изследванията на междуфазовите граници и реологичните им модели и на основните междумолекулни взаимодействия, и днес редица въпроси са останали нерешени и изискват сериозни научни изследвания в бъдеще.

В част 2 са дадени основните положения на математическото моделиране на динамиката на материална повърхност. От принципите на неравновесната термодинамика са изведени определящите феноменологични коефициенти, описващи повърхностната дифузия, вискозитет и еластичност. Разгледани са и основните компоненти на разклинящото налягане, възникващо между две взаимодействащи си междуфазови граници на малки разстояния между тях. В произволна координатна система на въртене е поставена хидродинамичната задача за движение на течност при наличие на материални граници и е демонстриран общ подход за решаване на задачите от този клас. Този път е необходимо да се следва при възникване на изследвания на нови ефекти, за да може да се постави правилно взаимосъгласуван математически модел на конкретното явление.

За да се проявят ефектите на еластичността на междуфазовите граници е необходимо да съществува градиент на повърхностното напрежение. Скоростта на дифузия от обема и повърхностната дифузия са фактори подтискащи тези градиенти, затова части 3 и 4 са отделени на изследване влиянието на повърхностно активните вещества върху релаксационното време. За експерименталното определяне на тези времена се използват динамични експерименти, при които се получава и допълнителна информация за еластичността и евентуално за повърхностния вискозитет на разширение на материалната граница. Тези величини не се измерват пряко и за тяхното определяне са необходими адекватни модели както за нейногенни, така и за йоногенни повърхностно активни вещества и мицеларни разтвори. Предложените в части 3 и 4 модели отразяват само една част от типичните явления. Има и редица специфични явления, които е необходимо да бъдат взети предвид в бъдещите изследвания: моделиране на смеси от повърхностно активни вещества; отчитане на възможните химични реакции както в обемната фаза, така и на повърхността; по-детайлно изследване кинетиката на адсорбция от мицеларни разтвори и обяснение на такива важни факти като, защо адсорбцията на повърхността разтвор/въздух е по-

голяма от адсорбцията на повърхността разтвор/маслена фаза за йоногенните повърхностно активни вещества; определяне на времето на релаксация за бариерния механизъм на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества и др.

Ако за повърхностния вискозитет на разширение няма разработена стандартна процедура за измерване, то повърхностният вискозитет на прехлъзване е пряко измеряема величина. Проблематични си остават измерванията на малки негови стойности и изследванията на реологията на биологични мембрани и везикули. Затова в част 5 са разработени математически модели на описание на движението на сферична частица на материална граница. Тези модели са намерили приложение в интерпретацията на оригинални експериментални данни за повърхностния вискозитет на везикули и нискомолекулни повърхностно активни вещества. Те обаче са неприложими, когато преобладаващият дисипативен ефект идва не от повърхностния вискозитет, а от еластичността (за разлика от част 5.5). За по-пълно описание на процесите е необходимо в бъдещите изследвания да се отчете и ефекта на Марангони.

Ако части 3, 4 и 5 са насочени към определяне на реологичните параметри на индивидуална материална граница, то останалите части разкриват ефектите свързани с взаимодействието на материалните повърхности на малки разстояния между тях. Тези взаимодействия са от определящо значение за обяснение на явленията, свързани с една от най-неразгаданите области в изследване на дисперсните системи – обемната реология на концентрирани емулсии. Ако за разредени емулсии (част 6.1) задачата позволява аналитично решение с отчитане на повърхностната реология, то при повишаване на обемната част настъпват редица сложни ефекти на взаимодействие между частиците една с друга и между частиците и триещите се повърхности. Един аспект на тези взаимодействия с материални граници е описан в части 6.2-6.4. Според нас това е само началото на един труден път, както в експериментален така и в теоретичен план, за разкриване на ефектите, свързани с моделиране на взаимодействията на прехлъзване между материалните повърхности на малки разстояния между тях.

Далеч по-изучени са преките взаимодействия между материални повърхности. Важно е да се отбележи и големият принос на Българската наука в тази област, която смело може да се нарече “Българската област в колоидната химия”. В част 7 е изследвано влиянието на повърхностната реология върху скоростта на сближаване на междуфазови граници. Разгледани са както случаите на големи капилярни налягания, когато частиците са слабдеформирувани, така и случаите на образуван вече филм между тях. Показана е и ролята на йоногенните повърхностно активни вещества не само посредством електростатичното разклинящо налягане, но и в модифициране на повърхностната подвижност. Независимо от многото публикации в тази област все още редица въпроси остават неизяснени. Например не съществуват модели за влиянието на

мицелите върху динамиката на филма, не е изяснена напълно ролята на повърхностния вискозитет и менискуса, не ни е известна нито една публикация по въпроса за динамика на филмите при неравновесни условия на разпределение на повърхностно активните вещества и др.

Ако преките взаимодействия и тези на прехлъзване между частиците са отговорни преди всичко за обемната реология и флокулацията в дисперсните системи, то критичните дебелини на филмите и възможността им да се скъсват определя степента на коалесценция във флуидните системи. В част 8 на базата на резултатите от част 7 е проведен линеен анализ на устойчивостта на слабо деформируеми флуидни частици и на изтъняващи филми. Показани са и някои специфични ефекти на повърхностната реология свързани с масопреноса на повърхностно активни вещества през филма и от едната фаза към другата. Уточнени са факторите на стабилизация и дестабилизация на системите и е демонстрирана ролята на йоногенните повърхностно активни вещества. Също както изследването на динамиката на филмите, така и моделирането на тяхната устойчивост, са стояли на вниманието на много учени. Независимо от това редица ефекти са останали необяснени и неуточнени както експериментално така и теоретично. Например: не е ясна зависимостта на критичните дебелини от концентрацията на повърхностно активните вещества; първоначални експерименти показват плавна промяна на времето на живот на филма, преминавайки от концентрации под критичните на мицелообразуване към по-високи концентрации (трудно предсказуем ефект на базата на съществуващите модели); влиянието на различните типове противойони върху критичните дебелини и др. Един вероятен път за моделиране на подобен клас явления е провеждането на нелинеен анализ на устойчивост.

Редица технологични приложения използват тънкослойни технологии за нанасяне на покрития при наличие на температурни градиенти. Качеството зависи съществено от обемните и повърхностни реологични свойства на материалите и устойчивостта на филмите. Това е една сравнително нова област на изследване, датираща от началото на 60-те години. В част 9 е изследвано влиянието на повърхностно активните вещества върху устойчивостта на изпаряващи се едно- и многослойни филми. Приложен е както линеен, така и нелинеен подход за изследване на стабилността. Показана е голямата роля на различните типове междумолекулни взаимодействия. Поради твърде малкото публикации в тази област може да се твърди, че тя се явява едно поле за интензивни бъдещи изследвания. Например, един от важните ефекти е отчитането на ролята на посоката и големината на гравитационните сили, защото при много от приложенията установките се разполагат под различни ъгли. От определена важност е и отчитането на скоростта на движение на подложката, която често достига до 10 m.s^{-1} . И не на последен план е моделирането на сложни реални системи, в които броят на

използваните нанасяни слоеве често достига до 20 слоя едновременно. Тези изследвания са важни и за изясняване на скоростта на разрушаване на пените при гасене на пожари.

В последната част 10 са предложени модели за описание на скоростта на флокулация и коалесценция на емулсионни системи. Разгледани са както микро- и миниемулсии, така и случаите на стандартни размери на капките. Показана е ролята на Брауновата сила за деформацията на малки капки и е дадена енергията на различни междумолекулни взаимодействия на деформирани частици. Посредством различни обобщения на правилото на Банкрофт се правят заключения за влиянието на повърхностната реология, физичните параметри на фазите и междумолекулните взаимодействия на типа на формираната емулсия. Системите по своята физична природа са толкова сложни, че изискват експертна оценка за поведението им и абсолютизирането на едно или друго просто правило е невъзможно. В тази област също има широко поле за развитие, но след конкретизиране на индивидуалните взаимодействия и типа на силите, при които те протичат.

В заключение е необходимо да се отбележи, че за истински пробив в тази насока е необходимо консолидирането на силите на учените в различни области, химия, физика, математика, инженерните науки и др. Комплексното изследване на проблемите, които по същество се намират на границата на тези науки, е единственият път за тяхното решаване.

СПИСЪК НА ПО-ВАЖНИТЕ ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Математическият модел на многокомпонентни среди с материални повърхности е разширен с използване на теорията на Онзагер в неравновесната термодинамика. В резултат са получени феноменологичните съотношения за линейните реологични свойства, повърхностния топлинен и дифузионен поток и скоростта на повърхностна химична реакция на междуфазова граница. В случай на граници и тела с ротационна симетрия е показан общ метод за трансформиране на хидродинамичните задачи от тримерни в квази-двумерни. (Глава 2)

2. За нейногенни повърхностно активни вещества при концентрации под и над критичните концентрации на мицелообразуване са решени задачите за кинетика на адсорбция при смесен бариерно-дифузионен механизъм и произволно изменение на площта с отчитане на конвективните потоци. Изведените съотношения са използвани за получаване на информация от експериментални данни за повърхностния вискозитет на разширение, Гибсовата еластичност, релаксационното време и скоростните константи на бързия и бавен процес на релаксация на мицеларни разтвори. (Глава 3)

3. Разработен е самосъгласуван термодинамичен модел на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества с отчитане на адсорбцията на противойоните. Моделът е приложен и при получените аналитични решения за дълговременната асимптотика на задачите за кинетика на адсорбция на йоногенни повърхностно активни вещества при големи и малки отклонения от равновесие. Резултатите са използвани за изчисляване параметрите на експериментално измерени изотерми и са сравнени с получени от други автори числени решения. (Глава 4)

4. Изследвани са числено зависимостите на коефициента на вискозно триене и момента на сферична частица плъзгаща се по плоска и сферична междуфазова граница от контактния ъгъл, повърхностните вискозитети на прехлъзване и разширение на материалната граница и вискозитета на обемните фази. Оценена е относителната роля на Гибсовата еластичност и повърхностния вискозитет при движение на частица в тънък течен филм. Обработени са редица оригинални експериментални данни за движение на частица по междуфазова граница и на повърхността на везикула като е получена информация за стойността на повърхностния вискозитет. (Глава 5)

5. Определено е влиянието на повърхностните реологични свойства върху хидродинамичните взаимодействия на прехлъзване на флуидни или твърди частици в близост до една или две флуидни граници. Получено е и аналитично решение, позволяващо да се определят коефициентите на вискозно триене и момент с висока точност. Изведена е аналитична формула за вискозитета на разредена емулсия, отчитаща и ролята на междуфазовата реология, дифузията на повърхностно активните вещества и разтворимостта им в различните фази. (Глава 6)

6. Моделирана е ролята на повърхностно активните вещества върху преките взаимодействия на междуфазови граници при малки разстояния между тях. Получени са аналитични резултати за хидродинамичното съпротивление на недеформирани капки и силно деформирани капки с тънък течен филм между тях. Отчетена е динамиката на йоногенните повърхностно активни вещества и разклинящото налягане върху скоростта на изтъняване на филми. Определена е ролята на повърхностната реология, дифузията и разклинящото налягане за образуването на плоско-паралелен филм и за възникването на спонтанни големи деформации на повърхностите. (Глава 7)

7. Разработени са теоретични модели за изследване на устойчивостта на изтъняващи тънки течни филми стабилизирани с нейоногенни повърхностно активни вещества. Определени са критичните дебелини на плоско-паралелен филм и дебелините на загуба на устойчивост на филма между сферични мехурчета. Отчетени са и ефектите на масопренос през филма и от дисперсната фаза. Резултатите са използвани за интерпретация на експериментални данни за критични дебелини и за описание на явлението осцилиращ димпел. Показано е влиянието на йоногенните повърхностно активни вещества върху стабилността на равновесен филм. (Глава 8)

8. В теорията на устойчивостта на изтъняващ в резултат на изпарението филм върху нагрятa подложка е отчетено влиянието на повърхностната реология, на дифузията и на междумолекулните взаимодействия при концентрации на повърхностно активно вещество под и над критичните концентрации на мицелообразуване. Развит е линеен и нелинеен модел за изследване стабилността на многослойни изпаряващи се филми. Показана е ролята на температурните разлики и физичните параметри на флуидите за конкретни типични технологични системи. (Глава 9)

9. Разработен е теоретичен модел за описание на едновременно протичаща флокулация и коалесценция в емулсионни системи. Определена е скоростта на Браунова флокулация и е изчислена енергията и факторът на взаимодействие между емулсионните капки. Демонстрирана е ролята на Ван дер Ваалсовото и електростатичното взаимодействие и на енергията на деформация за образуване на филми между микронни и субмикронни емулсионни капки. Обобщенията на правилото на Банкрофт за образуване на емулсии при наличие на филми и за недеформирани капки показват количествено ролята на повърхностно активните вещества и разклинящото налягане върху крайния тип на емулсията. (Глава 10)

ЛИТЕРАТУРА

- Abramowitz, M., Stegun, I. A. (1964) *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, Nat. Bureau of Standards, New York.
- Adam, N. K., Shute, H. L. (1935) *Trans. Faraday Soc.* **31**, 205.
- Adam, N. K., Shute, H. L. (1938) *Trans. Faraday Soc.* **34**, 758.
- Adamson, A. W. (1976) *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York.
- Addison, C. C. (1944a) *J. Chem. Soc.*, 252.
- Addison, C. C. (1944b) *J. Chem. Soc.*, 477.
- Addison, C. C. (1945) *J. Chem. Soc.*, 98.
- Ahlfors, L. A. (1979) *Complex Analysis*, McGraw Hill, New York.
- Alargova, R. G., Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Broze, G., Mehreteab, A. (1998a) *Langmuir* **14**, 4036.
- Alargova, R. G., Danov, K. D., Petkov, J. T., Kralchevsky, P. A., Broze, G., Mehreteab, A. (1997) *Langmuir* **13**, 5544.
- Alargova, R. G., Vakarelsky, I. Y., Paunov, V. N., Stoyanov, S. D., Kralchevsky, P. A., Mehreteab, A., Broze, G. (1998b) *Langmuir* **14**, 1996.
- Alexander, A. S. (1941) *Trans. Faraday Soc.* **37**, 15.
- Alexander, S. J. (1977) *Physique* **38**, 983.
- Angelova, M. I., Dimitrov, D. S., (1988) *Prog. Colloid Polym. Sci.* **76**, 59.
- Angelova, M. I., Pouligny, B. (1993) *Pure Appl. Opt. A* **2**, 261.
- Angelova, M. I., Pouligny, B., Martinot-Lagarde, G., Gréhan, G., Gouesbet, G. (1994) *Prog. Colloid Polym. Sci.* **97**, 293.
- Angelova, M. I., Soléau, S., Méléard, P., Faucon, J. F., Bothorel, P. (1992) *Springer Proc. Physics* **66**, 178.
- Aniansson, E. A. G., Wall, S. N. (1974) *J. Phys. Chem.* **78**, 1024.
- Aniansson, E. A. G., Wall, S. N. (1975a) *J. Phys. Chem.* **79**, 857.
- Aniansson, E. A. G., Wall, S. N. (1975b) In: *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, Wyn-Jones E., Ed., Reidel, Dordrecht, p. 223.
- Aniansson, E. A. G., Wall, S. N., Almgren, M., Hoffmann, H., Kielmann, I., Ulbricht, W., Zana, R., Lang, J., Tondre, C. (1976) *J. Phys. Chem.* **80**, 905.
- Arfken, G. (1985) *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, Boston.
- Armitage, B. A. (1996) *Biopolimers. Liquid Crystalline Polymers. Phase Emulsion*, Springer, Berlin.
- Arnaudov, L. N., Horozov, T. S., Vakarelsky, I. Y., Danov, K. D., Mehreteab, A., Broze, G. (2000) Extension of the maximum bubble pressure method to surface rheology measurements. *Langmuir* – submitted.

- Dietrich, C., Angelova, M. I., Pouligny, B. (1997) *J. Phys. II* **7**, 1651.
- Dijkstra, H. A. (1990) *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 151.
- Dimitrov, D. S. (1982) *Coll. Polym. Sci.* **260**, 1137.
- Dimitrov, K., Radoev, B., Avramov, M. (1993) *Langmuir* **9**, 1414.
- Dimitrova, B. I., Ivanov, I. B., Nakache, E. (1988) *J. Dispersion Sci. Technol.* **9**, 321.
- Douglas, J., Gunn, J. E. (1964) *Numerische Mathematik* **6**, 428.
- Drazin, P. G., Reid, W. H. (1981) *Hydrodynamic Stability*, Cambridge University Press, New York.
- Dukhin, S. S., Kretschmar, G., Miller, R. (1995) *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam.
- Dukhin, S. S., Shilov, V. N. (1974) *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley, New York.
- Dukhin, S., Miller, R. (1991) *Colloid Polym. Sci.* **269**, 923.
- Dukhin, S., Miller, R. (1994) *Colloid Polym. Sci.* **272**, 548.
- Dukhin, S., Miller, R., Kretschmar, G. (1983) *Colloid Polym. Sci.* **261**, 335.
- Dukhin, S., Miller, R., Kretschmar, G. (1985) *Colloid Polym. Sci.* **263**, 420.
- Dupré, A. (1869) *Theorie Mechanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris.
- Durst, F., Melling, A., Whitelaw, J. H. (1981) *Principles and Practice of Laser Doppler Anemometry*, Academic Press, New York.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B. (1990) *J. Surface Sci. Technol.* **6**, 269.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B. (1991) *Colloids Surf.* **60**, 213.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B., Kralchevsky, P. A. (1991) *Colloids Surf.* **60**, 235.
- Dussan, E. B., Davis, S. H. (1974) *J. Fluid Mech.* **65**, 71.
- Eastoe, J., Dalton, J. S. (2000) *Adv. Colloid Inteface Sci.* **85**, 103.
- Edwards, D. A., Brenner, H., Wasan, D. T. (1991) *Interfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Edwards, D. A., Wasan, D. T. (1996) Foam rheology: the theory and role of interfacial rheological properties. In: *Foams: Theory, Measurements, and Applications*. Prud'home, R. K., Khan, S. A., Eds., Marcel Dekker, New York, p. 189.
- Einstein, A. (1906) *Ann. Phys.* **19**, 289.
- Einstein, A. (1911) *Ann. Phys.* **34**, 591.
- Elminyawi, I. M., Gangopadhyay, S., Sorensen, C. M. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **144**, 315.
- Evans, D. A. (1973) *Particle Behavior and Emulsion Applications*, Academic Press, New York.
- Evans, D. E., Mukherjee, S., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 184.

- Da Cunha, F. R., Hinch, E. J. (1996) *J. Fluid Mech.* **309**, 211.
- Danov, K. D., Kolev, V. L., Kralchevsky, P. A., Broze, G., Mehreteab, A. (2000) *Langmuir* **16**, 2942.
- Daubert, T. E., Danner, E. P. (1989) *Physical and Thermodynamical Properties of Pure Chemicals*, Data Compilation, Hemisphere, New York.
- Davies, J. T. (1951) *Proc. R. Soc. London Ser. A* **208**, 224.
- Davies, J. T. (1957) *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.* **1**, 220.
- Davies, J., Riedal, E. (1963) *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York.
- Davis, A. M., O'Neil, M. E. (1979) *Int. J. Multiphase Flow* **5**, 413.
- Davis, R. H. (1993) *Adv. Colloid Interface Sci.* **43**, 17.
- Davis, R. H., Schonberg, J. A., Rallison, J. M. (1989) *Phys. Fluids A* **1**, 77.
- Davis, S. H. (1987) *Annu. Rev. Fluid Mech.* **19**, 403.
- De Gennes, P. G. (1985) *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **300**, 839.
- De Gennes, P. G. (1987) *Adv. Colloid Interface Sci.* **27**, 189.
- De Groot, S. R., Mazur, P. (1962) *Non-equilibrium Thermodynamics*, Interscience, New York.
- De Kruif, C. G., Van Iersel, E. M. F., Vrij, A., Russel, W. B. (1985) *J. Chem. Phys.* **83**, 4717.
- De Vries, A. (1958) *Rec. Trav. Chim.* **77**, 441.
- Dean, W. R., O'Neill, M. E. (1963) *Mathematika* **10**, 13.
- Debye, P. (1920) *Physik* **2**, 178.
- Debye, P. M. (1942) *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 265.
- Debye, P., Hückel, E. (1923) *Z. Phys.* **24**, 185.
- Defay, R., Pétré, G. (1971) Dynamic surface tension. In: *Surface and Colloid Science*, Vol. 3, Matijevic, E., Ed., Wiley, New York, p. 27.
- Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B., Vassilieff, C. S. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **143**, 157.
- Denkov, N. D., Petsev, D. N., Danov, K. D. (1993) *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3327.
- Denkov, N. D., Petsev, D. N., Danov, K. D. (1995) *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 189.
- Derjaguin B. V., Landau, L. D. (1941) *Acta Physicochim. USSR* **14**, 633.
- Derjaguin, B. V. (1934) *Kolloid Z.* **69**, 155.
- Derjaguin, B. V. (1989) *Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films*, Plenum Press, New York.
- Derjaguin, B. V., Churaev, N. V., Muller, V. M. (1987) *Surface Forces*, Plenum Press, New York.
- Derjaguin, B. V. (1946) *Dokl. Akad. Nauk USSR* **51**, 517.
- Dervichian, D. G., Joly, M. (1939) *J. Phys. Radium* **10**, 375.
- Dettman, J. W. (1965) *Applied Complex Variables*, Dover, New York.
- Deutch, J. M., Felderhof, B. U. (1973) *J. Chem. Phys.* **59**, 1669.

- Dietrich, C., Angelova, M. I., Pouligny, B. (1997) *J. Phys. II* **7**, 1651.
- Dijkstra, H. A. (1990) *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 151.
- Dimitrov, D. S. (1982) *Coll. Polym. Sci.* **260**, 1137.
- Dimitrov, K., Radoev, B., Avramov, M. (1993) *Langmuir* **9**, 1414.
- Dimitrova, B. I., Ivanov, I. B., Nakache, E. (1988) *J. Dispersion Sci. Technol.* **9**, 321.
- Douglas, J., Gunn, J. E. (1964) *Numerische Mathematik* **6**, 428.
- Drazin, P. G., Reid, W. H. (1981) *Hydrodynamic Stability*, Cambridge University Press, New York.
- Dukhin, S. S., Kretschmar, G., Miller, R. (1995) *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam.
- Dukhin, S. S., Shilov, V. N. (1974) *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley, New York.
- Dukhin, S., Miller, R. (1991) *Colloid Polym. Sci.* **269**, 923.
- Dukhin, S., Miller, R. (1994) *Colloid Polym. Sci.* **272**, 548.
- Dukhin, S., Miller, R., Kretschmar, G. (1983) *Colloid Polym. Sci.* **261**, 335.
- Dukhin, S., Miller, R., Kretschmar, G. (1985) *Colloid Polym. Sci.* **263**, 420.
- Dupré, A. (1869) *Theorie Mechanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris.
- Durst, F., Melling, A., Whitelaw, J. H. (1981) *Principles and Practice of Laser Doppler Anemometry*, Academic Press, New York.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B. (1990) *J. Surface Sci. Technol.* **6**, 269.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B. (1991) *Colloids Surf.* **60**, 213.
- Dushkin, C. D., Ivanov, I. B., Kralchevsky, P. A. (1991) *Colloids Surf.* **60**, 235.
- Dussan, E. B., Davis, S. H. (1974) *J. Fluid Mech.* **65**, 71.
- Eastoe, J., Dalton, J. S. (2000) *Adv. Colloid Interface Sci.* **85**, 103.
- Edwards, D. A., Brenner, H., Wasan, D. T. (1991) *Interfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Edwards, D. A., Wasan, D. T. (1996) Foam rheology: the theory and role of interfacial rheological properties. In: *Foams: Theory, Measurements, and Applications*. Prud'homme, R. K., Khan, S. A., Eds., Marcel Dekker, New York, p. 189.
- Einstein, A. (1906) *Ann. Phys.* **19**, 289.
- Einstein, A. (1911) *Ann. Phys.* **34**, 591.
- Elminyawi, I. M., Gangopadhyay, S., Sorensen, C. M. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **144**, 315.
- Evans, D. A. (1973) *Particle Behavior and Emulsion Applications*, Academic Press, New York.
- Evans, D. E., Mukherjee, S., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 184.

- Everett, D. H. (1988) *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London.
- Exerova, D., Kruglyakov, P. M. (1998) *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application*, Elsevier, New York.
- Fainerman, V. B. (1981) *Kolloidn. Zh.* **43**, 94.
- Fainerman, V. B., Makievski, A. V., Miller, R. (1994a) *Colloids Surf. A* **87**, 61.
- Fainerman, V. B., Miller, R. (1995a) *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 118.
- Fainerman, V. B., Miller, R. (1995b) *Colloids Surf. A* **97**, 255.
- Fainerman, V. B., Miller, R. (1996) *Langmuir* **12**, 6011.
- Fainerman, V. B., Miller, R., Joos, P. (1994b) *Colloid Polym. Sci.* **272**, 731.
- Fainerman, V. B., Rakita, Y. M. (1990) *Kolloidn. Zh.* **52**, 106.
- Fan, L-S., Tsuchiya, K. (1990) *Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Faxén, H. (1921) *Dissertation*, Uppsala University.
- Felderhof, B. U. (1968) *J. Chem. Phys.* **49**, 44.
- Feng, S.-S. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 449.
- Ferguson, J., Kemblowski, Z. (1991) *Applied Fluid Rheology*, Elsevier Applied Science, London.
- Filippov, L. K. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 471.
- Finn, R. (1986) *Equilibrium Capillary Surfaces*, Springer-Verlag, New York.
- Fletcher, C. A. J. (1984) *Computational Galerkin Methods*, Springer, New York.
- Fletcher, C. A. J. (1991) *Computational Techniques for Fluid Dynamics*, Vol. I and II, Springer, New York.
- Florence, R. T., Myers, R. J., Harkins, W. D. (1936) *Nature* **138**, 200.
- Floryan, J. M., Zemachm C. (1993) *J. Comp. Appl. Math.* **46**, 77.
- Flumerfelt, R. W. (1980) *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 330.
- Frankel, S. P., Mysels, K. J. (1962) *J. Phys. Chem.* **66**, 190.
- Franses, E. I., Basaran, O. A., Chang, C.-H. (1996) *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* **1**, 296.
- Frenkel, J. (1955) *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, New York.
- Friedlander, S. K. (1977) *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior*, Wiley-Interscience, New York.
- Fröhlich, H., Sack, R. (1946) *Proc. Roy. Soc. A* **185**, 415.
- Frumkin, A. (1925) *Z. Phys. Chem.* **116**, 466.
- Fuchs, N. A. (1934) *Z. Phys.* **89**, 736.
- Fung, Y. C. (1984) *Biodynamics: Circulation*, Spriger-Verlag, New York.
- Gallez, D., Steinchen, A. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 121.

- Garrett, P. R. (1993), Ed., *Defoaming. Theory and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York.
- Garrett, P. R., Ward, D. R. (1988) *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 475.
- Germain, P. (1962) *Mécanique des Milieux Continus*, Masson et Cie, Paris.
- Ghista, D. N. (1979), Ed., *Blood: Rheology, Hemolysis, Gas, and Surface Interactions*, S. Karger, Basel.
- Gibbs, J. W. (1961) *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, Vol. 1, Dover, New York.
- Gilbert, R. G. (1995) *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*, Academic Press, London.
- Goldman, A. J., Cox, R. G., Brenner, H. (1967) *Chem. Eng. Sci.* **22**, 637.
- Goodrich, F. C., Allen, L. H. (1972) *J. Colloid Interface Sci.* **40**, 329.
- Goodrich, F. C., Allen, L. H., Poskanzer, A. M. (1975) *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 201.
- Goodrich, F. C., Chatterjee, A. K. (1970) *J. Colloid Interface Sci.* **34**, 36.
- Goss, G. (1939) *Kolloid-Z.* **86**, 205.
- Goussis, D. A., Kelly, R. E. (1990) *Int. J. Heat Mass Transf.* **33**, 2237.
- Goussis, D. A., Kelly, R. E. (1991) *J. Fluid Mech.* **223**, 25.
- Gouy, G. (1910) *J. Phys. Radium* **9**, 457.
- Graham, D. E., Phillips, M. C. (1979) *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 415.
- Graham, D. E., Phillips, M. C. (1980b) *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 240.
- Graham, D. E., Phillips, M. C. (1980a) *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 227.
- Griffin, J. (1954) *Soc. Cosm. Chem.* **5**, 4.
- Grigorev, D. O., Krotov, V. V., Noskov, B. A. (1994) *Colloid J.* **56**, 562.
- Gumerman, R. J., Homsy, G. M. (1975) *Chem. Engng. Commun.* **2**, 27.
- Haber, S., Hetsroni, G., Solan, A. (1973) *Int. J. Multiphase Flow* **1**, 57.
- Hachisu, S. (1970) *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 445.
- Hadamard, J. S. (1911) *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris* **152**, 1735.
- Hamaker, H. C. (1937) *Physics* **4**, 1058.
- Hamrock, B. J. (1994) *Fundamentals of Fluids Film Lubrication*, McGraw-Hill, New York.
- Hansen, R. S. (1960) *J. Phys. Chem.* **64**, 637.
- Hansen, R. S. (1961) *J. Colloid Sci.* **16**, 585.
- Happel, J., Brenner, H. (1965) *Low Reynolds Number Hydrodynamics with Special Applications to Particular Media*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Hard, S., Neumann, F. (1987) *J. Colloid Interface Sci.* **120**, 15.
- Harkins, W. D., Meyers, N. J. (1937) *Nature* **140**, 465.
- Harris, J. (1977) *Rheology and Non-Newtonian Flow*, Longman, London.
- Hartland, S., Gakis, N. (1979) *Proc. Roy Soc. London A* **369**, 137.
- Hartland, S., Vohra, D. K. (1980) *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 295.
- Hatzivramidis, D. (1992) *Int. J. Multiphase Flow* **18**, 517.

- Heimann, R. B. (1996) *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications*, VCH, Tokyo.
- Henderson, D. (1988) *J. Colloid Interface Sci.* **121**, 486.
- Henrici, P. (1986) *Applied and Computational Complex Analysis*, Vol. 3, Wiley, New York.
- Henry, W. (1901) *Nicholson's J.* **4**, 224.
- Hess, S. L. (1959) *Introduction to Theoretical Meteorology*, Henry Holt, New York.
- Hetsroni, G. (1982), Ed., *Handbook of Multiphase Systems*, Hemisphere Publishing, New York.
- Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R. (1997) *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- Hill, T. L. (1962) *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA.
- Ho, K., Chang, H. (1988) *AIChE J.* **34**, 705.
- Hoffmann, H., Nagel, R., Platz, G., Ulbrich, W. (1976) *Colloid Polym. Sci.* **254**, 821.
- Hofman, J. A. M. H., Stein, H. N. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **147**, 508.
- Holly, F. J. (1978) In: *Wetting, Spreading and Adhesion*, J. F. Padday, Ed., Academic Press, New York, p. 439.
- Horozov, T. S., Dushkin, C. D., Danov, K. D., Arnaudov, L. N., Velev, O. D., Mehreteab, A., Broze, G. (1996) *Colloids Surf. A* **113**, 117.
- Hückel, E. (1924) *Phys. Z.* **25**, 204.
- Hughes, B. D., Pailthorpe, B. A., White, L. R. (1981) *J. Fluid Mech.* **110**, 349.
- Hühnerfus, H., (1988) *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 384.
- Hung, V. D. (1998), *Dynamics of Immiscible Droplets and Bubbles in Groundwater Pollution*, Vu Dinh Hung, Urawa.
- Hunter, R. J. (1981) *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York.
- Hunter, R. J. (1987) *Foundation of Colloid Science*, Vol. I, Clarendon Press, Oxford.
- Hunter, R. J. (1989) *Foundation of Colloid Science*, Vol. II, Clarendon Press, Oxford.
- Hunter, R. J. (1993) *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York.
- Isenberg, C. (1992) *The Science of Soap Films and Soap Bubbles*, Dover, New York.
- Israelachvili, J. N. (1992) *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London.
- Ivanov, I. B. (1980) *Pure Appl. Chem.* **52**, 1241.
- Ivanov, I. B., Chakarova, Sv. K., Dimitrova, B. I. (1987) *Colloids Surfaces* **22**, 311.
- Ivanov, I. B., Dimitrov, D. S. (1974) *Colloid Polym. Sci.* **252**, 982.
- Ivanov, I. B., Dimitrov, D. S. (1988) Thin film drainage. In: *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications*, Ivanov, I. B., Ed., Marcel Dekker, New York, p. 379.
- Ivanov, I. B., Dimitrov, D. S., Somasundaran, P., Jain, R. K. (1985) *Chem. Eng. Sci.* **40**, 137.

- Ivanov, I. B., Radoev, B. P., Traykov, T., Dimitrov, D., Manev, E., Vassilieff, Chr. (1975) In: *Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Science*, E. Wolfram, Ed., Vol. 1, Akademia Kiado, Budapest, p. 1.
- Ivanov, I. B., Radoev, B., Manev, E., Scheludko, A. (1970) *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1262.
- Ivanov, I. B., Traykov, T. T. (1976) *Int. J. Multiphase Flow* **2**, 397.
- Jahnke, E., Emde, F., Lösch, F. (1960) *Tafeln Höherer Funktionen*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- Jain, R. K., Ivanov, I. B. (1980) *J. Chem. Soc., Faraday II* **76**, 250.
- Jain, R. K., Ruckenstein, E. (1976) *J. Colloid Interface Sci.* **54**, 108.
- Jeelany, S. A. K., Hartland, S. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 296.
- Jeffery, G. (1915) *Proc. London Math. Soc.* **14**, 327.
- Jennings, A. (1977) *Matrix Computation for Engineers and Scientists*, Wiley, Chichester.
- Jho, C., Burke, R. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 61.
- Ji, W., Bjurström, H., Setterwall, F. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 127.
- Jiang, T. S., Slattery, J. C. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 7.
- Johnson, D. O., Stebe, K. J. (1996) *J. Colloid Interface Sci.* **182**, 526.
- Johnson, D. O., Stebe, K. J., Chang, C.-H., Franses, E. I. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 21.
- Johnson, S. B., Drummond, C. J., Scales, P. J., Nishimura, S. (1995) *Langmuir* **11**, 2367.
- Jones, M. N. (1975) *Biological Interfaces: an Introduction to the Surface and Colloid Science of Biochemical and Biological System*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- Joo, S. W., Davis, S. H., Bankoff, S. G. (1991) *J. Fluid Mech.* **230**, 117.
- Joos, P., Fang, J. P., Serrien, G. (1992) *J. Colloid Interface Sci.* **151**, 144.
- Joos, P., Rillaerts, E. (1981) *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 96.
- Joos, P., Van Hunsel, L. (1988) *Colloids Surf.* **33**, 99.
- Jullien, R. (1992) *Croat. Chem. Acta* **65**, 215.
- Kabalnov, A., Weers, J. (1996) *Langmuir* **12**, 1931.
- Kabalnov, A., Wennerström, H. (1996) *Langmuir* **12**, 276.
- Kalinin, V. V., Radke, C. J. (1996) *Colloids Surf. A* **114**, 337.
- Kamenka, N., Lindman, B., Brun, B. (1974) *Colloid Polym. Sci.* **252**, 144.
- Kao, R. L., Edwards, D. A., Wasan, D. T., Chen, E. (1992a) *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 247.
- Kao, R. L., Edwards, D. A., Wasan, D. T., Chen, E. (1992b) *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 257.
- Kao, T. W. (1968) *J. Fluid Mech.* **33**, 561.
- Karlström, G. (1985) *Chem. Scripta* **25**, 89.
- Kashiwagi, T., Kurosaki, Y., Shishido, H. (1985) *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B* **51**, 1002.
- Keizer, J. (1987) *J. Chem. Rev.* **87**, 167.

- Kim, S., Karrila, S. J. (1991) *Microhydrodynamics: Principles and Selected Applications*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Kirchhoff, G. (1876) The slow rotation of a sphere in viscous fluid, in Lamb, H. (1945) *Hydrodynamics*, Dover, New York.
- Kirkwood, J. G., Oppenheim, I. (1961) *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York.
- Kistler, S. F., Schweizer, P. M. (1997), Eds., *Liquid Film Coating: Scientific Principles and their Technological Implications*, Chapman & Hall, London.
- Kjellander, R., Sarman, S. (1988) *Chem. Phys. Lett.* **149**, 102.
- Klempner, D., Frisch, K. C. (1991), Eds., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, Munich.
- Kliakhandler, I. L., Sivashinsky, G. (1995) In: *The Mechanics of Thin Film Coatings. Proceedings of the First Biennial European Coating Symposium*, Leeds, p. 107.
- Koehler, S. A., Hingenfeldt, S., Stone, H. A. (1999) *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4232.
- Koper, G. J. M., Sager, W. F. C., Smeets, J., Bedeaux, D. (1995) *J. Phys. Chem.* **99**, 13291.
- Korn, G. A., Korn, T. M. (1968) *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, New York.
- Koulago, A., Shkadov, V., Ryck, A. D., Quéré, D. (1995) *Phys. Fluids* **7**, 1221.
- Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D. (1995a) *Chem. Phys. Lett.* **240**, 385.
- Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D. (1995b) *Prog. Colloid Polymer Sci.* **98**, 18.
- Kralchevsky, P. A., Eriksson, J. C., Ljunggren, A. (1995) *Adv. Colloid Interface Sci.* **48**, 19.
- Kralchevsky, P. A., Paunov, V. N., Denkov, N. D., Nagayama, K. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **167**, 47.
- Kralchevsky, P. A., Radkov, Y. S., Denkov, N. D. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **161**, 361.
- Kresheck, G. C., Hamori, E., Davenport, G., Scheraga, H. A. (1966) *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 264.
- Kubo, R. (1966) *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255.
- Kunesh, J. G., Brenner, H., O'Neill, M. E., Falade, A. (1985) *J. Fluid Mech.* **154**, 29.
- Kunieda, H., Evans, D., Solans, F., Yoshida, C. (1990) *Colloids Surf.* **47**, 35.
- Lamb, H. (1932) *Hydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, London.
- Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1960) *Electrodynamics of Continuous Medium*, Pergamon Press, Oxford.
- Langevin, D. (1981) *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 412.
- Langevin, D. (1990) *Colloids Surf.* **43**, 121.
- Langmuir, I. (1916) *Phys. Rev.* **8**, 2.
- Langmuir, I. (1917) *Proc. Natl. Acad. Sci.* **3**, 141.
- Langmuir, I. (1918) *J. Am. Chem. Soc.* **15**, 75.
- Langmuir, I. (1938) *J. Chem. Phys.* **6**, 873.
- Langmuir, I., Schaefer, V. J. (1937) *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2400.

- Larson, R. G. (1999) *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York.
- Laskowski, J. S., Ralston, J. (1992), Eds., *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier, Tokyo.
- Leal-Calderon F., Stora, T., Mondain-Monval, O., Poulin, P., Bibette, J. (1994) *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2959.
- Lebedev, A. A. (1916) *Zhur. Russ. Fiz. Khim.* **48**.
- Leckband, D. E., Schmitt, F.-J., Israelachvili, J. N., Knoll, W. (1994) *Biochemistry* **33**, 4611.
- Lee, S. H., Leal, G. L. (1980) *J. Fluid Mech.* **98**, 193.
- Lemaire, C., Langevin, D. (1992) *Colloids Surf.* **65**, 101.
- Levich, V. G. (1962) *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Li, D. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 108.
- Lienhard, J. H., Alamgir, M., Trela, M. (1978) *J. Heat Transfer* **100**, 473.
- Lifshutz, N., Hedge, M. G., Slattery, J. C. (1971) *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 73.
- Lin, S. D., Brenner, H. (1982a) *J. Colloid Interface Sci.* **85**, 59.
- Lin, S. D., Brenner, H. (1982b) *J. Colloid Interface Sci.* **85**, 226.
- Liron, N., Barta, E. (1992) *J. Fluid Mech.* **238**, 579.
- Lissant, K. J. (1984) *Emulsions and Emulsion Technology*, M. Dekker, New York.
- Lobo, L., Ivanov, I. B., Wasan, D. T. (1993) *AIChE Journal* **39**, 322.
- Loeb, A. L., Wiersema, P. H., Overbeek, J. Th. G. (1961) *The Electric Double Layer Around a Spherical Colloidal Particle*, MIT Press, Cambridge, MA.
- Loewenberg, M. (1998) *J. Fluids Eng.* **120**, 824.
- Loewenberg, M., Hinch, E. J. (1996) *J. Fluid Mech.* **321**, 395.
- Loewenberg, M., Hinch, E. J. (1997) *J. Fluid Mech.* **338**, 299.
- Lord Rayleigh (1890) *Proc. R. Soc.* **47**, 281.
- Lord Rayleigh (1911) *Phil. Mag.* **21**, 697.
- Lorentz, H. A. (1906) *Abhandl. Theoret. Phys.* **1**, 23.
- Lovell, P. A., El-Aasser, M. S. (1997), Eds., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, J. Wiley, New York.
- Lu, J. R., Marrocco, A., Su, J. T., Thomas, R. K., Penfold, J. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 303.
- Lucassen, J. (1976) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **72**, 76.
- Lucassen, J., Hansen, R. S. (1966) *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 32.
- Lucassen, J., Van den Tempel, M. (1972) *J. Colloid Interface Sci.* **41**, 491.
- Lucassen, J., Van den Tempel, M., Vrij, A., Hesselink, F. T. (1970) *Proc. Konkl. Ned. Akad. Wet. B* **73**, 109.
- Lucassen-Reynders, E. H. (1966) *J. Phys. Chem.* **70**, 1777.

- Lucassen-Reynders, E. H. (1981) *Anionic Surfactants—Physical Chemistry of Surfactant Action*, Marcel Dekker, New York.
- Lunkerheimer, K., Hartenstein, C., Miller, R., Watke, K. D. (1984) *Colloids Surf.* **8**, 271.
- Lytle, D. J., Lu, J. R., Su, J. T., Thomas, R. K. (1995) *Langmuir* **11**, 1001.
- MacLeod, A., Radke, C. J. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 43.
- MacLeod, A., Radke, C. J. (1994) *Langmuir* **10**, 2965.
- Macosko, C. W. (1994) *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, VCH, New York.
- Mahanty, J., Ninham, B. W. (1976) *Dispersion Forces*. Academic Press, New York.
- Majumdar, S. R., O'Neill, M. E., Brenner, H. (1974) *Mathematika* **21**, 147.
- Maldarelli, Ch., Jain, R. K. (1982a) *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 233.
- Maldarelli, Ch., Jain, R. K. (1982b) *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 263.
- Maldarelli, Ch., Jain, R. K. (1988) The hydrodynamic stability of thin films. In: *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications*, Ivanov, I. B., Ed., Marcel Dekker, New York, p. 497.
- Maldarelli, Ch., Jain, R. K., Ivanov, I. B., Ruckenstein, E. (1980) *J. Colloid Interface Sci.* **78**, 118.
- Malhotra, A. K., Wasan, D. T. (1986) *Chem. Engng. Commun.* **48**, 35.
- Malhotra, A. K., Wasan, D. T. (1988) Interfacial rheological properties of adsorbed surfactant films with applications to emulsion and foam stability. In: *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications*, Ivanov, I. B., Ed., Marcel Dekker, New York, p. 829.
- Malysa, K., Lunkenheimer, K., Miller, R., Hartenstein, C. (1981) *Colloids Surf.* **3**, 329.
- Manev, E. D., Sazdanova, S. V., Vassilieff, C. S., Ivanov, I. B. (1976/1977) *Ann. Univ. Sofia Fac. Chem.* **71**(2), 5.
- Manev, E. D., Sazdanova, S. V., Wasan, D. T. (1984) *J. Colloid Interface Sci.* **97**, 591.
- Mann, J. A., Hansen, R. S. (1963) *J. Colloid Sci.* **18**, 757.
- Mannheimer, R. J., Schechter, R. S. (1970) *J. Colloid Interface Sci.* **32**, 195.
- Marangoni, C. G. M. (1871) *Ann. Physik (Poggendorff)* **3**, 337.
- Martens, C. R. (1981) *Waterborne Coating: Emulsion and Water-Soluble Paints*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Martinov, G. A., Muller, V. M. (1975) In *Research in Surface Forces*, Vol. 4, Plenum Press, New York.
- Martins, J., Vaz, W. L. C., Melo, E. (1996) *J. Phys. Chem.* **100**, 1889.
- Matijevic, E., Pethica, B. A. (1958) *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1382.
- McQueen, D. H., Hermans, J. J. (1972) *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 389.
- McTaggart, C. L. (1983) *J. Fluid Mech.* **134**, 301.
- Mileva, E., Nikolov, L. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **161**, 63.
- Miller, R. (1981) *Colloid Polym. Sci.* **259**, 1124.

- Miller, R., Joos, P., Fainerman, V. B. (1994) *Adv. Colloid Interface Sci.* **49**, 249.
- Miller, R., Kretzschmar, G. (1991) *Adv. Colloid Interface Sci.* **37**, 97.
- Milner, S. R. (1907) *Philos. Mag. Ser.* **6**(13), 96.
- Mingins, J., Stigter, D., Dill, K. A. (1992) *Biophys. J.* **61**, 1603.
- Mittal, K. L. (1987), Ed., *Surface and Colloid Science in Computer Technology*, Plenum Press, New York.
- Mobius, D., Miller, R. (1998), Eds., *Drops and Bubbles in Interfacial Research*, Elsevier, New York.
- Mondain-Monval, O., Leal-Calderon, F., Bibette, J. (1996) *J. Phys. II France* **6**, 1313.
- Moore, D. W. (1964) *Theory of Laminar Flows*, Princeton University Press, Princeton.
- Mukhopadhyay, A., Sundararajan, T., Biswas, G. (1993) *Int. J. Numer. Meth. Fluids* **17**, 975.
- Mulder, H., Walstra, P. (1974) *The Milk Fat Globule: Emulsion Science as Applied to Milk Products and Comparable Foods*, Commonwealth Agricultural Bureaux, Slough.
- Muller, N. (1975) *J. Phys. Chem.* **79**, 287.
- Mysels, K. J. (1986) *Langmuir* **2**, 428.
- Mysels, K. J. (1990) *Colloids Surf.* **43**, 241.
- Nagarajan, R., Wasan, D. T. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 164.
- Navier, M. (1827) *Mém. de l'Acad. d. Sci.* **6**, 389.
- Nehari, Z. (1952) *Conformal Mapping*, Dover, New York.
- Noskov, B. A. (1990a) *Kolloidn. Zh.* **52**, 509.
- Noskov, B. A. (1990b) *Kolloidn. Zh.* **52**, 796.
- O'Neill, M. E. (1964) *Mathematika* **11**, 67.
- O'Neill, M. E., Ranger, K. B., Brenner, H. (1986) *Phys. Fluids* **29**, 913.
- O'Neill, M. E., Stewartson, K. (1967) *J. Fluid Mech.* **27**, 705.
- Oh, S. G., Slattery, J. C. (1978) *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 516.
- Oldroyd, J. G. (1953) *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 122.
- Oldroyd, J. G. (1955) *Proc. Roy. Soc. A* **232**, 567.
- Orr, W. M. F. (1907) *Proc. Irish Acad.* **27**, 9.
- Oseen, C. W. (1927) *Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Ovchinnikov, A. A., Timasheff, S. F., Belyy, A. A. (1989) *Kinetics of Diffusion Controlled Chemical Processes*, Nova Scientific, Commack, New York.
- Overbeek, J. Th. G. (1953) *J. Colloid Sci.* **8**, 420.
- Palmer, H. J. (1976) *J. Fluid Mech.* **75**, 487.
- Palmer, H., Berg, J. (1972) *J. Fluid Mech.* **51**, 385.
- Parfitt, G. D. (1981), Ed., *Dispersion of Powders in Liquids, with Special Reference to Pigments*, Applied Science, London.

- Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D., Nagayama, K. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **157**, 100.
- Pearson, J. R. A. (1958) *J. Fluid Mech.* **4**, 489.
- Pérez-Garsia, C., Carniero, G. (1991) *Phys. Fluids A* **3**, 292.
- Petkov, J. T., Danov, K. D., Denkov, N. D., Aust, R., Durst, F. (1996) *Langmuir* **12**, 2650.
- Petkov, J. T., Denkov, N. D., Danov, K. D., Velev, O. D., Aust, R., Durst, F. (1995) *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 147.
- Petsev, D. N., Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A. (1995) *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 201.
- Phillips, W. J., Graves, R. W., Flummerfelt, R. W. (1980) *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 350.
- Pintar, A. J., Israel, A. B., Wasan, D. T. (1971) *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 52.
- Plateau, J. (1869) *Mem. Acad. Roy. Soc. (Belgium)* **37**, 1.
- Platt, D. (1988), Ed., *Blood Cells, Rheology, and Aging*, Springer-Verlag, Berlin.
- Plesset, M. S. (1952) *J. Chem. Phys.* **20**, 790.
- Polhausen, E. (1921) *Z. angew. Math. Mech.* **1**, 252.
- Poskanzer, A. M., Goodrich, F. C. (1975a) *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 213.
- Poskanzer, A. M., Goodrich, F. C. (1975b) *J. Phys. Chem.* **79**, 2122.
- Pozrikidis, C. (1997a) *Introduction to Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, Oxford University Press, New York.
- Pozrikidis, C. (1997b) *J. Fluid Mech.* **334**, 111.
- Pozrikidis, C. (1999) *J. Comput. Phys.* **156**, 360.
- Pozrikidis, C. (2000a) *Int. J. Heat Mass Transfer* **43**, 493.
- Pozrikidis, C. (2000b) *Computers Fluids* **29**, 617.
- Prandtl, L. (1904) *Verh. III Int. math. Kongr. Heidelberg* 484.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P. (1992) *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Princen, H. M. (1969) In *Surface and Colloid Science*, Matijevic, E., Eirich, F. R., Eds., Vol. 2, Wiley, New York, p. 1.
- Prud'homme, R. K., Khan, S. A. (1996), Eds., *Foams: Theory, Measurements and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- Qian, H., Sheetz, M. P., Elson, E. L. (1991) *Biophysical J.* **60**, 910.
- Radoev, B. P., Dimitrov, D. S., Ivanov, I. B. (1974) *Colloid Polym. Sci.* **252**, 50.
- Radoev, B., Nedjalkov, M., Djakovich, V. (1992) *Langmuir* **8**, 2962.
- Ramamohan, R. R., Slattey, J. C. (1984) *Chem. Eng. Commun.* **26**, 241.
- Ramanujan, S., Pozrikidis, C. (1998) *J. Fluid Mech.* **361**, 117.
- Ramirez, J. A., Zinchenko, A., Loewenberg, M., Davis, R. H. (1999) *Chem. Eng. Sci.* **54**, 149.
- Rao, P., Enhorning, G. (1995) *Colloids Surf. B* **4**, 159.
- Rathman, J. F., Scamehorn, J. F. (1984) *J. Phys. Chem.* **88**, 5807.

- Rednikov, A. Y., Ryazantsev, Y. S., Velarde, M. G. (1994a) *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **19**, 95.
- Rednikov, A. Y., Ryazantsev, Y. S., Velarde, M. G. (1994b) *Phys. Fluids* **6**, 451.
- Reynolds, O. (1886) *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A177**, 157.
- Richetti, P., Kékicheff, P. (1992) *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1951.
- Riehl, H. (1972) *Introduction to the Atmosphere*, McGraw-Hill, New York.
- Rillaerts, E., Joos, P. (1982) *J. Chem. Phys.* **96**, 3471.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H. (1959) *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London.
- Rogers, J. R., Davis, R. H. (1990) *Mettal. Trans. A* **21**, 59.
- Rosen, M. J. (1989) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York.
- Rosoff, M., Ed. (1996) *Vesicles*, Marcel Dekker, New York.
- Ross, S. (1945) *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 990.
- Roth, W. A., Scheel, K. (1931), Eds., *Landolt-Börnstein Physicalisch-Chemische Tabellen*, Springer, Berlin.
- Ruckenstein, E., Jain, R. K. (1974) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **70**, 132.
- Rumscheid, F. D., Mason, S. G. (1961) *J. Colloid Interface Sci.* **16**, 210.
- Rusanov, A. I. (1978) *Phasengleichgewichte und Grenzflächenscheinungen*, Akademie Verlag, Berlin.
- Rushton, E., Davis, G. A. (1973) *Appl. Sci. Res.* **28**, 37.
- Rushton, E., Davis, G. A. (1978) *Int. J. Multiphase Flow* **4**, 357.
- Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R. (1989) *Colloidal Dispersions*, University Press, Cambridge.
- Rybczynski, W. (1911) *Bull. Int. Acad. Cracovie (Acad. Pol. Sci.)*, p. 40.
- Sadhal, S. S., Ayyaswamy, P. S., Chung, J. N. (1997) *Transport Phenomena with Drops and Bubbles*, Springer, New York.
- Saffman, P. G. (1976) *J. Fluid Mech.* **73**, 593.
- Saffman, P. G. (1992) *Vortex Dynamics*, Cambridge University Press, New York.
- Saffman, P. G., Delbrück, M. (1975) *Proc. Nat. Acad. Sci.* **72**, 3111.
- Safran, S. A., Clark, N. A. (1987), Eds., *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, Wiley-Interscience, New York.
- Sawistowski, H. (1971) In: *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, C. Hanson, Ed., Pergamon Press, New York, p. 293.
- Scatchard, G. (1976) *Equilibrium in Solutions: Surface and Colloid Chemistry*, Harvard University Press, Cambridge Mass.
- Schafflinger, U. (1996), Ed., *Flow of Particles in Suspensions*, Springer-Verlag, Wien.
- Sche, S., Fujnaut, H. M. (1978) *Surface Sci.* **76**, 186.
- Scheludko, A. D. (1962) *Proc. Konkl. Ned. Akad. Wet.* **65**, 87.
- Scheludko, A. D. (1967) *Adv. Colloid Interface Sci.* **1**, 391.

- Scheludko, A. D., Manev, E. D. (1968) *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1123.
- Schick, M. J. (1986) *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- Schlichting, H. (1968) *Boundary Layer Theory*, McGraw-Hill, New York.
- Schmitz, K. S. (1996) *Langmuir* **12**, 3828.
- Schneider, J. C., O'Neill, M. E., Brenner, H. (1973) *Mathematika* **20**, 175.
- Schnelle, K. B., Dey, P. R. (2000) *Atmospheric Dispersion Modeling Compliance Guide*, McGraw-Hill, New York.
- Schowalter, W. R. (1978) *Mechanics of Non-Newtonian Fluids*, Pergamon Press, New York.
- Schramm, L. L. (1996), Ed., *Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society, Washington.
- Scriven, L. E. (1960) *Chem. Eng. Sci.* **12**, 98.
- Scriven, L. E., Sternling, C. V. (1964) *J. Fluid Mech.* **19**, 321.
- Shahin, G. T. (1986) *The Stress Deformation Interfacial Rheometer*, Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, State College, Pennsylvania.
- Shail, R. (1978) *J. Engng. Math.* **12**, 59.
- Shail, R., Gooden, D. K. (1981) *Int. J. Multiphase Flow* **7**, 245.
- Shapira, M., Haber, S. (1988) *Int. J. Multiphase Flow* **14**, 483.
- Shapira, M., Haber, S. (1990) *Int. J. Multiphase Flow* **16**, 305.
- Shaw, D. J. (1992) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Tokyo.
- Sheludko, A. (1966) *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- Sherman, P. (1968), Ed., *Emulsion Science*, Academic Press, London.
- Sherman, P. (1979), Ed., *Food Texture and Rheology*, Academic Press, London.
- Shinoda, K., Friberg, S. (1986) *Emulsion and Solubilization*, Wiley, New York.
- Silvey, A. (1916) *Phys. Rev.* **7**, 106.
- Simister, E. A., Lee, E. M., Thomas, R. K., Penfold, J. (1992a) *J. Phys. Chem.* **96**, 1373.
- Simister, E. A., Thomas, R. K., Penfold, J., Aveyard, R., Binks, B. P., Cooper, P., Fletcher, P. D. I., Lu, J. R., Sokolowsky, A. (1992b) *J. Phys. Chem.* **96**, 1383.
- Singh, G., Hirasaki, G. J., Miller, C. A. (1996) *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 92.
- Sjoblom, J. (1996), Ed., *Emulsions and Emulsion Stability*, M. Dekker, New York.
- Slattery, J. C. (1964) *Chem. Eng. Sci.* **19**, 453.
- Slattery, J. C. (1978) *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*, R. E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York.
- Slattery, J. C. (1990) *Interfacial Transport Phenomena*, Springer-Verlag, New York.
- Slattery, J. C., Chen, J. D., Thomas, C. P., Fleming, P. D. (1980) *J. Colloid Interface Sci.* **73**, 483.
- Smeulders, J. B., Blon, C., Mellema, J. (1990) *Phys. Rev. A* **42**, 3483.

- Smoluhovski, M. (1911) *Bull. Acad. Sci. Cracovie A* **1**, 28.
- Soentag, H., Strenge, K. (1972) *Coagulation and Stability of Disperse Systems*, Halstead Press, New York.
- Somasundaran, P., Danitz, M., Mysels, K. J. (1974) *J. Colloid Interface Sci.* **48**, 410.
- Sommerfeld, A. (1908) *Proc. 4th Intern. Congress Math. Rome*, 116.
- Stern, O. (1924) *Z. Elektrochem.* **30**, 508.
- Sterling, C. V., Scriven, L. E. (1959) *AIChE J.* **5**, 514.
- Stimson, N., Jeffery, G. (1926) *Proc. Roy. Soc. A* **111**, 110.
- Stokes, G. G. (1845) *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **8**, 287.
- Stokes, G. G. (1851) *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **1**, 104.
- Stone, H. A., Ajdari, A. (1998) *J. Fluid Mech.* **369**, 151.
- Stone, H. A., Brenner, H. (1999) *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 851.
- Stoos, J. A., Leal, G. L. (1990) *J. Fluid Mech.* **217**, 263.
- Sutherland, K. L. (1952) *Aust. J. Sci. Res. A* **5**, 683.
- Suttiprasit, R., Krisdhasima, V., McGuire, J. (1992) *J. Colloid Interface Sci.* **154**, 316.
- Tadros, T. F. (1988) Steric interactions in thin liquid films. In: *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications*, Ivanov, I. B., Ed., Marcel Dekker, New York, p. 331.
- Tadros, T. F. (1993) *Proc. First World Congress on Emulsions*. Paris, p. 237.
- Tajima, K. (1970) *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3063.
- Tajima, K. (1971) *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1767.
- Tajima, K., Muramatsu, M., Sasaki, T. (1970) *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 1991.
- Tambe, D. E., Sharma, M. M. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **147**, 137.
- Tanner, R. I. (1988) *Engineering Rheology*, Oxford University Press, New York.
- Taunton, H. J., Toprakcioglu, C., Fetters, L. J., Klein, J. (1990) *Macromolecules* **23**, 571.
- Taylor, G. I. (1932) *Proc. Roy. Soc. A* **138**, 41.
- Taylor, G. I. (1934) *Proc. Roy. Soc. A* **146**, 501.
- Taylor, P. (1924) *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **108**, 11.
- Tian, Y., Holt, R. G., Apfel, R. (1997) *J. Colloid Interface Sci.* **187**, 1.
- Tink, L., Wasan, D. T., Miyano, K. (1985) *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 345.
- Titulser, V. M. (1980) *Physica A* **100**, 251.
- Tocanne, J. F., Dupou-Cezanne, L., Lopez, A. (1994) *Proc. Lipid Res.* **33**, 203.
- Traykov, T. T., Ivanov, I. B. (1977) *Int. J. Multiphase Flow* **3**, 471.
- Traykov, T. T., Manev, E. D., Ivanov, I. B. (1977) *Int. J. Multiphase Flow* **3**, 485.
- Ungarish, M. (1993) *Hydrodynamics of Suspensions: Fundamentals of Centrifugal and Gravity Separation*, Springer-Verlag, Berlin.
- Van de Ven, T. G. M. (1988) *Colloidal Hydrodynamics*, Academic Press, London.
- Van den Bogaert, R., Joos, P. (1979) *J. Phys. Chem.* **83**, 2244.
- Van den Tempel, M. (1953) *Recueil* **72**, 433.

- Van den Tempel, M., Lucassen-Reynders, E. H. (1983) *Adv. Colloid Interface Sci.* **18**, 281.
- Van Havenbergh, J., Joos, P. (1983) *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 172.
- Van Husel, J., Bleys, G., Joos, P. (1986) *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 432.
- Van Voorst Vader, F. (1960) *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1067.
- Van Voorst Vader, F., Erkens, Th. F., Van den Tempel, M. (1964) *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1170.
- Vaughn, M. W., Slattery, J. C. (1997) *J. Colloid Interface Sci.* **195**, 1.
- Velarde, M. G. (1998) *Phil. Trans. – Royal Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* **356**, 829.
- Velev, O. D., Denkov, N. D., Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A., Nagayama, K. (1994) *J. Colloid Interface Sci.* **167**, 66.
- Velev, O. D., Gurkov, T. D., Borwankar, R. P. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 497.
- Velev, O. D., Gurkov, T. D., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P. (1995) *Phys. Rev. Lett.* **75**, 264.
- Velev, O., Nikolov, A., Denkov, N., Doxastakis, G., Kiosseoglu, V., Stalidis, G. (1993) *Food Hydrocoll.* **7**, 55.
- Verhas, J. (1997) *Thermodynamics and Rheology*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. (1948) *The Theory of Stability of Liophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam.
- Vold, R. D., Vold, M. J. (1983) *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesley, Reading Mass.
- Volmer, M. (1925) *Z. Phys. Chem.* **115**, 253.
- Von Kármán, T. (1921) *Z. angew. Math. Mech.* **1**, 233.
- Von Smoluchowski, M. (1916) *Phys. Z.* **17**, 557.
- Von Smoluchowski, M. (1917) *Z. Phys. Chem.* **92**, 129.
- Vrij, A. (1966) *Dis. Faraday Soc.* **42**, 23.
- Vrij, A., Overbeek, J. Th. G. (1968) *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3074.
- Wacholder, E., Weish, D. (1972) *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1817.
- Waite, T. R. (1957) *Phys. Rev.* **107**, 461.
- Waite, T. R. (1958) *J. Chem. Phys.* **28**, 103.
- Wakiya, S. (1956) *Res. Rep. Fac. Engn. Niigata University Japan* **5**, 1.
- Wan, P. J. (1990) *Food Emulsion and Foam: Theory and Practice*, American Institute of Chemical Engineers, New York.
- Wang, H., Davis, R. H. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 108.
- Wantke, K.-D., Lunkenheimer, K., Hempt, C. (1993) *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 28.
- Ward, A. F. H., Tordai, L. (1946) *J. Chem. Phys.* **14**, 453.
- Warneck, P. (1996) *Heterogeneous and Liquid Phase Processes: Laboratory Studies Related to Aerosols and Clouds*, Springer, Berlin.

- Wasan, D. T., Mohan, V. (1977) Interfacial rheological properties of fluid interfaces containing surfactants. In: *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Shah, D. O., Schechter, R. S., Eds., Academic Press, New York, p. 161.
- Wasan, D. T., Nikolov, A. D., Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B. (1992) *Colloids Surf.* **67**, 139.
- Watke, K. D., Miller, R., Lunkenheimer, K. (1971) *Theory of Diffusion at an oscillatory bubble surface*, Abh. Akad. Wiss. DDR, Originalbertr., Berlin, E Ger.
- Waugh, R. E. (1982a) *Biophys. J.* **38**, 19.
- Waugh, R. E. (1982b) *Biophys. J.* **38**, 29.
- Weaire, D. (1996), Ed., *The Kelvin Problem: Foam Structures of Minimal Surface Area*, Taylor & Francis, London.
- Weinheimer, R. H., Evans, D. F., Cussler, E. L. (1981) *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 357.
- Weiss, G. H. (1986) *J. Stat. Phys.* **42**, 3.
- Wendle, B. C. (1976) *Engineering Guide to Structural Foam*, Technomic Pub. Co., Westport.
- Wendy Zang, H. A., Stone, H. A. (1998) *J. Fluid Mech.* **367**, 329.
- White, F. M. (1974) *Viscous Fluid Flow*, McGraw-Hill, New York.
- Wilemski, G., Fixman, M. (1973) *J. Chem. Phys.* **58**, 4009.
- Williams, M. B., Davis, S. H. (1982) *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 220.
- Xiaofan Li, Pozrikidis, C. (1997) *J. Fluid Mech* **341**, 165.
- Xiaofan Li, Pozrikidis, C. (2000) *Int. J. Multiphase Flow* **26**, 1247.
- Yang, S.-M., Leal, G. L. (1990) *Int. J. Multiphase Flow* **16**, 597.
- Yarin, A. L. (1993) *Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology*, Longman Scientific & Technical, New York.
- Yiantsios, S. G., Davis, R. H. (1990) *J. Fluid Mech.* **217**, 547.
- Yiantsios, S. G., Davis, R. H. (1991) *J. Colloid Interface Sci.* **144**, 412.
- Yon, S., Pozrikidis, C. (1994) *Phys. Fluids* **11**, 1297.
- Yon, S., Pozrikidis, C. (1998) *Computers Fluids* **27**, 879.
- Yoshida, J. T. (1979) *Aerosol Science for Engineers: Condensation, Coagulation and Dispersion*, Power Co., Tokyo.
- Young, N. O., Goldstein, J. S., Block, M. J. (1959) *J. Fluid Mech.* **6**, 350.
- Zapryanov, Z., Malhotra, A. K., Aderangi, N., Wasan, D. T. (1983) *Int. J. Multiphase Flow* **9**, 105.
- Zapryanov, Z., Tabakova, S. (1999) *Dynamics of Bubbles, Drops and Rigid Particles*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Zhang, X., Davis, R. H. (1991) *J. Fluid Mech.* **230**, 479.
- Zierep, J., Oertel, H., (1982) Eds., *Convective Transport and Instability Phenomena*, Braun, Karlsruhe.
- Измайлова, В. Н., Ямпольская, Г. П., Сум, В. Д. (1988) *Поверхностные свойства в протейных системах*, Химия, Москва.

- Кочин, Н. Е., Кибель, И. А., Розе, Н. В. (1963) *Теоретическая гидромеханика*, тома I и II, Физматгиз, Москва.
- Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. (1951) *Статистическая физика*, Гостехиздат, Москва.
- Ландау, Л., Лифшиц, Е. (1978) *Гидродинамика*, Наука и искусство, София.
- Лебедев, А. А. (1916) *Ж. Русс. Физ. Хим.* **48**.
- Лойцянский, Л. Г. (1950) *Механика жидкости и газа*, Гостехиздат, Москва.
- Мак-Коннел, А. Дж. (1963) *Введение в тензорный анализ*, Госфизматлит, Москва.
- Милн-Томсон, Л. М. (1964) *Теоретическая гидродинамика*, Мир, Москва.
- Прагер, В. (1963) *Введение в механику сплошных сред*, ИЛ, Москва.
- Седов, Л. И. (1962) *Введение в механику сплошной среды*, Физматгиз, Москва.
- Щукин, Е. Д., Перцов, А. В., Амелина, Е. А. (1982) *Коллоидная химия*, МГУ, Москва.

(Общ брой цитирани литературни източници – 605)