

Шмырова Анастасия Ивановна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ
С АДсорбированными Пленками
Поверхностно-активных веществ**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости газа и плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Пермь – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Мизев Алексей Иванович

кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Иванова Алевтина Алексеевна

доктор физико-математических наук,
профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатории вибрационной гидромеханики
(ФГБОУ ВПО «Пермский государственный
гуманитарно-педагогический университет»)

Федорец Александр Анатольевич

доктор технических наук, заведующий лабораторией микрогидродинамических технологий,
(ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»)

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт гидродинамики

им. М.А. Лаврентьева СО РАН», г. Новосибирск

Защита состоится 15 декабря 2016 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; тел: (342) 2378314; факс: (342) 2378487; сайт: www.icmm.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «___» ноября 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор физико-математических наук, доцент



/ Зуев А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Механизмы конвективного тепло и массопереноса в гидродинамических системах с межфазной поверхностью являются предметом интенсивных исследований на протяжении последних нескольких десятков лет. Интерес к данной проблеме продиктован существованием широкого класса как фундаментальных, так и прикладных задач, в которых предметом исследования является система жидких и газообразных сред с поверхностями раздела. Спецификой данного класса задач является наличие дополнительных механизмов генерации конвективного течения на поверхности, связанных с существованием зависимости поверхностной энергии от температуры или состава граничащих фаз. В реальном технологическом процессе или лабораторном эксперименте жидкости редко однородны по составу. В такой ситуации одна из компонент смеси оказывается, как правило, поверхностно-активным по отношению к другим. С появлением поверхностно-активной компоненты динамика поведения гидродинамической системы существенно усложняется. Связано это, в первую очередь, с наличием связи между распределением ПАВ в адсорбированном слое и интенсивностью и структурой течения как на поверхности, так и в объеме. Движение жидкости на границе раздела приводит к перераспределению молекул сурфактанта и, как следствие, к появлению дополнительного касательного напряжения, обусловленного зависимостью поверхностного натяжения от концентрации ПАВ на границе раздела.

Теоретические исследования взаимодействия конвективных течений с адсорбированными пленками ПАВ показывают зачастую противоречивые результаты, что связано с отсутствием единого модельного подхода в описании поверхностной фазы, а также с недостатком информации о поверхностных характеристиках сурфактантов. Существующие экспериментальные исследования, как правило, несистемны. Поскольку данный класс задач лежит на стыке физической химии и межфазной гидродинамики, то для успешного лабораторного исследования необходимо параллельное изучение основных поверхностных свойств сурфактантов в связи с гидродинамическими вопросами.

Таким образом, актуальность данной работы продиктована необходимостью проведения систематических экспериментальных исследований, учитывающих как гидродинамические, так и физико-химические аспекты проблемы, что позволяет, с одной стороны, понять физические механизмы формирования конвективных течений в таких системах и, с другой стороны, сформулировать адекватные граничные условия для гидродинамической задачи, наиболее полно отвечающие физико-химическим процессам, протекающим в приповерхностном слое.

Целью работы является экспериментальное исследование структуры и эволюции концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника в конвективных системах со свободной границей раздела, содержащей адсорбированные слои поверхностно-активных веществ известной концентрации; нахождение единого способа описания таких систем с учетом их физико-химических особенностей, а также поиск и разработка нового неинвазивного метода сбора легочного сурфактанта для проведения экспресс-оценки состояния сурфактантной системы легких человека.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- экспериментально исследованы поверхностно-активные свойства веществ, используемых в конвективной задаче;
- создана экспериментальная установка и разработана методика исследования структуры и устойчивости концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источ-

ника ПАВ на поверхности жидкости, содержащей сурфактант;

- проведены эксперименты с системами, содержащими на границе раздела как нерастворимый сурфактант, так и растворимые ПАВ с различным типом кинетики адсорбционных процессов;
- предложен и апробирован новый неинвазивный метод сбора легочного сурфактанта человека путем барботирования выдыхаемого воздуха;
- методами динамической тензиометрии исследованы поверхностно-активные свойства легочного сурфактанта, собранного по предложенной методике.

Научная новизна работы:

- предложен новый метод определения константы Ленгмюра-Шишковского на основе изучения динамики формирования поверхностной фазы в растворах сурфактантов в барьерной системе Ленгмюра. Показано, что данный метод наиболее эффективен при исследовании сурфактантов с большими временами адсорбционно-десорбционных процессов, что позволяет существенно сократить время получения результата и повысить его точность.
- предложенным методом впервые измерены поверхностные характеристики растворов сурфактантов, являющихся членами одного гомологического ряда в частности, калиевых солей карбоновых кислот. Подтверждены выводы ряда теоретических работ о том, что по мере увеличения длины молекулы в гомологическом ряду кинетика адсорбционных процессов смещается от барьерной к диффузионной.
- впервые систематически экспериментально исследована задача об устойчивости и структуре концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности, содержащей адсорбированный слой молекул сурфактанта. Исследование нескольких систем, содержащих как растворимые, так и нерастворимые сурфактанты, позволило предложить единый механизм неустойчивости и описать все результаты единым набором безразмерных параметров. Впервые для данного класса задач введен новый безразмерный параметр – модифицированный параметр упругости.
- впервые на основании результатов экспериментальных исследований показана необходимость постановки различных граничных условий для потенциальной и вихревой составляющей скорости конвективного течения на поверхности, содержащей сурфактант, независимо от его растворимости и типа адсорбционной кинетики.
- разработан новый неинвазивный метод сбора легочного сурфактанта человека, основанный на барботировании выдыхаемого воздуха.

Практическое значение диссертационной работы состоит в том, что ее результаты демонстрируют возможность неклассического использования методов тензиометрии для изучения поверхностно-активных свойств растворимых сурфактантов. Разработанная методика сбора и исследования свойств легочного ПАВ позволяет проводить экспресс-оценку состояния сурфактантной системы легких человека, в частности, основной антиателектатической функции системы.

Теоретическое значение работы заключается в проведенном систематическом исследовании вопросов взаимодействия конвективных течений с адсорбированными пленками сурфактантов в связи с их поверхностными свойствами и типом адсорбционной кинетики, что позволило определить специфические физические механизмы неустойчивости, предложить безразмерные параметры для описания явления и сформулировать рекомендации постановки граничных условий для рассматриваемой проблемы.

Методология и методы диссертационного исследования. При изучении поверхностно-активных свойств сурфактантов использовались экспериментальные методы стати-

ческой и динамической тензиометрии. Для визуализации движения жидкости при исследовании структуры и эволюции поверхностного течения были применены оптические методы, основанные на добавлении светорассеивающих частиц в исследуемую жидкость.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального исследования динамики формирования поверхностной фазы в растворах гомологического ряда калиевых солей карбоновых кислот методами динамической тензиометрии;
- численные значения объемных и поверхностных концентраций насыщенного монослоя, а также значения критических концентраций мицеллообразования растворов ПАВ, постоянной Ленгмюра-Шишковского, оценки характерных времен релаксационных процессов, измеренные для растворов гомологического ряда калиевых солей карбоновых кислот;
- результаты экспериментального исследования устойчивости и структуры концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на свободной поверхности, содержащей нерастворимый сурфактант;
- результаты экспериментального исследования устойчивости и структуры концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на свободной поверхности, содержащей растворимый сурфактант с различными типами адсорбционной кинетики;
- гипотеза о необходимости постановки различных граничных условий для потенциальной и вихревой составляющей скорости конвективного течения на поверхности, содержащей ПАВ;
- новый неинвазивный метод сбора легочного сурфактанта человека из выдыхаемого воздуха;
- результаты сравнительного исследования поверхностных свойств легочного сурфактанта человека на базе материала, собранного новым неинвазивным методом, в группах здоровых и больных с различными стадиями заболевания туберкулезом легких.

Достоверность результатов исследований основывается на тщательной разработке методик проведения экспериментов, а также на сравнении полученных результатов с данными известных теоретических и экспериментальных работ.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: Всероссийские конференции молодых ученых (с международным участием) «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2007–2012 гг.), Пермские гидродинамические научные чтения (Пермь, 2013–2015 гг.), XVI, XVII, XVIII Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2009, 2011, 2013, 2015 гг.), Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-15» (Кемерово 2009 г.), Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-16» (Волгоград 2010 г.), Семнадцатая Всероссийская научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-17» (Екатеринбург 2011), XXXVIII, XXXIV Международные научные конференции "Advanced Problems in Mechanics – 2010, 2012 (APM 2010, APM 2012)" (St.-Petersburg, Russia, 2010, 2012 гг.), Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию фтизиатрической службы Пермского края (Пермь, 2011 г.), Международная научная конференция «The Biointerface Science Gordon Research Conference», (Швейцария, Ле Дьяблере 19–25 мая 2012 г.), 4-ая и 5-ая Всероссийская конференция с участием зарубежных ученых «Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения» (Бийск 2011, 2014 гг.). Ре-

зультаты исследований были также представлены и обсуждены на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г.З. Гершуни и Е.М. Жуховицкого (Пермский государственный университет, рук. проф. Т.П. Любимова, 2016). Полностью диссертация обсуждалась на научных семинарах ИМСС УрО РАН и ИГиЛ СО РАН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (329 наименований). Работа содержит 55 рисунков и 3 таблицы. Общий объем диссертации 218 страниц.

Публикации и личный вклад автора. По теме диссертации опубликовано 40 работ, включая 3 статьи в журналах из списка ВАК и Web of Science, получен 1 патент на изобретение, 17 статей в трудах конференций различного уровня и сборниках научных статей, 20 тезисов конференций. Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований и обработке данных, обсуждение и анализ результатов осуществлен совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждаются актуальность и новизна исследований, сформулированы цели и основные задачи диссертации, представлено краткое содержание работы; перечислены полученные результаты, описано их практическое и научное значение.

Первая глава диссертации посвящена выбору и изучению свойств поверхностно-активных веществ, используемых в экспериментальных исследованиях, представленных во второй главе диссертации.

В разделе **1.1** приведен обзор научной литературы по данной теме, введены необходимые для описания состояния поверхностной фазы основные понятия физической химии, такие как предельная адсорбция, объемная (C_e) и поверхностная (Γ_e) концентрации насыщенного монослоя, константа Ленгмюра-Шишковского (K). Описан процесс фазового перехода с формированием в объемной фазе устойчивых конгломератов – мицелл, при концентрации равной критической концентрации мицеллообразования ($C_{ккм}$). Рассмотрены основные методы тензиометрии, позволяющие исследовать поверхностные свойства жидких систем, содержащих ПАВ. Обоснован выбор экспериментальных методов, применяемых в работе.

В разделе **1.2** приведено описание физико-химических свойств используемого в конвективной задаче нерастворимого сурфактанта – олеиновой кислоты. Осуществлен выбор четырех растворимых ПАВ: ацетат (CH_3COOK), пропионат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$), каприлат ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOK}$) и лаурат ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$) калия. Обсуждается методика очистки воды и стабилизации растворов.

Параграф **1.2.1** посвящен экспериментальному изучению поверхностно-активных свойств растворов лаурата и каприлата калия методом максимального давления в пузырьке на тензиометре ВРА–800Р (KSV Ltd., Финляндия). Дано описание установки и методики измерения. По результатам экспериментов построены графики зависимости поверхностного натяжения σ от времени жизни поверхности для различных объемных концентраций растворов сурфактанта. Показано, что данный метод неприменим к сурфактантам с большими временами релаксационных процессов в поверхностной фазе – пропионату и ацетату калия. В то же время для гомологов с более длинной молекулой (лаурат и каприлат калия) указанный метод позволяет определить наиболее значимые характеристики: поверхностную активность, концентрацию мицеллообразования, характерные времена адсорбционных процессов.

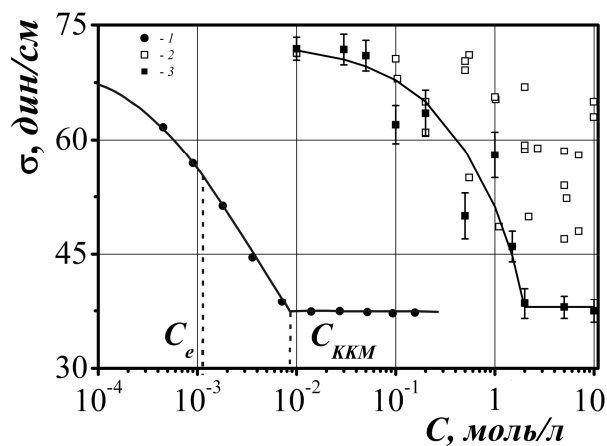


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от объемной концентрации лаурата (1) и ацетата (2, 3) калия, измерения выполнены 1, 2 методом отрыва кольца и 3 методом пластинки Вильгельми

ки, полученные для растворов лаурата и ацетата калия соответственно. Обнаружено, что показания прибора при работе с растворами ацетата калия меняются от измерения к измерению и не зависят от времени жизни поверхности и условий проведения экспериментов. Причина этого кроется в принципе самого метода измерения, который подразумевает периодическое погружение и поднятие кольца вблизи границы раздела. Последнее позволяет несколько раз растянуть/сжать тонкий адсорбционный слой без его разрыва и рассчитать среднее значение σ . При описанном механизме измерения происходит изменение площади границы раздела, что влияет на формирование поверхностного слоя в системах с медленными адсорбционно-десорбционными процессами, демонстрирующими барьерную кинетику. В данном случае метод отрыва кольца следует относить не к статическим, как это обычно позиционируется в литературе, а к динамическим методам тензиометрии. Для получения зависимости $\sigma(C)$ и оценки характерного времени релаксационных процессов для короткого гомолога выбранного ряда – ацетата калия, был использован классический статический метод погруженной пластинки Вильгельми. Сила втягивания платиновой пластинки, постоянно погруженной в раствор ПАВ, определялась высокоточными весами барьерной системы Ленгмюра (KSV Ltd., Финляндия) на длительных временах, что позволило добиться повторяемости результатов и получить изотерму поверхностного натяжения (Рис. 1–3).

Результаты экспериментального исследования указанными методами позволили также определить значения объемной концентрации насыщенного монослоя C_e и критической концентрации мицеллообразования C_{KKM} для всех выбранных в работе веществ, построить изотермы адсорбции для растворов лаурата и ацетата калия, как для веществ наиболее отличающихся по поверхностно-активным свойствам, и получить для них численные значения поверхностной концентрации насыщенного монослоя Γ_e : $3.61 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$ для лаурата и $3.13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$ для ацетата калия соответственно. Оценка характерного времени релаксационных процессов показала, что динамическое равновесие между объемной и поверхностной фазами в растворах лаурата калия достигается на временах порядка 10^3 с , что свидетельствует о диффузионной кинетике данного ПАВ, а в растворах ацетата калия – 10^5 с , что соответствует веществам с барьерной кинетикой.

В разделе 1.2.3 приведены результаты экспериментального исследования динамики формирования поверхностной фазы растворимых сурфактантов, полученные на барьерной системе Ленгмюра. Использование динамического метода тензиометрии позво-

Раздел 1.2.2 содержит результаты исследования поверхностной фазы растворов ПАВ, находящихся в равновесном состоянии, полученные методом отрыва кольца на тензиометре Sigma 701 (KSV Ltd., Финляндия) и статическим методом погруженной пластинки Вильгельми. В диссертации приведено описание экспериментальной установки и методики измерения.

Показано, что построение графика зависимости поверхностного натяжения от объемной концентрации ПАВ (изотерма поверхностного натяжения), для растворов ацетата и пропионата калия по результатам, полученным методом отрыва кольца, оказалось невозможным. На рис. 1–1, 2 приведены экспериментальные точки,

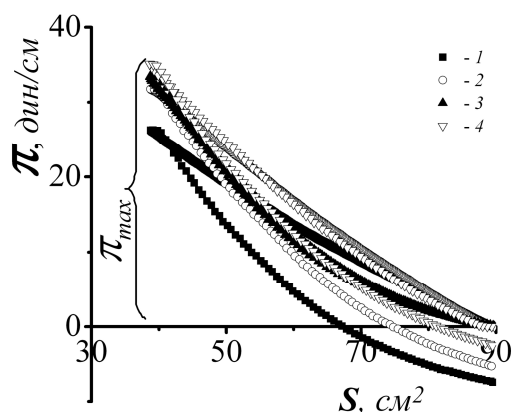


Рис. 2. Приращение поверхностного давления как функция площади поверхности для раствора ацетата калия с молярной концентрацией $C=1.5$ моль/л, скорость движения барьеров: V мм/мин: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50, 4 – 100.

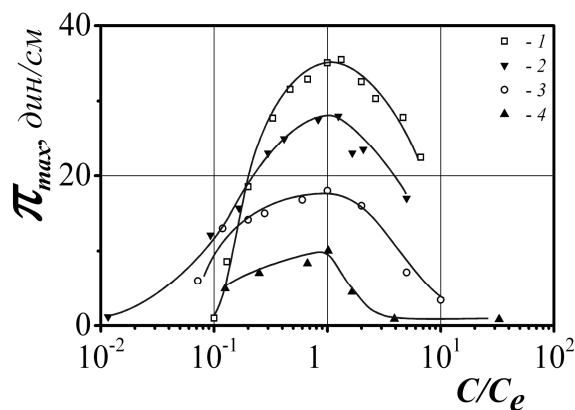


Рис. 3. Зависимость максимального приращения поверхностного давления от относительной объемной концентрации для 1 – ацетата, 2 – пропионата, 3 – каприлата, 4 – лаурата калия при скорости движения барьеров $V=100$ мм/мин

лило получить изотермы сжатия – зависимости изменения поверхностного давления π от площади поверхности S между барьерами, за один цикл сжатия-растяжения при различных объемных концентрациях ПАВ. На рис. 2 приведены характерные изотермы для раствора ацетата калия с объемной концентрацией 1.5 моль/л.

Из графика видно, что сближение барьеров приводит к увеличению поверхностного давления, связанного с ростом поверхностной концентрации сурфактанта при уменьшении площади поверхности. При обратном ходе барьеров часть десорбировавшихся молекул не успевает выйти обратно из объема, поэтому вклад в изменение давления оставшихся на границе раздела частиц будет меньше. Величина максимального приращения поверхностного давления – π_{max} , регистрируемая при максимальном сжатии поверхности, зависит от типа ПАВ, его концентрации, а также от скорости движения барьеров.

Анализ зависимости значений π_{max} от объемной концентрации ПАВ при различных скоростях движения барьеров показал, что на всех кривых имеется четко выраженный максимум, положение которого слабо зависит от скорости сжатия поверхности и существенно меняется при смене сурфактанта. Наличие экстремума на зависимости можно объяснить конкуренцией двух механизмов, по-разному зависящих от объемной концентрации. С одной стороны, рост последней ведет к увеличению поверхностной концентрации сурфактанта, и, следовательно, к большему приращению поверхностного давления при сжатии поверхности. С другой стороны, скорость массообменных процессов между объемной и поверхностной фазами растет по мере увеличения объемной концентрации, что должно приводить к уменьшению приращения поверхностного давления в области больших C . В результате совместного действия этих двух механизмов в экспериментах наблюдается немонокотное поведение зависимости. Сравнение положений максимумов с изотермами поверхностного натяжения для каждого сурфактанта показало, что максимум достигается при концентрации в объеме близкой к C_e , при которой на поверхности формируется насыщенный монослой, что хорошо коррелирует с предложенным выше механизмом. Нормирование объемной концентрации на величину C_e позволяет объединить результаты и представить их на общем графике зависимости значений максимального приращения поверхностного давления от относительной объемной концентрации ПАВ в растворах при фиксированной скорости движения барьеров (Рис. 3). Теоретическое исследование, выполнен-

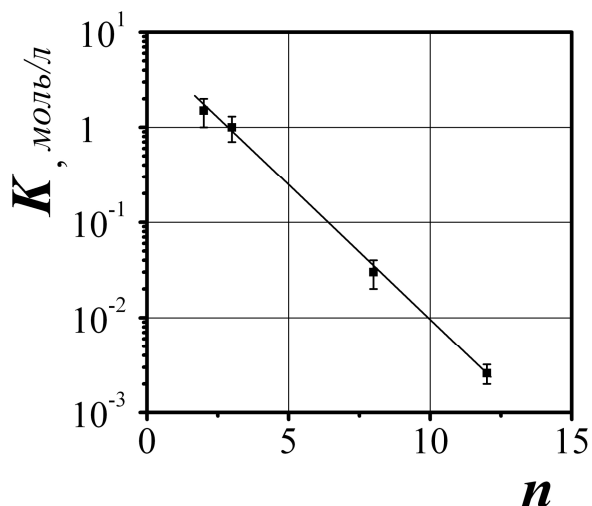


Рис. 4. Величина константы Ленгмюра-Шишковского как функция числа атомов углерода в молекуле

делан вывод, что ацетат и лаурат калия обладают наиболее отличительными свойствами в ряду выбранных растворов солей, чем и обосновано их использование в задаче о взаимодействии конвективного течения с адсорбированными пленками в случае растворимых сурфактантов.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию структуры и устойчивости концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности жидкости, содержащей адсорбированный слой молекул сурфактанта и поиску единого способа описания поведения систем, содержащих поверхностно-активные вещества различного типа.

В разделе 2.1 приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию термо- и концентрационно-капиллярной конвекции Марангони в задачах различной постановки, проанализированы работы по изучению влияния поверхностно-активных примесей на развитие и структуру капиллярных течений.

Раздел 2.2 посвящен описанию экспериментальной установки и методики проведения экспериментов. Исследования проводились в цилиндрической стеклянной кювете диаметром 172 мм и высотой 55 мм (Рис. 5, 1). После многоступенчатой процедуры очистки полость заполнялась водой, прошедшей последовательно процедуры бидистилляции и деионизации, до верхнего края кюветы с небольшим переливом. Для визуализации структур течения в жидкость добавлялись светорассеивающие частицы нейтральной плавучести. Для удаления остаточных примесей, адсорбирующихся из объема на поверхность, применялся метод барьерной очистки с использованием аспиратора. Контроль чистоты водной поверхности производился с помощью погруженной в воду пластинки Вильгельми, подвешенной к высокоточным весам. По завершению процедуры очистки поверхность воды опускалась до уровня горизонтально-направленного «светового ножа». После подготовки поверхности на ней формиро-

ное Д.А. Брацуном [3], данной ситуации показало, что положение максимума на экспериментальных зависимостях численно равно константе Ленгмюра-Шишковского, что позволяет рассматривать предложенный в работе метод в качестве нового способа определения данной величины.

На основе экспериментально полученных данных построен график зависимости значений константы Ленгмюра-Шишковского от числа атомов углерода в молекуле ПАВ – n (Рис. 4). Видно, что значение данной величины экспоненциально убывает с ростом числа n , что хорошо коррелирует с правилом Дюкло-Траубе.

На основе проведенных исследований был сделан

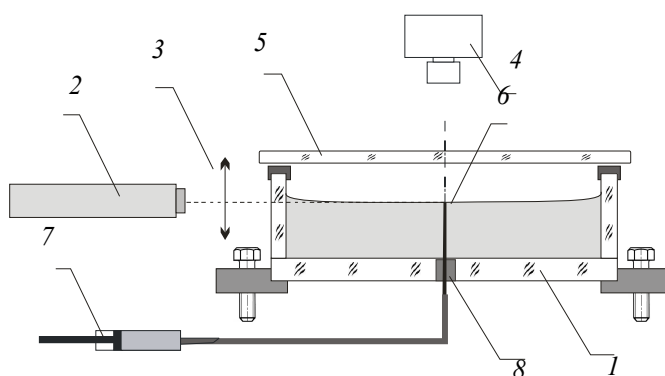


Рис. 5. Схема экспериментальной установки: 1 – экспериментальная кювета, 2 – лазер, 3 – система линз, 4 – видеокамера, 5 – защитное стекло, 6 – стальная трубка, 7 – насос, 8 – фторопластовая вставка.

вался слой молекул нерастворимого сурфактанта известной поверхностной концентрации. В случае растворимых сурфактантов, последние добавлялись в воду непосредственно перед экспериментом для получения раствора заданной объемной концентрации.

Концентрационно-капиллярное течение Марангони генерировалось путем подачи слабokonцентрированного (до 10% массовой концентрации $\tilde{C}$) водного раствора этилового спирта. Раствор подавался через подведенную из объемной фазы тонкую стальную трубку δ , срез которой располагался на небольшом ($60 \mu\text{м}$) расстоянии от свободной поверхности. Благодаря неограниченной растворимости в воде этанол не формирует монослоев, способных повлиять на структуру течения на поверхности, подобно классическим сурфактантам. В этом смысле использование такого концентрационного источника аналогично тепловому источнику с аномально большим значением температурной зависимости поверхностного натяжения. Результаты наблюдений показали, что в отсутствии молекул сурфактанта на поверхности воды формировалось теоретически предсказанное осесимметричное радиальное течение (Рис. 6, *а*), устойчивое во всем диапазоне достижимых в экспериментах параметров. В случае, когда поверхность была недостаточно очищена от остаточных примесей, на периферии кюветы возникало вихревое течение. В этом случае эксперимент останавливался, а система проходила повторную очистку.

В разделе 2.3.1 и 2.3.2 описаны результаты экспериментального исследования структуры концентрационно-капиллярного течения на границе раздела фаз в присутствии адсорбированных слоев сурфактанта известной концентрации. Представлены характерные картины течения, наблюдаемые в экспериментах (Рис. 6), приведен их анализ и подробное описание.

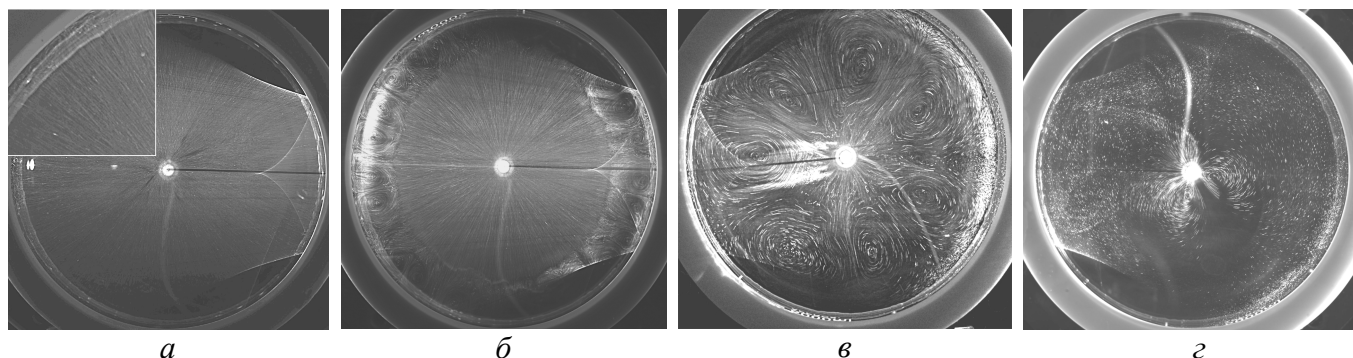


Рис. 6. Эволюция структуры поверхностного течения при наличии пленки олеиновой кислоты. Концентрация подаваемого раствора этилового спирта $\tilde{C} = 10\%$, расход раствора $q = 0.052 \text{ г/с}$ и Γ/Γ_e : (*а*) – 0, (*б*) – 0.15, (*в*) – 0.225, (*г*) – 0.50

Эксперименты показали, что, наличие сурфактанта любой поверхностной плотности приводит к образованию двух зон с различной структурой течения. В центре кюветы наблюдается радиальное течение, а на периферии – многовихревое, периодичное в азимутальном направлении (Рис. 6, *б*). По мере уменьшения мощности источника или увеличения количества сурфактанта на поверхности размер радиальной зоны уменьшается, а размер зоны, занятой вихревым течением увеличивается, что приводит к росту размера отдельно взятого вихря (Рис. 6, *в*). При достижении некоторых значений управляющих параметров радиальное течение исчезает, и на поверхности сохраняется только многовихревое (Рис. 6, *г*). В работе приведены графики зависимости радиуса зоны с радиальным течением r и азимутального волнового числа вихревой структуры k_ϕ от размерных управляющих параметров задачи. В экспериментах с олеиновой кислотой описанные структуры формировались за несколько секунд при включении источника, после чего их характеристики оставались неизменными. При внесении в систему растворимых сурфактантов картина течения качественно не менялась, но приобретала нестационарный характер.

Так, в первые несколько секунд после включения источника размер радиальной зоны и количество вихрей достигали максимума, после чего медленно (в течение 6–8 минут) убывали до достижения определенных значений. За это же время происходило увеличение поверхностного давления обусловленное ростом поверхностной концентрации сурфактанта, что регистрировалось с помощью, погруженной в воду пластинки Вильгельми. Данное явление наглядно демонстрируют графики зависимости r и k_ϕ от времени (Рис. 7). Важно отметить, что для достижения динамического равновесия в конвективной задаче требуется на порядки меньше времени, чем в ситуации, когда релаксационные процессы протекают на неподвижной поверхности. Это свидетельствует о наличии в системе конвективного механизма массообмена, который существенно ускоряет перенос молекул ПАВ между объемной и поверхностной фазами [3]. Таким образом, для корректного описания конвективных задач с поверхностями раздела, содержащими ПАВ, требуются, скорее, знания о динамической адсорбции, чем закономерности, полученные в условиях статического равновесия, как это делается в большинстве теоретических исследований.

Раздел 2.4 диссертации посвящен определению параметра подобия задачи и поиску физического механизма, ответственного за формирование многовихревого течения.

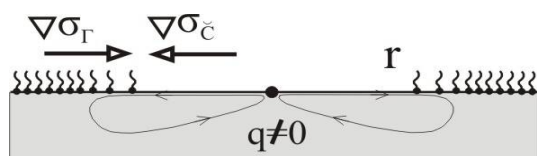


Рис. 8. Схема распределения молекул сурфактанта на границе раздела.

радиуса, и, как следствие, к возникновению движения жидкости от центра к периферии кюветы. С другой стороны, увлекаемые движением жидкости молекулы сурфактанта, формируют на границе раздела встречный перепад поверхностного натяжения, обусловленный неоднородным распределением ПАВ. Если перепад поверхностного натяжения, навязываемый источником, больше, на поверхности возникает радиальное течение, отесняющее молекулы сурфактанта к краю кюветы. Рост концентрации в адсорбированном слое приводит к уравниванию касательных напряжений и остановке поверхностного течения на некотором расстоянии от источника (Рис. 8). Таким образом, в центре формируется зона радиального течения, свободная от молекул сурфактанта, а на периферии – зона, занятая молекулами ПАВ. Результат конкуренции двух встречных касательных напряжений определяет положение границы между зонами.

Анализ литературы показал, что аналогичная ситуация была рассмотрена в теоретической работе [B. Carpenter and G. M. Homsy. The effect of surface contamination on thermocapillary flow in a two-dimensional slot. Part 2. Partially contaminated interfaces// J. Fluid Mech. 1986. Vol. 155. P. 429–439] для термокапиллярного случая. Для описания соотношения

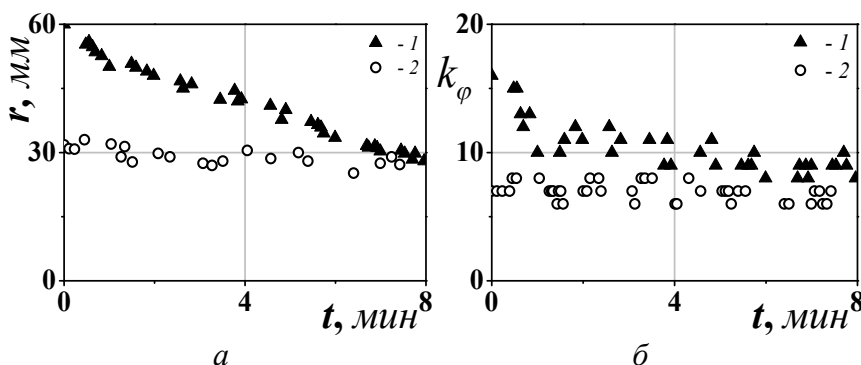


Рис. 7. Графики зависимости (а) радиуса зоны с радиальным течением и (б) азимутального волнового числа от времени в растворах 1 – ацетата калия при $q=0.0208$, г/с, $\tilde{C}=10\%$ и $C=0.0001$ моль/л и 2 – лаурата калия при $q=0.013$, г/с, $\tilde{C}=10\%$ и $C=0.01$, моль/л.

конкурирующих механизмов в указанной работе вводится параметр упругости $E = \Delta\sigma_r / \Delta\sigma_t$, равный отношению приращений поверхностного натяжения концентрационной и тепловой природы. В силу идентичности рассматриваемых процессов в диссертации было предложено использовать указанный параметр с учетом гидродинамического вклада вытекающей из источника струи, который отсутствует в тепловых задачах. Подаваемый из иглы раствор ПАВ, равномерно растекаясь в радиальном направлении, участвует в перераспределении молекул сурфактанта за счет вязкого увлечения жидкости при ее движении. Описанный механизм должен быть учтен в знаменателе параметра упругости в виде дополнительного слагаемого $\tau = 3\eta q / 8\pi\rho h^2$, где η – динамическая вязкость воды, q – массовый расход раствора этилового спирта, ρ – плотность раствора, h – половина толщины зазора между источником и поверхностью жидкости. Модифицированный параметр упругости при этом принимает вид $\tilde{E} = \Delta\sigma_r / (\Delta\sigma_c + \tau)$, где $\Delta\sigma_c$ – приращение поверхностного натяжения, обусловленное наличием сосредоточенного источника этилового спирта. Введенный параметр упругости позволяет обобщить экспериментальные результаты, для всех выбранных в работе веществ.

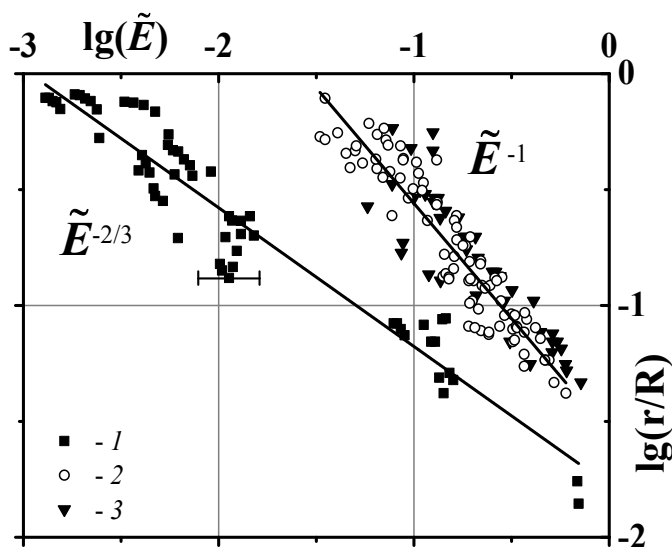


Рис. 9. График зависимости логарифма относительного размера зоны с радиальным течением от логарифма параметра упругости в присутствии на границе раздела молекул 1 – олеиновой кислоты, 2 – ацетата калия, 3 – лаурата калия.

единой зависимости на графике $\lg(r/R)$ от $\lg(\tilde{E})$ для двух растворимых ПАВ можно объяснить следующим образом. Обзор литературы показал, что вне зависимости от типа и скорости адсорбционных процессов все растворимые сурфактанты одинаково понижают поверхностное натяжение, т.е. имеют одинаковую величину $\partial\sigma/\partial\Gamma$. Равенство поверхностной концентрации, которая достигается при разном содержании ПАВ в объеме, обеспечивает одинаковую сжимаемость слоя при одном и том же внешнем воздействии в растворах лаурата и ацетата калия. Поверхностная же плотность в пленке нерастворимых сурфактантов, при которой достигается одинаковое поверхностное давление в сравнении с растворимыми ПАВ, оказывается в разы больше, что и приводит к худшей сжимаемости слоя. Последнее объясняет наличие более крутого наклона графика зависимости $\lg(r/R)$ от $\lg(\tilde{E})$ для растворов лаурата и ацетата калия по сравнению с зависимостью для олеиновой кислоты. Необходимо также отметить, что зона с ради-

На Рис. 9 представлен график зависимости логарифма размера радиальной зоны, отнесенного к радиусу поверхности, от логарифма параметра упругости. Видно, что экспериментальные данные для нерастворимого ПАВ хорошо описываются зависимостью $r/R \sim \tilde{E}^{-2/3}$, а все данные для растворимых – зависимостью $r/R \sim \tilde{E}^{-1}$, что говорит о правильности выбора физического механизма и определения параметра подобия. Последнее также подтверждают, представленные в диссертации трековые снимки течения, полученные при различных значениях управляющих параметров, но соответствующие одному значению параметра $\tilde{E}$. Структуры течения на этих снимках не отличаются между собой. Наличие

альным течением в описанных системах наблюдается только при значениях $\tilde{E} < 1$. В отличие от вихревого, которое продолжает существовать и при $\tilde{E} > 1$.

В работе приводится описание и результаты дополнительных экспериментов, проведение которых позволило предложить следующий физический механизм формирования вихревого течения в области, занятой молекулами ПАВ. Существование потенциального течения на поверхности или в приповерхностной области приводит к перераспределению сурфактанта и появлению встречного касательного напряжения концентрационно-капиллярной природы. После установления баланса касательных напряжений скорость на поверхности, занятой сурфактантом, становится равной нулю, что соответствует граничному условию прилипания. С другой стороны, чисто вихревое течение (с осью, перпендикулярной поверхности раздела) переносит молекулы сурфактанта, не приводя к сжатию слоя, в результате чего на границе раздела выполняется условие проскальзывания. Несимметрия граничных условий приводит к тому, что потери кинетической энергии за счет вязких диссипаций для потенциального течения оказываются гораздо выше, чем в случае вихревого движения. В общем случае, когда в структуре течения изначально присутствуют обе составляющие скорости, его эволюция будет приводить к постепенному затуханию потенциальной составляющей и усилению вихревой. Таким образом, для адекватного описания течений вблизи поверхности, занятой сурфактантом, необходимо задание комбинированного граничного условия, не совсем привычного для гидродинамики. Для потенциальной составляющей скорости необходимо ставить условие прилипания, а для вихревой составляющей – условие проскальзывания.

В рассматриваемой в диссертации ситуации концентрационно-капиллярное течение, достигая застойной зоны, занятой сурфактантом, продолжает распространяться в радиальном направлении. Случайно возникшее вихревое возмущение будет усиливаться, что приведет к смене радиального течения на вихревое, как наиболее энергетически выгодное. С этой точки зрения формирование вихревого течения необходимо рассматривать, как результат неустойчивости основного течения в области, занятой сурфактантом. В случае $\tilde{E} > 1$, когда концентрационно-капиллярное течение отсутствует, жид-

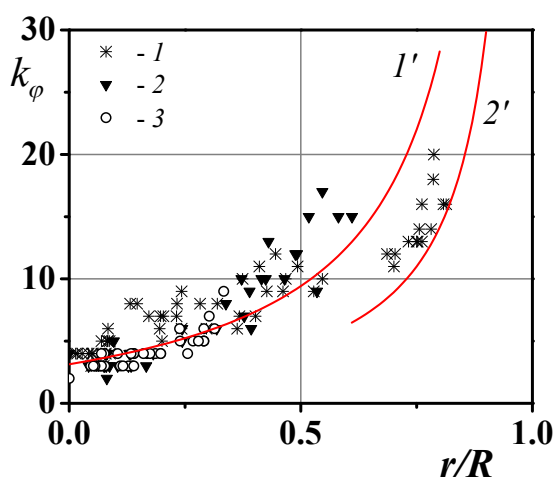


Рис. 10. Зависимость азимутального волнового числа k_ϕ от относительного размера зоны с радиальным течением r/R , экспериментальные точки: 1 – олеиновая кислота, 2 – лаурат калия, 3 – ацетат калия; аппроксимация при коэффициенте упаковки n : 1' – $1/2$, 2' – 1

кость растекается радиально сразу под застойной зоной, занимающей всю поверхность. В результате неустойчивости такое течение достаточно быстро сменяется вихревым.

Исходя из вышеприведенного механизма формирования вихревого течения, становится понятным, что количество вихрей полностью определяется геометрией задачи, а не параметрами источника и адсорбированного слоя. Азимутальное волновое число определяется из условия плотной упаковки вихрей на всей поверхности зоны, занятой молекулами ПАВ. В работе показано, что такой подход позволяет получить простую зависимость: $k_\phi = \pi n \cdot (1 + x) / (1 - x)$ (где $1/2 < n < 1$ – коэффициент упаковки вихрей, $x = r/R$), которая хорошо описывает полученные экспериментальные данные (Рис. 10).

В заключительной части данного раздела на основе предложенной в работе физической модели явления обсуждаются результаты схожих по постановке экспериментальных работ других авторов.

Третья глава диссертации посвящена разработке и созданию экспериментальной установки, позволяющей наиболее эффективно неинвазивным способом осуществлять сбор аэрозольных частиц легочной жидкости, присутствующих в выдыхаемом воздухе и содержащих легочный сурфактант (ЛС), а также проводить исследования поверхностно-активных свойств нативного материала.

Раздел **3.1** посвящен обзору литературы по изучению поверхностно-активных свойств ЛС, различным способам его сбора и современным методам диагностики его антиателектатической функции.

В разделе **3.2** описана методика сбора ЛС путем барботирования выдыхаемого воздуха (БВВ) через физиологический раствор. Сложное вихревое движение воздуха при формировании каждого пузырька в совокупности с существенным увеличением площади контакта выдыхаемого воздуха с поверхностью воды при образовании множества пузырьков приводит к увеличению количества случаев контакта капелек аэрозоли с поверхностью раздела вода-воздух за счет механических столкновений. После выхода пузырька на поверхность нерастворимый в воде сурфактант, адсорбированный при барботировании на поверхности пузырька, попадает на границу раздела, где и накапливается в процессе выдыхания пациентом воздуха. Исследование поверхностно-активных свойств нативного материала проводилось на модифицированной барьерной системе Ленгмюра (Рис. 11), путем измерения приращения поверхностного давления π при сжатии поверхности субфазы на 90% после каждого выдоха испытуемого. Для оценки диагностических возможностей разработанного метода, был исследован нативный материал, собранный в двух референтных группах. Первая состояла из 5 здоровых добровольцев, вторую группу составили 20 больных туберкулезом легких (13 мужчин и 7 женщин) в возрасте от 18 до 48 лет. Исследования проходили в противотуберкулезном клиническом диспансере г. Перми при поддержке д.м.н. профессора Пеленёвой И.М.. Для тестирования метода были также проведены исследования адсорбированных пленок, созданных на основе искусственного легочного сурфактанта "SurfactantBL" (ООО «Биосурф», Санкт-Петербург, Россия).

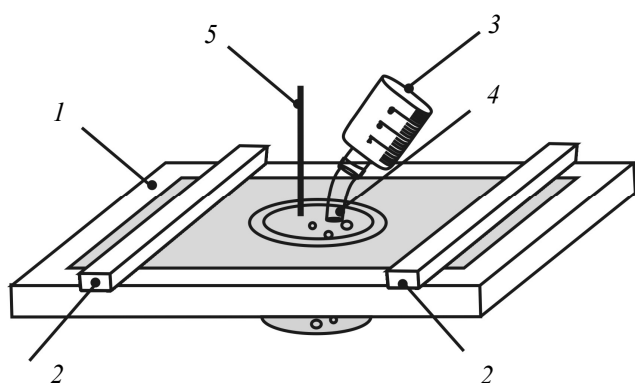


Рис. 11. Схема установки для сбора ЛС на основе барьерной системы Ленгмюра: 1 – лоток, 2 – барьеры, 3 – слюносорбник, 4 – фторопластовая трубка, 5 – платиновый стержень.

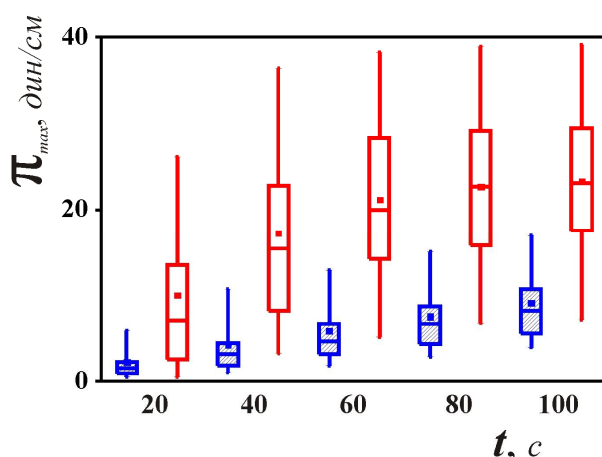


Рис. 12. Зависимость изменения максимального поверхностного давления в БВВ от суммарного времени выдоха для здоровых (серый интерквартильный размах) и больных с распространенными формами туберкулеза легких (прозрачный интерквартильный размах).

Раздел 3.3 посвящен обсуждению полученных результатов. Выявлено существенное различие данных, полученных в группах сравнения, в частности, в форме изотерм и величине максимального приращения поверхностного давления, получаемого при минимальной площади субфазы. На основе полученных зависимостей $\pi(S)$ были определены значения максимального приращения поверхностного давления $\pi_{\max}$ для каждого выдоха испытуемого и построен график зависимости $\pi_{\max}$ от суммарного времени выдоха (Рис. 12). Результаты сравнения свидетельствуют о количественных и качественных изменениях ЛС при заболеваниях легочной системы, способных привести к изменениям поверхностных характеристик биологического материала. Обнаруженные различия могут быть использованы в диагностических скрининг-тестах или при мониторинге лечения. На основе проведенных исследований был получен патент на изобретение.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертации:

- предложен новый метод определения константы Ленгмюра-Шишковского на основе исследований динамики формирования поверхностной фазы в растворах сурфактантов в барьерной системе Ленгмюра. Показано, что данный метод наиболее эффективен при исследовании сурфактантов с большими временами адсорбционно-десорбционных процессов, что позволяет существенно сократить время получения результата и повысить его точность.
- изучена структура концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности, содержащей сурфактант. Показано, что радиальное осесимметричное течение возможно только на чистой поверхности. Внесение в систему сурфактанта любой поверхностной плотности, вне зависимости от его растворимости, приводит к формированию двух зон течения: радиальной зоны с осесимметричным течением в центре и многовихревого, периодичного в азимутальном направлении, течения в области зоны, занятой молекулами ПАВ на периферии.
- проведено систематическое экспериментальное исследование задачи об устойчивости и структуре концентрационно-капиллярного течения от сосредоточенного источника на поверхности, содержащей адсорбированный слой молекул сурфактанта. Исследование нескольких систем, содержащих как растворимые, так и нерастворимые сурфактанты, позволило предложить механизм неустойчивости и описать все результаты единым набором безразмерных параметров. Показана необходимость постановки различных граничных условий для потенциальной и вихревой составляющей скорости конвективного течения на поверхности, содержащей ПАВ, независимо от его растворимости и типа адсорбционной кинетики.
- показано, что в экспериментах с растворимым сурфактантом основную роль в массопереносе ПАВ между объемной и поверхностной фазами играет динамическая адсорбция, обусловленная непосредственным конвективным переносом молекул на поверхность, а не статическая, измеряемая в равновесных условиях.
- разработанная методика сбора легочного сурфактанта методом барботирования выдыхаемого воздуха через физиологический раствор позволяет неинвазивно собирать аэрозольные частицы легочной жидкости, содержащей поверхностно-активные компоненты и проводить экспресс-диагностику поверхностно-активных свойств нативного материала.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Трофименко А.И. Влияние пленки нерастворимого сурфактанта на устойчивость концентрационного течения Марангони / А.И. Трофименко, А.И. Мизев // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. 2014. № 1, с. 32-44
2. Trofimenko A. Instability of Marangoni flow in the presence of an insoluble surfactant / A. Mizev, A. Trofimenko, D. Schwabe, A. Viviani // The European Physical Journal Special Topics, V 219, 2013, P. 89-98
3. Мизев А.И. Влияние конвекции на формирование адсорбированной плёнки ПАВ при динамическом изменении площади поверхности раствора / А.И. Мизев, Д.А. Брацун, А.И. Шмырова // Вычислительная механика сплошных сред, – 2016. – Т. 9, №3. – С. 345-357.
4. Патент на изобретение №2500347 от 10.12.2013 «Способ оценки состояния легочного сурфактанта»
5. Луцик А.И. Новый метод оценки состояния легочного сурфактанта / И.М. Пеленёва, А.И. Мизев, А.И. Луцик // «Современные технологии оказания противотуберкулезной помощи населению» Материалы международной научно-практической конференции с международным участием, посвященной 100-летию фтизиатрической службы Пермского края. Пермь, 2011. с. 120–126
6. Трофименко А.И. Динамика формирования адсорбированной плёнки на поверхности многокомпонентных растворов ПАВ / А.И. Трофименко, А.И. Мизев, Д.А. Брацун // Конвективные течения...(вып.5), ПГПУ, Пермь, 2011, с. 61–77.
7. Трофименко А.И. Исследование устойчивости концентрационно-капиллярного течения Марангони при наличии адсорбированной пленки поверхностно-активного вещества // научный журнал "Вестник Пермского университета. Математика. Механика, информатика", Выпуск 5(9). ПГНИУ, Пермь, 2011, с. 179–182.
8. Trofimenko A.I. Instability of solutocapillary flow in the presence of insoluble surfactant / A.I. Mizev, A.I. Trofimenko // Proceedings of the XXXIX Summer School – Conference “Advanced Problems in Mechanics (APM) 2012”, St. Petersburg, Russia, July 2–8, 2012, P. 395–402
9. Trofimenko A.I. Investigation of the dynamics of a surface phase formation in multicomponent solutions of surfactants / A.I. Mizev, A.I. Trofimenko, D.A. Bratsun // Proceedings of the XXXIX Summer School – Conference “Advanced Problems in Mechanics (APM) 2012”, St. Petersburg, Russia, July 2–8, 2012, P. 386–394
10. Трофименко А.И. Взаимодействие течения Марангони с адсорбированными пленками нерастворимых поверхностно-активных веществ. Эксперимент / А.И. Мизев, А.И. Трофименко, Д. Швабе, А. Вивиани // научный журнал "Вестник Пермского университета. Физика", Выпуск 3(21). ПГНИУ, Пермь, 2012, с. 38–52.
11. Шмырова А.И. Исследование устойчивости концентрационно-капиллярного течения Марангони от сосредоточенного источника на свободной поверхности жидкости в присутствии ПАВ / А.И. Мизев, А.И. Шмырова // Конвективные течения...(вып.7), ПГПУ, Пермь, 2015, с. 73–92.

Подписано в печать 12.10.2016. Формат 60×84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ № 377/2016.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии издательства Пермского национального
исследовательского политехнического университета
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел.: (342) 219-80-33